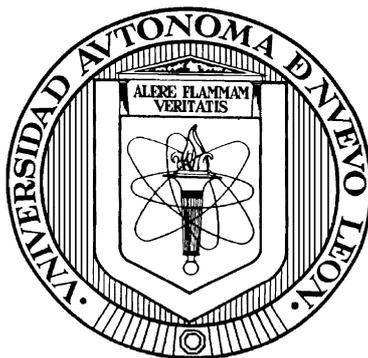


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**SÍNTESIS TRADICIONAL vs MICROONDAS: CARACTERIZACIÓN,
DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS DE COMPUESTOS
DE ESTAÑO Y SU POTENCIAL APLICACIÓN COMO
MARCADORES FLUORESCENTES**

POR

M en Q. MARÍA CONCEPCIÓN GARCÍA LÓPEZ

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN
EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

FEBRERO 2015

RESUMEN

M. en Q. María Concepción García López

Fecha de graduación: Febrero 2015

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: Síntesis tradicional vs. Microondas: caracterización, determinación de propiedades ópticas de compuestos de estaño y su potencial aplicación como marcadores fluorescentes.

**Candidato para el grado de
Doctorado en Ciencias con
Orientación en Química de los Materiales.**

Área de estudio: Química de los Materiales

Propósito y Método de estudio:

La síntesis de complejos organometálicos por irradiación con microondas ofrece una novedosa alternativa, amigable con el medio ambiente para la preparación de materiales con interesantes propiedades luminiscentes. Estos materiales comparados con sus análogos inorgánicos y los polímeros orgánicos ofrecen la versatilidad y reproducibilidad del proceso sintético. Es importante mencionar que se ha reportado un importante número de complejos de estaño(IV) derivados de ligantes bidentados con importantes usos comerciales e interesantes aplicaciones industriales, y un amplio espectro de actividades biológicas. Sin embargo, los estudios de las propiedades luminiscentes de los complejos de estaño(IV) derivados de ligantes tridentados y su evaluación potencial como marcadores fluorescentes aun no han sido explorada. Con base en lo anterior en este trabajo de investigación se sintetizaron 6 nuevos complejos de estaño(IV) derivados de ligantes tridentados tipo *push pull* con potencial aplicación agente emisor en la generación de bioimágenes por microscopía confocal.

Conclusiones y contribuciones:

En este proyecto de investigación se reportaron la síntesis asistida por irradiación con microondas de cuatro nuevas estructuras de complejos de estaño(IV) pentacoordinados, los cuales fueron caracterizados mediante diversas técnicas espectroscópicas y espectrométricas, así como por difracción de rayos X. Asimismo, las propiedades ópticas de todos los materiales fueron estudiadas. También se reporta la evaluación *in vitro* de los complejos de estaño(IV) como agentes luminiscentes para la generación de imágenes por microscopía confocal complementados con los ensayos de viabilidad celular y un estudio de dosis respuesta. Adicionalmente a este proyecto de investigación, dispositivos electroluminiscentes tipo OLED fueron fabricados con el complejo de estaño(IV) **10**, obteniendo como resultado las curvas de corriente-voltaje, las cuales indicaron que este material presenta un interesante comportamiento como capa emisora y transportadora de electrones.

FIRMA DEL ASESOR

Dra. Blanca M. Muñoz Flores

Esta tesis fue realizada en el Laboratorio de Materiales III dentro del área de postgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección de la Dra. Blanca M. Muñoz Flores y como Co-director el Dr. Víctor Jiménez Pérez.

Este proyecto de investigación doctoral fue financiado por el CONCACYT (convenio: 156450) y PAICYT-UANL (convenio: CN886-11), así como una beca otorgada por el CONACYT y fue complementada con una estancia corta con la colaboración de la Dra. Ivana Moggio.

DIVULGACIÓN DEL PROYECTO

El trabajo de investigación realizado en esta tesis se presentó en congresos nacionales e internacionales:

María C. García-López, Blanca M. Muñoz-Flores, Víctor M. Jiménez-Pérez, Ivana Moggio, Eduardo Arias, Rodrigo Chan-Navarro y Rosa Santillan. Síntesis y caracterización fotofísica de compuestos orgánicos de estaño derivados de bases de Schiff con aplicación en OLEDs.. 49º Congreso Mexicano de Química, Mérida Yucatán, México. Del 17 al 21 de septiembre de 2014.

María C. García-López, Blanca M. Muñoz-Flores, Víctor M. Jiménez-Pérez, Ivana Moggio, Eduardo Arias, Rodrigo Chan-Navarro y Rosa Santillan. 247th American Chemical Society National Meeting. “Fluorescent organotin systems base don O-N-O ligands: Synthesis, characterization, and cell imaging applications.” March 16-20 Dallas, Tx USA, 2014.

Ma. Concepción García-López, Víctor M. Jiménez-Pérez, Arturo Chávez-Reyes, Rodrigo A. Chan-Navarro, Blanca M. Muñoz.Flores. II Congreso Internacional de: Química e Ingeniería Verde. “Síntesis por microondas de complejos pentacoordinados de estaño (IV) derivados de bases de Schiff y su potencial aplicación como marcador fluorescente de células.” Septiembre **2013**. Monterrey N.L.

Concepción García-López, Víctor M. Jiménez-Peréz, M. Muñoz-Flores. Congreso Internacional de: Química e Ingeniería Verde. “Síntesis por microondas de complejos pentacoordinados de estaño (IV) derivados de bases de Schiff.” Octubre **2012**. Monterrey N.L.

DIVULGACIÓN DEL PROYECTO

El trabajo de investigación realizado generó las siguientes publicaciones:

Víctor M. Jiménez-Pérez, **María C. García-López**, Blanca M. Muñoz-Flores, Rodrigo Chan-Navarro, Jessica Berrones, H. V. Rasika Dias, A. Chávez-Reyes, Jesús A. Serrano, Rosa Santillán and M. E. Ochoa. New Application of Fluorescent Organotin Compounds Derived from Schiff Bases: Synthesis, X-ray Structures, Photophysical Properties, Cytotoxicity and Fluorescent Bioimaging. (Enviado Enero **2015**).

María C. García-López, Blanca M. Muñoz-Flores, Víctor M. Jiménez-Pérez, Ivana Moggio, Eduardo Arias, Rodrigo Chan-Navarro, Rosa Santillan. Synthesis and photophysical characterization of organotin compounds derived from Schiff bases for organic light emitting diodes. *Dyes and Pigm.* 106 (**2014**) 188-196.

Víctor M. Jiménez-Pérez, Blanca M. Muñoz-Flores, Alberto Gómez, Boris Kharisova, Rosa Santillan, María E. Ochoa, Leonor M. Blanco Jerez, **Concepción García**, Noemí Waksman, Rosalba Ramírez. Synthesis, structural characterization, cytotoxicity in vitro, and effect on DNA of sulfate-trans-dichloro-trans-bis(dimethylsulfoxide)-transdimethyltin(IV). *Journal of Molecular Structure.* 1058, (**2014**), 9-13.

Rodrigo Chan-Navarro, Víctor M. Jiménez-Pérez, Blanca M. Muñoz-Flores, H. V. Rasika Dias, Ivana Moggio, Eduardo Arias, Gabriel Ramos-Ortíz, Rosa Santillan, **Concepción García**, Maria Eugenia Ochoa, Muhammed Yousufuddin, and Noemi Waksman. Luminescent organoboron compounds derived from salicylidenebenzohydrazide: Synthesis, characterization, structure, and photophysical properties. *Dyes and Pigm.* 99 (**2013**) 1036-1043.

ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN REALIZADAS

Octubre-Noviembre 2014. Laboratorio de Materiales Avanzados del Centro de investigación en Química Aplicada (CIQA) Saltillo, Coahuila, México bajo la dirección de la Dra. Ivana Moggio.

Marzo, 2013. Laboratorio de Materiales del Centro de Investigación en Óptica (CIO) León, Guanajuato, México bajo la dirección del Dr. Gabriel Ramos-Ortíz.

CONTENIDO

	Pág.
Portada.....	0
Hoja de Aprobación.....	0
Resumen.....	I
Desarrollo del proyecto.....	II
Divulgación científicas.....	III
Publicaciones.....	IV
Estancias Científicas.....	V
Contenido.....	VI
Lista de Figuras.....	X
Lista de Tablas.....	XV
Lista de Abreviaturas.....	XVI
Índice que compuestos sintetizados.....	XVIII
Capítulo 1.....	1
1. Introducción.....	2
2. Antecedentes.....	9
2.1 Aspectos generales de los complejos de estaño(IV).....	9
2.2 Síntesis asistida por microondas de complejos de estaño(IV).....	10

2.3 Complejos luminiscentes de estaño(IV): propiedades fotoluminiscentes.....	14
2.4 Complejos organometálicos luminiscentes con aplicación en bioimágenes.....	17
3. Hipótesis.....	26
4. Objetivo General.....	26
5. Objetivos Específicos.....	27
6. Materiales y Métodos.....	29
6.1 Material y equipo.....	29
6.2 Propiedades fotofísicas.....	31
6.3 Cultivo celular.....	32
6.3.1. Mantenimiento general del cultivo celular.....	32
6.3.2 Conteo y comprobación de la viabilidad.....	33
6.4 Generación de bioimágenes.....	33
6.5 Ensayo de viabilidad celular.....	34
6.6 Síntesis de Ligantes 1 y 2	35
6.6.1 (E)-N'-(4-(dietilamino)-2-hidroxisaliciliden)-4-nitrobenzohidrazina (1).....	35
6.6.2 (E)-N'-(4-(methoxi)-2-hidroxisaliciliden)-4-nitrobenzohidrazina (2).....	36
6.7 Método tradicional: síntesis de los complejos de estaño 3-6.....	37
6.7.1 (E)-N'-(4-(dietilamino)-2-hidroxisaliciliden)nitrobenzohidrazidato difenil-estaño (IV) (3)....	37
6.7.2 (E)-N'-(4-(dietilamino)-2-hidroxisaliciliden-4-nitrobenzoilhidrazona-n-dibutil-estaño (IV) (4	38
6.7.3 (E)-N'-(4-(metoxi)-2-hidroxisaliciliden)-4-nitrobenzoilhidrazona-difenil-estaño (IV) (5).....	40
6.7.4 (E)-N'-(4-(metoxi)-2-hidroxisaliciliden) nitrobenzoilhidrazinato-n-di-butil estaño (IV) (6)...	41
6.8 Síntesis por microondas: complejos 3-6	42
6.9 Disposición de Residuos Peligrosos.....	43
7. Discusión de Resultados.....	44
7.1 Rendimientos y tiempos de reacción.....	44
7.2 Caracterización estructural.....	46
7.3 Análisis de rayos x de monocristal.....	54

7.4 Propiedades ópticas.....	58
7.5 Generación de bioimágenes por microscopía confocal.....	61
7.6 Ensayo de viabilidad celular.....	65
7.7 Estudio de bioimágen: dosis-respuesta.....	68
8. Conclusiones.....	70
Capítulo 2	73
1. Introducción.....	74
2. Antecedentes.....	77
2.1 Aspectos generales del estaño.....	77
2.2 Compuestos electroluminiscentes de estaño.....	78
3. Materiales y Métodos.....	80
3.1 Material y equipo.....	80
3.2 Difracción de rayos-X.....	81
3.3 Caracterización Fotofísica	82
3.4 Fabricación de dispositivos electroluminiscentes.....	83
3.5 Síntesis de Ligantes 7-8	84
3.5.1 (E)-1-(((2-hidroxi-5-nitrofenil)imino)metil)naftalen-2-ol (7).....	84
3.5.2 (E)-1-(((2-hidroxi-4-nitrofenil)imino)metil)naftalen-2-ol (8).....	85
3.6 Síntesis de Complejos 9-10	86
3.6.1 (E)-12-nitro-8, 8-difenilbenzo [d]naftol [1,2-h][1,3,6,2] dioxazas estannonine (9).....	86
3.6.2 (E)-11-nitro-8,8-difenilbenzo[d]naftol[1,2-h][1,3,6,2] dioxaza estannonine (10).....	87
4. Discusión de resultados.....	89
4.1 Síntesis.....	89
4.2 Caracterización estructural.....	90
4.3 Análisis de rayos x de monocristal.....	93
4.4 Análisis Termogravimétrico.....	96
4.5 Propiedades fotofísicas.....	97

4.6 Propiedades Electroluminiscentes.....	101
5. Conclusiones.....	103
Apéndice.....	105
Bibliografía.....	135
Autobiografía.....	

LISTA DE FIGURAS

Figura		Pag
5	Principales Geometrías de coordinación para los complejos de estaño....	10
6	Complejos de estaño(II) preparados por irradiación con microondas.....	11
7	Complejos de estaño(IV) preparados por irradiación con microondas....	12
8	Complejos de estaño(IV) preparados por irradiación con microondas.....	13
9	Complejo de estaño(IV) derivado de la saliciliden-8-aminoquinolina....	14
10	Metaloporfirinas de estaño(IV) con propiedades luminiscentes.....	15
11	Complejos luminiscentes de estaño(IV).....	16
12	Complejos luminiscentes de estaño (IV).....	17
13	Complejo luminiscente de estaño(IV) derivado de una base de Schiff.....	17
14	Complejos de rutenio(I) derivados de esterés de las 3-hidroximetilpiridina	18
15	Bioimágenes obtenidas por microscopia confocal incubadas con el complejo xxiii	19
16	Complejos catiónicos de iridio(III) luminiscentes.....	19
17	Bioimágenes obtenidas por microscopia confocal de células He La, incubadas con xxiv y xv	20
18	Complejo de platino(II) (13) derivado de 2,2-dipicolilamina.....	21
19	Bioimágenes obtenidas por microscopía multifotónica en células de He La incubadas con el complejo xxvi	22

20	Complejo ciclometalado de rodio (III) luminiscente.....	22
21	Imágenes obtenidas por microcopia confocal de células de He La con el complejo xxvii	23
22	Complejo de boro (III) derivado de un núcleo de pirozabole xxviii	24
23	Bioimágenes obtenidas por microcopia confocal en células de He, incubadas con el complejo xxviii	24
24	Ligantes tridentados dipolares tipo base de Schiff 1-2	44
25	Complejos de estaño derivados de bases de Schiff 3-6	45
26	Espectro de RMN ^1H de la base de Schiff 1 en dimetil sulfóxido- d_6	47
27	Espectro de RMN ^{13}C de la base de Schiff 1 en dimetil sulfóxido- d_6	48
28	Espectro de RMN de ^1H del complejo de estaño 4 en CDCl_3	51
29	Espectro de RMN de ^{119}Sn del complejo de estaño 4 en CDCl_3	51
30	Estructura molecular de rayos x del complejo 3	54
31	Estructura molecular de rayos x del complejo 4	55
32	Estructura molecular de rayos x del compuesto 5	55
33	Espectros de absorción de los compuestos 1-6	59
34	Espectro de emisión de los compuestos 1,5 y 6 en cloroformo.....	60
35	Imagen de microscopia confocal fluorescente de células incubadas con 10 $\mu\text{g/mL}$ de 3 (a), 4 (b), 5 (c) y 6 (d).....	63
36	Imagen de microscopía confocal fluorescente de células incubadas con 10 $\mu\text{g/mL}$ del complejo 4 a diferentes tiempos de incubación.....	64
37	Efecto del compuesto de estaño a distintas concentraciones en las células de melanoma murino.....	67
38	Efecto del compuesto de estaño a distintas concentraciones en las células de melanoma murino.....	67
39	Imagen de microscopía confocal fluorescente de células incubadas con 10 $\mu\text{g/mL}$ (a), 1.0 $\mu\text{g/mL}$ (b) y 0.1 $\mu\text{g/mL}$ (c) para el complejo 4	69
40	Compuesto orgánico de estaño usado en la fabricación de un OLED.....	76
41	Complejos de estaño 9-10 usados como capa emisora de luz.....	76
42	Aplicaciones potenciales de los compuestos de estaño.....	77
43	Complejos de estaño xxvi y xxvii con propiedades electroluminiscentes.	79

44	Configuración esquemática del dispositivo de la doble capa orgánica.....	83
45	Complejos de estaño (IV) 7 y 8 y sus ligandos tipo base de Schiff 9 y 10 .	89
46	Estructura Molecular de 10	94
47	Perspectivas moleculares que muestran las interacciones intra e intermoleculares del complejo 10	96
48	Termograma para los compuestos 7-10 a 10 °C/min en atmósfera de N ₂ ..	97
49	Espectro de UV de las iminas 7 , 8 , 9 y 10	98
50	Espectro de fluorescencia de 9 y 10	100
51	Espectro de UV-vis (línea solida) y de fotoluminiscencia (línea punteada) de una película delgada para el compuesto 9	102
52	Curva densidad de corriente (J)-voltaje (V) y luminancia (L)-voltaje (V) para un ITO/PEDOT:PSS/ 9 /Al OLED.....	102

LISTA DE TABLAS

Tabla		Pag.
1	Parámetros fotofísicos para xviii y xix en diferentes solventes.....	24
2	Método tradicional vs Microondas: comparación de los tiempos y rendimiento de reacción para los compuestos 3-6.....	47
3	Parámetros espectroscópicos seleccionados de RMN de ^1H , ^{119}Sn , ^{13}C (ppm), IR (cm^{-1}) y constante de acoplamiento $^{119/117}\text{Sn}$, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ para los complejos 1-6	48
4	Análisis elemental de los complejos de estaño 3-6	53
5	Datos cristalográficos para los complejos 3, 4, y 5	57
6	Ángulos ($^\circ$) y distancias (Å) de enlace seleccionados para 3-5	58
7	Propiedades fotofísicas de los compuestos 1-6 en CHCl_3	59
8	Lista de complejos evaluados para la emisión intracelular, condiciones y descripción de la fluorescencia observada.....	63
9	Datos espectroscópicos de RMN (^1H , ^{13}C y ^{119}Sn) (ppm) e IR (cm^{-1}) representativos para los compuestos 7-10	93
10	Datos cristalográficos para el complejo 10	95
11	Distancias (Å), ángulos ($^\circ$) y ángulos de torsión ($^\circ$) de enlace para el complejo 10	96
12	Datos térmicos ($^\circ\text{C}$) para los compuestos 7-10	97
13	Datos fotofísicos para los compuestos 7-10	101

LISTA DE ABREVIATURAS

OLED	Diodo orgánico emisor de luz	PBS	Solución buffer de fosfatos
τ	Tiempo de vida	DAPI	4',6-diamino-2-fenilindol
Φ	Rendimiento cuántico fluorescente	$\mu\text{g/mL}$	Microgramo por mililitro
IR	Infrarrojo	ppm	Partes por millón
UV/Vis	Ultravioleta/Visible	δ	Desplazamiento químico
nm	nanometros	mmol	milimol
RMN	Resonancia Magnética Nuclear	p.f	Punto de fusión
^1H	RMN de protón	λ	Longitud de onda
^{119}Sn	RMN de Estaño	J	Constante de acoplamiento
^{13}C	RMN de carbono	MHz	Mega herz
ν	Número de onda	DMF	Dimetil formamida
CDCl_3	Cloroformo deuterado	H-o	Protón orto
DMSO-d_6	Dimetil sulfóxido	H-m	Protón meta
Eg	Band gap óptico	H-p	Protón para
nm	nanometros	C-o	Carbono orto
$^{\circ}\text{C}$	Grados centigrados	C-m	Carbono meta
s	Señal simple	C-p	Carbono para
d	Señal doble	H- α	Protón alfa
dd	Señal doble de dobles	H- β	Protón beta

<i>m</i>	Señal múltiple	H- δ	Protón gamma
<i>t</i>	Señal triple	H- γ	Protón delta
<i>sx</i>	Señal sextuple	C- α	Carbono alfa
Cosy	Correlación espectroscópica	C- β	Carbono beta
Hetcor	Correlación Heteronuclear	C- δ	Carbono gamma
DEPT	Transferencia de polarización	C- γ	Carbono delta
Δv	Desplazamiento stock	mM	milimolar
HOMO	orbital molecular ocupado de más energía	u.m.a	Unidad de masa molar
LUMO	orbital molecular no desocupado de más baja energía	PEDOT:P SS	poly(3,4ethylenedioxythiophene)
Al ₃	Tris-(8-hidroxiquinolato) de aluminio	ITO	óxido de indio y titanio
cd/m ²	Unidades de luminancia	EML	Capa electroluminiscente
mA/cm ²	Unidades de densidad de corriente	ETL	Capa transportadora de electrones
DTA	Análisis térmico diferencial	HTL	Capa transportadora de huecos
TGA	Análisis Termogravimétrico	APCI	Ionización química a presión atmosférica
		-C=N-	Grupo azometino

LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS

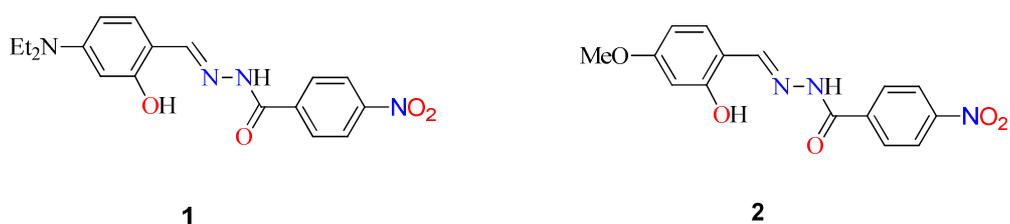


Figura 1. Ligantes derivados de salicilidenbenzoilhidrazinas

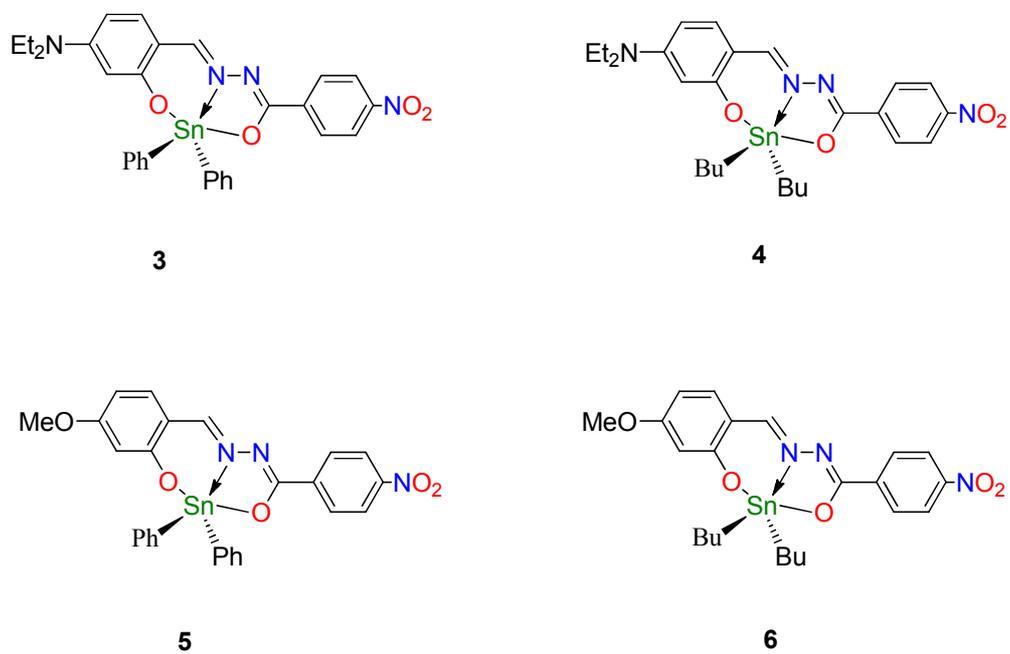


Figura 2. Complejos de estaño(IV) derivados de bases de Schiff tipo *push-pull*.



Figura 3. Ligantes derivados de naftaliden aminofenol.

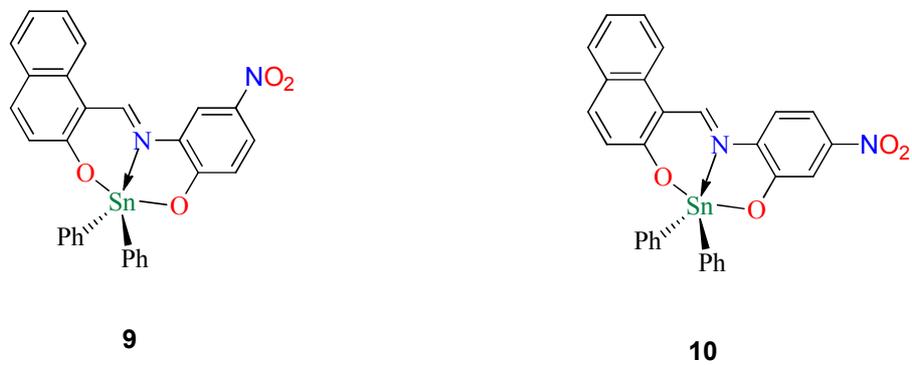


Figura 4. Complejos de estaño(IV) derivados de bases de Schiff.

CAPITULO 1

1. INTRODUCCIÓN

Las ciencias de la vida y la patología requieren el desarrollo de novedosas técnicas de visualización no invasivas que permitan solucionar problemas que no pueden ser resueltos por métodos médicos convencionales. La generación de bioimágenes por fluorescencia es una de las formas más convenientes y efectivas para estudiar los detalles dentro de una célula con fluoróforos orgánicos aplicados como agentes emisores. Debido a que la fluorescencia de imagen ofrece un enfoque único para la visualización de los detalles morfológicos en células y tejidos biológicos con una resolución a nivel subcelular que no puede ser resuelta por otras tecnologías de imagen tales como la radiografía, el ultrasonido, la resonancia magnética nuclear de imagen y la tomografía computarizada de rayos X [1]. Sin embargo los fluoróforos orgánicos presentan algunas limitaciones tales como: fácil fotoblanqueo, valores cortos de desplazamiento Stock, interferencias por autofluorescencia e hidrofiliidad, lo cual los hace incompatibles con sistemas acuosos biológicos [2]. Una estrategia para disminuir este inconveniente es la introducción de grupos hidrofílicos tales como los ácidos

carboxílicos. No obstante, se ha observado la presencia de fenómenos de agregación al ser incubados este tipo de fluoróforos con las células [3].

En comparación con los fluoróforos orgánicos, los complejos organometálicos exhiben propiedades fotofísicas favorables tales como: tiempos de vida relativamente largos (≥ 500 ns), desplazamientos Stock significativos (≥ 4000 cm^{-1}) los cuales permiten la separación de las bandas de excitación y emisión. Por lo tanto, es lógico pensar que los complejos organometálicos podrían ser usados como una alternativa para evitar los fenómenos de autofluorescencia que limitan su aplicación en la generación de bioimágenes [4]. La generación de bioimágenes por fluorescencia depende de la capacidad para excitar una muestra de células y detectar la luz emitida, típicamente por microscopia confocal [5]. La luz emitida antes de la adquisición de la imagen es de naturaleza monocromática, lo cual permite diferenciar entre las bandas máximas de emisión de los distintos componentes fluorescentes dentro de la célula [6]. Si bien, algunos de los componentes de las células son de naturaleza fluorescente, es una práctica común el uso de fluoróforos que permitan la obtención de imágenes de los compartimientos no fluorescentes.

Existen una serie de factores que deben ser considerados en el diseño de cualquier fluoróforo candidato a ser potencialmente aplicado para la generación de bioimágenes. Entre estos se encuentran: la capacidad de penetrar a la célula, la habilidad de localización en los compartimientos deseados, la compatibilidad con el medio biológico, la capacidad de ser excitado y emitir a longitudes de ondas no dañinas, los

valores de desplazamiento Stock que permitan diferenciarla autofluorescencia y la resistencia al fotoblanqueamiento [7]. La incorporación de estos materiales es complicado debido a los cortos tiempos de vida (τ), los fenómenos de fotoblanqueamiento y la pérdida de señal. A diferencia de sus análogos, los complejos organometálicos luminiscentes son fotoestables, poseen tiempos de vida relativamente largos, y presentan un desplazamiento Stock significativo, que permite una fácil separación entre las longitudes de ondas de excitación y emisión. Además de presentar un alto grado de covalencia entre el enlace metal-ligante, lo cual es deseable para el propósito de generar bioimágenes [8]. Aunque la aplicación de los complejos organometálicos luminiscentes como agentes para la generación de imágenes ha sido discutida por décadas, todavía es considerada un nuevo campo de investigación.

Recientemente, los complejos organometálicos luminiscentes de iridio(III), renio(I), rodio(III), platino(II), oro(I), boro(III) y estaño(IV) han sido evaluados como: diodos orgánicos emisores de luz [9], celdas electroquímicas emisoras de luz [10], sensores moleculares fluorescentes [11], sondas biológicas luminiscentes y en la generación de bioimágenes [12]

Hasta el momento, los estudios en los que se describe el uso de complejos organometálicos con elementos del grupo principal (Al(III), Bi(V), Sb(V), Sn(IV), Ga(III), Ge(IV), Si(IV), In(III)) con potencial aplicación como agentes luminiscentes son limitados. De hecho sólo existen reportes aislados para el caso de los compuestos orgánicos de boro, donde se describe su evaluación como sonda molecular fluorescente

y agente para la generación de bioimágenes en tejidos o células [13]. Debido a la naturaleza nucleofílica del átomo de boro(III); éste adopta una geometría tetraédrica la cual afecta la respuesta luminiscente, tal ha sido reportado para las propiedades ópticas no lineales en fenilboronatos derivados de salicilideniminofenoles [14]. A diferencia de los compuestos de boro(III), sus análogos de estaño(IV) adoptan una geometría de bipirámide trigonal plana que le confiere una mayor planaridad, la cual se ve reflejada en la diversidad de sus propiedades físicas, químicas, térmicas, ópticas y eléctricas [15].

Los complejos de estaño(IV) son considerados atractivos materiales funcionales con interesantes propiedades foto- y electroluminiscentes [16]. A pesar del número reducido de estos estudios, los complejos de estaño(IV) derivados de ligantes bidentados con sustituyentes electro-donadores (D) y electro-aceptores (A) han sido utilizados como materiales emisores en la fabricación de dispositivos opto-electrónicos. Además, se ha observado que algunos complejos de estaño(IV) han demostrado la capacidad de cambiar de color cuando son sometidos a cambios de temperatura [17]. Es importante aclarar que en la mayoría de los casos, estos procesos luminiscentes no han sido descritos con el propósito de entender estas propiedades.

La reacción entre un óxido orgánico de estaño o ácido y un ligante quelante multidentado procede a través de la eliminación de agua para producir el complejo de estaño. Tradicionalmente, el agua producida en la reacción es eliminada de la mezcla de reacción a través de una destilación azeotrópica en benceno o tolueno, dependiendo de la temperatura requerida para la reacción. Estas reacciones proceden de manera lenta y a

menudo requieren altas temperaturas en disolventes perjudiciales para el medio ambiente. En vista que los complejos de estaño(IV) han sido utilizados en aplicaciones industriales, agrícolas y biológicas tales como: estabilizantes de plásticos y catalizadores, pinturas antiincrustantes, molusquicidas, fungicida [18], desinfectantes [19], agentes antimicrobianos [20], agentes antivirales y antitumorales [21], por lo tanto; para su preparación es deseable un método mucho más rápido y amigable con el medio ambiente.

Una microonda es una forma de energía electromagnética, la cual se encuentra en el extremo inferior del espectro electromagnético y se define como una medida de frecuencia de 300 a 300,000 Megahertz, correspondiente a longitudes de onda (λ) de 1 cm a 1 m [22]. La primera aplicación de la irradiación de microondas en la síntesis de materiales fue reportada por Gedye *et al.* [23] en 1986, desde entonces la irradiación de microondas ha emergido como una alternativa para preparación de diversos materiales. La principal ventaja del calentamiento por microondas es el calentamiento directo e instantáneo sobre la mezcla de reacción de modo selectivo y homogéneo, que permite disminuir los tiempos e incrementar los rendimientos de reacción, así como un aumento de la selectividad con respecto al método tradicional [24]. Esto implica un considerable ahorro en energía. Además, la irradiación por microondas es considerada con un importante enfoque hacia la química verde, ya que esta técnica es amigable con el medio ambiente [25].

En nuestro grupo de investigación se han llevado a cabo la síntesis, caracterización y determinación de las propiedades luminiscentes de complejos organometálicos con elementos del grupo principal derivados de bases de Schiff tipo “*push-pull*” [26]. Un aspecto interesante observado en estos estudios es el hecho de que las bandas de emisión son moduladas de la región del azul al rojo del espectro visible por la sustitución adecuada del sustituyente electrodonador (D) y electroceptor (A) enlazado al sistema π conjugado. Además, el uso de sistemas dipolares permite modificar la energía de los orbitales moleculares HOMO-LUMO, lo cual está directamente relacionado con la brecha energética (E_g) [27]. Considerando lo anterior, se podría asumir que los complejos derivados de ligantes tridentados tipo “*push pull*” con valores E_g en el rango de semiconductor, requerirán menor energía de excitación para promover el estado basal del material a su forma excitada para posteriormente emitir el exceso de energía y dar lugar al fenómeno de la fluorescencia.

En ese sentido, los complejos organometálicos fluorescentes han recibido considerable atención debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos tales como: emisores, materiales transportadores de electrones, materiales de bloqueo-hueco para diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), materiales fotoresponsivos y materiales para la generación de bioimágenes [28].

Este documento está dividido en dos capítulos, donde se describe en primer lugar la síntesis, la caracterización y las propiedades ópticas de cuatro nuevos complejos de estaño derivados de ligantes orgánicos tridentados tipo “*push pull*”; así como la

discusión de las propiedades fotofísicas de estos nuevos materiales y su aplicación en la generación de bioimágenes por fluorescencia empleando la microscopia confocal. Esta sección esta complementada con estudios de dosis-respuesta y viabilidad celular usando células tumorales de melanoma murino. Como aportación adicional a este trabajo de investigación, en el segundo capítulo se reporta la síntesis por multicomponentes, la caracterización estructural y las propiedades fotoluminiscentes en solución; así como en película delgada depositada por rotación de dos nuevos complejos de estaño preparados a partir de las bases de Schiff derivadas del 2-hidroxi-1-naftaldehído. Asimismo, se reporta el análisis térmico de los materiales, la configuración empleada en la fabricación de un dispositivo electroluminiscente tipo OLED. También se discuten las curvas voltaje- luminancia y voltaje- densidad de corriente obtenidas de la caracterización ópto-electrónica usando como capa emisora un complejo de estaño(IV).

2. ANTECEDENTES

En esta sección se discuten los aspectos más relevantes de los complejos de estaño(IV), así como los trabajos de investigación que sirvieron como base para la realización de este proyecto de investigación. Asimismo, se hace mención de los métodos de síntesis para la preparación de los complejos de estaño(IV) y la aplicación de los complejos organometálicos como agentes de tinción fluorescentes para la generación de imágenes.

2.1 Aspectos generales de los complejos de estaño(IV).

Los complejos de estaño(IV) tienen al menos un enlace covalente C-Sn con un átomo central de estaño tetravalente. Dependiendo del número de fracciones orgánicas unidas al átomo de Sn central, estos pueden ser clasificados como complejos mono-, di-, tri- y tetravalentes de estaño (RSnX_3 , R_2SnX_2 , R_3SnX , R_4Sn) donde R es cualquier grupo arilo o alquilo y X corresponde a especies iónicas (X = haluros, óxidos, hidróxidos, carboxilatos o tioles) o a un grupo enlazado al átomo de estaño a través de átomos donadores de electrones (X = oxígeno, azufre, fósforo, nitrógeno, halógeno, entre otros

[29]. Considerando que los orbitales 5d vacíos poseen la energía suficiente para llevar a cabo el proceso de hibridación del Sn a formas divalentes o tetravalentes, números de coordinación más altos son también posibles (Figura 5). No obstante que el enlace Sn-C es más débil en comparación con el enlace C-C o Si-C, los complejos de estaño son estables en presencia de aire y humedad así como muchas especies nucleofílicas debido al carácter no polar. Sin embargo, la ruptura del enlace Sn-C puede ocurrir en presencia de halógenos, haluros metálicos, ácidos minerales y álcalis, entre otros [30].

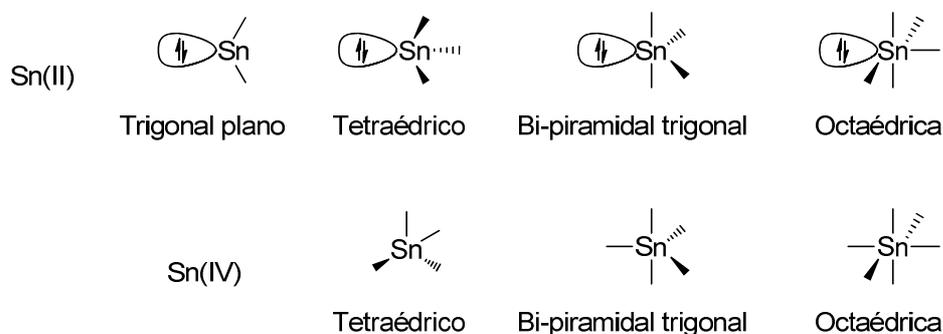


Figura 5. Principales Geometrías de coordinación para los complejos de estaño.

2.2. Síntesis asistida por microondas de complejos de estaño(IV).

El uso de los complejos de estaño(IV) ha experimentado un enorme crecimiento en los últimos años, especialmente novedosos métodos para sus síntesis han sido desarrollados [31]. En ese sentido, la exploración de nuevas y mejores técnicas experimentales para llevar a cabo transformaciones químicas ha sido una premisa importante de la síntesis química. La irradiación por microondas ha emergido como un método útil para lograr mejores rendimientos de los productos, la reducción significativa

en el tiempo de reacción y la reducción o eliminación de disolventes perjudiciales para el medio ambiente. Por estas razones, la síntesis asistida con microondas se ha convertido claramente en un campo de estudio en rápido crecimiento, especialmente para diversas transformaciones orgánicas [32].

El primer reporte de complejos de estaño(II) (**i-vi**) sintetizados bajo irradiación con microondas en solución y soporte inorgánico fue reportada por Kidwai *et al.* [31]. en el 2000 (Figura 6). Los autores encontraron que la irradiación con microondas redujo drásticamente el tiempo de reacción, con un incremento en el rendimiento en comparación con el calentamiento convencional (Tabla 1). Los autores atribuyen esta diferencia al fuerte efecto de las microondas sobre la velocidad de la reacción.

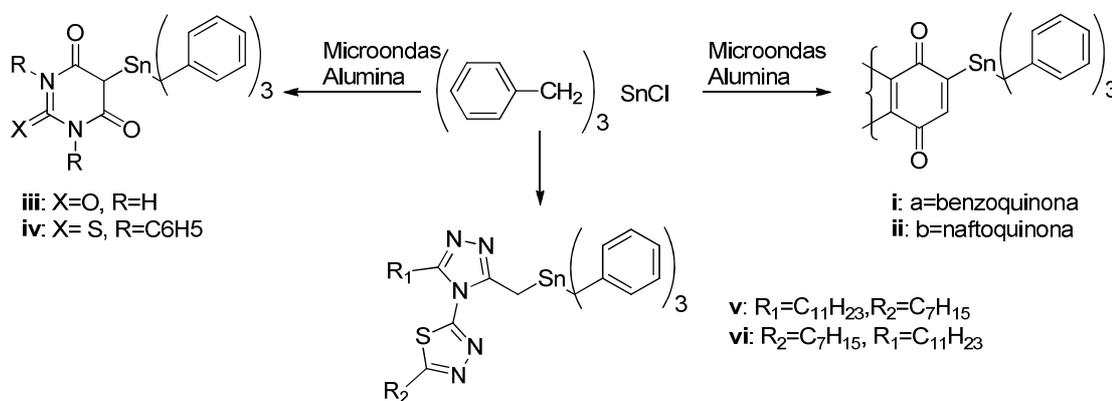


Figura 6. Complejos de estaño(II) preparados por irradiación con microondas.

Tabla 1. Comparación de los rendimientos y tiempos de reacción usando la irradiación con microondas.

Complejo Método	Rendimiento			Tiempo de reacción		
	A	B	C	A (h)	B (min)	C (s)
i	60	75	94	15	4	30
ii	50	70	96	12	3.5	40
iii	58	72	92	14	3.5	60
iv	59	69	96	13	12	30
v	62	74	90	10	2.5	50
vi	64	78	96	12	2.5	60

A:método convencional; B:Microondas en solución; C: Microondas libre de solvente

Esta alternativa de síntesis con enfoque sustentable se aplicó ocho años después por Singh *et al.* [33]. en la preparación de los complejos de estaño(IV) (**vii-x**) derivados de análogos de la semicarbazona y tiosemicarbazona (Figura 7). Los resultados obtenidos revelaron que la irradiación con microondas es una ruta de síntesis eficiente y selectiva para la obtención de monómeros de estaño(IV) pentacordinados (Tabla 2).

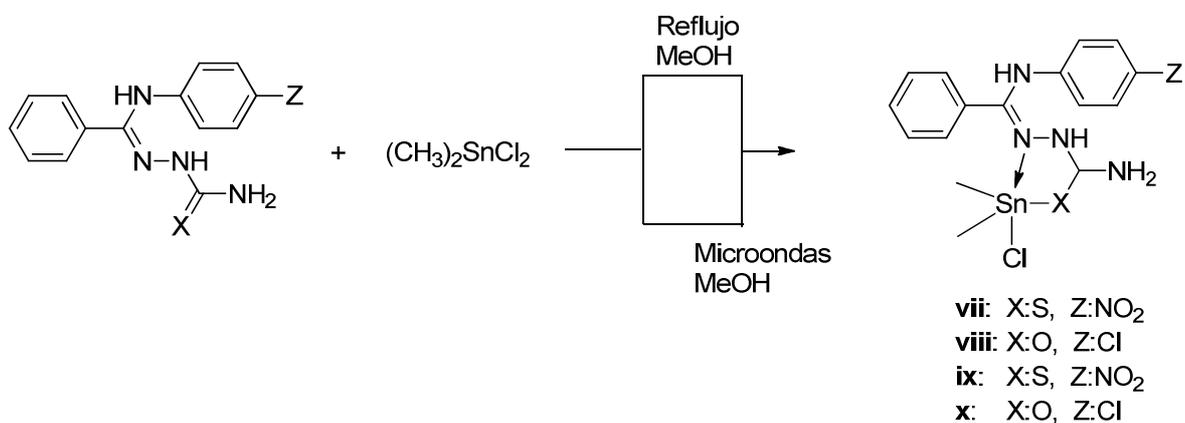
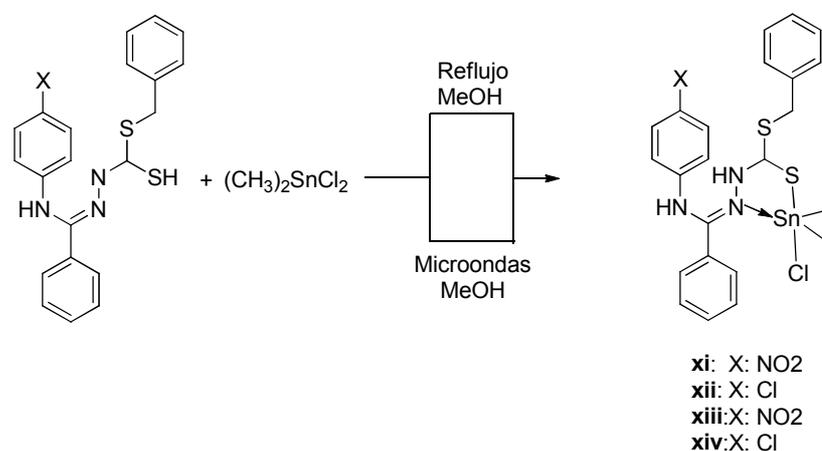
**Figura 7.** Complejos de estaño(IV) preparados por irradiación con microondas.

Tabla 2. Comparación entre el método convencional y la síntesis por irradiación con microondas.

Complejo	Rendimiento(%)		Solvente (mL)		Tiempo	
	Microondas	Convencional	Microondas	Convencional	Microondas (min)	Convencional (h)
vii	82	75	2	40	3	15
viii	89	70	1	30	5	14
ix	85	71	1	40	4	16
x	80	74	1	30	6	14

Un estudio similar fue reportado por este mismo grupo de investigación [34] pero en esta ocasión referida a la síntesis de complejos de estaño(IV) (**xi-xiv**) derivados de tio-bases de Schiff (Figura 8). Los autores encontraron que la síntesis vía microondas para estos complejos, incremento el rendimiento de la reacción con tiempos en el orden de los minutos en comparación con el método convencional, argumentando que la razón no es sólo térmica. Ellos atribuyen que las diferencias observadas son debidas al intenso efecto de la irradiación con microondas y al incremento en la velocidad de la reacción.

**Figura 8.** Complejos de estaño(IV) preparados por irradiación con microondas (**xi-xiv**).

2.3. Complejos luminiscentes de estaño(IV): propiedades fotoluminiscentes.

Los complejos de estaño(IV) han sido estudiados debido a sus interesantes propiedades luminiscentes tales como: valores de Φ_F ($\geq 5\%$) e inusuales τ (~ 1.47 ns). El primer complejo de estaño(IV) luminiscente (**xv**) fue reportado por Donia *et al.* [35], quienes sintetizaron por el método tradicional, el complejo **xv** derivado de la saliciliden-8-aminoquinolina (Figura 9). Los resultados demostraron que **xv** tiene la capacidad de modular su longitud de onda máxima de emisión en virtud de los cambios de temperatura en el medio, atribuyendo este fenómeno a las imperfecciones presentes en el arreglo cristalino, los cambios de fase y los mecanismos de transferencia de carga.

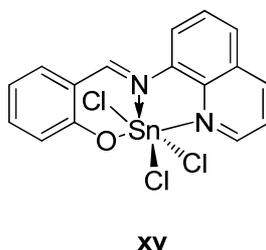


Figura 9. Complejo de estaño(IV) derivado de la saliciliden-8-aminoquinolina **xv**.

Un estudio en el que se evidencian las extraordinarias propiedades luminiscentes de los complejos de estaño(IV) es el reportado por Huang *et al.* [36] en el 2001. Los autores hacen referencia a la síntesis por el método tradicional de dos metaloporfirinas de estaño(IV) (Figura 10), cuya caracterización óptica reveló que los complejos presenta valores inusuales de τ e interesantes valores de Φ_F en diferentes solventes (Tabla 3).

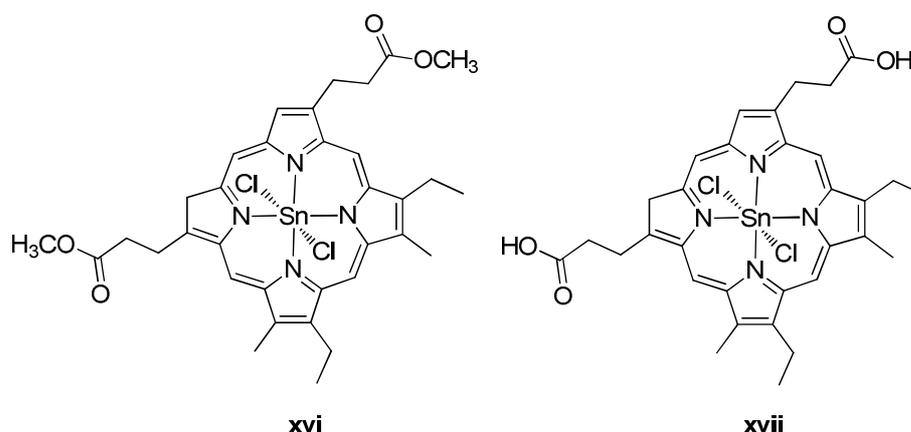


Figura 10. Metaloporfirinas de estaño(IV) con propiedades luminiscentes **xvi** y **xvii**.

Tabla 3. Parámetros fotofísicos para **xvi** y **xvii** en diferentes solventes.

Compuesto	Solvente	τ (ns)	Φ_F Relativo	Φ_F absoluto
xvi	1-butanol	0.477	0.395	0.016
xvii	-	-	-	-
xvi	2-propanol	0.989	.484	0.032
xvii	-	-	-	-
xvi	Etanol	1.172	1.022	0.032
xvii	-	-	-	-
xvi	Metanol	0.99	1.211	0.028
xvii	-	1.14	1.177	0.032

Resultados similares se reportaron por Shibahara *et al.* [37] en el 2008, para el caso de los complejos de estaño(IV) derivados de bases de Schiff preparados por el método tradicional (Figura 11). Los autores encontraron que cuando la reacción de acomplejamiento procede, los complejos **xviii-xx** presentan intensas señales de emisión en comparación con el ligando precursor. Además, el estudio comparativo por voltametría cíclica, indicó que los estados energéticos

HOMO-LUMO se encuentran distribuidos principalmente en el plano del ligando, lo cual sugirió que las propiedades luminiscentes observadas son consecuencia de la rigidez y la geometría que adopta el átomo de estaño.

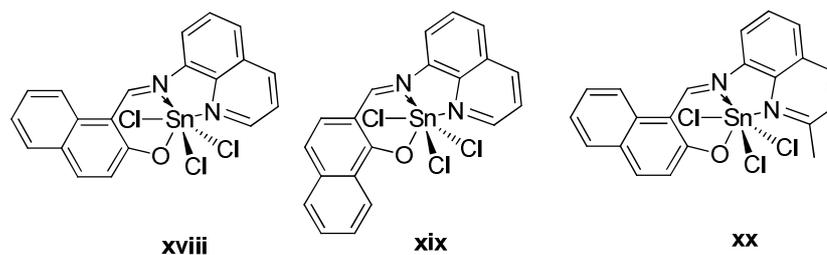


Figura 11. Complejos luminiscentes de estaño(IV) **xviii-xx**.

Continuando con el estudio del efecto del átomo de estaño sobre ligantes multidentados, Jiu *et al.* [38] en el 2011, reportaron la influencia del grupo carboxilato sobre comportamiento óptico del complejo de estaño(IV) preparado por el método tradicional (Figura 12). Los autores encontraron que el complejo **xxi** presenta un incremento en la intensidad de la banda de emisión como consecuencia del aumento en la rigidez y la coplanaridad debido a la coordinación del átomo de estaño(IV) con el ligando libre.

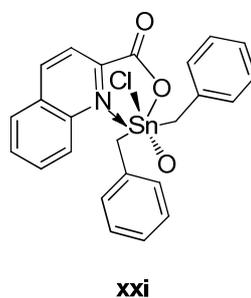


Figura 12. Complejos luminiscentes de estaño (IV) **xxi**.

Recientemente, Shibahara *et al.* [39] reportaron el comportamiento óptico del complejo de estaño(IV) sintetizado por el método tradicional (Figura 13). Los autores demostraron que las propiedades luminiscentes de **xxii** son susceptibles de modularse a través de modificaciones estructurales en el ligando.

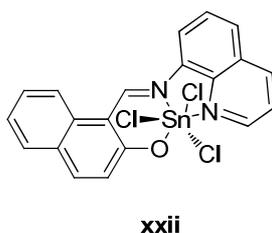


Figura 13. Complejo luminiscente de estaño(IV) derivado de una base de Schiff **xxii**.

2.4 Complejos organometálicos luminiscentes con aplicación en bioimágenes.

Se han reportado distintos complejos organometálicos, cuyas propiedades ópticas en combinación con la baja toxicidad, la capacidad de adsorción y la localización en diversas líneas celulares, han sido estudiados para su potencial aplicación en la generación de bioimágenes *in vitro*. Cabe mencionar que las bioimágenes han sido obtenidas principalmente por microscopía confocal y en menor grado por microscopía de fluorescencia y microscopía multifotónica.

El primer complejo organometálico usado como un agente de tinción para la generación de bioimágenes fue reportado por Coogan *et al.* [40] en el 2007. Los autores reportaron la síntesis de un complejo de renio(I) (**xxiii**) derivado del éster de la 3-

hidroximetilpiridina (Figura 14), el cual reveló que la capacidad de absorberse y localizarse en el citoplasma celular es susceptible de controlarse a través de variaciones sobre la estructura del sistema π conjugado.

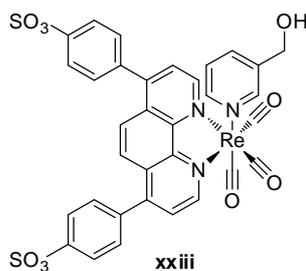


Figura 14. Complejos de rutenio(I) derivados de esteres de las 3-hidroximetilpiridina **xxiii**.

Las bioimágenes obtenidas por microscopia confocal utilizando el parásito flagelado, *Spironucleous vortens*, incubadas por dos horas con el complejo **xxiii** (0.5 mM) revelaron que el complejo tiene la capacidad de penetrar en la membrana citoplasmática a través de un mecanismo de fagocitosis y localizarse en las vacuolas digestivas (Figura 15).

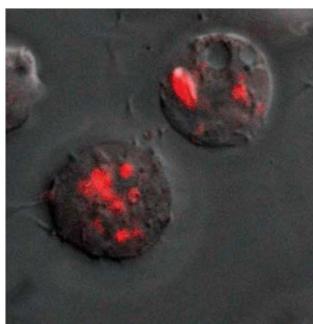


Figura 15. Bioimágenes obtenidas por microscopia confocal en células de *Spironucleous vortens*, incubadas con el complejo **xxiii** (0.5 mM) por dos horas.

Un año más tarde, Li *et al.* [41], reportaron la síntesis bajo condiciones de atmosfera inerte de nitrógeno, de dos complejos de iridio(III) derivados de ligantes bidentados del tipo [N,N] (Figura 16). Las propiedades ópticas se determinaron en una solución amortiguadora de fosfatos (pH =7) y diclorometano, encontrando que las bandas máximas de emisión (λ_{max}) cambian de posición dependiendo de la polaridad del disolvente (530, 517, 643, 623 nm para **xxiv** y **xxv**, respectivamente) con rendimientos cuánticos fluorescentes (Φ_{F}) de alrededor del 3% y tiempos de vida de emisión (τ) de 0.90 y 1.10 μs , para cada solución.

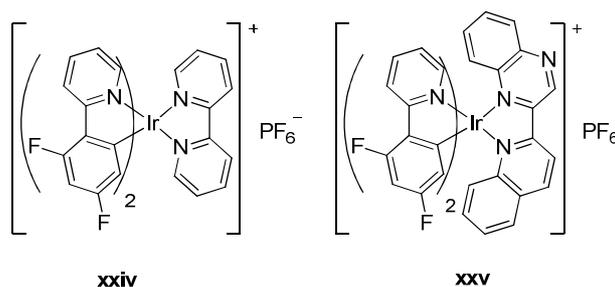


Figura 16. Complejos catiónicos de iridio(III) luminiscentes **xxiv** y **xxv**.

Los complejos **xxiv** y **xxv**, se evaluaron como agentes para la generación de imágenes por microscopia confocal en células de cáncer cérvico uterino (He La) a una concentración de 20 μM . Las bioimágenes obtenidas después de un tiempo de incubación de 10 minutos y una temperatura de 25^o C, revelaron que éstos tienen la capacidad de internalizarse dentro de las células y localizarse en la membrana citoplasmática (Figura 17). Los autores sugieren que la rápida internalización celular, se encuentra correlacionada con la carga y la lipofilicidad de los dos complejos catiónicos

(Figura 16). La citotoxicidad en ambos complejos, se evaluó en dos líneas tumorales (MCF-7: fundación para la investigación del cáncer de Michigan y HCT-8: cáncer de colon) por el método de reducción del MTT (MTT=3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difenil bromuro de tetrazolio), encontrando una viabilidad mayor al 90 % a concentraciones \leq 100 μ M, en ambos casos.

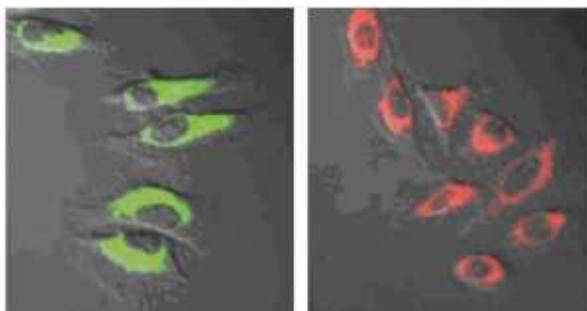


Figura 17. Bioimágenes obtenidas por microscopia confocal de células He La, incubadas con 20 μ M de **xxiv** y **xv** en DMSO/PBS (pH 7, 1:49 v/v) por 10 min a 25 °C.

Otros complejos de interés con potencial aplicación en la generación de bioimágenes son los complejos de platino(II). En el 2009 Lam *et al.* [42] reportaron la síntesis por el método tradicional del complejo ciclometalado de platino(II) (**xxvi**) derivado de la 2-fenil-6-(1H-pirazol-3-il) piridina (Figura 18). Los autores encontraron que al excitar el complejo **xxvi** con un láser de titanio: zafiro a una longitud de 730 nm, éste exhibió una emisión verde ($\lambda_{\text{emi}} = 510$ nm) y la capacidad de absorber dos fotones (TPA) con un valor de sección transversal de absorción de dos fotones (σ_2) de 20.8 GM utilizando la rodamina 6G ($\sigma_2 = 4$ GM) como sustancia de referencia.

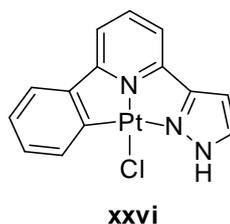


Figura 18. Complejo de platino(II) (13) derivado de 2,2-dipicolilamina **xxvi**.

Las bioimágenes obtenidas por microscopía multifotónica en células de He La incubadas con el complejo **xxvi** (5 $\mu\text{g/mL}$) por 5 min, demostraron que éste es capaz de absorberse rápidamente y bioacumularse dentro de las células (Figura 19). Cabe indicar que esta absorción se encontró acompañada de una intensa emisión en el rango del verde. Los estudios de toxicidad obtenidos por el método de MTT, indicaron que el complejo **xxvi** presenta una viabilidad del 95% a la concentración más alta evaluada (20 $\mu\text{g/mL}$).

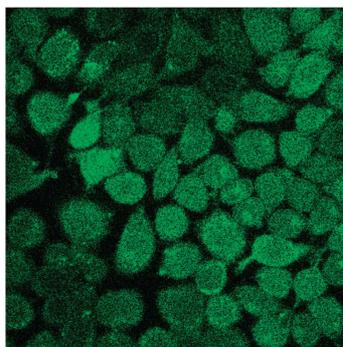


Figura 19. Bioimágenes obtenidas por microscopía multifotónica en células de He La incubadas con el complejo **xxvi** (5 $\mu\text{g/mL}$).

Otro tipo de materiales usado como agentes de tinción para la generación de imágenes son los complejos de rodio(III). En el 2010 Lo *et al.* [43] reportaron la síntesis

en atmosfera inerte de complejos ciclometalados de rodio(III) con aplicación en bioimágenes (Figura 20). Los autores encontraron que el complejo **xxvii** presenta una débil banda de emisión insensible a los cambios de polaridad en soluciones de CH_2Cl_2 y acetonitrilo (CH_3CN) a temperatura ambiente pero a una baja temperatura la señal se intensifica con un valor de τ igual a 162-176 μs .

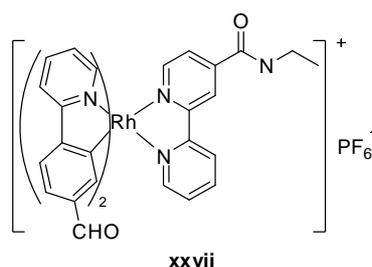


Figura 20. Complejo ciclometalado de rodio (III) luminiscente **xxvii**.

Las bioimágenes del complejo **xxvii** (10 μM) obtenidas por microscopia confocal utilizando la línea celular He La incubadas por 24 horas, revelaron que el complejo es capaz de penetrar la membrana citoplasmática y localizarse en la región perinuclear, pero no se observó una absorción en el núcleo (Figura 21). Desafortunadamente la toxicidad evaluada por el ensayo de MTT para el complejo resultó elevada (57.8 μM) en comparación con el cis platino (32.6 μM) utilizado como medicamento control.

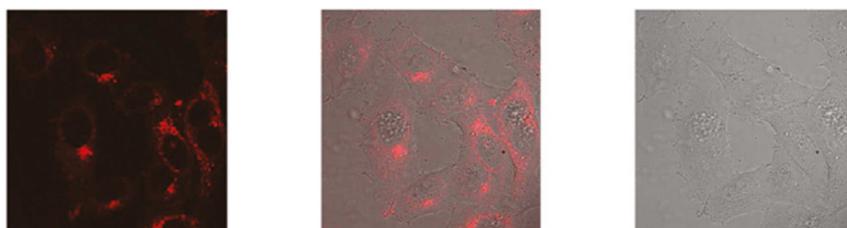


Figura 21. Imágenes obtenidas por microscopia confocal de células de He La con el complejo **xxvii** (10 μM) incubadas por 24 horas.

En el caso de los complejos organometálicos con elementos del grupo principal con aplicación en bioimagen, el número de estudios se reduce a una sola publicación, donde el éxito de su utilidad se fundamenta en el diseño y síntesis de compuestos orgánicos de boro(III) con la capacidad de absorber dos fotones. En el 2011, Nicoud *et al.* [44] reportaron la síntesis por multi-etapas en atmósfera inerte de argón de un complejo tetracoordinado de boro derivado de un núcleo de pirozabol (Figura 22). Los investigadores encontraron que el complejo **xxviii** tiene la propiedad de absorber dos fotones (TPA, por sus siglas en inglés, Two photon absorption) con un valor de 324 GM al ser excitado a una longitud de onda de 800 nm.

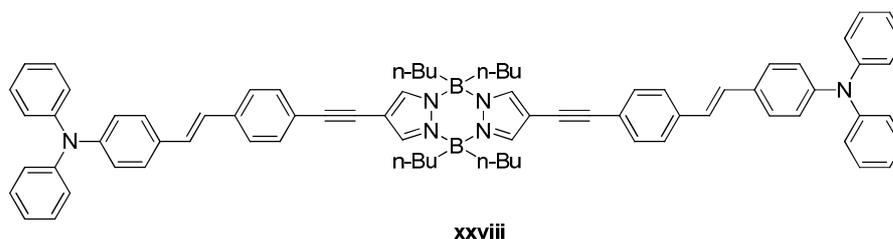


Figura 22. Complejo de boro (III) derivado de un núcleo de pirozabole **xxviii**.

Los estudio de imagen por microscopia multifotónica utilizando células He La, incubadas con el complejo **xxviii** por 5 min, revelaron una rápida absorción celular, una tinción de vesículas en el citoplasma y una baja fluorescencia residual (Figura 23).

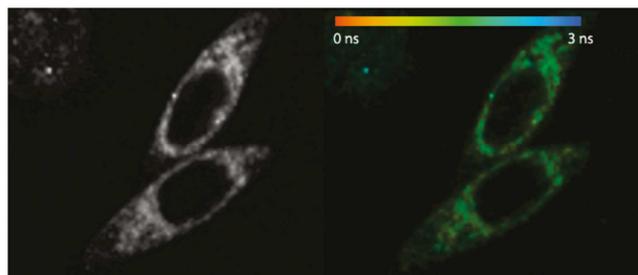


Figura 23. Bioimágenes obtenidas por microcopia confocal en células de He, incubadas con el complejo **xxviii** (200 μ M) por <5 minutos.

La literatura consultada indicó que en los últimos dos décadas los complejos luminiscentes de estaño(IV) derivados de ligandos orgánicos multidentados han sido escasamente estudiados. Además, estos estudios en su mayoría involucran el uso de ligantes bidentados con diversos átomos donadores tales como: oxígeno, nitrógeno o azufre etc. Sin embargo, el estudio de complejos de estaño(IV) derivados de ligantes tridentados tipo *push pull* ha sido escasamente investigado. Además, la gran mayoría de estos estudios se han enfocado en describir sólo los aspectos cualitativos de los complejos de estaño(IV) en solución. Por lo tanto, la investigación de las propiedades luminiscentes no se ha estudiado a fondo.

Respecto a la evaluación de estos materiales como agentes de tinción en la generación de bioimágenes, la mayoría de los estudios involucra el uso de elementos de transición. Desafortunadamente la síntesis involucrada para la obtención de estos materiales involucra varias etapas de síntesis, requiriéndose el uso de atmósferas inertes, precursores inestables y caros.

A diferencia de estos, los complejos de estaño(IV) ofrecen una alternativa novedosa que permiten mejorar los métodos de síntesis, ya que es factible su preparación por irradiación con microondas lo que involucra un menor número de pasos y la disminución de los costos de producción.

Considerando que los complejos organometálicos luminiscentes derivados de ligandos bidentados han sido ampliamente estudiados como agentes de tinción en la generación de imágenes, nosotros nos hacemos la siguiente pregunta: ¿Los complejos de estaño(IV) derivados de ligandos tridentados podrían actuar como agentes marcador en la generación de bioimágenes por fluorescencia? Nosotros proponemos la siguiente hipótesis, así como una serie de objetivos que se describen en la siguiente sección.

3. HIPÓTESIS

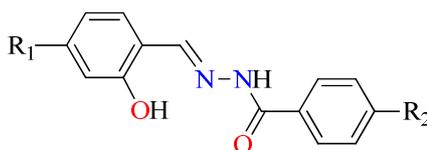
Los compuestos de estaño derivados de salicilidenbenzoilhidrazonas presentan propiedades ópticas y una potencial aplicación como marcadores fluorescentes en la generación de bioimágenes *in-vitro*.

4. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar por el método tradicional y por microondas cuatro nuevos complejos de estaño y evaluar su potencial aplicación en la generación de bioimágenes en células *in-vitro*.

5. OBJETIVOS ESPECIFICOS

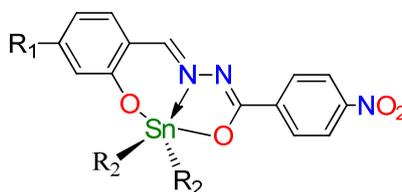
1.- Sintetizar y caracterizar los ligantes tipo bases de Schiff derivados de salicilidenbenzoilhidrazonas **1** y **2**.



1: R₁ = Et₂N, R₂ = NO₂

2: R₁ = MeO, R₂ = NO₂

2.- Sintetizar y caracterizar los complejos organometalicos de estaño **3-6** derivados de bases de Schiff por el método tradicional y microondas.



3: R₁ = Et₂N, R₂ = Ph

4: R₁ = Et₂N, R₂ = *n*-Bu

5: R₁ = MeO, R₂ = Ph

6: R₁ = MeO, R₂ = *n*-Bu

- 3.- Obtener monocristales adecuados de los compuestos sintetizados y establecer la estructura cristalina a través de la difracción de rayos X.

- 4.- Determinar las propiedades fotofísicas de los compuestos sintetizados.

- 5.- Evaluar la potencial aplicación de los materiales sintetizados como marcadores fluorescentes en la generación de bioimágenes celulares.

- 6.- Evaluar la viabilidad celular y la citotoxicidad de los complejos usados como marcadores fluorescentes utilizando células tumorales de melanoma murino.

- 7.- Determinar la concentración más baja a la cual los complejos son capaces de generar las bioimágenes e incrementar el porcentaje de células vivas mediante un estudio de dosis-respuesta.

6. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 Material y equipo

Todos los materiales de partida fueron adquiridos de la casa comercial Sigma-Aldrich. Los disolventes se utilizaron sin purificación adicional. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Electrothermal Mel-Temp y los valores son reportados sin corrección. Los espectros de infrarrojo (IR) se adquirieron en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 FT-IR equipado con Pike Miracle™ ATR con un cristal de reflexión simple de ZnSe, los datos son descritos en números de onda ν (cm^{-1}). Los espectros de UV, se obtuvieron con un espectrofotómetro Shimadzu 2401PC UV/VIS y las mediciones se realizaron en un espectrómetro de luminiscencia Perkin-Elmer LS-50B, los valores obtenidos se describen en nm. Los experimentos de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , y ^{119}Sn , así como los espectros bidimensionales de correlación homonuclear y heteronuclear, se determinaron en un Bruker Advance DPX 400, utilizando como disolventes: cloroformo (CDCl_3) y dimetilsulfoxido ($\text{DMSO-}d_6$) deuterados. Como referencia interna se empleó $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ para ^1H y $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ para

^{119}Sn . Los desplazamientos químicos (δ) se describen en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz).

Los espectros de masas (EM) de alta resolución se determinaron en un microanalizador elemental LC/MSD TOF en un instrumento Agilent Technologies con APCI como fuente de ionización. Los datos están dados en una relación masa/carga (m/z), de los correspondientes fragmentos con respecto al pico base. El análisis térmico simultáneo (TGA-DTA) se llevó a cabo en un rango de temperatura de 25 a 600 °C bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto usando un analizador térmico TA instruments-SDT 2960.

Los datos cristalográficos se colectaron en difractómetro Enraf-Nonius CAD-4 equipado con un detector Kappa CCD (λ Mo $K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$, monocromador de grafito, $T=293 \text{ K}$, con barrido $\omega/2\theta$). Los cristales fueron montados en tubos Lindeman. Las correcciones de absorción se llevaron a cabo por SHELX-A [45]. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos utilizando el programa SHELXS-97 [45] y refinadas contra F^2 en todos los datos por una matriz completa de mínimos cuadrados con SHELXL-97 [46]. Todas las manipulaciones de software se realizaron bajo el entorno del programa WIN-GX. Los átomos más pesados fueron localizados en los mapas diferenciales de Fourier y refinados anisotrópicamente. Algunos átomos de hidrogeno fueron encontrados por mapa de diferencia de Fourier y refinada isotrópicamente. Los hidrógenos restantes fueron geoméricamente modelados y no están refinados.

6.2 Propiedades fotofísicas

La caracterización óptica de los materiales se efectúa a través de estudios de absorción y fluorescencia en solución, estado sólido o película delgada. Estas propiedades, se ponen de manifiesto al interaccionar los materiales con radiaciones electromagnéticas tales como: UV-Vis e IR, y son de vital importancia, ya que brindan información sobre el comportamiento fotofísico.

Para la caracterización fotofísica se utilizó cloroformo (CHCl_3) grado espectroscópico recién destilado y las soluciones se analizaron tal como se prepararon, con el fin de evitar el efecto de solvólisis o fotodegradación [47]. Los espectros de absorción fueron medidos en un espectrofotómetro Varian Cary 100 UV-Vis. El band gap óptico (E_g) fue determinado a partir de la intersección con el eje de la X de la tangente del espectro de absorción, a una absorbancia de 0.1. Los espectros de emisión se obtuvieron con un espectrofluorómetro Horiba Jobin Ivon Fluorolog®-3, excitando a 10 nm por debajo de la banda de absorción de longitud de onda más larga. Los espectros de excitación se obtuvieron fijando la longitud de onda de emisión con el máximo pico de fluorescencia. Los rendimientos cuánticos fluorescentes (Φ) en solución fueron determinados de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura [48], utilizando como referencia estándar Rodamina G-10 en EtOH ($\Phi = 0.95$ a 340 nm). La temperatura fue regulada a 25.0 ± 0.5 °C con ayuda de un recirculador de agua. Se analizaron tres soluciones con absorbancia a la longitud de onda de excitación inferior a 0.1 para cada

una de las muestras y el rendimiento cuántico se promedió. Los valores de desplazamiento Stokes se calcularon a partir de los picos máximos de excitación y de fluorescencia.

6.3 Cultivo celular

Para realizar los estudios *in vitro*, se utilizó la línea celular adherente de melanoma murino B16F10 (American Type Culture Collection –ATCC- No. catálogo ATCC® CRL-6475™). Se seleccionó esta línea celular debido a que es sin génica a una línea de ratón, lo que permitiría en un futuro llevar a cabo estudios en un modelo *in vivo*.

6.3.1 Mantenimiento general del cultivo celular

La línea celular adherente de melanoma murino B16F10 (American Type Culture Collection –ATCC- No catálogo ATCC® CRL-6475™), se cultivó en medio de cultivo esencial mínimo modificado por Dubelcco con mezcla de nutrientes F12 (DMEM/F12) suplementado con suero fetal bovino (SFB) al 5%, 100 UI/mL de penicilina, 100 µg/mL de estreptomicina y 0.25 µg/mL de anfotericina B contenidos en cajas estériles de 75 cm² para cultivo celular, adquiridos en la casa comercial GIBCO, e incubadas en condiciones estándar (37 °C en un ambiente de 5 % de CO₂ y 95 % de aire húmedo) utilizando una incubadora Thermo Electron Corporation modelo 3554.

6.3.2 Conteo y comprobación de la viabilidad

Para las pruebas fue necesario tratar los cultivos en estado de 80% de confluencia con una solución de tripsina al 0.25 %-EDTA (ácido etilendiamino tetrácetico) al 0.03 % en condiciones estándar. Posteriormente, se tomó una alícuota de la suspensión obtenida por tripsinización, y se llevó a cabo una tinción con azul de tripano al 4%, y se hizo el conteo de las células en una cámara de Neubauer.

6.4 Generación de bioimágenes

A partir del cultivo celular se preparó una suspensión con 100,000 células por mililitro. En una microplaca de 12 pozos provista cada una con un cubreobjetos circular, se adicionó 1 ml de la suspensión celular se incubó por 24 horas y posteriormente se adicionaron 10 µg/ml del material a evaluar disuelto en DMSO. Las microplacas se incubaron por 2 horas a 37°C en un ambiente con 5% de CO₂; posteriormente se realizó un lavado con PBS (Solución amortiguadora de fosfatos) a temperatura ambiente. Las células adheridas a los cubreobjetos se fijaron usando un medio de montaje con DAPI (4',6-diamino-2-fenilindol) (Vectashield®) en un portaobjetos para su posterior análisis en un microscopio confocal Leica (modelo TCS SP5). Cada experimento se realizó por duplicado y se repitió por triplicado. Cada uno de los complejos de estaño fueron excitados a una longitud de onda en un rango de 425 a 458 nm, determinados

previamente de los espectros de absorción en solución, observándose la emisión en un rango de 478 a 612 nm.

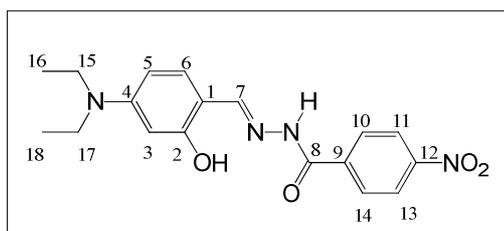
6.5 Ensayo de viabilidad celular

Para realizar el método de reducción de la resazurina, también conocido como ensayo de azul alamar, se preparó un inóculo de 10,000 células en 100 μ L de medio de cultivo contenido en una microplaca de 96 pozos. La microplaca se incubó por 24 horas en condiciones estándares. Al término del período de incubación, se realizó un cambio del medio de cultivo y se adicionaron los materiales de estaño bajo evaluación a distintas concentraciones (10, 5, 2.5, 1 y 0.1 μ g/mL). Las microplacas se incubaron nuevamente por 24 horas adicionales, y posteriormente la resazurina se adicionó e incubó por tres horas en condiciones estándar. Cumplido el tiempo de incubación las placas se midieron a una longitud de onda de excitación 570 nm y 600 nm de emisión en un lector de microplacas de Elisa. Las células adherentes de melanoma murino sin tratamiento se emplearon como control negativo, mientras que el DMSO se utilizó como control de disolvente. Cada uno de los ensayos se realizó por triplicado y los resultados se expresan en porcentaje (%) de células vivas de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% = \frac{F_{\text{células tratadas}}}{F_{\text{células sin tratamiento}}} * 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

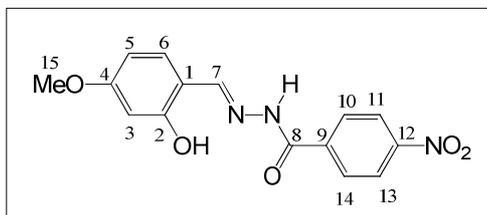
6.6 Síntesis de ligantes 1 y 2

6.6.1 (E)-N'-(4-(dietilamino)-2-hidroxisaliciliden)-4-nitrobenzohidrazina (**1**)



El ligante **1** se sintetizó a partir de 0.1 g de 4-nitrobenzoil hidracina (0.55 mmol) y 0.1 g de 4-dietilamino salicilaldehído 0.1 g (0.55 mmol) en dimetilformamida (DMF) como

disolvente. La mezcla de reacción se sometió a reflujo por 5 minutos. Concluido este tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente, y posteriormente solución se adicionó en un vaso de precipitado provisto con hielo triturado y 1 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado. El precipitado obtenido se filtró a vacío y se lavó con hexano. El producto se obtuvo como un sólido rojo (0.19 g), con un rendimiento del 98 %, p.f = 225°C (lit. 230 °C) [49]. IR_{vmax} (ATR): 3358, 3176, 2979, 1629, 1590, 1516 cm⁻¹. UV/Vis (CHCl₃): λ_{abs/max}, ε_{max}*10⁴: 352 nm, 2.02 M⁻¹cm⁻¹. Fluorescencia (CHCl₃): λ_{fluor}: 412nm. ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 1.10 (6H, t, *J* = 6.8 Hz, H-16), 3.35 (4H, s, H-15), 6.12 (1H, s, H-2), 6.28 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-4), 7.24 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5), 8.37 (2H, m, H-11,13), 8.14 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-10,14), 8.45 (1H, s, H-7), 11.30 (1H, s, NH), 12.09 (1H, s, OH) ppm. ¹³C{¹H} RMN (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.5 (C-16), 43.8 (C-15), 97.4 (C-2), 103.8 (C-4), 106.3 (C-6), 123.7 (C-10,14), 129.0 (C-11,13), 131.6 (C-5), 138.9 (C-12), 149.2 (C-9), 150.4 (C-3), 150.7 (C-7) 159.8 (C-1), 160.5 (C-8) ppm.

6.6.2 (*E*)-*N'*-(4-(metoxi)-2-hidroxisaliciliden)-4-nitrobenzohidrazina (**2**)

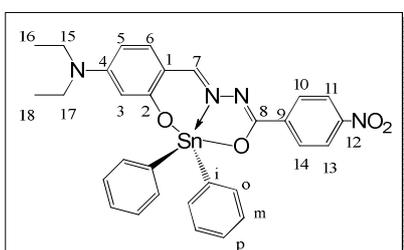
El ligante **2** se preparó siguiendo el mismo procedimiento para el ligante **1**. A partir de 0.1 g de 4-nitrobenzoil hidracina (0.55 mmol) y 0.08 g de 2-hidroxi-4-metoxibenzaldehído 0.08

g (0.55 mmol) en DMF. El producto se obtuvo como un sólido amarillo (0.17 g) con un rendimiento del 95 %, p.f = 219°C (lit. 228°C) [49]. IR_{νmax} (ATR): 3331, 3198, 2976, 1624, 1598, 1599, 1281 cm⁻¹. UV UV/Vis (CHCl₃): λ_{abs/max}, ε_{max}*10⁴: 344 nm, 1.50 M⁻¹cm⁻¹. ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 3.78 (3H, s, H-15), 6.51 (1H, s, H-2), 6.54 (1H, s, H-4), 7.48 (1H, d, *J* = 8 Hz, H-5), 8.38 (2H, d, H-11,13), 8.16 (2H, d, *J* = 8 Hz, H-10,14), 8.58 (1H, s, H-7), 11.45 (1H, s, NH), 12.27 (1H, s, OH) ppm. ¹³C{¹H} RMN (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 55.3 (C-15), 101.1 (C-2), 106.2 (C-4), 111.7 (C-6), 123.7 (C-10,14), 129.1 (C-11,13), 131.0 (C-5), 149.3 (C-7), 149.5 (C-9), 159.4 (C-3), 160.9 (C-1), 162.3 (C-8) ppm.

6.7 Método tradicional: síntesis de los complejos de estaño 3-6

6.7.1 (E)-N'-(4-(dietilamino)-2-hidroxisaliciliden) nitrobenzohidrazidatodifenil-estaño

(IV) (3)

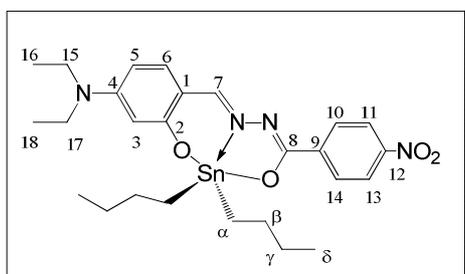


El complejo **3** se sintetizó a partir de 0.1 g (0.28 mmol) del ligante **1** y 0.08 g (0.28 mmol) del óxido de difenil estaño en acetonitrilo (ACN) como disolvente. La mezcla de reacción se sometió a reflujo

por 48 horas, el precipitado obtenido se filtró a vacío y se lavó con hexano, obteniendo un sólido rojo que se recristalizó en una mezcla hexano-diclorometano (2:1) con un rendimiento del 80%, p.f = 260 °C; IR_omax (ATR): 2923, 2868, 1611 (C=O), 1576 (C=N), 1503, 1334, 733(Sn–O) cm⁻¹; UV/Vis (CHCl₃): λ_{abs/max}, ε_{max}*10⁴: 454 nm, 6.30 M⁻¹cm⁻¹.; ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.27 (6H, *t*, *J* = 7.2 Hz, H-16,18), 3.46 (4H, *q*, *J* = 7.2 Hz, H-15,17), 6.21 (1H, *dd*, *J* = 2, 9.2 Hz, H-4), 6.28 (1H, *s*, H-2), 7.00 (1H, *d*, *J* = 8.8 Hz, H-5), 7.48 (4H, *m*, H-p), 7.44 (4H, *m*, H-m), 7.92 (4H, *dd*, *J* = 7.2, 1.6 Hz, H-o), 8.28 (2H, *d*, *J* = 8.8 Hz, H-10,14), 8.35 (2H, *d*, *J* = 8.8 Hz, H-11,13), 8.50 (1H, *s*, ²*J*(¹¹⁹Sn-¹H) = 56 Hz, H-7); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13.03 (C-16,18), 44.91 (C-15,17), 101.06 (C-2), 104.68 (C-4), 107.26 (C-6), 123.57 (C-11,13), 128.26 (C-10,14), 128.96 (C-m, ³*J*(¹¹⁹Sn-¹³C) = 84.30 Hz), 130.51 (C-p, ⁴*J*(¹¹⁹Sn-¹³C) = 19 Hz), 136.37 (C-o, ²*J*(¹¹⁹Sn-¹³C) = 54.0 Hz), 136.89 (C-5), 140.26 (C-i, ¹*J*(¹¹⁹Sn-¹³C) = 1079.30 Hz), 149.02 (C-12), 149.88 (C-9), 154.59 (C-3), 161.00 (C-7, ²*J*(¹¹⁹Sn-¹³C) = 25.40 Hz),

164.58 (C-1), 169.70 (C-8); $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HETCOR RMN δ (ppm): 1.27/13.03 (H-16,18/C-16,18), 3.46/44.91 (H-15,17/C-15,17), 6.2/104.68 (H-4/C-4), 6.28/101.06 (H-2/C-2), 7.0/136.89 (H-5/C-5), 7.44/128.96 (H-m/C-m), 7.48/130.51 (H-p/C-p), 7.92/136.37 (H-o/C-o), 8.28/128.26 (H-10,14/C-10,14), 8.35/123.57 (H-11,13/C-11,13), 8.50/161.0 (H-7/C-7); COSY RMN δ (ppm): 1.27/3.46 (H-16,18/H-15,17), 6.21/7.00 (H-4/H-5), 7.44/7.92 (H-m/H-o), 8.28/8.35 (H-10,14/H-11,13); ^{119}Sn RMN (128 MHz, CDCl_3) δ (ppm): -328. TOF calculado para $[(\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{Sn}+\text{H})^+]$: 629.1216; Encontrado: 629.1205; MS: m/z (%): 413 (20), 357 (55), 162 (6), 47 (12); Análisis calculado para: $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{SnH}_2\text{O}$: C, 55.84; H, 4.69; N, 8.68; Encontrado: C, 55.47; H, 4.55; N, 8.54.

6.7.2 (*E*)-*N'*-(4-(dietilamino)-2-hidroxisaliciliden-4-nitrobenzoilhidrazona-*n*-dibutil-estaño (IV) (**4**).

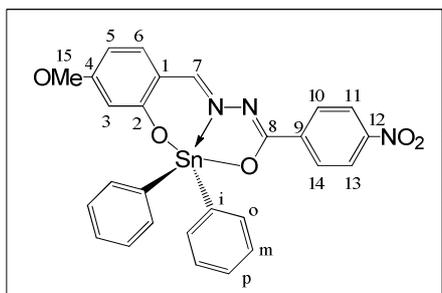


El complejo **4** se sintetizó siguiendo el mismo procedimiento para el complejo **3**. A partir de 0.1 g (0.28 mmol) del ligante **1** y 0.07 g (0.28 mmol) del óxido de *n*-dibutil estaño en acetonitrilo como disolvente. El producto se obtuvo como un sólido rojo que se recrystalizó en una mezcla hexano-diclorometano (2:1) con un rendimiento del 60%, $p.f = 132$ °C; IR (ATR) ν_{max} : 2958, 2856, 1611 (C=O), 1578 (C=N), 1500, 1339, 710 (Sn-O) cm^{-1} ; UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{abs/max}}$, $\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$: 457 nm, $2.69 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$; ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.86 (6H, *t*, $J = 7.2$ Hz, H- δ), 1.20 (6H, *t*, $J = 7.2$ Hz, H-16,18), 1.36 (4H, *sx*, $J = 7.6$ Hz, H- γ), 1.50 (4H, *m*, H- α), 1.66 (4H, *m*, H- β), 3.39 (4H, *q*, $J =$

6.8, 12 Hz, H-15,17), 5.94 (1H, *d*, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.16 (1H, *dd*, *J* = 2.0, 8.8 Hz, H-4), 6.96 (1H, *d*, *J* = 9.2 Hz, H-5), 8.18 (2H, *d*, *J* = 9.2 Hz, H-10,14), 8.23 (2H, *d*, *J* = 9.2 Hz, H-11,13), 8.49 (1H, *s*, $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})=46$ Hz), H-7); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 12.94 (C-16,18), 13.72 (C- δ), 22.14 (C- α , $^1J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 603/577$ Hz), 26.55 (C- γ , $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 84$ Hz), 27.01 (C- β , $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 35$ Hz), 44.56 (C-15,17), 100.55 (C-2), 104.01 (C-4), 107.13 (C-6), 123.38 (C-11,13), 128.10 (C-10,14), 136.60 (C-5), 140.49 (C-9), 148.82 (C-12), 154.24 (C-3), 160.96 (C-7, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 22$ Hz), 165.02 (C-1), 169.27 (C-8, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 31$ Hz); HETCOR RMN δ (ppm): 0.86,13.72 (H- δ /C- δ), 1.20/12.94 (H-16,18/C-16,18), 1.36/26.55 (H- γ /C- γ), 1.50/22.14 (H- α /C- α), 3.39/44.72 (H-15,17/C-15,17), 5.94/100.55 (H-2/C-2), 6.16/104.01 (H-4/C-4), 6.96/136.60 (H-5/C-5), 8.18/128.10 (H-10,14/C-10,14), 8.23/123.38 (H-11,13/C-11,13), 8.49/160.96 (H-7/C-7); COSY RMN δ (ppm): 1.20/3.39 (H-16,18/H-15,17), 1.36/1.66 (H- γ /H- β), 1.50/0.87 (H- α /H- β), 1.36/0.86 (H- γ /H- δ), 6.16/5.94 (H-4/H-2), 6.96/6.16 (H-5/H-4), 8.18/8.23 (H-10,14/H-11,13); ^{119}Sn RMN (128 MHz, CDCl_3) δ (ppm): -211.11. TOF-MS calculado para $[(\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_4\text{Sn}+\text{H})^+]$: 589.2984 u.m.a; Encontrado.: 589.1831 u.m.a (Error = 0.01 ppm); Análisis calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{Sn}$: C, 53.17; H, 6.18; N, 9.54; Encontrado: C, 53.06; H, 6.49; N, 8.90.

6.7.3 (*E*)-N'-(4-(metoxi)-2-hidroxisaliciliden)-4-nitrobenzoilhidrazona-difenil-estaño

(IV) (5)

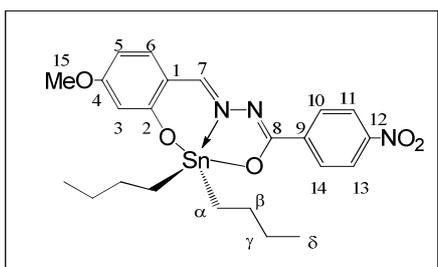


El complejo **5** se sintetizó siguiendo el mismo procedimiento usado para el complejo **3**. A partir de 0.1 g (0.32 mmol) del ligante **2** y 0.09 g (0.32 mmol) del óxido de difenil estaño en acetonitrilo como disolvente, obteniendo un sólido amarillo

que se recristalizó en una mezcla hexano-diclorometano (2:1) con un rendimiento del 81%, p.f = 224 °C; IR (ATR) ν_{\max} : 2852, 2837, 1606 (C=O), 1584 (C=N), 1527, 1216, 735 (Sn–O) cm^{-1} ; UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{abs/max}}$, $\epsilon_{\text{max}} * 10^4$: 426 nm, 5.06 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.91 (4H, *s*, H-15,17), 6.41 (1H, *dd*, *J* = 2.4,8.8 Hz, H-4), 6.59 (1H, *d*, *J* = 2.0 Hz, H-2), 7.09 (1H, *d*, *J* = 8.8 Hz, H-5), 7.48 (4H, *m*, H-p), 7.46 (4H, *m*, H-m), 7.90 (4H, *d*, ³*J*(^{119/117}Sn-¹H) = 88/73.6, H-o), 8.29 (2H, *d*, *J* = 8.8 Hz, H-10,14), 8.36 (2H, *d*, *J* = 8.8 Hz, H-11,13), 8.65 (1H, *s*, ²*J*(¹¹⁹Sn-¹H) = 53.2, H-7); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 55.52 (C-15), 104.34 (C-2), 108.16 (C-4), 110.78 (C-6), 123.54 (C-11,13), 128.50 (C-10,14), 128.08 (C-m, ³*J*(^{119/117}Sn-¹³C) = 86/84 Hz), 130.78 (C-p, ⁴*J*(¹¹⁹Sn-¹³C) = 18 Hz), 136.21 (C-o, ²*J*(¹¹⁹Sn-¹³C) = 54 Hz), 136.27 (C-5), 139.07 (C-9), 139.54 (C-i, ¹*J*(^{119/117}Sn-¹³C) = 987/943 Hz), 149.28 (C-12), 162.68 (C-7, ²*J*(¹¹⁹Sn-¹³C) = 25 Hz), 167.0 (C-1), 165.89 (C-3), 170.29 (C-8, ²*J*(¹¹⁹Sn-¹³C) = 31 Hz); ¹H/¹³C HETCOR RMN δ (ppm): 3.91/55.52 (H-15/C-15), 6.41/108.16 (H-4/C-4), 6.59/104.34 (H-2/C-2), 7.09/136.27 (H-5/C-5), 7.46/128.08 (H-m/C-m), 7.48/130.78 (H-p/C-p), 7.90/136.21 (H-o/C-o), 8.29/128.50 (H-10,14/C-10,14), 8.36/123.54 (H-11,13/C-11,13),

8.65/162.68 (H-7/C-7); COSY RMN δ (ppm): 6.41/7.09(H-4/H-5), 7.46/7.90 (H-m/H-o), 8.29/8.36 (H-10,14/H-11,13); ^{119}Sn RMN (128 MHz, CDCl_3) δ (ppm): -328.23. TOF calculado para $[(\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5\text{Sn}+\text{H})^+]$: 588.0580; Encontrado: 588.0576; MS: m/z (%): 316 (25), 413 (22), 284 (10); Análisis calculado para: $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5\text{Sn}$: C, 55.32; H, 3.61; N, 7.17; Encontrado: C, 55.62; H, 3.75; N, 6.98.

6.7.4 (E)-N'-(4-(metoxi)-2-hidroxisaliciliden)nitrobenzoilhidrazinato-n-di-butilestaño (IV) (**6**)



El complejo **6** se sintetizó siguiendo el mismo procedimiento que para el complejo **3**. A partir de 0.1 g (0.32mmol) del ligante **2** y 0.08 g (0.32mmol) del óxido de *n*-dibutilestaño en

acetonitrilo como disolvente, obteniendo un sólido amarillo que se recristalizó en una mezcla hexano-diclorometano (2:1) con un rendimiento del 98%, p.f = 106 °C; IR $_{\text{max}}$ (ATR):: 2916, 2854, 1604(C=O), 1592 (C=N), 1526, 1339, 713(Sn-O) cm^{-1} ; UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{abs/max}}$, $\epsilon_{\text{max}} * 10^4$: 430 nm, 3.19 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.87 (6H, *t*, $J = 7.6$ Hz, H- δ), 1.36 (4H, *sex*, $J = 7.6$ Hz, H- γ), 1.53 (4H, *m*, H- α), 1.65 (4H, *m*, H- β), 3.81 (3H, *s*, H-15), 6.25 (1H, *d*, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.35 (1H, *dd*, $J = 2.4$, 8.8 Hz, H-4), 7.06(1H, *d*, $J = 8.8$ Hz, H-5), 8.20 (2H, *d*, $J = 9.2$ Hz, H-10,14), 8.25 (2H, *d*, $J = 9.2$ Hz, H-11,13), 8.64 (1H, *s*, $^3J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 43.0$, H-7); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.71 (C- δ), 22.42(C- α , $^1J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 602/568$ Hz), 26.56(C- γ , $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 86.20$ Hz), 26.94(C- β , $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 34.7$ Hz), 55.59(C-15),

103.82 (C-2), 107.60 (C-4), 110.72 (C-6, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 21.6$ Hz), 123.45 (C-11,13), 128.41 (C-10,14), 135.99 (C-5), 139.93 (C-9), 149.15 (C-12), 162.13 (C-7, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 19.50$ Hz), 166.34 (C-1, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 19.5/10.5$ Hz), 166.68 (C-3), 170.05 (C-8, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 31.4$ Hz); $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HETCOR RMN δ (ppm): 0.87/13.71 (H- δ /C- δ), 1.36/26.56 (H- γ /C- γ), 1.53/22.42 (H- α /C- α), 1.65/26.94 (H- β /C- β), 3.81/55.59 (H-15/C-15), 6.25/103.82 (H-2/C-2), 6.35/107.60 (H-4/C-4), 7.06/135.99 (H-5/C-5), 8.20/128.41 (H-10,14/C-10,14), 8.25/123.45 (H-11,13/C-11,13), 8.64/162.13 (H-7/C-7); COSY RMN δ (ppm): 0.87/1.36 (H- δ /H- γ), 1.36/1.65 (H- γ /H- β), 1.53/1.65 (H- α /H- β), 6.35/7.06 (H-4/H-5), 8.20/8.25 (H-10,14/H-11,13); ^{119}Sn RMN (128 MHz, CDCl_3) δ (ppm): -187.04 TOF calculado para $[(\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_5\text{Sn}+\text{H})^+]$: 548.1207; Encontrado: 548.1202; MS: m/z (%): 434 (27), 413 (8), 120 (12); Análisis calculado para: $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_5\text{Sn}$: C, 50.58; H, 5.35; N, 7.69. Encontrado: C, 53.35; H, 6.67; N, 7.56.

6.8 Síntesis por microondas: complejos 3-6

Con el propósito de llevar a cabo una comparación entre el método tradicional y por microondas, todos los complejos de estaño **3-6** se sintetizaron por irradiación de microondas. Los complejos **3-6**, se prepararon a partir de cantidades equimolares de los ligantes **1-2** y del óxido de estaño correspondiente, en 5 mL de acetonitrilo como disolvente. La mezcla de reacción se irradió a una temperatura de 180 °C por un período de tiempo de 15 minutos para todos los casos. El progreso de la reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina, posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente, y el precipitado obtenido se filtró a vacío y se lavó con hexano.

6.9 Disposición de Residuos Peligrosos

El residuo orgánico generado en la reacción de condensación (acetonitrilo), así como para el tratamiento final de los productos (hexano, acetona), se depositan en el recipiente C, que se asigna para los residuos orgánicos no halogenados.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Rendimientos y tiempos de reacción

La síntesis de los ligantes tridentados dipolares **1-2** (Figura 24), se llevó a cabo mediante la reacción de condensación entre los análogos del salicilaldehído con la correspondiente benzoinhidrazina. Las bases de Schiff se aislaron como sólidos amorfos con rendimientos cuantitativos del 95 al 98 %, con puntos de fusión en un rango de 219 a 225 °C. Los ligantes obtenidos resultaron ser parcialmente solubles en la mayoría de los solventes orgánicos comunes, excepto en sulfóxido de dimetilo (DMSO), en el cual se solubilizaron completamente.

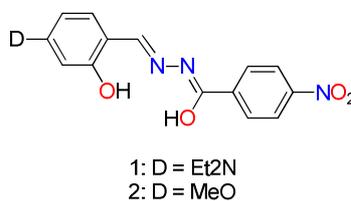


Figura 24. Ligantes tridentados dipolares tipo base de Schiff **1-2**.

Por su parte, los complejos de estaño (IV) (Figura 25) se obtuvieron como sólidos coloridos después de filtrar la mezcla de reacción y posterior precipitación con *n*-hexano. Los complejos resultaron ser solubles en solventes orgánicos comunes tales como: cloruro de metileno, cloroformo y acetona. Finalmente, los complejo (3-5) se recrystalizaron en una solución de hexano/cloroformo (3:7), obteniéndose monocristales adecuados para su difracción por rayos X. En todos los casos, los complejos sintetizados por el método convencional se obtuvieron con rendimientos cuantitativos del 37-96%, después de 48 horas de reacción.

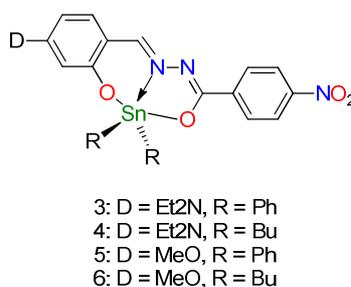


Figura 25. Complejos de estaño derivados de bases de Schiff 3-6.

Mejores rendimientos y tiempos de reacción se obtuvieron para los complejos de estaño 3-6, utilizando la irradiación por microondas. Los resultados obtenidos del estudio comparativo entre ambos métodos son mostrados en la tabla 4. Las reacciones por microondas procedieron muy rápido, limpiamente y los rendimientos de reacción se incrementaron alrededor de un 30%. El cambio más importante fue dado en el tiempo de reacción, el cual fue disminuido alrededor de 240 veces en comparación con el método tradicional.

Tabla 4. Método tradicional vs Microondas: comparación de los tiempos y rendimiento de reacción para los compuestos **3-6**.

Complejo	Rendimiento		Tiempo de reacción		Optimización del tiempo
	[%]		[h]	[min]	
	Tradicional	Microondas	Tradicional	Microondas	
3	74	93			
4	37	71			
5	73	75	2880	12	240
6	96	96			

7.2 Caracterización estructural

Los compuestos **1** y **2** se caracterizaron mediante RMN ^1H , los cuales indicaron la presencia de una señal resonante en un rango de desplazamiento químico (δ) de 8.45 a 8.58 ppm correspondiente al protón imínico ($-\text{N}=\text{CH}-$), la cual indicó que la reacción de condensación procedió de manera eficiente (Tabla 5). Los valores obtenidos para las señales en las posiciones H-7 concuerdan con los δ reportados para las bases de Schiff análogas reportadas por Farfán *et al.* en el 2002 [50]. La presencia de dos señales en la región de alta frecuencia con δ de 11.30 a 12.09 ppm se asignaron a los protones de los grupos OH y NH, respectivamente, dichas señales son observadas en la región de alta frecuencia debido a que se encuentran enlazados directamente a átomos electronegativos de oxígeno y nitrógeno. A manera de ejemplo en la figura 26, se muestra el espectro de RMN ^1H para la base de Schiff **1** (ver apéndice para ligando 2).

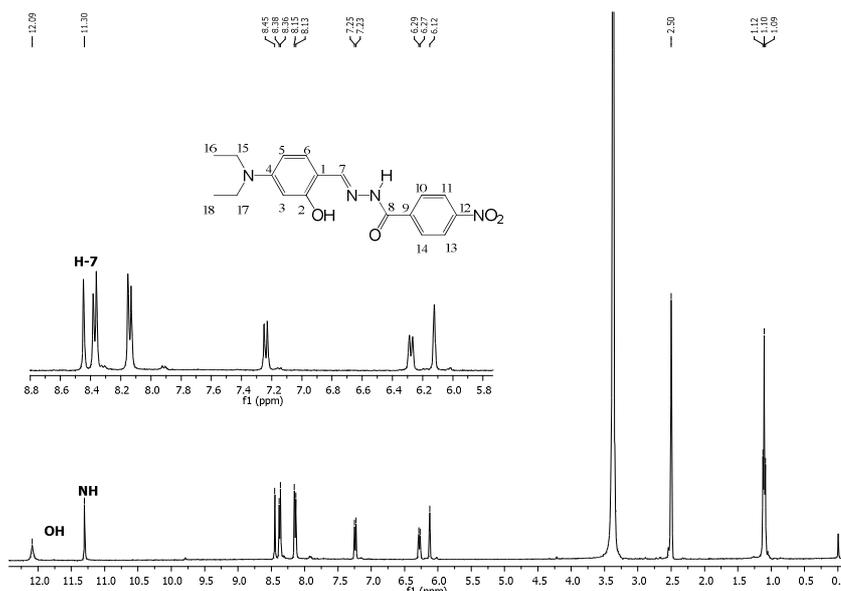


Figura 26. Espectro de RMN ^1H de la base de Schiff **1** en dimetil sulfóxido- d_6 .

La selección de los datos espectroscópicos de mayor relevancia (RMN ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn e IR-ATR) para los complejos de estaño son descritos a continuación en la **tabla 6**.

Tabla 5. Parámetros espectroscópicos seleccionados de RMN de ^1H , ^{119}Sn , ^{13}C (ppm), IR (cm^{-1}) y constante de acoplamiento $^{119/117}\text{Sn}$, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ para los complejos **1-6**.

Comp.	^1H (H-7)	^{13}C								$^{119}\text{Sn}^*$	IR C=N
		C-1	C-3	C-7	C-8	Ci/C α	Co/C β	Cm/C γ	Cp/C δ		
1	8.45	159.81	150.43	150.77	160.53	-	-	-	-	-	1587
2	8.58	160.95	159.17	149.51	162.34	-	-	-	-	-	1601
3	8.50 [56] ^a	164.58	154.59	161.00	169.70	140.26 [1080] ^b	136.37 [54] ^b	128.96 [84] ^b	130.51 [19] ^b	-328	1581
4	8.49 [46] ^a	165.02	154.24	160.96	169.27	22.14 [603/577] ^b	27.01 [35] ^b	26.55 [84] ^b	13.72	-187	1574
5	8.65 [52] ^a	167.00	165.89	162.68	170.29	139.54 [987/943] ^b	136.21 [54] ^b	128.08 [86/84] ^b	130.78 [18] ^b	-328	1590
6	8.64 [44] ^a	166.34	166.68	162.13	170.05	22.42 [602/568] ^b	26.94 [35] ^b	26.56 [86] ^b	13.71	-211	1589

^aLas constantes de acoplamiento $J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ están colocados entre paréntesis ; ^bLas constante de acoplamiento $J(^{119/117}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ están colocadas entre paréntesis.

En el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 27), se pueden observar la presencia de 14 señales atribuido a un igual de carbonos no equivalentes en la molécula. En la región de alta frecuencia se observó una señal de baja intensidad asignada al carbono en posición C-8 debido a que el equilibrio ceto-enol cambia continuamente la frecuencia de resonancia del carbonilo. En la región de baja frecuencia se puede observar la presencia de dos señales con δ de 47.85 y 12.57 ppm atribuidas al grupo dietilamino.

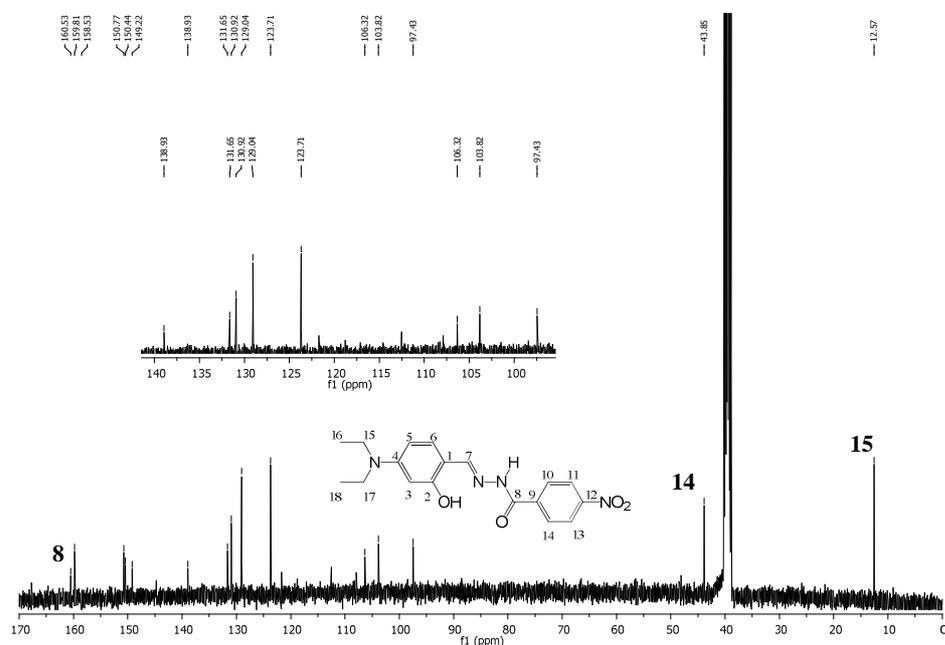


Figura 27. Espectro de RMN ^{13}C de la base de Schiff **1** en dimetil sulfóxido- d_6 .

Para la caracterización espectroscópica de los complejos de *n*-dibutil (**3** y **5**) y difenil estaño (**4** y **6**), se realizaron experimentos de ^1H , ^{13}C , DEPT 135°, HSQC, HMBC y COSY así como ^{119}Sn . Los espectros de RMN ^1H de los complejos **3-6** muestran que los desplazamientos para los protones $\text{HC}=\text{N}$ (H-7) se encuentran dentro del rango $\delta = 8.49$ a 8.65 ppm con constantes de acoplamiento $^3J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn})$ de 56, 46, 52 y 44 Hz,

respectivamente, lo cual pone en evidencia la formación del enlace de coordinación $N \rightarrow Sn$.

La asignación inequívoca para cada uno de los grupos *n*-butilo y fenilo se llevó a cabo con la información brindada por los experimentos en dos dimensiones, donde el experimento de correlación heteronuclear ($^1H/^{13}C$, HETCOR), indicó la correlación existente a un enlace de distancia entre los carbonos con hibridación sp^2-sp^3 y sus protones respectivos. El experimento de correlación homonuclear ($^1H/^1H$, COSY), reveló la correlación a uno y dos enlaces entre los protones geminales y vecinales, siendo este de particular interés en el caso de la asignación de los protones correspondientes a los $C\alpha$, $C\beta$, y $C\gamma$ (ver apéndice para los complejos **4** y **6**).

Los δ de RMN ^{13}C para **3-6** indicaron que la señal del carbono imínico C-7, se encuentran desplazado hacia la región de alta frecuencia con valores de δ iguales a 149.51 a 162.68 ppm con respecto a los ligandos precursores (**1**:150.77; **2**:149.51 ppm). Adicionalmente, el grupo azometino ($C=N$) se encuentra desprotegido en comparación con los ligandos libres debido al enlace de coordinación $N \rightarrow Sn$ y a la polarización inducida por el enlace $C=N$.

Respecto a las señales de los carbonos que constituyen el fragmento saliciliden ($C1$, $C3$, $C7$ y $C8$) éstos son débilmente afectados, siendo la señal para el carbono C-8 (160.96 - 170.29 ppm), aquella que experimenta el efecto desprotector más importante debido a la formación del enlace $Sn-O$. La señal del C-3 aparece en el rango de $\delta = 1.20$

a 3.91 ppm dependiendo de la naturaleza del sustituyente. Las señales C-*ipso*/ α , C-*orto*/ β , C-*meta*/ γ , y C-*para*/ δ se asignaron inequívocamente por los valores ${}^nJ({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$ correspondientes.

En el caso de los complejos **4** y **6**, los grupos *n*-butil dan lugar a cuatro señales, donde δ sigue el orden general que se indica a continuación: C- β , C- γ , C- α , C- δ . Para los complejos **3** y **5**, los grupos fenilo dan lugar de igual manera a cuatro señales resonantes, donde la tendencia general de éstos δ es C-*ipso*, C-*orto*, C-*meta*, C-*para*. Los complejos **4** y **6** revelan un valor de ${}^1J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$ en el rango de 602 a 577 Hz (ver tabla 3), los cuales son determinados a partir del espectro de ${}^{13}\text{C}$, mientras los complejos **3** y **5** presenta valores para ${}^1J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$ en el rango de 943 a 1080 Hz (ver tabla 3). La relación entre el ángulo de enlace C $_{\alpha/\text{Ph}}$ -Sn-C $_{\alpha/\text{Ph}}$, y la magnitud predicha para la constante de acoplamiento ${}^1J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$ de los complejos **3**, **4** y **5** resultó en valores iguales a 135, 129 y 128° respectivamente. Las magnitudes de estos valores concuerdan con los valores experimentales calculados para los complejos **3** (123°), **4** (123°) y **5** (133°) a partir de la estructura molecular en estado sólido. Estas magnitudes sugieren que el átomo de estaño tiene una geometría de bipirámide trigonal ligeramente distorsionada [51].

El δ de ${}^{119}\text{Sn}$ para los complejos **4** y **6** determinados en CDCl_3 , se encuentran en el rango de δ -187 a -211 ppm, mientras que para los complejos **3** y **5** se observan entre δ -327 y -328 ppm, los cuales son magnitudes características para los átomos de estaño pentacoordinados preparados en solventes no coordinantes (ver tabla 6). Como ejemplo, las figuras 28 y 29 muestran el espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ y ${}^{119}\text{Sn}$ para el complejo **4**.

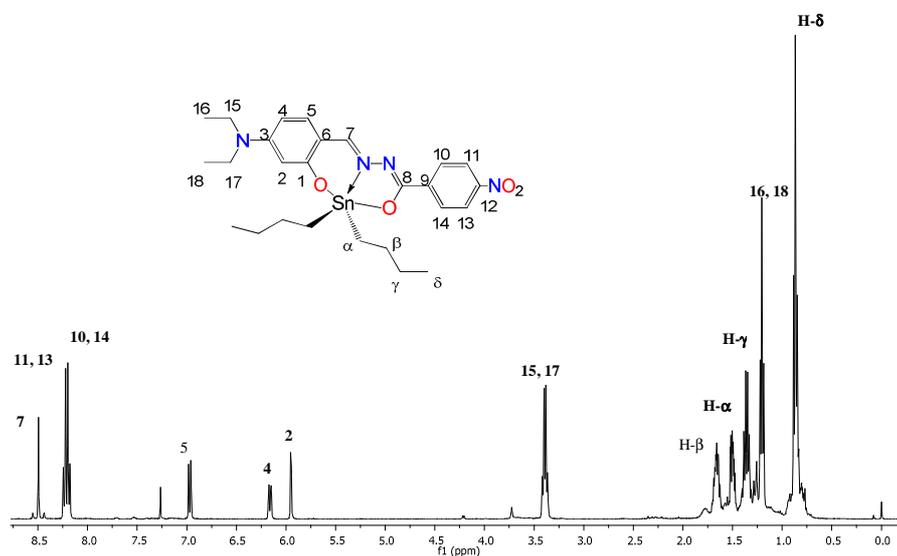


Figura 28. Espectro de RMN de ^1H del complejo de estaño **4** en CDCl_3 .

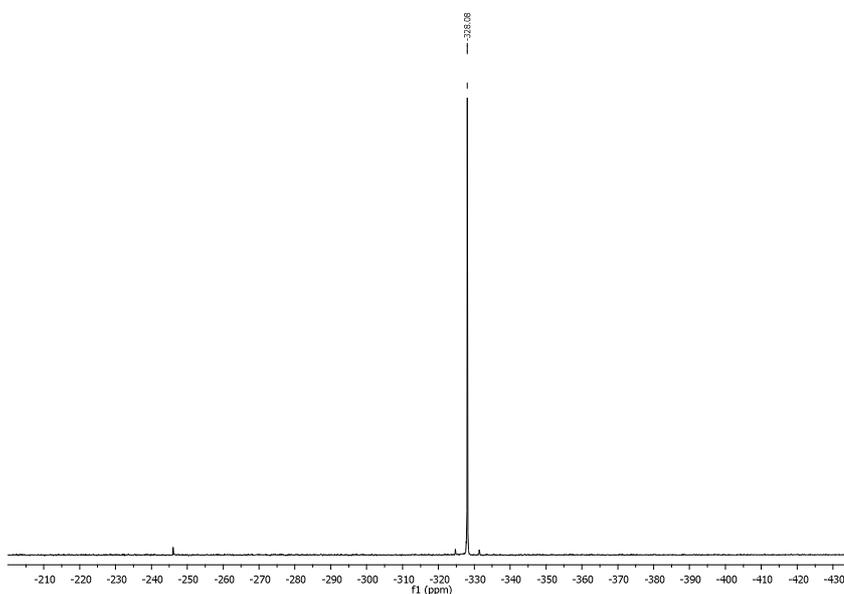


Figura 29. Espectro de RMN de ^{119}Sn del complejo de estaño **4** en CDCl_3 .

El espectro de infrarrojo por reflexión total atenuada (ATR por sus siglas en inglés) determinados para los complejos **3-6** (ver apéndice), reveló la presencia de cuatro

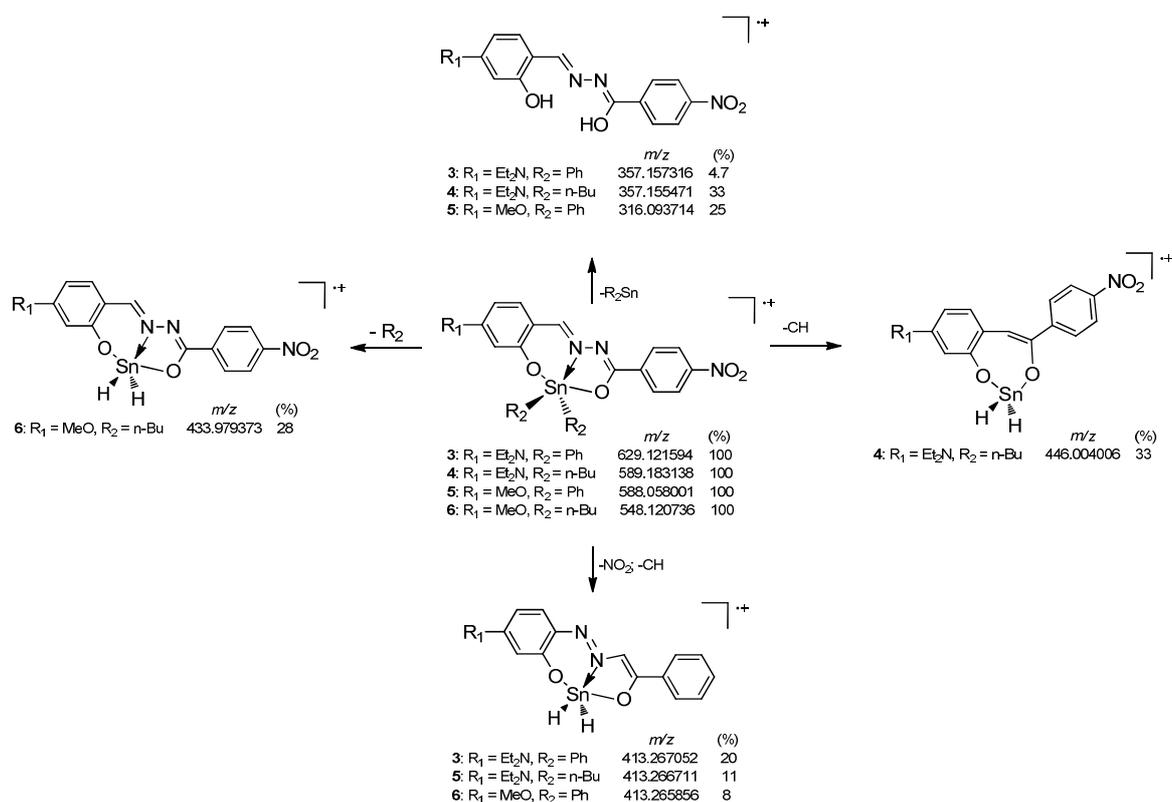
bandas estrechas a 1574 y 1590 cm^{-1} asignadas al fragmento C=N. En todos los casos, las bandas de absorción C=N se encuentran desplazadas hacia la región de baja frecuencia con respecto a los ligandos precursores (**1**:1587; **2**:1601 cm^{-1}), atribuido a la formación del enlace de coordinación entre el nitrógeno del grupo imino y la fracción de los compuestos diorgánicos. Los resultados experimentales obtenidos del análisis elemental para C, H y N señalaron un alto grado de correspondencia entre la composición elemental experimental y la teórica calculada a partir de la fórmula molecular, lo cual indicó el porcentaje en pureza de cada uno de los elementos presentes en la estructura molecular. La colección de datos experimentales obtenidos del análisis elemental para los complejos de estaño son descritos en la **tabla 6**.

Tabla 6. Análisis elemental de los complejos de estaño **3-6**.

Complejo	Fórmula Condesada	Calculada (%)			Encontrada (%)		
		C	H	N	C	H	N
3	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{SnN}_4\text{O}_4$	57.44	4.50	8.93	55.47	4.55	8.54
4	$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{SnN}_4\text{O}_4$	53.17	6.18	9.54	53.05	6.49	8.90
5	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{SnN}_3\text{O}_5$	55.32	3.61	7.17	55.62	3.75	6.97
6	$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{SnN}_3\text{O}_5$	50.58	5.35	7.69	50.72	5.66	7.55

El espectro de masas de alta resolución para los complejos de estaño **3**, **4** y **5** derivados de las bases de Schiff revelaron una primera pérdida de masa correspondiente al fragmento diorgánico de estaño enlazado a la base de Schiff (Esquema 1). En el caso del complejo **6** esta pérdida de masa corresponde a los grupos *n*-butilo enlazados al

átomo de estaño. Asimismo, el pico base corresponde al pico del ion molecular esperado para **3-6**.



Esquema 1. Patrón de fragmentación propuesto para los complejos de estaño **3-6**.

El análisis de los resultados proporcionados por estas técnicas de elucidación estructural confirmó, la síntesis y obtención exitosa de los complejos de estaño derivados de los ligandos tipo base de Schiff.

7.3 Análisis de rayos x de monocristal

La estructura molecular en estado sólido para los complejos de estaño **3**, **4** y **5** son representados por el elipsoide de vibración térmica en las Figuras 30, 31 y 32. Una selección de las distancias y ángulos de enlaces más significativos son descritos en la tabla 8. Los complejos **3** y **5** pertenecen al grupo espacial triclínico *P*-1, y el complejo **4** al grupo espacial monoclinico *c*2/*c* (tabla 7).

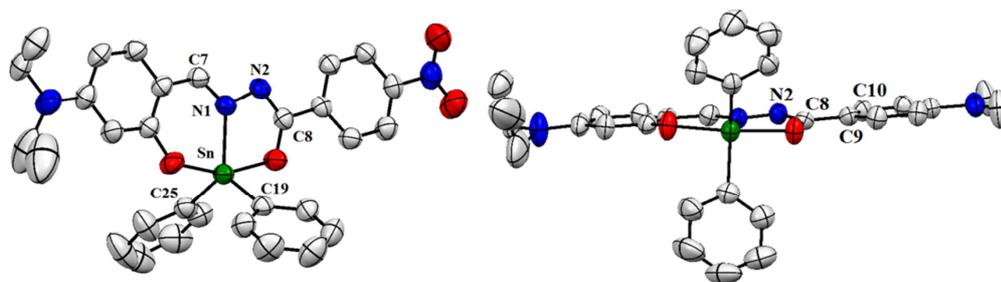


Figura 30. Estructura molecular de rayos x del complejo **3**. Los parámetros de desplazamiento anisotrópico están representados a un nivel de probabilidad del 50%. Los hidrógenos fueron omitidos por claridad.

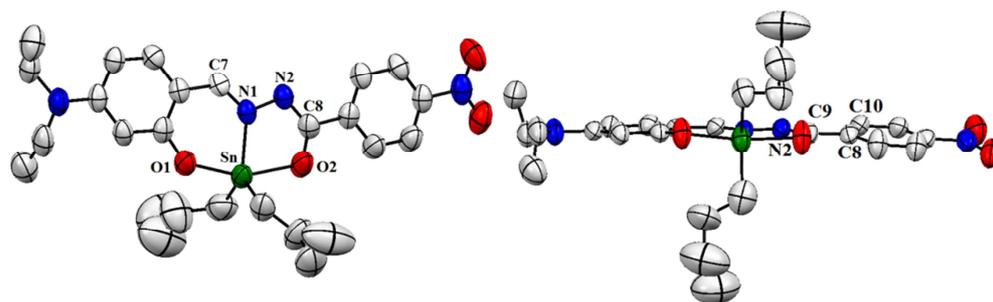


Figura 31. Estructura molecular de rayos x del complejo **4**. Los parámetros de desplazamiento anisotrópico están representados a un nivel de probabilidad del 50%. Los hidrógenos fueron omitidos por claridad.

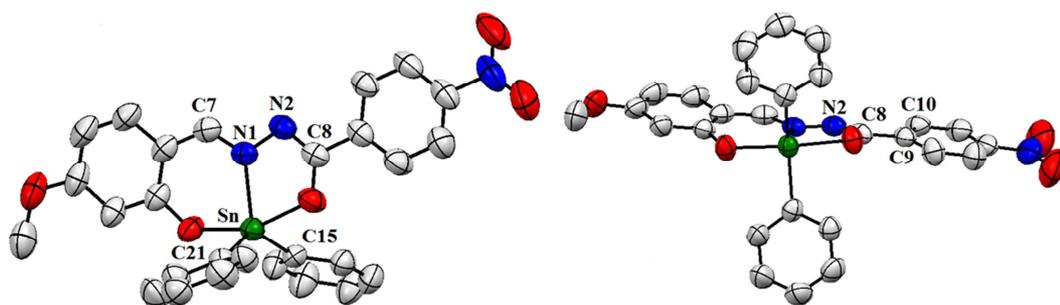
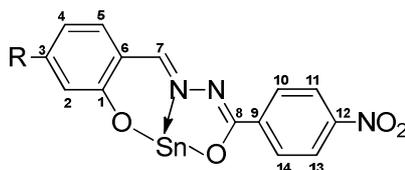


Figura 32. Estructura molecular de rayos x del compuesto **5**. Los parámetros de desplazamiento anisotrópico están representados a un nivel de probabilidad del 50%. Los hidrógenos fueron omitidos por claridad.

Tabla 7. Datos cristalográficos para los complejos **3**, **4**, y **5**.

	3	4	5
Formula Empírica	C ₃₀ H ₂₈ SnN ₄ O ₄	C ₂₆ H ₃₆ SnN ₄ O ₄	C ₂₇ H ₂₁ SnN ₃ O ₅
Peso Molecular	627.25	587.28	586.16
Temperatura, K	293(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclínico	Triclinico
Grupo especial	P-1	c2/c	P-1
	Parámetros de la celda		
<i>a</i> , Å	10.985	19.7987(4)	8.6061(2)
<i>b</i> , Å	11.306	10.3272(3)	11.9693(2)
<i>c</i> , Å	12.690	27.5213(4)	12.7463(2)
α	108.00	90.00	105.8720(10)
β	107.18	95.5150(10)	91.9980(10)
γ	94.99	90.00	95.7250(10)
V, Å ³	1404.2	5601.1(2)	1253.97(4)
Z	2	8	2
ρ_{calc} , mg.cm ⁻³	1.483	1.393	1.552
μ , mm ⁻¹	0.952	0.948	1.061
2 θ rango de colección de datos	3.03-27.47	2.97-27.50	3.00-27.44°
Índice de rango	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -35 ≤ <i>l</i> ≤ 35	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 15
No. de reflns colectadas	10664	24781	25185
No. de reflns ind	6384	4367	5695
	Refinamiento		
[R _{int}]	.0436	0.0550	0.0365
Goodness of fit	1.110	1.019	1.225
R1, wR2 (I > 2σ(I))	0.0545/0.0422	0.0892/0.0550	0.0469/0.0365
R1, wR2 (todos los datos)	0.1174/0.1053	0.1511/ 0.1315	0.1035/ 0.0972

**Tabla 8.** Ángulos ($^{\circ}$) y distancias (\AA) de enlace seleccionados para **3-5**.

	3	4	5
C(7)-N(1)	1.310 (4)	1.303 (5)	1.305 (5)
C(8)-N(2)	1.303 (5)	1.291 (5)	1.304 (5)
N(1)-Sn	2.136 (2)	2.136 (4)	2.150 (3)
N(1)-N(2)	1.401 (3)	1.404 (5)	1.399 (3)
Sn-O(1)	2.076 (2)	2.075 (4)	2.074 (3)
Sn-O(2)	2.1188 (18)	2.151 (4)	2.127 (2)
Sn-C(15)	2.117 (4)	2.105 (8)	2.118 (3)
Sn-C(19)	---	2.129 (6)	---
Sn-C(21)	2.134 (4)	---	2.119 (3)
C(2)-O(1)	1.335 (4)	1.314 (5)	1.322 (4)
C(8)-O(2)	1.300 (4)	1.300 (6)	1.300 (4)
N(2)-C(8)	1.303 (5)	1.291 (5)	1.304 (5)
C(1)-C(7)	1.403 (4)	1.419 (6)	1.415 (5)
O(2)-Sn(1)-N(1)	73.54 (8)	73.07 (13)	73.43 (10)
O(2)-Sn(1)-C(15)	95.4 (1)	94.2 (3)	93.26 (10)
O(1)-Sn(1)-N(1)	85.28 (8)	84.39 (13)	84.25 (10)
O(1)-Sn(1)-C(19)	-----	92.74 (19)	---
C(8)-N(2)-N(1)	110.7 (3)	111.0 (4)	110.8 (3)
C(14)-C(13)-C(12)	118.5 (3)	118.0 (5)	118.6 (4)
N(2)-C(8)-O(2)	124.5 (3)	125.1(4)	124.9 (3)
O(2)-C(8)-C(9)	117.3 (3)	116.6 (4)	117.03 (3)
N(2)-C(8)-C(9)	118.2 (3)	118.3 (4)	118.1 (3)
C(10)-C(11)-C(12)	118.6 (3)	118.7 (5)	118.7 (4)
O(2)-Sn(1)-C(21)	95.01 (11)	---	95.82(10)
Sn (1)-C(15)-C(16)	121.1 (2)	116.4 (6)	120.8 (2)
Sn (1)-C(19)-C(20)	---	114.0 (5)	---
Sn (1)-C(15)-C(20)	120.5 (3)	---	120.8 (3)
Sn (1)-C(21)-C(22)	122.2 (3)	---	121.0 (19)
Sn (1)-C(21)-C(26)	119.1 (3)	---	120.6 (3)

7.4 Propiedades ópticas

Las propiedades fotofísicas de todos los complejos de estaño se determinaron en cloroformo grado espectroscópico (Tabla 9). Este solvente se eligió debido a que solubilizó completamente los complejos de estaño y sus ligandos. La figura 33 muestra los espectros de absorción de los ligandos libres (**1** y **2**) y de los complejos de estaño (**3-6**) correspondientes. En general, los ligandos presentan una longitud de onda máxima de absorción (λ_{\max}) en la región del ultravioleta (Figura 33a), debido a las transiciones electrónicas HOMO-LUMO a través del sistema π conjugado [35]. Adicionalmente, se observó un desplazamiento de 10 nm entre las λ_{\max} de los ligandos **1** y **2** al cambiar del sustituyente donador MeO al Et₂N acompañado de un cambio moderado en el valor de la brecha energética óptica (E_g) determinada en solución. Este comportamiento es atribuido a la mayor capacidad de ceder por resonancia pares de electrones no compartidos al sistema π conjugado [52].

Tabla 9. Propiedades fotofísicas de los compuestos **1-6** en CHCl₃

Complejo	λ_{\max}	λ_{emi}	Φ_F [%]	$\epsilon \cdot 10^4$ [M cm ⁻¹]	E_g [eV]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]
1	352	412	-	2.02	2.34	4137
2	344	-	-	1.50	2.84	-
3	454	-	-	6.30	2.12	-
4	457	-	-	2.69	2.20	-
5	426	583	0.50	5.06	2.34	6321
6	430	586	0.10	3.19	2.36	6192

En el caso de los complejos de estaño, el espectro de absorción (Figura 33b) muestra una banda principal en la región del visible. Cuando la reacción de acomplejamiento procede, estos picos de absorción son desplazados hacia la región del rojo en comparación con su ligando libre (**1**: 352, **2**: 344 nm) debido al incremento en la deslocalización electrónica y a la formación del sistema diimina. Este comportamiento es congruente con los resultados obtenidos por RMN ^1H . Adicionalmente, se observó la presencia de una banda en un rango de 300 a 370 nm atribuido a las transiciones electrónicas n-p* de los sustituyentes nitro previamente descritas por Bessy *et al.* [53].

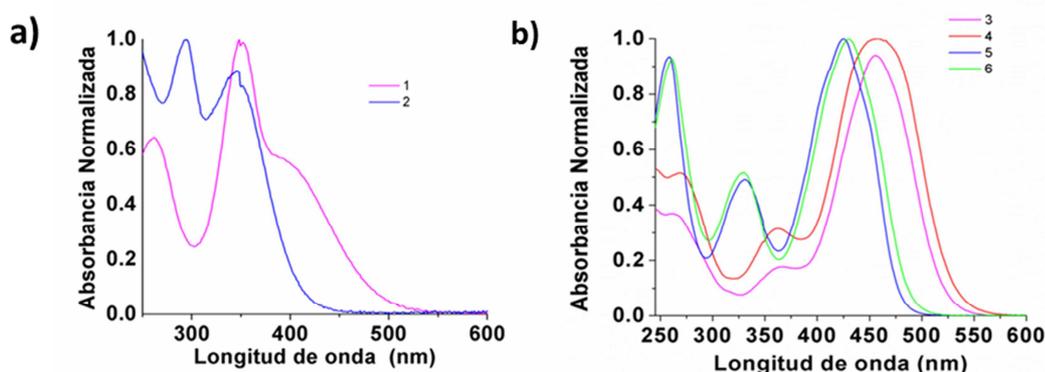


Figura 33. Espectros de absorción de los compuestos **1-6**.

Los complejos **2**, **5** y **6** no emiten en lo absoluto bajo las condiciones experimentales establecidas pero los espectros de fluorescencia para el ligando **1** y los complejos de estaño **3** y **4** son presentados en la figura 34. Con respecto al ligando **1**, una banda ancha de emisión (λ_{emi}) a 453 nm es observada. Este resultado es consistente con los reportados por Tong *et al.* [54] en una mezcla etanol:agua 90:10, pero a diferencia de los resultados reportados, en nuestros estudios de concentración realizados para los

materiales en cloroformo puro, no se presentó la presencia de alguna señal de emisión (430 nm) relacionada al fenómeno de emisión inducida por agregación (EIA).

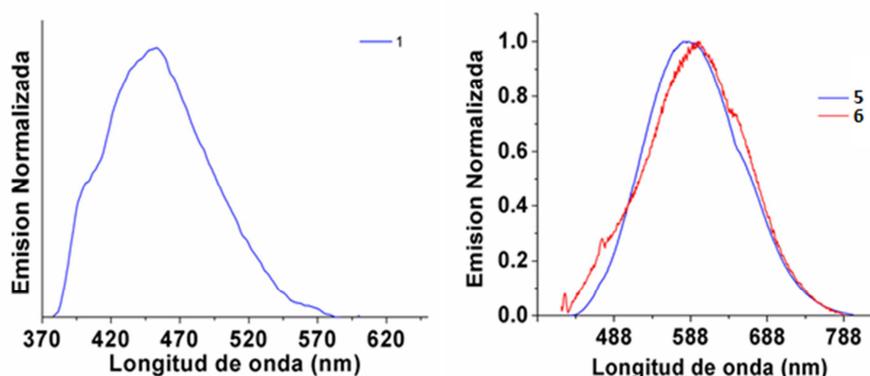


Figura 34. Espectro de emisión de los compuestos **1,5** y **6** en cloroformo.

En el caso de los espectros de fluorescencia de los complejos **5** y **6** son observadas dos bandas anchas de emisión a 583 y 586 nm, respectivamente. Desafortunadamente el ligando libre (**2**) no emite, por lo que fue imposible hacer una comparación entre dicho ligando y sus complejos correspondientes (**5** y **6**).

Un aspecto interesante es el hecho de que las bandas de emisión de ambos complejos son restringidos a la región del rojo del espectro electromagnético; estos desplazamientos sugieren una insignificante contribución de los sustituyentes enlazados al átomo de estaño. Como observación general, el rendimiento cuántico fluorescente (Φ_F) determinado para las moléculas son menores del 1%. Las magnitudes calculadas para el desplazamiento Stock ($\Delta\nu$) son relativamente grandes, lo cual indicó que la geometría de las moléculas cambia drásticamente después de la excitación atribuido principalmente a procesos de conversión interna [55]. Asimismo, el carácter *push pull* de

las moléculas y los procesos de transferencia de carga de los grupos donadores (D: MeO-; Et₂N-) al grupo aceptor (A: NO₂-), podrían ser responsables de los bajos valores de Φ_F .

7.5 Generación de bioimágenes por microscopía confocal

Los estudios de bioimágenes se realizaron con la línea celular adherente de melanoma murino (B16F10) cultivada en el medio DMEM/F12 suplementado con suero fetal bovino al 5%, 100 UI/mL de penicilina, 100 μ g/mL estreptomycin y 0.25 μ g/mL de anfotericina B. Para el propósito de la generación de las bioimágenes, las células se incubaron en microplacas de 12 pozos, cada una conteniendo un cubre objetos de forma circular, en los cuales las células se adhirieron. Soluciones Stock de los complejos **3-6** se prepararon en el medio de cultivo para la línea celular estudiada. Desafortunadamente, los complejos resultaron ser insolubles en ambientes acuosos puros, por lo tanto se disolvieron en una mínima cantidad de DMSO, antes de llevar a cabo las diluciones. Es importante mencionar que después de la dilución, el volumen total de DMSO nunca excedió al 2%. Las células se incubaron por dos horas con cada uno de los complejos evaluados a una concentración final de 10 μ g/mL, utilizando como control negativo células sin tratamiento y células incubadas con DMSO al 2% como control de disolvente.

Cada complejo de estaño se analizó por microscopía confocal (Figura 35) usando la longitud de excitación en un rango de 425 a 458 nm, previamente determinados en los

experimentos de absorción en solución. Después de poner en contacto las células con los complejos de estaño, sólo en el caso del complejo **4** se presentó la tinción del cultivo celular (Tabla 10). La bioimágen obtenida por microscopia confocal reveló que el complejo **4** es capaz de teñir a las células, conservando sus propiedades fotoluminiscentes (Figura 35).

Tabla 10. Lista de complejos evaluados para la emisión intracelular, condiciones y descripción de la fluorescencia observada.

Complejo	$\lambda_{exc}/\lambda_{emi}$	Descripción
3	456/-	Emisión muy débil.
4	458/564	Emisión fuerte, citoplasmática uniforme y localizada.
5	425/556	Emisión débil
6	430/514	Ausencia total de emisión

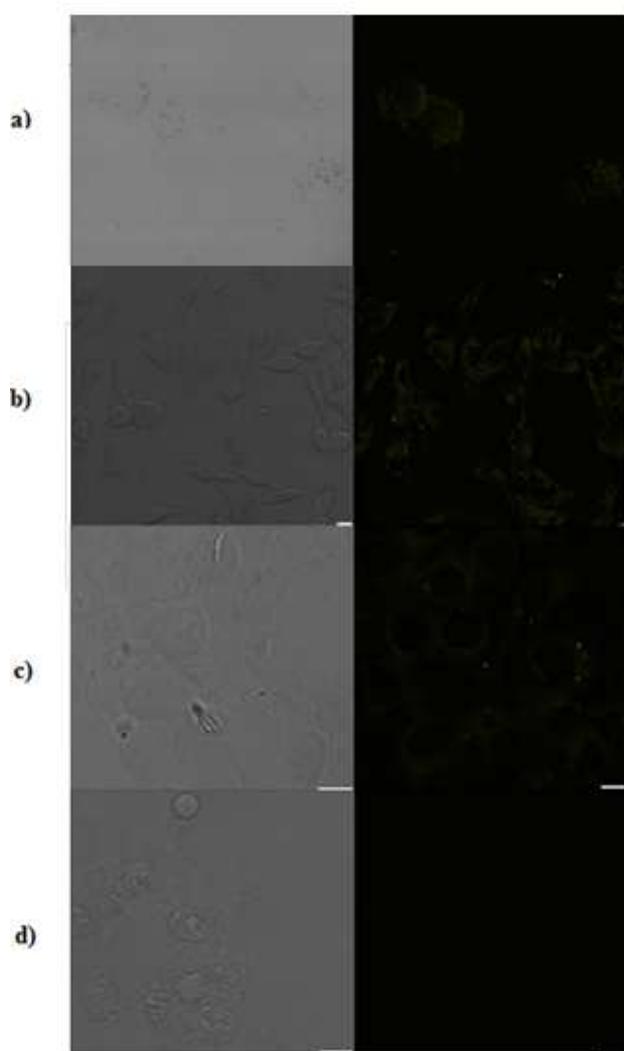


Figura 35. Izquierda) Imagen de transmisión de campo claro; Derecha) imagen de microscopia confocal fluorescente de células incubadas con 10 $\mu\text{g/mL}$ de **3** (a), **4** (b), **5** (c) y **6** (d).

Considerando que el complejo **4** presentó las mejores condiciones de tinción, se decidió realizar un segundo ensayo, en el cual se incrementaron los tiempos de incubación (2, 4, 6 y 12 hr). Las bioimágenes obtenidas confirmaron que el complejo **4** presenta la capacidad de absorberse en las células y localizarse en el citoplasma, conservándose la morfología de las células hasta las 6 horas de incubación (Figura 36).

Adicionalmente, se puede observar que las células teñidas a diferentes tiempos de incubación continúan presentado el fenómeno de la fluorescencia.

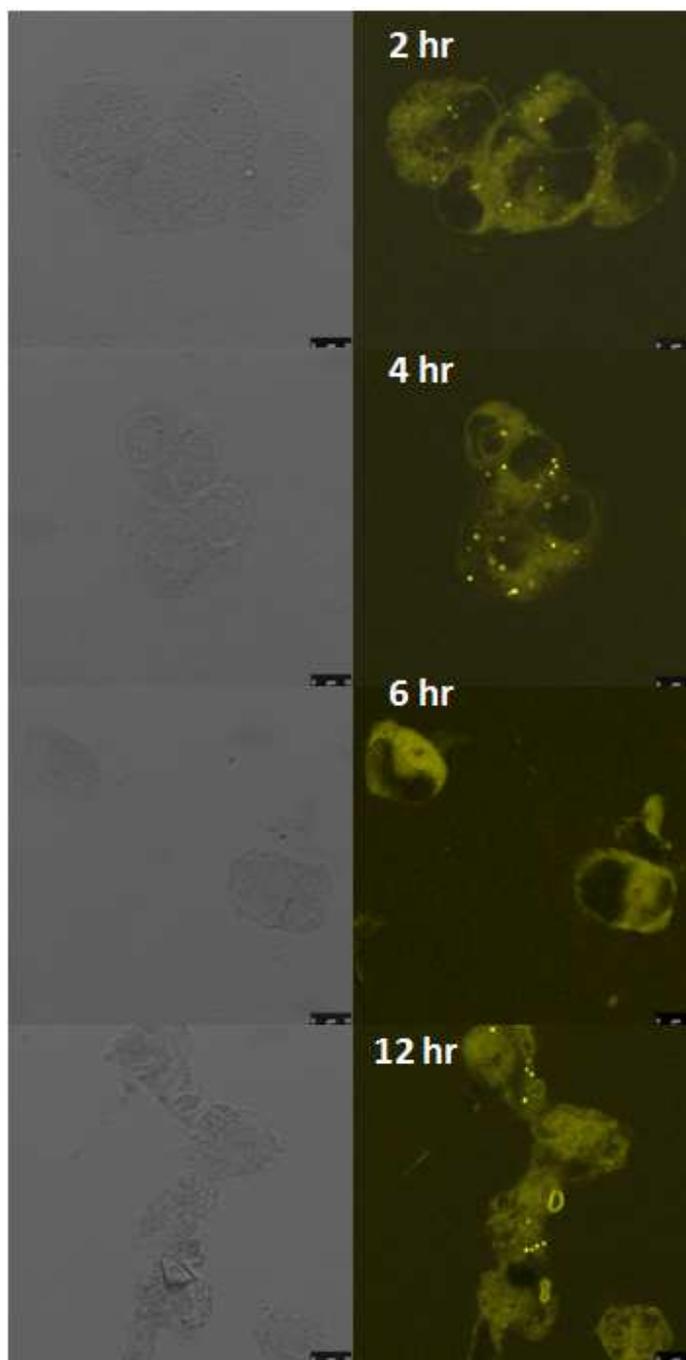


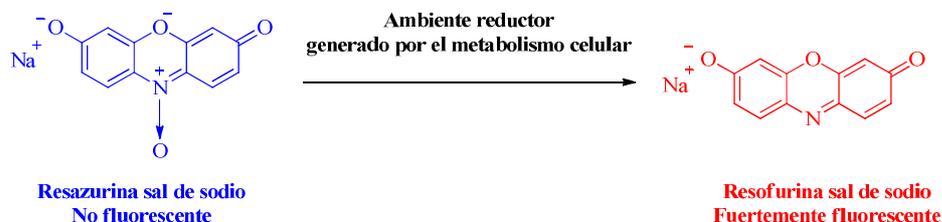
Figura 36. Izquierda) Imagen de transmisión de campo claro; Derecha) Imagen de microscopía confocal fluorescente de células incubadas con 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ del complejo **4** a diferentes tiempos de incubación.

El estudio de co-tinción del complejo **4** usando DAPI (4,6-diamino-2-fenil-indol) como indicador de contraste, confirmó que el complejo **4** se localizó fuera del núcleo. La emisión más intensa se observó en distintos puntos fuera del núcleo, lo cual sugiere que el complejo **4** penetra la membrana citoplasmática por endocitosis. Donde la endocitosis es la forma más habitual de internalización de fluidos, solutos, macromoléculas y partículas por medio de la invaginación de la membrana plasmática y la formación de vesículas debido a la fusión de la membrana [56]. Este mecanismo podría explicar la existencia de estas vesículas, las cuales después de madurar liberan su contenido de manera uniforme al citoplasma. En el 2009, Nicoud *et al.* [13] reportaron resultados similares para estudios de generación de imágenes en complejos dinucleares de boro. Los autores encontraron que los complejos presentan la capacidad de penetrar rápidamente dentro de la célula y teñir las vesículas en el citoplasma.

7.6 Ensayo de viabilidad celular

Como se mencionó en la introducción, los agentes para la generación de imágenes deben de ser de baja citotoxicidad a los sistemas biológicos bajo estudio. Por lo tanto, es importante determinar la toxicidad de los complejos de estaño. La toxicidad de todos los complejos (**3-6**) se determinó por monitoreo de la actividad metabólica de las células después de la incubación con los complejos de estaño durante 24 horas. El ensayo de reducción de la resazurina se empleó para medir la viabilidad celular y la toxicidad de los complejos de estaño estudiados. De manera breve, el ensayo se basa en el ambiente reductor dentro de la célula del agente colorante pasando de un color azul

(rezasurina) a un tono rojo (resofurina), donde el cambio de coloración (rojo) es proporcional al número de células vivas (**Esquema 2**) [57].



Esquema 2. Principio del ensayo de reducción de la rezasurina

En la Figura 37 se presenta una gráfica en donde se puede observar el efecto del complejo **4** sobre la viabilidad de la línea celular B16F10 a cinco diferentes concentraciones (10, 5.0, 2.5, 1.0 y 0.1 $\mu\text{g/mL}$). Es importante aclarar que sólo se reporta el efecto del complejo de estaño **4**, debido que solamente éste fue capaz de penetrar y teñir la membrana citoplasmática. El compuesto **4**, presentó una elevada fluorescencia, pero resultó ser tóxico a la concentración más alta evaluada (10 $\mu\text{g/mL}$) con un porcentaje del 21 % de células vivas. Sin embargo a la concentración más baja evaluada (1 $\mu\text{g/mL}$) hay un 80% de células vivas, lo cual indicó que la toxicidad observada en el cultivo de células es dependiente de la concentración del compuesto de estaño.

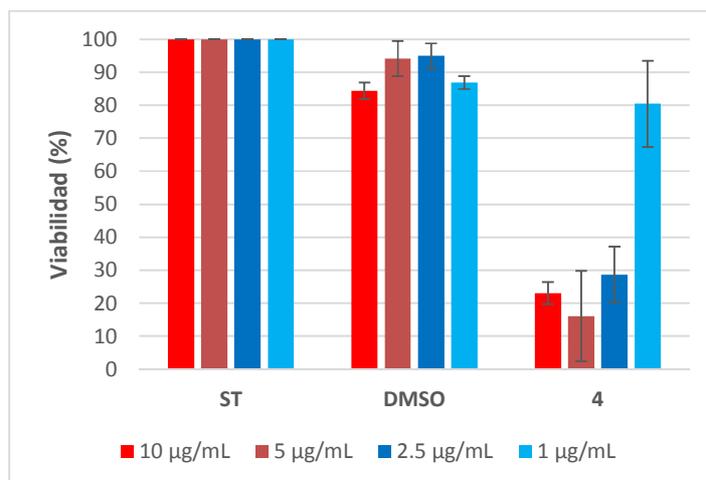


Figura 37. Efecto del compuesto de estaño a distintas concentraciones en las células de melanoma murino. Normalizado al control sin tratamiento (ST), las barras de error muestran \pm desviación estándar.

En base a los resultados obtenidos anteriormente, se decidió realizar un segundo ensayo de viabilidad a una concentración más baja ($0.1 \mu\text{g/mol}$). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 38, donde en la gráfica se puede observar que la viabilidad de la línea celular aumenta a más del 95 %, cuando la concentración se disminuye a una concentración de $0.1 \mu\text{g/mL}$.

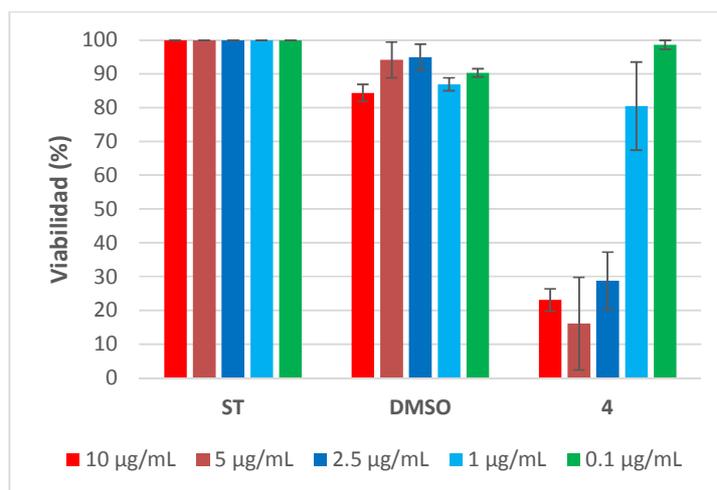


Figura 38. Efecto del compuesto de estaño a distintas concentraciones en las células de melanoma murino. Normalizado al control sin tratamiento (ST), las barras de error muestran \pm desviación estándar.

7.7 Estudio de bioimagen: dosis-respuesta

Para conocer la dosis óptima en la que el complejo es capaz de teñir a las células, y al mismo tiempo disminuir el efecto tóxico, se realizaron ensayos de dosis-respuesta del complejo **4**, dosificando a tres diferentes concentraciones (10, 1 y 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$). Las imágenes obtenidas revelaron que la emisión intracelular del complejo **4** depende de la concentración de la dosis y en menor medida del tiempo de incubación (Figura 39). Asumiendo que la absorción se encuentra relacionada con la fluorescencia intracelular, si la absorción del complejo es rápida; las imágenes luminiscentes podrían ser generadas después de 2 horas de incubación. Un período de incubación de dos horas y una dosis de 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$, permitió obtener la mejor bioimagen (Figura 39c). Las bioimágenes de células dosificadas a la concentración más baja (0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$), mejoraron las condiciones de localización dentro de las estructuras subcelulares. Por el contrario cuando el complejo **4** se encuentra a una alta concentración ($\geq 10\mu\text{g}/\text{mL}$), las células se encuentran menos saludables y algunas de ellas muertas (Figura 39a). Estos resultados están en congruencia con los estudios de viabilidad celular realizados para el complejo **4**.

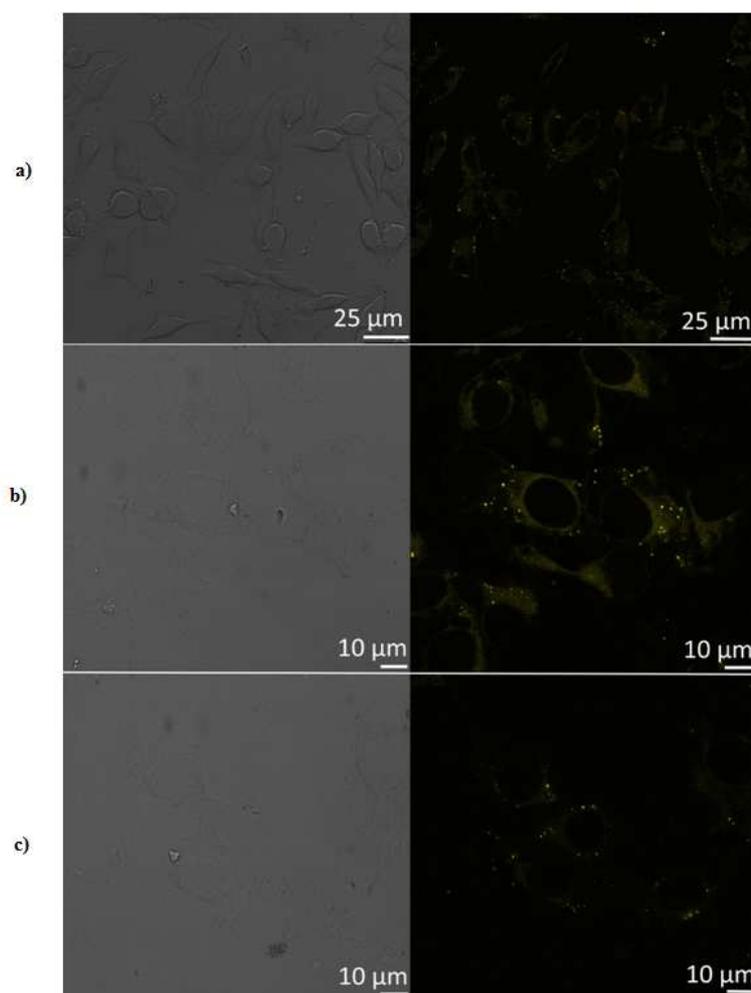


Figura 39. Izquierda) Imagen de transmisión de campo claro; Derecha) Imagen de microscopía confocal fluorescente de células incubadas con 10µg/mL (a), 1.0 µg/mL (b) y 0.1 µg/mL (c) para el complejo 4.

8. CONCLUSIONES

Se sintetizaron, caracterizaron y determinaron las propiedades ópticas de cuatro nuevos complejos pentacoordinados de estaño derivados de salicilidenbenzoilhidrazinas, basados en un modelo estructural dipolar, mediante la reacción en dos pasos del ligante tridentado y el correspondiente óxido de estaño.

La síntesis por microondas en solución para los complejos de estaño (**3-6**), se llevaron a cabo rápidamente sin la formación de subproductos. Los tiempos de reacción se disminuyeron alrededor de 240 veces en comparación con el método tradicional.

Las estructuras cristalinas para los complejos de estaño (IV) **3**, **4** y **5** revelaron que estas moléculas presentan una gran distorsión en el plano debido a la geometría de bipirámide trigonal (BPT) que adopta el átomo de estaño (IV) al formarse el enlace de coordinación $N \rightarrow Sn$.

El espectro de absorción de los ligantes libres **1** y **2** revelaron que estas moléculas tienen picos máximos de absorción principalmente en la región ultravioleta y estas bandas muestran un desplazamiento hacia la región del rojo, después de que el enlace de coordinación N → Sn es formado.

Los espectros de emisión de los materiales **5** y **6** muestran bandas anchas las cuales sugieren que el estado excitado se encuentra desfavorecido y que gran parte de la emisión se pierde en forma no radiante.

Para las moléculas **5** y **6**, se encontró que exhiben bajos valores de rendimiento cuántico ($\Phi_F < 1\%$), atribuido principalmente a un marcado proceso de conversión interna, lo cual es indicado por los valores del desplazamiento Stock. El carácter *push-pull* de las moléculas y los procesos de transferencia de carga de los grupos donadores al grupo aceptor, quizás afectan la respuesta luminiscente.

El complejo **4** posee la capacidad de penetrar en las células y localizarse en la membrana citoplasmática a la concentración más baja evaluada ($0.17 \mu\text{M}$) a partir de las dos horas de incubación.

El estudio de co-tinción del complejo **4** usando DAPI (4,6-diamino-2-fenil-indol) como indicador de contraste, confirmó que el complejo **4** no es capaz de penetrar el núcleo celular.

La emisión de alta intensidad observada fuera del núcleo, sugiere que el complejo **4** es localizado en la membrana citoplasmática a través del mecanismo de endocitosis.

El estudio de dosis/respuesta para el compuesto **4** reveló que a bajas concentraciones (0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$) es posible generar la bioimagen, acompañado con una disminución importante en la toxicidad celular (95% de células vivas).

Los resultados obtenidos permiten concluir que los complejos de estaño (IV) son una alternativa viable para su estudio como marcador fluorescente en la generación de bioimágenes.

CAPITULO 2

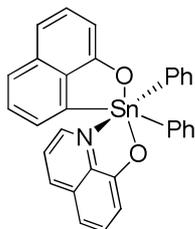
Como aportación adicional a este trabajo de investigación, en este capítulo se reporta la síntesis de dos nuevos complejos de estaño (IV), los cuales no presentaron las condiciones idóneas para ser evaluados en la generación de bioimágenes fluorescentes, sin embargo sus propiedades fotofísicas permitieron que fueran considerados como una alternativa para ser empleados como capa activa en el ensamblaje de dispositivos optoelectrónicos.

1. INTRODUCCIÓN

Desde que el primer complejo organometálico luminiscente 8-hidroxiquinolina de aluminio (Alq_3) fue reportado en 1987, como un material orgánico emisor de luz (OLEDs), el estudio en esta área de la investigación ha avanzado debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos digitales tales como pantallas de televisores, monitores de computadoras, teléfonos móviles, consolas de juegos portátiles, dispositivos de iluminación en estado sólido, y recientemente los sistemas de iluminación convencionales así como lámparas incandescentes, han sido sustituidos por paneles fabricados a base de OLEDs [58]. El éxito en la investigación de los diodos emisores de luz se fundamenta en que los dispositivos ensamblados ofrecen principalmente un ahorro energético importante, una mayor resolución, un mayor ángulo de visión, reducción en el volumen de los dispositivos comparado con sus análogos incandescentes y fluorescentes. No obstante que el primer diodo se reportó hace ya más de tres décadas, el pasado 7 de Octubre del 2014, los Dres. Isamu Akasaki, Hiroshi

Amano y Shuji Nakamura, recibieron el premio Nobel de Física 2014 por la invención de los diodos emisores de luz eficientes, los cuales permiten crear luz blanca de una manera alterna, alcanzando mayores niveles de eficiencia y flujo luminoso [59]. En este sentido, se ha puesto la atención en los complejos de metales de transición debido a sus interesantes propiedades electroluminiscentes (elevada emisión, buena estabilidad térmica) [60]. Sin embargo, los metales pesados como el Ir [61], Pt [62] y Cu [63] son muy sensibles a la humedad y/o al oxígeno. Entre los principales compuestos organometálicos, los compuestos orgánicos de estaño han recibido una considerable atención en los últimos años debido a sus aplicaciones comerciales y biomédicas [64]. Se ha reportado que algunos complejos orgánicos de estaño son eficientes antifúngico [65], bactericidas [66] y agentes antitumorales [67], además son utilizados como catalizadores activos y como reactivos en reacciones orgánicas [68]. En particular, la atención se ha incrementado en compuestos orgánicos de estaño derivados de bases de Schiff, debido a que presentan una gran variedad de estructuras e interesantes conformaciones, además de que el grupo $-C=N-$ es capaz de donar un electrón para interaccionar con iones metálicos para dar lugar a la formación de complejos tipo *push-pull* con diferentes propiedades optoelectrónicas [69] con potenciales aplicaciones [70]. Recientemente se ha reportado que los compuestos orgánicos de estaño derivados de bases de Schiff presentan termocromismo pero sus propiedades fluorescentes no se describieron a fin de comprender esta propiedad [71]. Tao *et. al.* reportaron la síntesis de un complejo de estaño tetravalente como un emisor verde (Figura 40) con alta afinidad electrónica que se ha utilizado como capa electroluminiscente activa en diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) [72]. Cabe señalar que los OLEDs han sido fabricados con éxito por evaporación térmica, pero no por procesos de deposición por rotación, que es

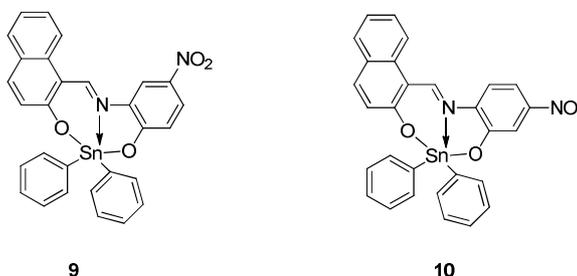
una técnica más económica y versátil [73]. Por lo tanto, el desafío es encontrar materiales con altos rendimientos cuánticos que formen películas homogéneas y delgadas.



xxix

Figura 40. Compuesto orgánico de estaño usado en la fabricación de un OLED.

En este capítulo se presenta como trabajo de investigación adicional al tema de tesis, la síntesis, caracterización y propiedades fotoluminiscentes de dos complejos orgánicos de estaño **9-10** (Figura 41) derivados de los ligandos tridentados **7-8**. Los complejos **9-10**, se evaluaron como marcadores fluorescentes para la generación de imágenes en células. Sin embargo, los resultados en bioimágenes no fueron favorables debido a que presentaron el apagamiento de la fluorescencia. No obstante estos materiales demostraron poseer interesantes propiedades fotofísicas, lo cual despertó nuestro interés para explorar una nueva aplicación siendo para este caso y basándonos en la literatura su uso como capa emisora de luz para la fabricación de diodos.



9

10

Figura 41. Complejos de estaño **9-10** usados como capa emisora de luz.

ANTECEDENTES

2.1 Aspectos generales del estaño.

El átomo de estaño, descubierto por Julius Pelegrini en 1854, es considerado uno de los elementos metálicos más estudiados dentro del campo de la química organometálica debido a la diversidad de sus aplicaciones (Figura 42) [74].

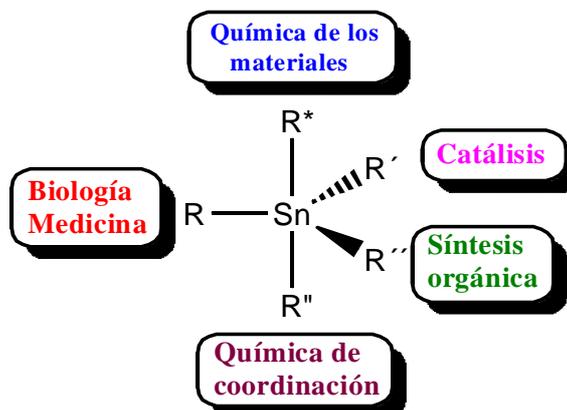


Figura 42. Aplicaciones potenciales de los compuestos de estaño.

En los compuestos inorgánicos de estaño, este elemento existe en un estado de oxidación de +4, el cual corresponde al estado de oxidación más estable. No obstante, es conocido que el átomo de estaño puede coordinarse a átomos de O, N, S, C, adoptando números de coordinación con valores de +3, +4, +5, +6 y +10 con diversas formas geométricas [75]. Es importante mencionar, que el número de coordinación que el átomo de estaño adopta en cualquier molécula es como consecuencia del incremento en la acidez del metal, el número, volumen y naturaleza de los sustituyentes unidos directamente al átomo de estaño, lo cual repercute en la propiedades físicas, químicas, térmicas, así como sus propiedades optoelectrónicas. Debido a que el estaño tiene una elevada función de trabajo en comparación con los elementos del grupo IIB y IIIA, quizás los complejos metálicos de estaño deberían tener un elevado potencial de ionización en comparación con otros complejos metálicos, indicando la posibilidad de usar los complejos de estaño(IV), como capa transportadora e inyectora de electrones en diodos orgánicos emisores de luz [72].

2.2 Compuestos electroluminiscentes de estaño

Hasta el momento es reducido el número de reportes de aplicaciones de complejos de estaño como materiales electroluminiscentes usados en la fabricación de dispositivos emisores de luz. Los estudios se encuentran reducidos tan sólo a dos estudios.

La síntesis y las propiedades electroluminiscentes del primer complejo de estaño **xxx**, usado en la fabricación de un dispositivo emisor de luz fue reportado en el 2000 por Tao y Shimomura [69], a partir de la reacción entre el dicloruro de difenil estaño con la 8-hidroxiquinolina (Figura 39). Los autores concluyen señalando que los complejos de estaño son materiales prometedores como capa bloqueadora e inyectora de cargas con aplicación en electroluminiscencia.

Ocho años más tarde, Lee *et al.* [76], reportaron las propiedades emisoras y bloqueadoras de huecos de dos complejos organometálicos de estaño **xxxii** y **xxxii**. Los dispositivos usando los complejos de estaño como capa emisora (Figura 43) mostraron una luminiscencia verde y azul con picos de emisión alrededor de 440-535 nm. Asimismo, los dispositivos ensamblados usando **xxxii** como una capa bloqueadora de huecos, mostraron un voltaje de encendido menor (3.5 V) en comparación con el dispositivo fabricado usando Alq3 como una capa bloqueadora de huecos. Los autores concluyen indicando que **xxxii** es un candidato prometedor como material emisor y bloqueador de huecos en OLEDs.

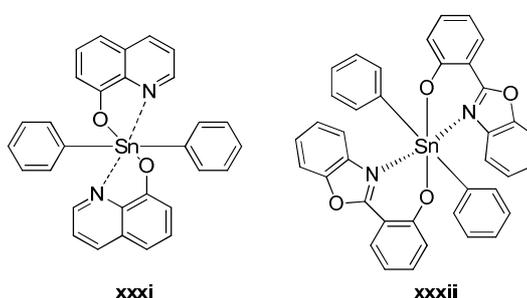


Figura 43. Complejos de estaño **xxxii** y **xxxii** con propiedades electroluminiscentes.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Material y equipo

Todos los materiales de partida fueron adquiridos de la casa comercial Sigma-Aldrich. Los disolventes se utilizaron sin purificación adicional. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Electrotermal Mel-Temp y los valores son reportados sin corrección. Los espectros de infrarrojo (IR) se adquirieron en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 FT-IR equipado con Pike Miracle™ ATR con un cristal de reflexión simple de ZnSe, los datos son descritos en números de onda $\nu(\text{cm}^{-1})$. Los espectros de UV se obtuvieron con un espectrofotómetro Shimadzu 240 1PC UV/VIS y las mediciones se realizaron en un espectrómetro de luminiscencia Perkin-Elmer LS-50B, los valores obtenidos se describen en nm. Los experimentos de resonancia magnética nuclear como ^1H , ^{13}C , y ^{119}Sn -RMN, así como los espectros bidimensionales de correlación homonuclear y heteronuclear se determinaron en un Bruker advance DPX400 utilizando cloroformo (CDCl_3) ó dimetilsulfóxido (DMSO-d_6) deuterado como disolvente. Como referencia interna se empleó $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ para ^1H y $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ para ^{119}Sn .

Los desplazamientos químicos (δ) se describen en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz(Hz).

Los espectros de masas (EM) de alta resolución se determinaron en un micro analizador elemental LC/MSD TOF en un instrumento Agilent Technologies con APCI como fuente de ionización. Los datos están dados en una relación masa/carga (m/z), de los correspondientes fragmentos con respecto al pico base. El análisis térmico simultáneo (TGA-DTA) se llevó a cabo en un rango de temperatura de 25 a 600 °C bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto usando un analizador térmico TA instruments-SDT 2960. Las mediciones fotofísicas se realizaron en cloroformo grado espectrofotométrico recién destilado.

3.2 Difracción de rayos X

Los datos cristalográficos se colectaron en un difractómetro Enraf-Nonius CAD-4 equipado con un detector Kappa CCD (λ Mo $K\alpha$ = 0.71073 Å, monocromador de grafito, T=293 K, con barrido $\omega/2\theta$). Los cristales fueron montados en tubos Lindeman. Las correcciones de absorción se llevaron a cabo por SHELX-A [45]. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos utilizando el programa SHELXS-97 [45] y refinadas contra F^2 en todos los datos por una matriz completa de mínimos cuadrados con SHELXL-97 [46]. Todas las manipulaciones de software se realizaron bajo el entorno del programa WIN-GX. Los átomos más pesados fueron localizados en los mapas diferenciales de Fourier y refinados anisotrópicamente. Algunos átomos de

hidrógeno fueron encontrados por mapa de diferencia de Fourier y refinada isotrópicamente. Los hidrógenos restantes fueron geoméricamente modelados y no están refinados.

3.3 Caracterización Fotofísica

Para la caracterización fotofísica, se utilizó cloroformo (CHCl_3) grado espectroscópico recién destilado y las soluciones se estudiaron tal como se prepararon, con el fin de evitar el efecto de solvólisis o fotodegradación. Los espectros de absorción se midieron en un espectrofotómetro Shimadzu 2401PC. La banda de energía prohibida (E_g) fue determinado a partir de la intersección con el eje de la X de la tangente del espectro de absorción, a una absorbancia de 0.1. Los espectros de emisión se obtuvieron con un espectrofluorómetro Perkin-Elmer LS50B, excitando a 10 nm por debajo de la banda de absorción de longitud de onda más larga. Los espectros de excitación se obtuvieron fijando la longitud de onda de emisión con el máximo pico de fluorescencia. Los rendimientos cuánticos fluorescentes (Φ) en solución fueron determinados de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura [48], utilizando como referencia estándar sulfato de quinina 0.1 M en H_2SO_4 ($\Phi = 0.54$ a 310 nm). La temperatura fue regulada a 25.0 ± 0.5 °C con ayuda de un recirculador de agua. Se analizaron tres soluciones con absorbancia a la longitud de onda de excitación inferior a 0.1 para cada una de las muestras y el rendimiento cuántico se promedió. Los valores de desplazamiento Stokes' se calcularon a partir de los picos máximos de excitación y de fluorescencia.

3.4 Fabricación de dispositivos electroluminiscentes.

Los diodos se prepararon en configuración atípica de ITO/PEDOT:PSS/Al (Figura 44). Los substratos de óxido de indio y estaño (ITO) (Spi. Inc, $8-10 \Omega/\text{cm}^2$) primero se lavaron en un baño de ultrasonido (Branson 200) en diclorometano durante 10 min, hexano durante 10 min y metanol durante 60 min y después se secaron en un horno a una temperatura de 80°C . La litografía se llevó a cabo con el fin de obtener áreas activas de 6 mm^2 . El polímero colector de huecos, PEDOT:PSS (Clevios P by Clevios), se filtró y posteriormente se depositó sobre el substrato de ITO mediante la técnica de recubrimiento por rotación a 5000 rpm para obtener un espesor de 20 nm. El aluminio se evaporó al vacío a una velocidad de 1.5 a $3 \text{ \AA}/\text{s}$ a una presión típica de 10^{-6} torr en una cámara de vacío Intercovamex TE18P; el espesor se controla mediante un monitor de cuarzo $\sim 100 \text{ nm}$. Las propiedades foto- y electroluminiscentes de los dispositivos se determinaron mediante el uso de una fuente de poder, unidad de medida (Keithley2420) y un medidor de potencia óptica (Newport 1930-C).

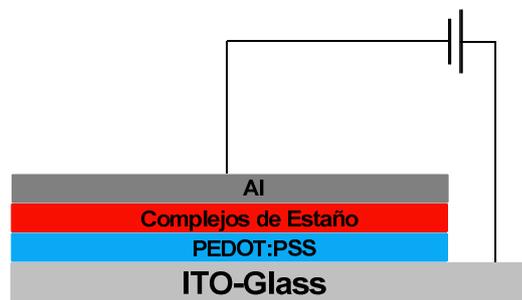
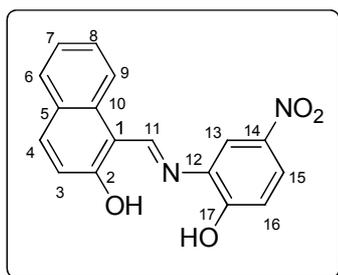


Figura 44. Configuración esquemática del dispositivo de la doble capa orgánica

3.5 Síntesis de los ligandos 7-8

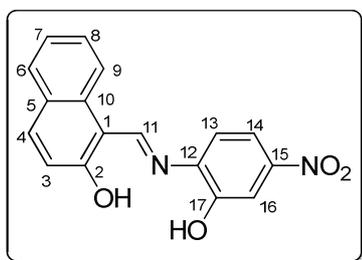
3.5.1. (E)-1-((2-hidroxi-5-nitrofenil)imino)metilnaftalen-2-ol (7)



El ligante **7** se sintetizó a partir de 0.100 g (0.58 mmol) de 2-hidroxi-naftaldehído y 0.090 g (0.58 mmol) de 2-amino-4-nitrofenol en acetonitrilo como disolvente. La mezcla de reacción se sometió a reflujo por 48 h, el precipitado obtenido se filtró a vacío y se lavó con hexano. El producto se obtuvo como un sólido amarillo (0.16 g), con un rendimiento del 89 %, p.f = 280 °C, IR_{vmax} (ATR): 3119, 3059, 1628 (C=N), 1624, 1575, 1508, 1331, 1290, 1263, 1244, 876, 738 cm⁻¹. UV/Vis (CHCl₃): λ_{abs/max} (nm), [ε_{max}*10⁴ (M⁻¹ cm⁻¹)]: 377 [1.72], 469 [0.78], 493 [0.82]; Fluorescencia (CHCl₃): λ_{fluor}(nm): 410. ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ(ppm): 6.86 (1H, *d*, *J* = 9.2 Hz, H-16), 7.15 (1H, *d*, *J* = 9.2 Hz, H-3), 7.33 (1H, *t*, *J* = 7.6 Hz, H-7), 7.54 (1H, *t*, *J* = 7.6 Hz, H-8), 7.72 (1H, *d*, *J* = 7.6 Hz, H-6), 7.87 (1H, *d*, *J* = 9.2 Hz, H-4), 8.05 (1H, *dd*, *J* = 2.4, 9.2 Hz, H-15), 8.54 (1H, *d*, *J* = 8.4 Hz, H-9), 8.87 (1H, *d*, *J* = 2.4 Hz, H-13), 9.70 (1H, *s*, H-11); ¹³C{¹H} RMN (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ(ppm): 108.61 (C-1), 113.80 (C-13), 115.70 (C-3), 120.60 (C-16), 122.70 (C-7), 123.60 (C-6), 124.01 (C-15), 126.30 (C-5), 128.17 (C-8), 129.01 (C-4), 130.40 (C-14), 133.60 (C-10), 138.22 (C-11), 140.32 (C-12), 152.30 (C-9), 155.21 (C-17), 175.73 (C-2); ¹H/¹³C HETCOR RMN δ(ppm): 7.15, 115.70 (H-3/C-3), 6.86/120.60 (H-16/C-16), 7.33/122.70 (H-7/C-7), 7.54/128.17 (H-8/C-8), 7.72/123.60 (H-6/C-6), 7.87/129.01 (H-4/C-4), 8.05/124.01 (H-

15/C-15), 8.54/152.30 (H-9/C-9), 8.87/113.80 (H-13/C-13), 9.70/138.22 (H-11/C-11);
 $^1\text{H}/^1\text{H}$ COSY RMN δ (ppm): 6.86/8.05 (H-16/H-15), 7.54/8.54 (H-8/H-9), 7.33/7.54 (H-7/H-8), 7.33/7.72 (H-7/H-6), 7.15/7.87 (H-3/H-4). TOF-MS calculado por $[(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4+\text{H})^+]$: 309.086983 u.m.a (Error = -0.716677 ppm); Encontrado.: 309.086617 u.m.a (Error = -1.185801 ppm).

3.5.2 (E)-1-((2-hidroxi-4-nitrofenil)imino)metilnaftalen-2-ol (8)



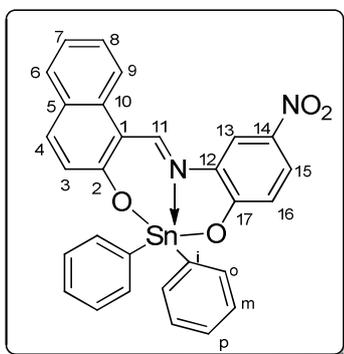
El ligante **8** se preparó siguiendo el mismo procedimiento para el ligante **7**. A partir de 0.100 g (0.58 mmol) de 2-hidroxi-naftaldehido y 0.090 g (0.58 mmol) de 2-amino-5-nitrofenol en acetonitrilo como disolvente.

El producto se obtuvo como un sólido blanco (0.17 g), con un rendimiento del 94%, $p.f = 206$ °C, IR_{vmax} (ATR): 3022, 1953, 1909, 1852, 1597 (C=N), 1495, 1342, 1495, 1342, 1304, 1280, 1205, 1126, 970, 814, 739 cm^{-1} ; UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{abs/max}}$ (nm), $[\epsilon_{\text{max}} * 10^4$ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 366 [1.23], 449 [0.50], 472 [0.46]; ^1H RMN (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm): 6.76 (1H, *d*, $J = 9.2$ Hz, H-13), 7.31 (1H, *t*, $J = 7.6$ Hz, H-7), 7.52 (1H, *t*, $J = 7.6$ Hz, H-8), 7.67 (1H, *d*, $J = 8.0$ Hz, H-3), 7.77 (1H, *d*, $J = 2.4$ Hz, H-16), 7.83 (1H, *dd*, $J = 2.4, 9.2$ Hz, H-14), 8.19 (1H, *d*, $J = 8.8$ Hz, H-4), 8.42 (1H, *d*, $J = 8.0$ Hz, H-6), 9.51 (1H, *d*, $J = 9.2$ Hz, H-9), 10.07 (1H, *s*, H-11); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm): 108.92 (C-1), 115.56 (C-13), 117.13 (C-3), 120.35 (C-16), 123.97 (C-6), 124.01 (C-5), 125.17 (C-7), 129.21 (C-8), 133.67 (C-4), 135.25 (C-14), 139.58 (C-10), 144.22 (C-11), 148.11 (C-12), 149.93 (C-9), 163.97 (C-17), 179.49 (C-2). TOF-MS calculado para

$[(C_{17}H_{13}N_2O_4+H)^+]$: 309.086983 u.m.a; Encontrado.: 309.086617 u.m.a (Error = -1.185801 ppm).

3.6 Síntesis de los complejos 9-10

3.6.1. (E)-12-nitro-8, 8-difenilbenzo [d]naftol [1,2-h][1,3,6,2] dioxazaestanonina (9).



El complejo **9**, se sintetizó a partir de cantidades equimolares de 0.100 g (0.32mmol) del ligante **7** y 0.09 g (0.32mmol) de óxido de difenil estaño en ACN como disolvente. La mezcla de reacción se llevó a reflujo por 48 horas. El precipitado obtenido se filtró a vacío y se lavó

con hexano, obteniendo un sólido naranja, con un rendimiento del 80%, p.f = 286 °C.

IR_{vmax} (ATR): 3069, 3051, 1737, 1574, 1537 (C=N), 1475, 1383, 1292, 1163, 833, 744,

694 cm⁻¹; UV/Vis (CHCl₃): λ_{abs/max} (nm), [ε_{max}*10⁴ (M⁻¹ cm⁻¹)]: 360 [2.67], 477[3.16];

Fluorescencia (CHCl₃): λ_{fluor}(nm): 405 (529) nm. ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm}:

7.11 (1H, *d*, H-16), 7.25 (1H, *s*, H-3), 7.38 (1H, *m*, H-7), 7.42 (4H, *d*, *J* = 2.4, 8.8 Hz, H-*m*), 7.43 (2H, *d*, *J* = 1.6 Hz, H-*p*), 7.61 (1H, *dt*, *J* = 1.2 (8.8) Hz, H-8), 7.73 (1H, *d*, *J* =

8.0 Hz, H-6), 7.89 (4H, *d*, *J* = 2.0, 7.6 Hz, H-*o*), 7.97 (1H, *d*, *J* = 9.2 Hz, H-4), 8.08 (1H, *d*, *J* = 8.0 Hz, H-9), 8.19 (1H, *dd*, *J* = 2.8 (9.2) Hz, H-15), 8.36 (1H, *d*, *J* = 2.8 Hz, H-

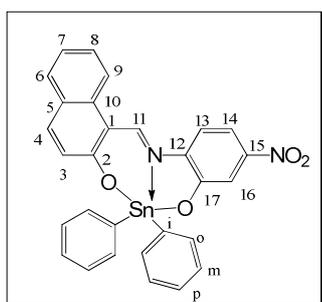
13), 9.58 (1H, *s*, H-11); ¹³C{¹H} RMN (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm}: 109.39 (C-1),

119.00 (C-9), 118.05 (C-16), 111.49 (C-13), 124.44 (C-7), 124.60 (C-3), 125.33 (C-15),

138.10 (C-14), 127.44 (C-5), 128.99 [C-*m*, ³*J*(¹¹⁹Sn-¹³C) = 88.8 Hz], 129.33 (C-8),

129.73 (C-6), 130.77 [C-p, $^4J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 17 \text{ Hz}$], 133.88 (C-10), 136.22 [C-o, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 55 \text{ Hz}$], 132.55 (C-12), 137.93 [C-i, ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 1124/1102 \text{ Hz}$)], 140.90 (C-11), 157.79 (C-4), 164.75 [C-17, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 17 \text{ Hz}$], 174.08 [C-2, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 30 \text{ Hz}$]; $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HETCOR RMN $\delta(\text{ppm})$: 7.11, 118.05 (H-16/C-16), 7.25/124.60 (H-3/C-3), 7.38/124.44 (H-7/C-7), 7.43/128.99 (H-m/C-m), 7.43/130.86 (H-p/C-p), 7.61/129.33 (H-8/C-8), 7.73/129.73 (H-6/C-6), 7.89/136.22 (Ho/C-o), 7.97/157.79 (H-4/C-4), 8.08/119.00 (H-9/C-9), 8.19/136.22 (H15/C-15), 8.33/111.49 (H-13/C-13), 9.56/140.90 (H-11/C-11); COSY RMN $\delta(\text{ppm})$: 7.11/8.19 (H-16/H-15), 7.25/7.97 (H-3/H-4), 7.38/7.61 (H-7/H-8), 7.38/7.73 (H-7/H-6), 7.42/7.89 (H-m/H-o); ^{119}Sn RMN (128 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: -317.83. TOF-MS calculado para $[(\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{Sn}+\text{H})^+]$: 581.0525 u.m.a.; Encontrado.: 581.0524 u.m.a (Error = 1.18 ppm).

3.6.2. (E)-11-nitro-8,8-difenilbenzo[d]naftol[1,2-h][1,3,6,2] dioxazaestanonina (**10**)



El complejo **10**, se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento que para el complejo **9**, a partir de cantidades equimolares del ligante **8** (0.32mmol) y de 0.09 g (0.32mmol) de óxido de difenil estaño en ACN como disolvente, obteniendo un sólido rojo con un rendimiento

del 85%, p.f = 270 °C. IR_{max} (ATR): 3069, 3043, 1599, 1539 (C=N), 1537, 1427, 1382, 1330, 1275, 981, 874, 733 cm^{-1} ; UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{abs/max}}(\text{nm})$, [$\epsilon_{\text{max}} * 10^4 (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$]: 361 [1.01], 496 [2.40]; Fluorescencia (CHCl_3): $\lambda_{\text{fluor}}(\text{nm})$: 405 (552) nm. ^1H RMN (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 7.23 (1H, *s*, H-3), 7.38 (1H, *m*, H-7), 7.40 (4H, *m*, H-m), 7.40 (2H,



m, H-p), 7.44 (1H, *d*, $J = 9.2$ Hz, H-13), 7.58 (1H, *t*, $J = 7.6$ Hz, H-8), 7.65 (1H, *dd*, $J = 2.4, 8.8$ Hz, H-14), 7.74 (1H, *d*, $J = 7.6$ Hz, H-6), 7.70 (4H, *m*, H-o), 7.93 (1H, *d*, $J = 2.4$ Hz, H-16), 7.98 (1H, *d*, $J = 9.2$ Hz, H-4), 8.02 (1H, *d*, $J = 8.4$ Hz, H-9), 9.56 (1H, *s*, H-11). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 109.60 (C-1), 112.28 (C-14), 113.34 (C-16), 118.81 (C-9), 114.71 (C-13), 124.43 (C-7), 124.80 (C-3), 127.47 (C-5), 128.94 [C-m, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 86.88$ Hz], 129.23 (C-8), 129.83 (C-6), 130.70 [C-p, $^4J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 18$ Hz], 133.96 (C-10), 136.27 [C-o, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 55$ Hz], 138.36 (C-12), 138.55 [C-i, $^1J(^{119}/^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 1032/986$ Hz], 141.09 (C-11), 147.79 (C-15), 158.05 (C-4), 158.41 (C-17), 174.78 [C-2, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 29$ Hz]. COSY RMN δ (ppm): 7.23/7.98 (H-3/H-4), 7.74/7.38 (H-6/H-7), 7.38/7.58 (H-7/H-8), 7.44/7.65 (H-13/H-14), 7.90/7.40 (H-25/H-26), 7.40/7.40 (H-26/H-27); ^{119}Sn RMN (128 MHz, CDCl_3) δ (ppm): -317.56. TOF-MS calculado para $[(\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{Sn}+\text{H})^+]$: 581.0519 u.m.a.; Encontrado.: 581.0521 u.m.a (Error = 1.54 ppm).

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Síntesis

La reacción de condensación entre el ligante correspondiente (**7-8**) y el óxido de difenil estaño en una relación 1:1 M dio como resultado la obtención de dos nuevos complejos pentacoordinados de estaño (**9**: (*E*)-12-nitro-8,8-difenilbenzo[d]naftol[1,2-h][1,3,6,2]dioxazaestanonina y **10**: (*E*)-11-nitro-8,8-difenilbenzo[d]naftol[1,2-h][1,3,6,2]dioxazaestanonina) con buenos rendimientos de reacción del 80 al 85 % (Figura 45). Todos los complejos de estaño sintetizados se recrystalizaron en una solución de CH₂Cl₂/Hx pero sólo en el caso del complejo **10** se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Todos los compuestos resultaron ser solubles en disolventes orgánicos comunes tales como éter, cloroformo, acetona, tetrahidrofurano y acetato de etilo.

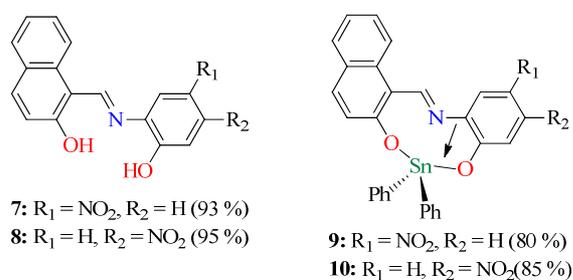


Figura 45. Complejos de estaño(IV) **7** y **8** y sus ligandos tipo base de Schiff **9** y **10**.

4.2 Caracterización estructural

Los espectros de RMN ^1H de los complejos de estaño(IV) **9** y **10** exhiben una señal con valor de δ de 9.58 y 9.56 ppm con constantes de acoplamiento $^3J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn})$ de 60 y 59 Hz respectivamente (ver apéndice), lo cual evidenció la formación del nuevo enlace C=N y del enlace coordinado N \rightarrow Sn. La señal en RMN de ^1H de la fracción $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{H-orto}[^3J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 85 \text{ Hz}])$ muestran un efecto de desapantallamiento debido a su interacción intramolecular con los átomos de oxígeno. Lo anterior se corroboró mediante el análisis por difracción de rayos X, (C (25)-Ho \cdots O(2) 2.547(3) Å; <C-H \cdots O 120.81°C(29)-Ho \cdots O(1) 2.554(3) Å; :<C-H \cdots O 113.52°), y la presencia de los grupos fenilo en el átomo de estaño hacen más estables estos compuestos en solución [76].

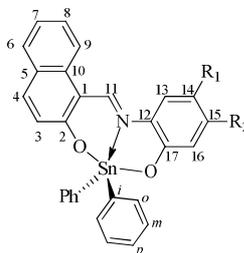
Para la asignación inequívoca de los ^1H y ^{13}C se utilizaron los espectros en dos dimensiones COSY y HETCOR (Ver apéndice). Los datos de RMN correspondientes al ^{13}C , se encuentran resumidos en la tabla 11. Los anillos aromáticos del complejo de difenil estaño se asignaron en base a sus constantes de acoplamiento $^nJ(^{13}\text{C}-^{119}/^{117}\text{Sn})$ y la intensidad de las señales. Los complejos **9** y **10** presentan una $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ de 1124 y 1032 Hz respectivamente. La relación entre los ángulos de enlace C-Sn-C y la magnitud de $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ [77] predicha para el ángulo de enlace C-Sn-C del complejo **9** es de 127.75° (entre el rango de 119.2 y 143.4°) que es un valor cercano al experimental C(18)-Sn-C(24)127.76(19)°, lo cual sugiere que el átomo de estaño presenta una geometría de bipirámide trigonal distorsionada. Los C-*ipso*, C-*orto*, C-*meta*, y C-*para*, para $\text{Ph}_2\text{-Sn}$, se asignaron inequívocamente a partir de sus valores de $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$. Los

espectros de ^{119}Sn para los complejos **9** y **10**, se obtuvieron en CDCl_3 , observándose una señal típica simple con un δ (**9**: -317.8, **10**: -317.8ppm) [78] característico para los compuestos de estaño(IV) pentacoordinados. La obtención del complejo de estaño **9**, se evidenció a partir de su estudio por difracción de rayos X.

El análisis de los ligandos **7** y **8** por espectroscopia de IR reveló la presencia de bandas de estiramiento en 1539 y 1537 cm^{-1} que corresponden al enlace C=N, y una banda en 1587 y 1615 cm^{-1} asignado al doble enlace C=C. En el caso de los complejos **9** y **10**, las bandas de vibración ν (C=N) se desplazan a frecuencias más bajas con respecto a sus ligantes (**7**: 1628, **8**: 1597 cm^{-1}). Lo anterior es debido a la coordinación del nitrógeno azometino con el estaño (C=N \rightarrow Sn) [79].

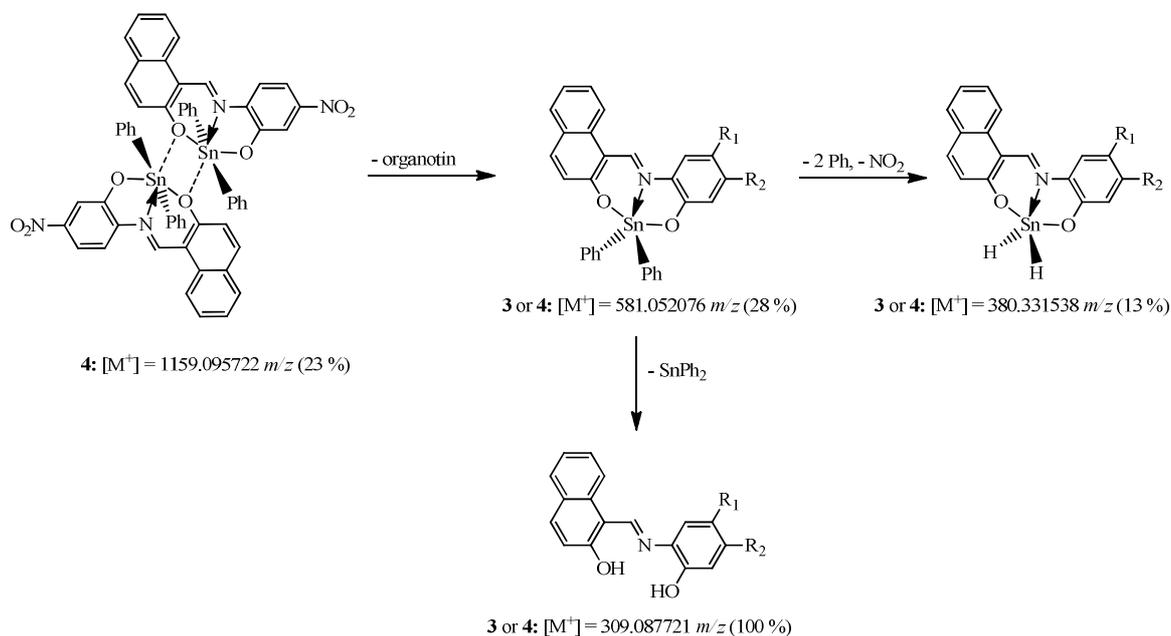
La espectrometría de masas de alta resolución de los complejos de estaño(IV) confirmaron la presencia del ión molecular esperado (**9**: 581.0524 y **10**: 581.0521uma) y como una característica estructural adicional, el pico base corresponde a la pérdida del fragmento difenil estaño. Adicionalmente el complejo **10** mostró la presencia de un ión molecular que corresponde a una estructura dimérica.

Tabla 11. Datos espectroscópicos de RMN (^1H , ^{13}C y ^{119}Sn) (ppm) e IR (cm^{-1}) representativos para los compuestos **7-10**.



Comp.	^1H		^{13}C							^{119}Sn	IR C=N	
	H-11	H- <i>o</i>	C-1	C-2	C-12	C-17	C- <i>i</i>	C- <i>o</i>	C- <i>m</i>			C- <i>p</i>
7	9.70		108.61	175.73	140.32	155.21						1628
8	10.07		108.92	179.49	148.11	163.97						1597
9	9.58 [60] ^a	7.89 [85] ^a	109.39	174.08 [30] ^b	137.93	164.75 [17] ^b	137.93 [1124,1102] ^b	136.22 [55] ^b	136.22 [88,85] ^b	130.77 [17] ^b	- 317.83	1537
10	9.56 [58] ^a	7.70 [84] ^a	109.60	174.78 [29] ^b	138.36	158.41 [17] ^b	138.54 [1032,986] ^b	136.27 [55] ^b	136.22 [86,88] ^b	130.70 [18] ^b	- 317.56	1539

^a Constante de acoplamiento $J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$; ^b Constante de acoplamiento $J(^{119/117}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$; ^c **7-8** y **9-10** se disolvieron en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ y (CDCl_3) , respectivamente.



Esquema 4. Patrón de fragmentación propuesto para los complejos de estaño **9-10**.

4.3 Difracción de rayos X

La estructura del complejo **10** se representa por el elipsoide de vibración térmica en la figura 46. Las distancias y los ángulos de enlace, así como los ángulos de torsión más representativos se resumen en la tabla 13. El complejo **10** pertenece al grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ (Tabla 12). La estructura cristalina reveló que la molécula contiene un átomo de estaño(IV) pentacoordinado y cinco anillos fusionados a partir del enlace de coordinación $N \rightarrow Sn$, el cual posee una longitud de enlace de 2.165 (2) Å. El átomo de estaño(IV) adopta una geometría bipirámide trigonal distorsionada, en donde la posición apical está ocupada por el átomo de oxígeno (Sn-O1 2.092(2) Å, Sn-O2 2.094 (2) Å y la ecuatorial por el nitrógeno y el carbono-*ipso* (Sn-C (24), 2.123(2) Å, Sn-C(18) 2.123(2). Es importante mencionar, que los cinco anillos arilos no son coplanares pero presentan un ángulo de torsión (C11-N1-C12-C13) de 15.2° (12) (Figura 45). Se puede observar que en el complejo **10** existen interacciones intramoleculares entre los protones-*orto* de los anillos aromáticos y los pares de electrones no compartidos del oxígeno, como se mencionó anteriormente. Adicionalmente se observó la presencia de una cadena infinita a través de la interacciones intermoleculares con los átomos de hidrógeno, [C-H (21) sistema π (C-8) 2.882(3) Å] (Figura 47).

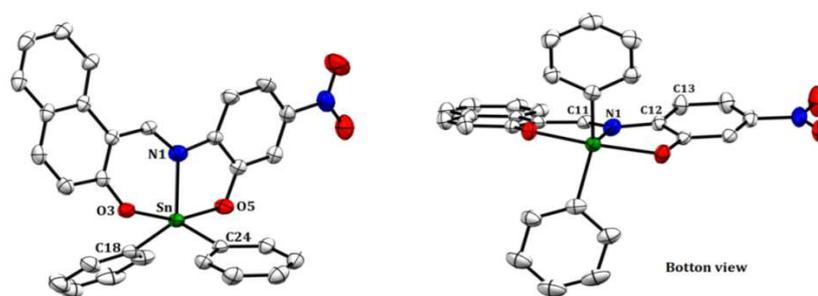


Figura 46. Estructura Molecular de **10**. Los parámetros de desplazamiento anisotrópico se representan a un nivel de probabilidad del 30%. Los hidrógenos se omitieron por claridad.

Tabla 12. Datos cristalográficos para el complejo **10**.

Fórmula empírica	$C_{29}H_{20}NO_5Sn$
Fórmula molecular	581.15
Temperatura, K	293(2)
Longitud de onda	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2(1)/c$
a , Å	10.3573(3)
b , Å	13.1876(5)
c , Å	18.4198(5)
α	90.00°
β	104.089(2)°
γ	90.00°
V , Å ³	2440.24(13)
Z	4
ρ_{calc} , mg.cm ⁻³	1.587
μ , mm ⁻¹	1.088
2 θ rango de colección de datos	2.99 – 27.49°
Índice de rango	$-13 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 17$ $-23 \leq l \leq 23$

No. de reflns colectadas	18157
No. de reflns ind	5528
[R_{int}]	0.0460
Bondad de ajuste	1.071
$R1, wR2 (I > 2\sigma(I))$	0.0352/0.0920
$R1, wR2$ (todos los datos)	0.0481/0.1003

Tabla 13. Distancias (Å), ángulos (°) y ángulos de torsión (°) de enlace para el complejo **10**.

Sn(1)-N(1)	2.165(2)	O(1)-Sn(1)-O(2)	158.81(9)
Sn(1)-O(2)	2.095(2)	O(1)-Sn(1)-C(18)	92.71(10)
Sn(1)-O(1)	2.092(2)	O(2)-Sn(1)-C(18)	97.57(11)
Sn(1)-C(18)	2.123 (3)	O(1)-Sn(1)-C(24)	92.68(12)
Sn(1)-C(24)	2.123(3)	O(2)-Sn(1)-C(24)	95.55(12)
N(1)-C(11)	1.320(4)	C(18)-Sn(1)-C(24)	127.77(11)
C(2)-O(1)	1.305(4)	O(1)-Sn(1)-N(1)	81.94(8)
C(1)-C(11)	1.400(4)	O(2)-Sn(1)-N(1)	77.02(8)
N(1)-C(12)	1.413(4)	C(18)-Sn(1)-N(1)	112.38(9)
C(17)-O(2)	1.333(4)	C(24)-Sn(1)-N(1)	119.81(10)
C(15)-N(2)	1.468(4)	C(10)-C(1)-C(11)-N(1)	179.19
N(2)-O(4)	1.226(5)	C(1)-C(11)-N(1)-C(12)	175.40
N(2)-C(3)	1.213(5)	C(11)-N(1)-C(12)-C(13)	15.48

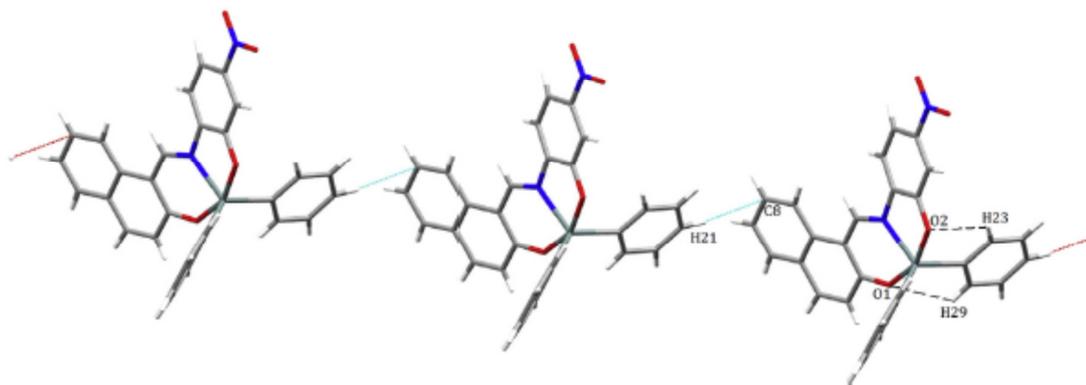


Figura 47. Perspectivas moleculares que muestran las interacciones intra e intermoleculares del complejo **10**.

4.4 Análisis termogravimétrico

Con el propósito de establecer un estudio comparativo entre las estabilidades térmicas de las iminas **7-8** con los complejos de estaño **9-10**, se realizó un análisis térmico diferencial (DTA), así como un análisis termogravimétrico (TGA) en un intervalo de temperatura de 25 a 600 °C bajo atmósfera de nitrógeno. La fusión de transición (T_m), la temperatura de descomposición (T_{d5}) y otras características térmicas relevantes se resumen en la Tabla 15. La figura 48 muestra las curvas de descomposición térmica para los ligandos **7-10**, los cuales presentan una elevada estabilidad térmica en un rango de 278 a 299 °C. Sin embargo, los complejos orgánicos de estaño **9-10** son ligeramente más estables en comparación con las iminas **7-8**, lo que indica que la incorporación del grupo difenil estaño mejora las propiedades térmicas del sistema π -conjugado. El análisis de DTA mostró picos endotérmicos entre 273 y 308 °C atribuido a las transiciones de fusión. Adicionalmente el compuesto **9** muestra un pico

endotérmico alrededor de 100 °C atribuido a un proceso de deshidratación (ver apéndice).

Tabla 14. Datos térmicos (°C) para los compuestos **7-10**.

Comp.	T _o	T _{d5}	T _f	T _{max}	T _m
7	278	284	328	323	306
8	283	289	364	310	308
9	299	307	461	352	290
10	292	308	507	321	273

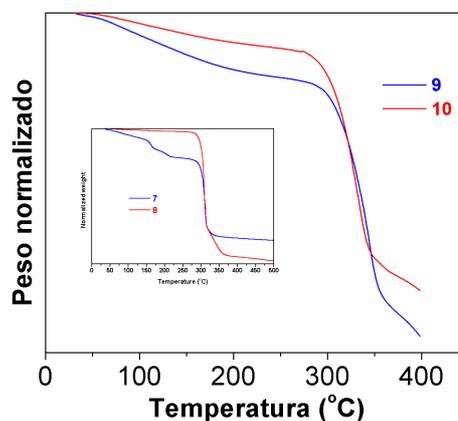


Figura 48. Termograma para los compuestos **7-10** a 10 °C/min en atmósfera de N₂.

4.5 Propiedades ópticas

En la Figura 49, se muestra el espectro de absorción de las iminas y su correspondiente complejo de estaño (insertado). Las iminas presentan un pico principal a 377 (1) y 366 nm (2) debido a las transiciones electrónicas HOMO-LUMO a través de la molécula con una banda de energía prohibida en el rango de la semiconducción. También se observó que estas moléculas presentan absorción en el rango del visible

derivada de las transiciones electrónicas $n-\pi^*$ del sustituyente nitro en posición *para*. En el caso de los complejos **9** y **10**, se observó que las bandas de absorción atribuidas a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$, se encuentran a longitudes de onda de menor energía con respecto a su correspondiente ligando, esto es debido probablemente a la distorsión del sistema naftilo de la imina después de la formación del complejo (ángulo de torsión de C11-N1-C12-C13 es 15.2°) (12).

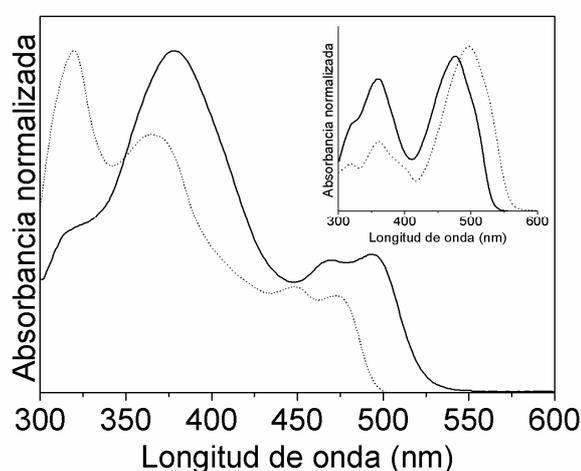


Figura 49. Espectro de UV de las iminas **7** (línea sólida), **8** (línea punteada) y (figura insertada) de los complejos de estaño **9** (línea sólida) y **10** (línea punteada) en CHCl_3 .

Adicionalmente aparece una nueva banda en la región visible que no corresponde a las transiciones electrónicas del sustituyente NO_2 esto se puede deducir al realizar una comparación entre el espectro de emisión y de excitación del ligante **7** con los complejos **9** y **10** (Figura 49) [80]. Para los complejos, el espectro de absorción y de excitación revela que la emisión viene de las mismas transiciones electrónicas que dan lugar a la absorción. Para el ligante **7**, el espectro de excitación presenta un sólo pico de alta energía centrado alrededor de 350 nm, y no se observan bandas en el rango visible.

Además, no se observa fluorescencia cuando la molécula se excita a longitudes de onda de absorción más grandes. Esto significa que dichas bandas de absorción no están asociadas con la fluorescencia observada a 410 nm, lo que confirmó la asignación, en este caso a las transiciones electrónicas $n-\pi^*$. El ligante **7** presenta una fluorescencia débil alrededor de 410 nm (Ver apéndice) con τ en el orden de 10^{-10} s. Debido a los grandes valores de $\Delta\nu$, las pérdidas no radiantes se pueden asociar fácilmente con una fuerte desviación de la geometría desde el estado fundamental hasta el estado excitado como se ha determinado anteriormente para las salicilidenbenzoilhidrazonas [81]. Sin embargo, la transferencia de carga interna también puede ocurrir para el nitrobenzoceno sustituido. Interesantemente, el valor de Φ_F es un poco más alto que el de las salicilidenbenzoilhidrazonas correspondientes. Esto podría estar relacionado con el cambio en el fluoróforo, es decir de benceno a un grupo naftilo debido al incremento en la extensión del sistema π conjugado [82].

Un aumento en el valor de Φ_F es observada para los complejos **9** y **10** (tabla 16). En la literatura se encontró un comportamiento similar para diferentes complejos de estaño(IV) y generalmente atribuido a un aumento de la rigidez molecular o coplanaridad al llevarse a cabo el acomplejamiento lo que reduce el número de vías no radiantes [83]. El espectro de fluorescencia de los complejos **9** y **10** (Figura 50) al ser excitados a la longitud de onda del pico de absorción de alta energía (350 nm para ambas moléculas) presenta dos picos de emisión: uno a 405 nm siendo esta excitación la misma que para el ligando **1**, lo que significa que se trata del grupo naftilo.

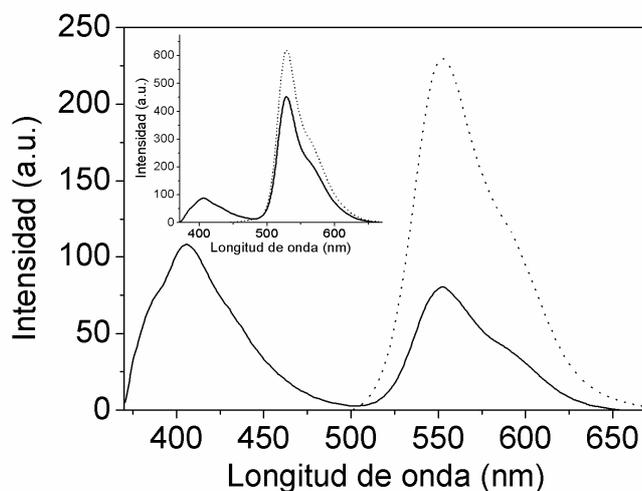


Figura 50. Espectro de fluorescencia de **9** y **10** (inserto) en CHCl_3 excitando a los picos de absorción de alta energía (líneas sólidas) y baja energía (líneas punteadas)

La otra banda de fluorescencia es a 529 nm para el compuesto **9** y 553 nm para **10** (Figura 50). En otros complejos de estaño se ha observado bandas de fluorescencia desplazadas hacia el rojo y esto se le ha atribuido a la transferencia de carga ligante-metal (LMCT) o a la transferencia de metal-ligante (MLCT) [84]. Cuando la longitud de onda de excitación se encuentra en el visible (470 nm para **9** y 480 nm para **10**), la fluorescencia en 405 nm desaparece y solo se observa el desplazamiento de la banda hacia el rojo, debido a que el estado de excitación del grupo naftilo no es alcanzado (la excitación está fuera del pico máximo de absorción del naftilo).

Tabla 15. Datos fotofísicos para los compuestos **7-10**.

Comp	λ_{max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^4$ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	E_g [eV]	λ_{em} [nm]*	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	Φ_F [%]*	τ [ns]*	$K_{\text{rad}} 10^9$ [s ⁻¹]*	$K_{\text{nr}} \times 10^9$
7	377, 469, 493	1.72, 0.78, 0.82	2.35	410	4181	1.1	0.68	0.016	1.45
8	366, 449, 472	1.23, 0.5, 0.46	2.50						
9	360, 477	2.67, 3.16	2.31	405, 529 (350)	3940	4.9 (350)	2.69 (370)	0.018(370)	0.35(370)
				529 (470)	2282	4.4 (470)	1.84 (460)	0.024(460)	0.52(460)
10	361, 496	1.01, 2.40	2.17	405, 552 (350)	3880	5.9 (350)	5.62 (370)	0.01(370)	0.17(370)
				552 (480)	2045	3.1 (480)	1.80 (460)	0.017(460)	0.54(460)

* en paréntesis, longitud de onda de excitación.

4.6 Propiedades electroluminiscentes

Considerando los valores de Φ_F determinados para los complejos **9** y **10** (~5%) y los trabajos de investigación reportados en la literatura sobre el fenómeno de la electroluminiscencia de distintos complejos de estaño [85]. Considerando lo anterior se llevo a cabo el depósito de soluciones diluidas de los complejos por la técnica de depósito por rotación. Sólo en el caso del complejo **9** se obtuvieron películas homogéneas con un espesor de alrededor de 80 nm. El espectro de absorción del compuesto **9** en película resultó ser prácticamente idéntico al espectro en solución (Figura 51, línea continua). El espectro de fotoluminiscencia (Figura 51, línea punteada) presentó un pico principal a 577 nm desplazado ligeramente hacia la región del rojo con respecto al espectro en solución debido a efectos en estado sólido. El Φ_F obtenido para tres muestras diferentes del compuesto evaluado (Φ_F) fue de 3.9 ± 0.2 (%).

El dispositivo tipo OLED, se ensambló tal y como se describe en la parte experimental. En la figura 52 se presenta una curva típica densidad de corriente (J)-voltaje (V) y una curva luminancia (L)-voltaje (V), observándose una elevada densidad de corriente (500 mA/cm^2) y una luminancia relativamente baja (0.03 cd/m^2),

probablemente debido al moderado valor de Φ_F . A pesar de eso, la electroluminiscencia demostrada.

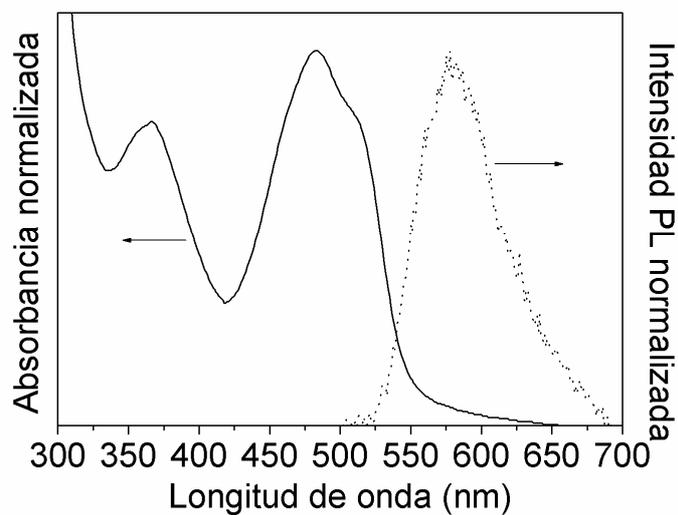


Figura 51. Espectro de UV-vis (línea sólida) y de fotoluminiscencia (línea punteada) de una película delgada para el compuesto **9**.

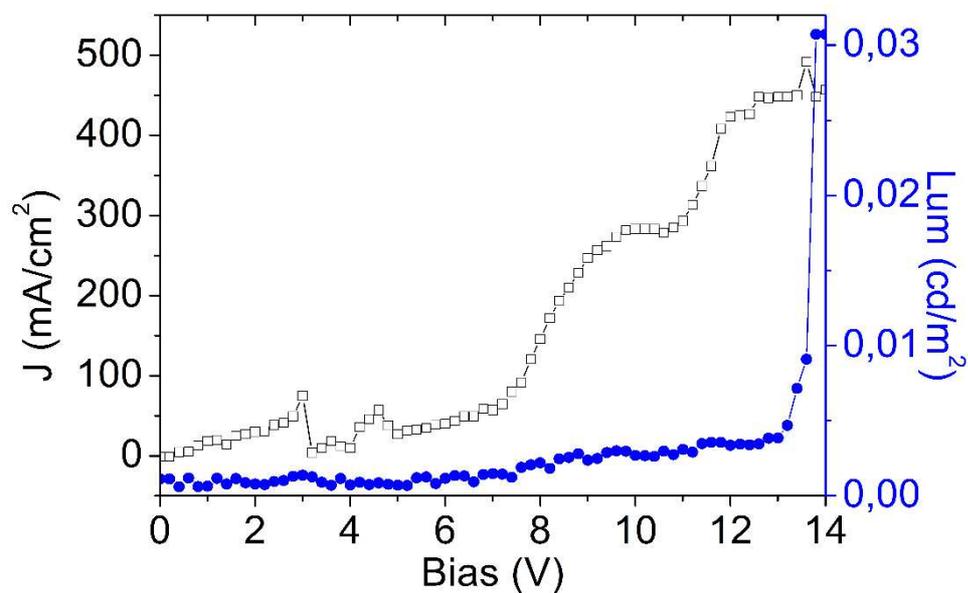


Figura 52. Curva densidad de corriente (J)-voltaje (V) y luminancia (L)-voltaje (V) para un ITO/PEDOT:PSS/9/Al OLED.

5. CONCLUSIONES

Como parte del trabajo adicional al tema de tesis, se concluye lo siguiente: Se sintetizaron 2 complejos de estaño (**9-10**) y sus respectivas bases de Schiff (**7-8**), con el fin de ser evaluadas en la generación de imágenes, pero estos materiales no presentaron las condiciones idóneas para esta aplicación.

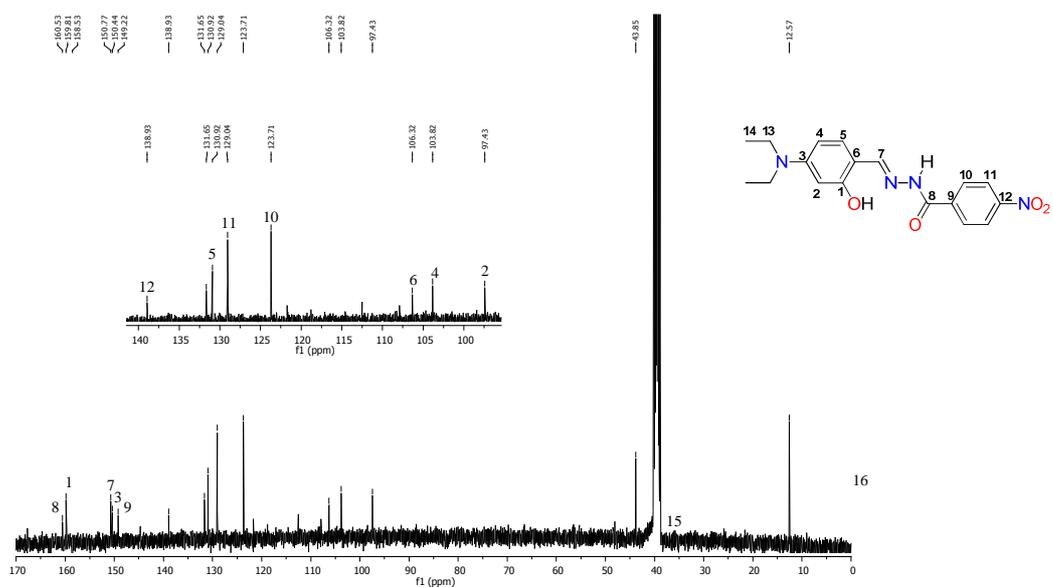
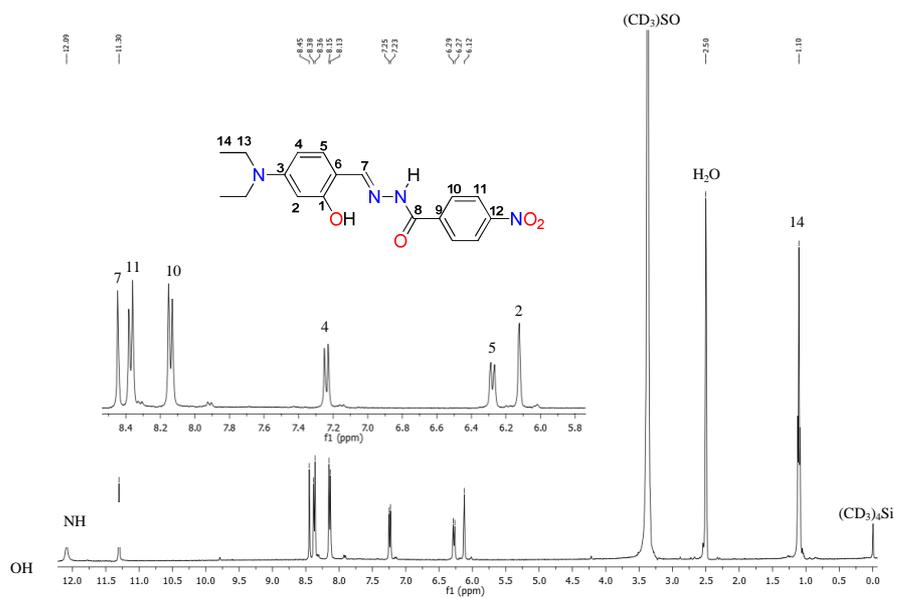
Las propiedades fotofísicas revelaron un incremento en el rendimiento cuántico de fluorescencia, esto se explica en base al cambio del fluoróforo de benceno a un grupo naftilo.

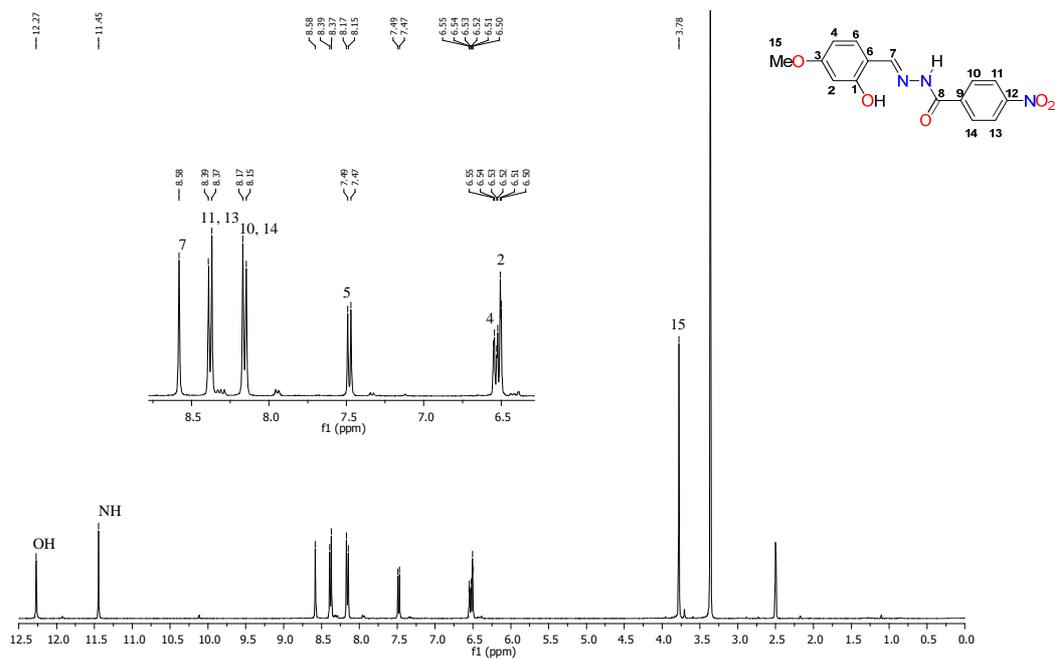
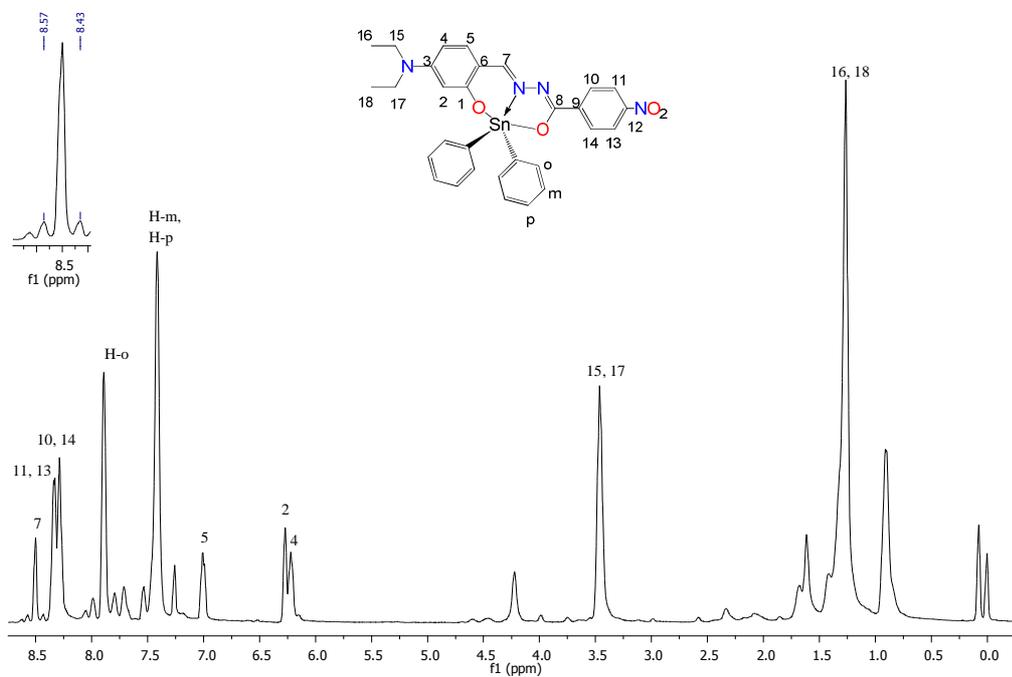
Los materiales orgánicos de estaño **9** y **10** son estables a la humedad, al aire y a las altas temperaturas que los hacen adecuados para el ensamblaje de un dispositivo tipo OLED.

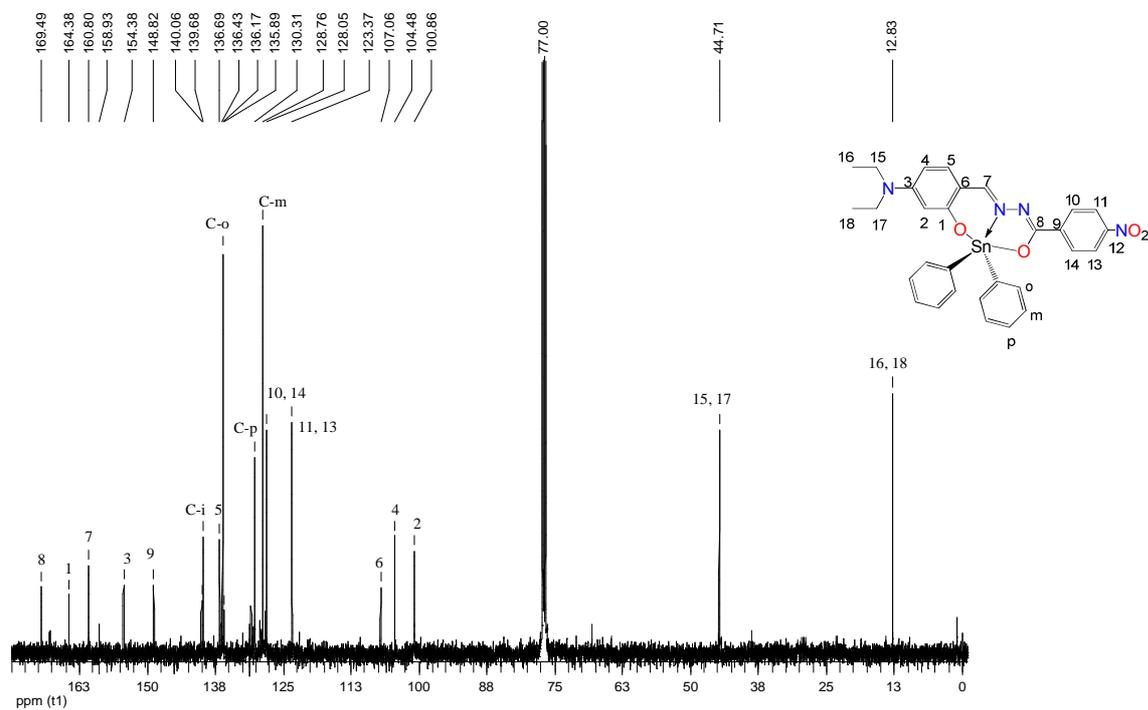
Los resultado preliminar del OLED con configuración ITO/PEDOT/9/Al, confirma su aplicación como dispositivo optoelectrónico que presenta propiedades electroluminiscentes con una tensión umbral de 13 V, una densidad de corriente (500 mA/cm²) y una baja luminancia (0.03 cd/m²).

Finalmente los resultados generados en este proyecto de investigación, abre un nuevo campo de estudio en la química del estaño, como una alternativa como materiales fluorescentes en la generación de bio-imágenes, así como en materiales emisores en el ensamblaje de OLEDs.

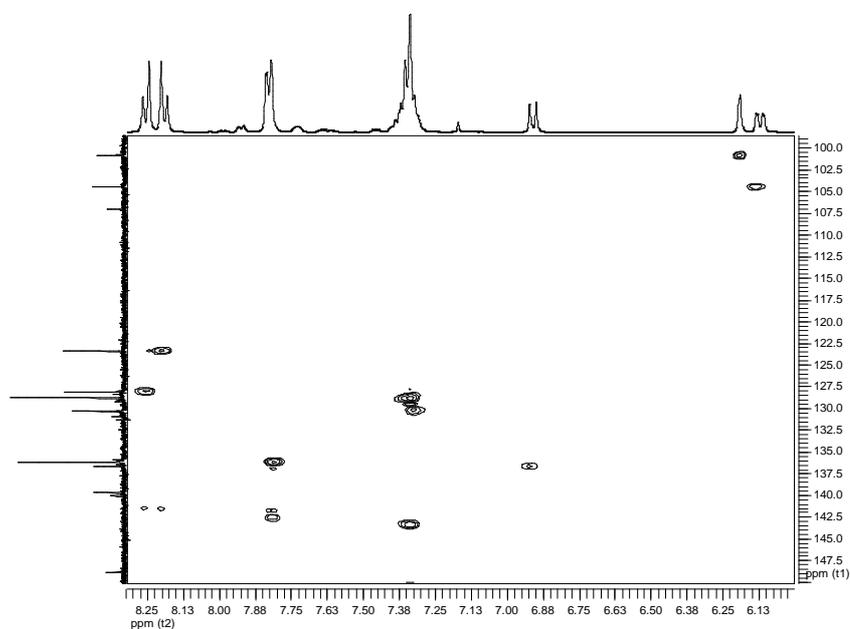
APÉNDICE



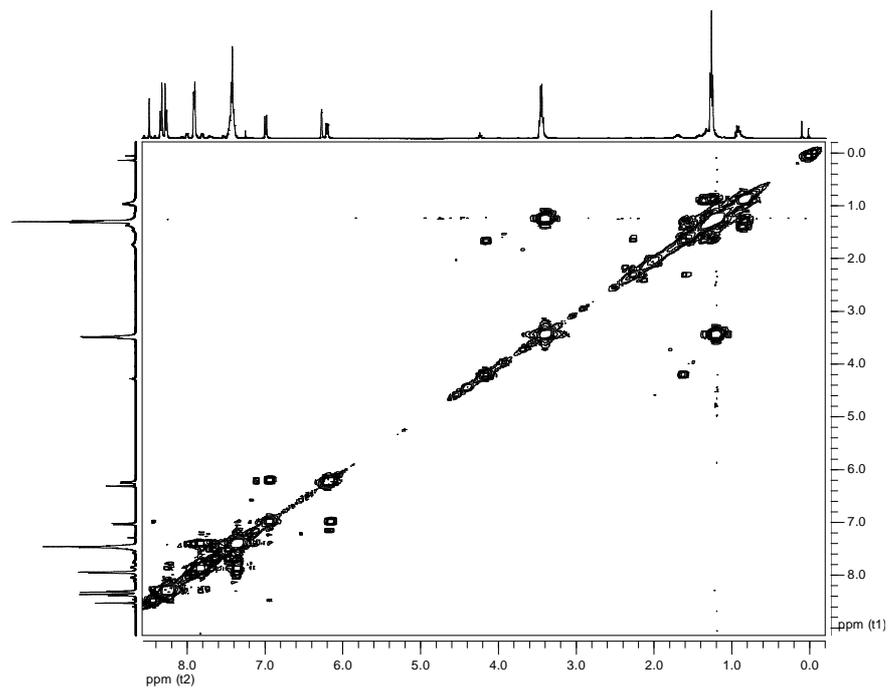
Espectro de RMN de ^1H del complejo de estaño **2** en DMSO.Espectro de RMN de ^1H del complejo de estaño **3** en CDCl_3 .



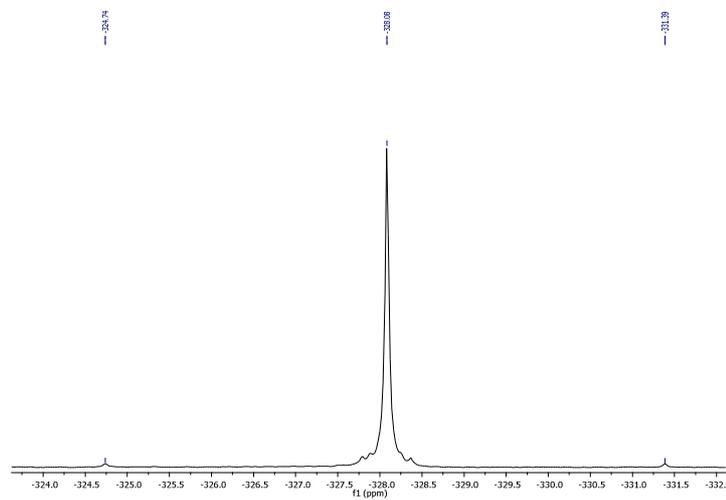
Espectro de RMN de ^{13}C del complejo de estaño **3** en CDCl_3 .



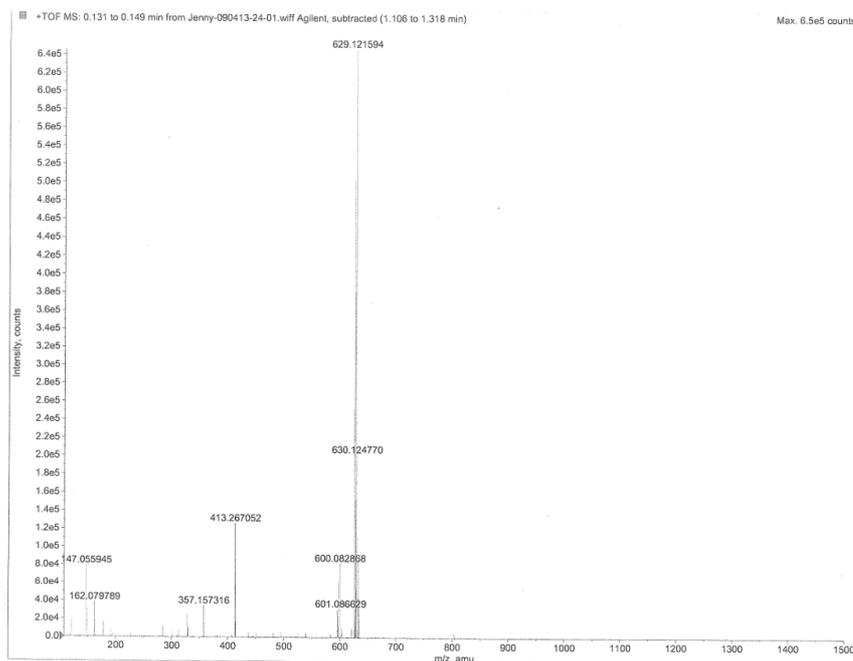
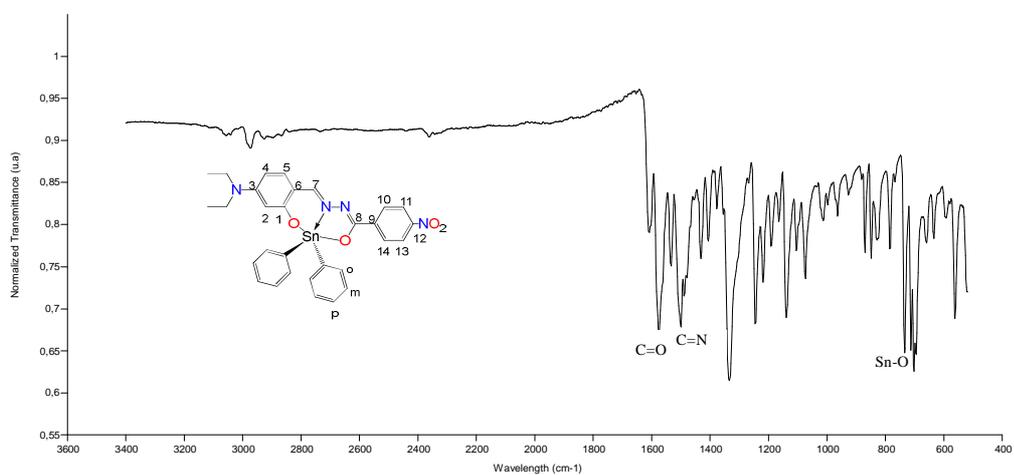
Espectro HETCOR para el compuesto **3** en CDCl_3 a 400 MHz.



Espectro COSY para el compuesto **3** en CDCl_3 a 400 MHz.



Espectro de RMN de ^{119}Sn para el compuesto **3**.

Espectro de masas para el compuesto **3**Espectro de IR para el compuesto **3**

Eager Xperience Summarize Results

Date : 24/06/2013 at 12:50:51

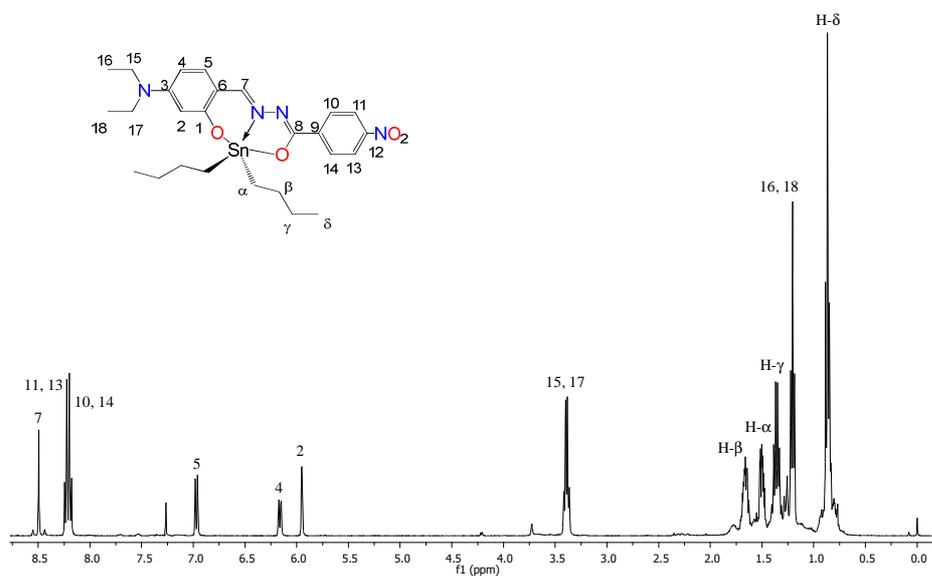
Method Name : NCHS

Method Filename : N C H S system.mth

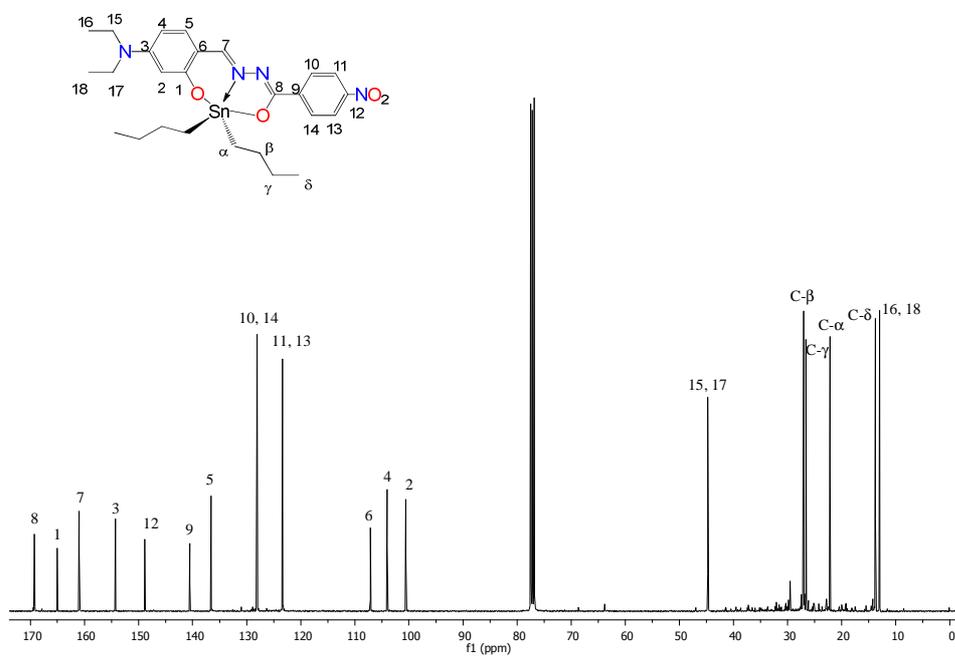
Group No : 15	Element %			
Sample Name	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur
unk42a	8.52867794	55.69821167	4.540356636	0
unk42b	8.557744026	55.24449158	4.56799221	0

2 Sample(s) in Group No : 15				
Component Name	Average	Std. Dev.	% Rel. S. D.	Variance
Nitrogen	8.543210983	0.02055	0.2406	0.0004
Carbon	55.47135162	0.32083	0.5784	0.1029
Hydrogen	4.554174423	0.01954	0.4291	0.0004
Sulphur	0	0.00000	0.0000	0.0000

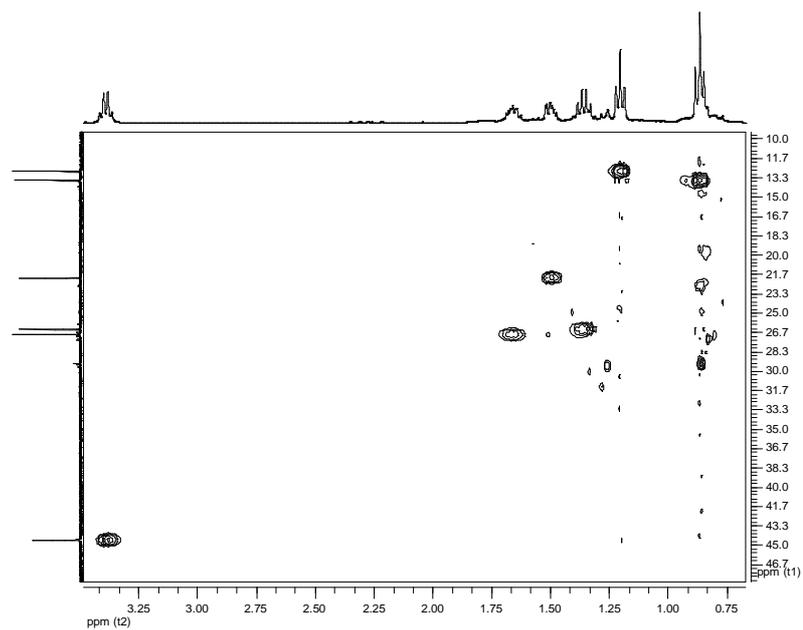
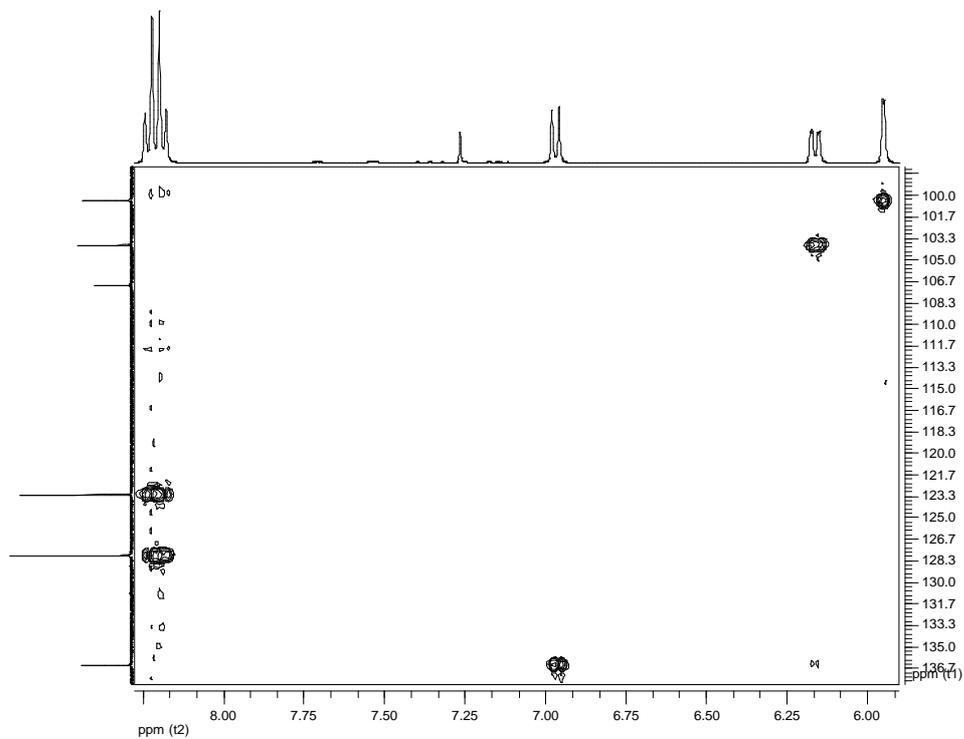
Análisis Elemental para el compuesto 3

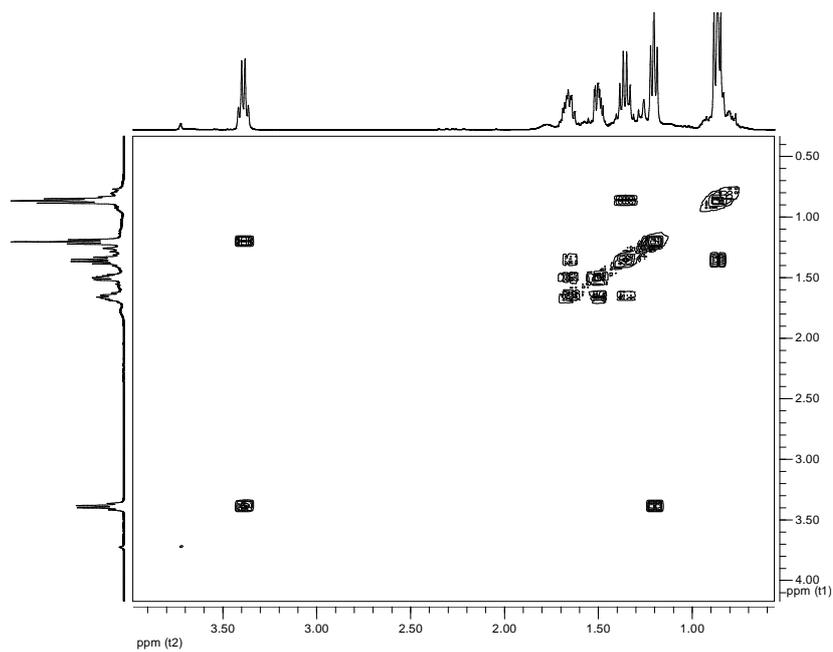
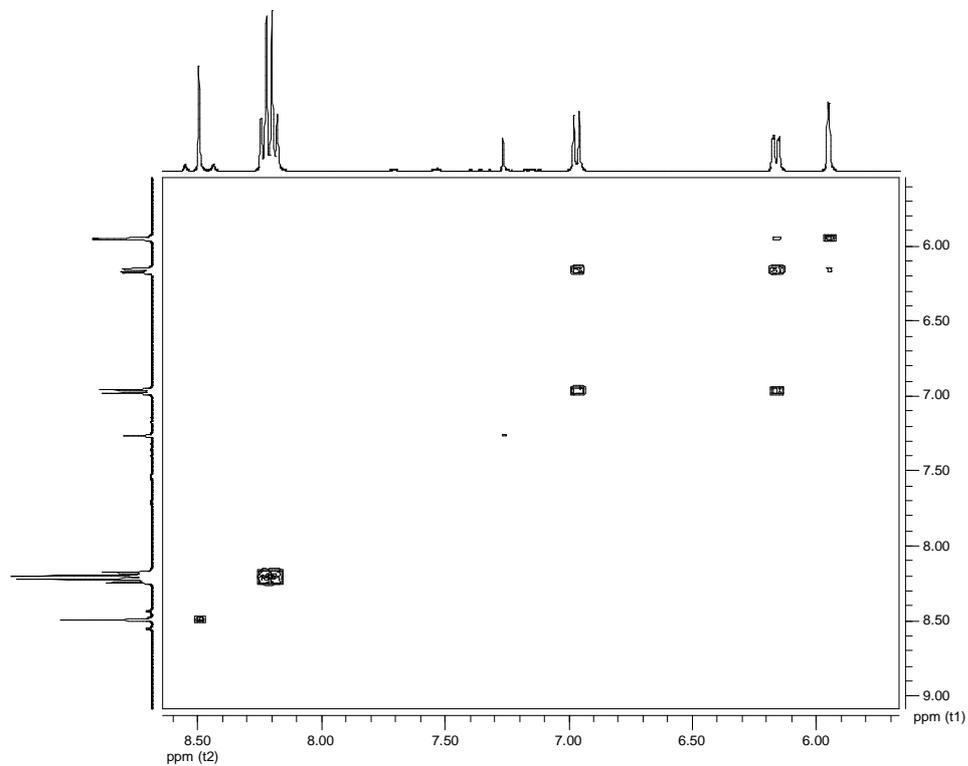


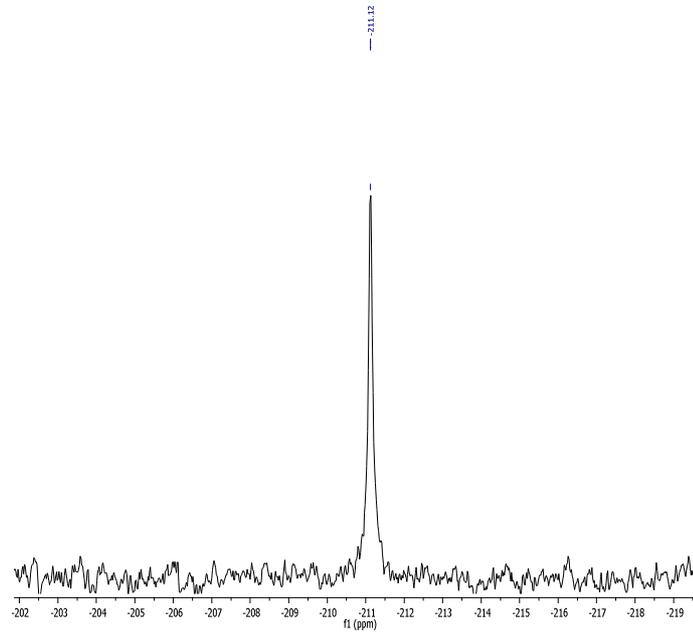
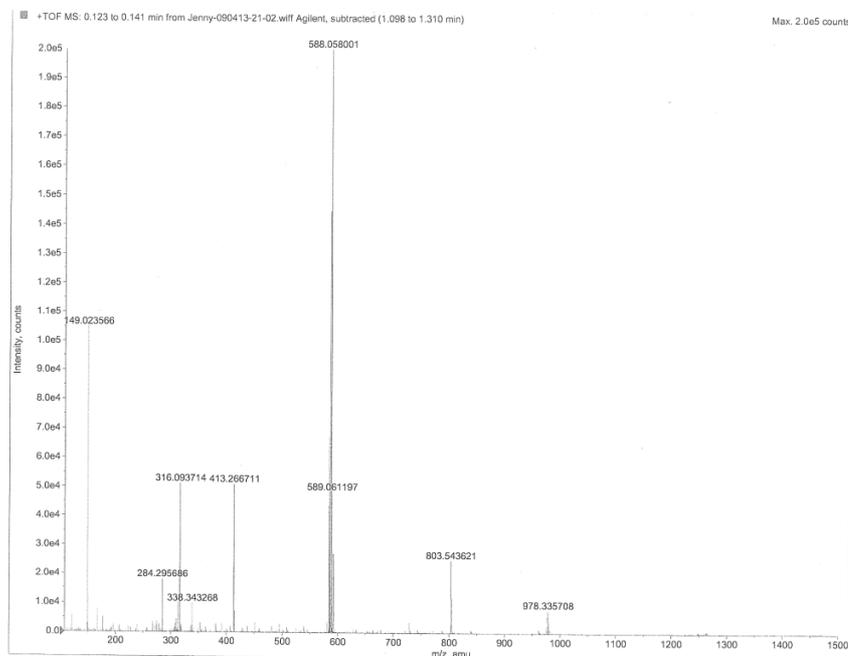
Espectro de RMN de ^1H del complejo de estaño **4** en CDCl_3 .

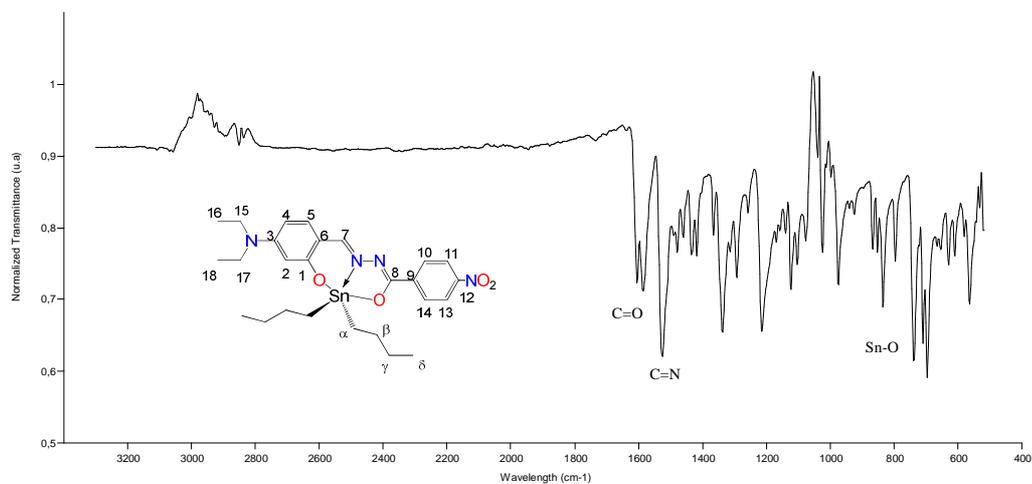


Espectro de RMN de ^{13}C del complejo de estaño **4** en CDCl_3 .

Espectro HETCOR para el compuesto **4** en CDCl_3 a 400 MHz.Espectro HETCOR para el compuesto **4** en CDCl_3 a 400 MHz.

Espectro COSY para el compuesto **4** en CDCl₃ a 400 MHz.Espectro COSY para el compuesto **4** en CDCl₃ a 400 MHz.

Espectro de RMN de ^{119}Sn para el compuesto **4**.Espectro de masas para el compuesto **4**



Espectro de IR para el compuesto 4

Eager Xperience Summarize Results

Date : 24/06/2013 at 13:10:26

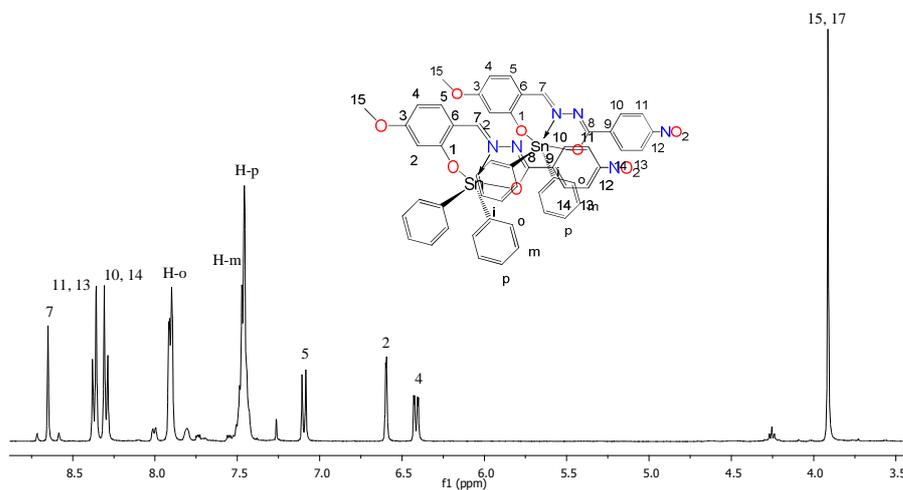
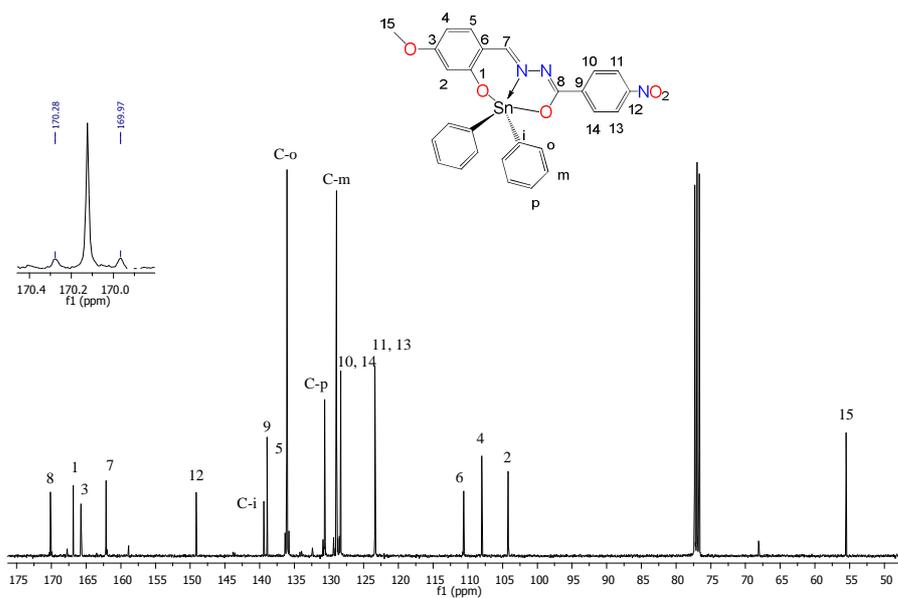
Method Name : NCHS

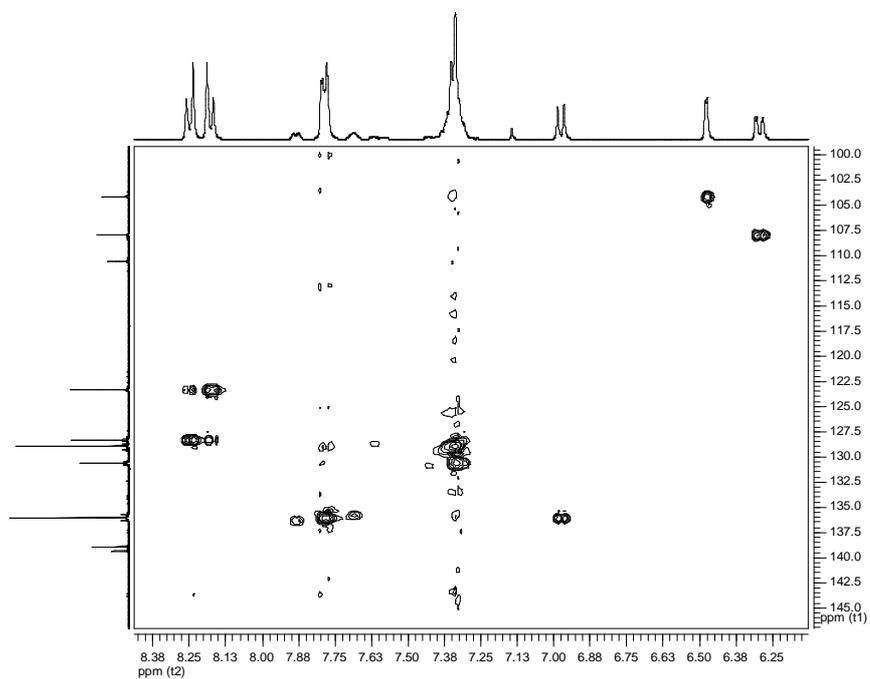
Method Filename : N C H S system.mth

Group No : 17	Element %			
Sample Name	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur
unk43	8.915341377	53.07338333	6.500738144	0
unk43a	8.88908577	53.04554749	6.484775066	0

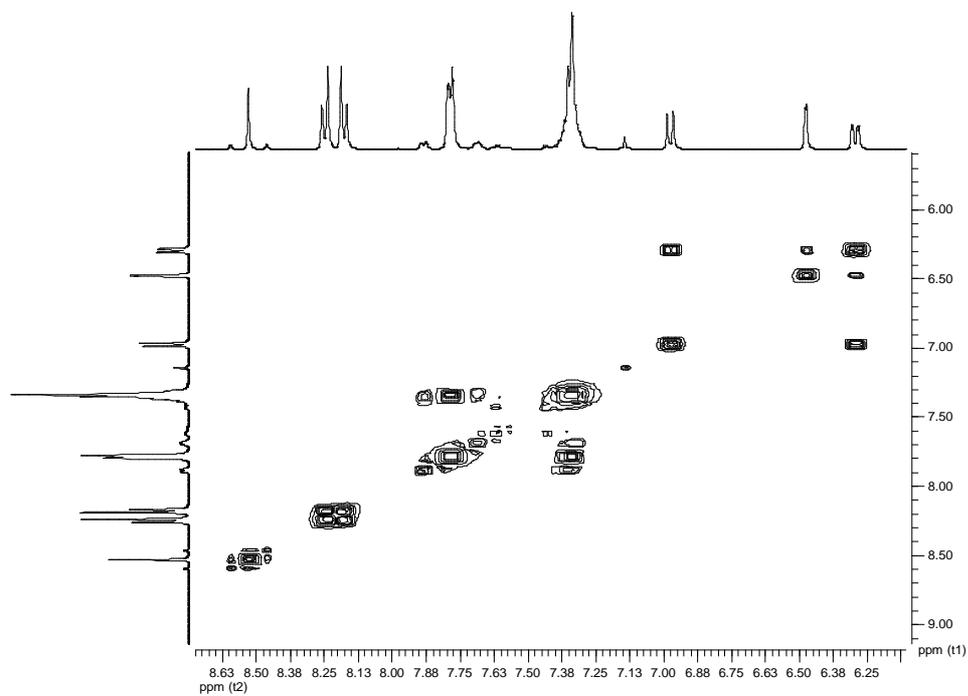
2 Sample(s) in Group No : 17				
Component Name	Average	Std. Dev.	% Rel. S. D.	Variance
Nitrogen	8.902213573	0.01857	0.2085	0.0003
Carbon	53.05946541	0.01968	0.0371	0.0004
Hydrogen	6.492756605	0.01129	0.1738	0.0001
Sulphur	0	0.00000	0.0000	0.0000

Análisis Elemental para el compuesto 4

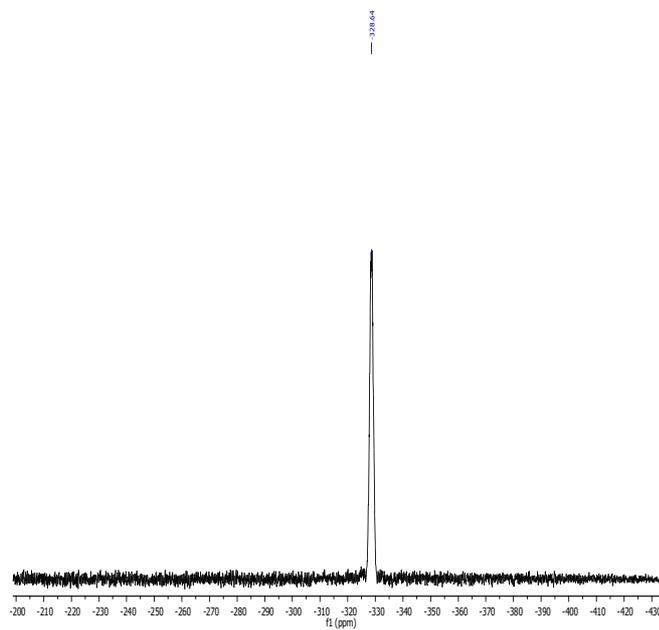
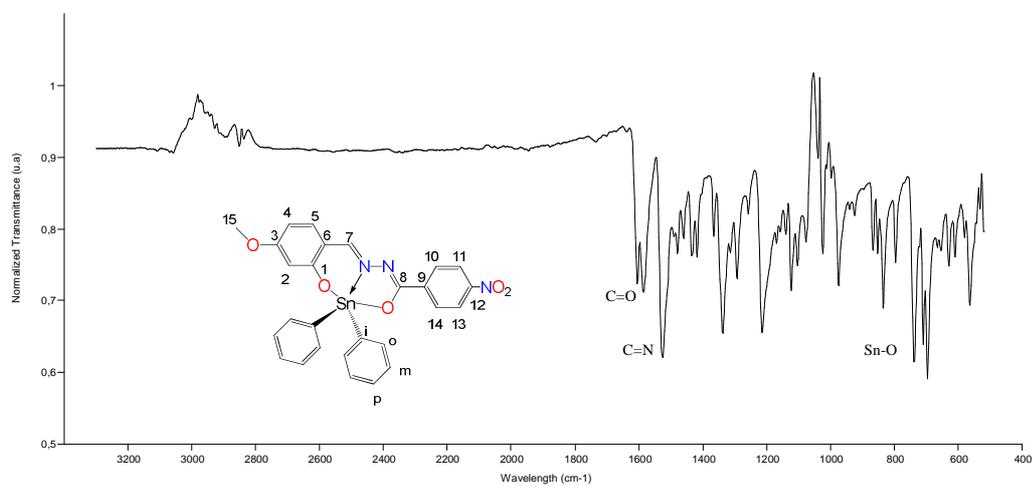
Espectro de RMN de ^1H del complejo de estaño **5** en CDCl_3 .Espectro de RMN de ^{13}C del complejo de estaño **5** en CDCl_3 .



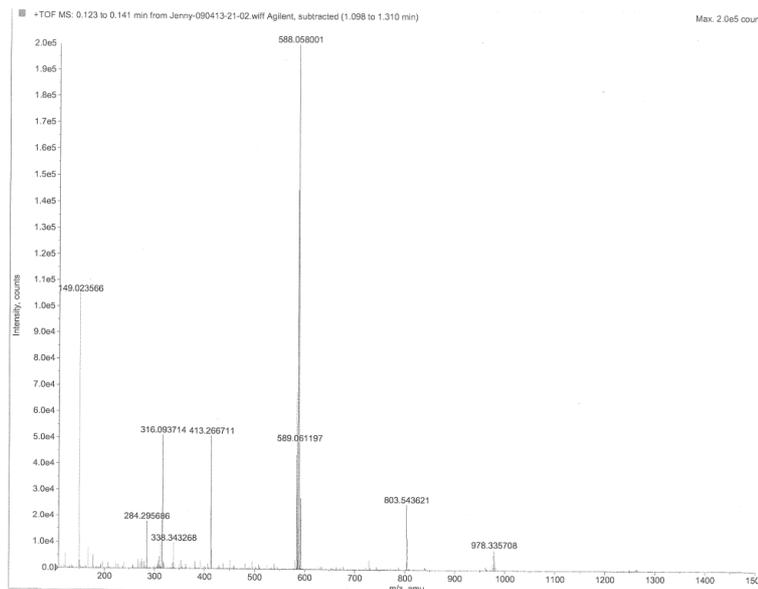
Espectro HETCOR para el compuesto **5** en CDCl_3 a 400 MHz.



Espectro COSY para el compuesto **5** en CDCl_3 a 400 MHz.

Espectro de RMN de ^{119}Sn para el compuesto 5.

Espectro de IR para el compuesto 5



Espectro de masas para el compuesto 5

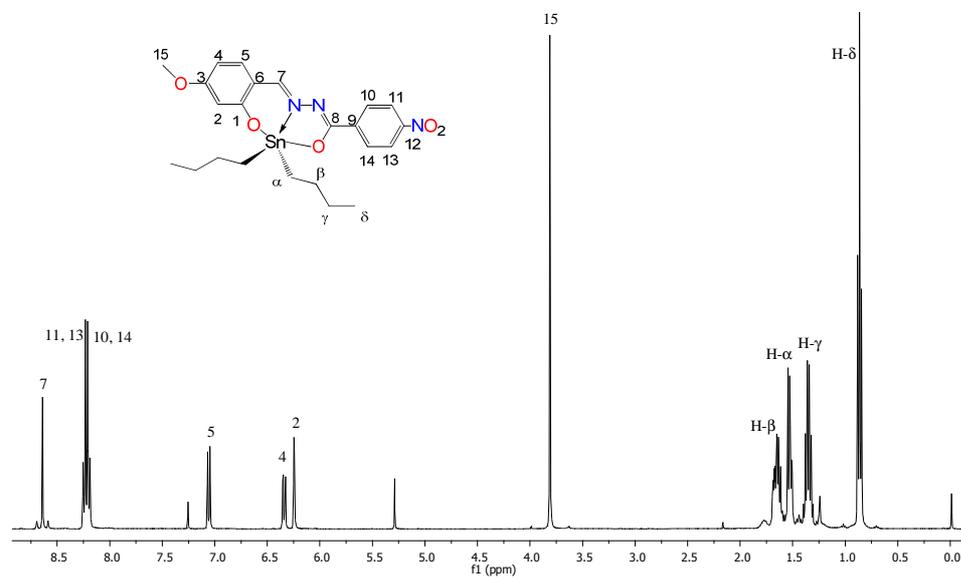
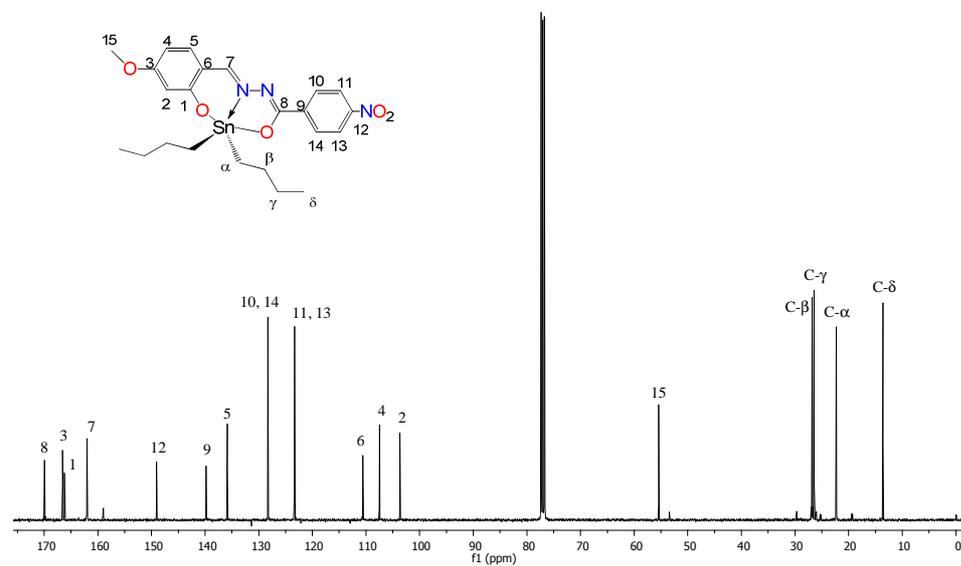
Eager Xperience Summarize Results

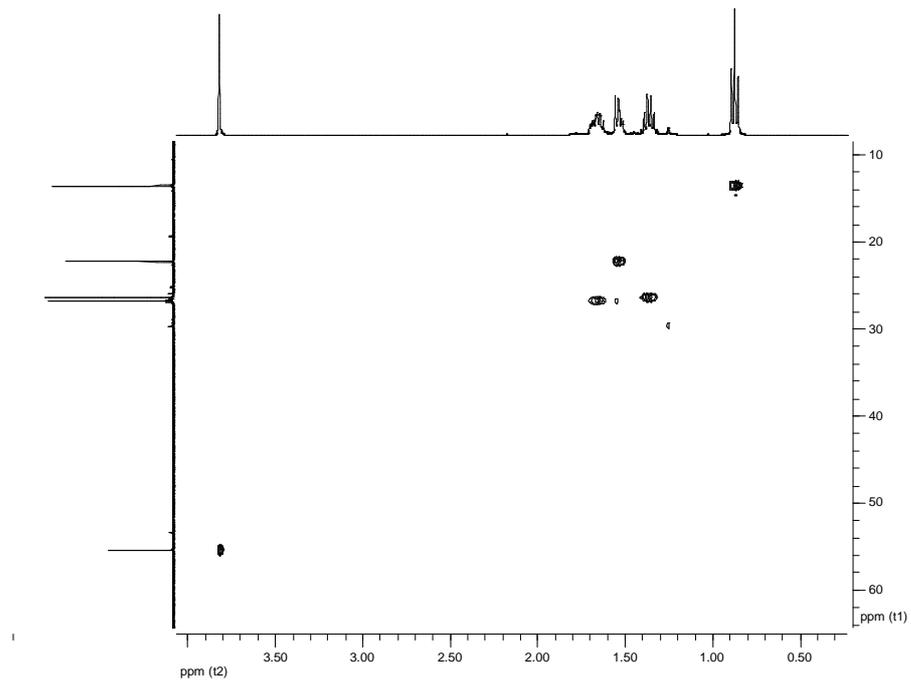
Date : 24/06/2013 at 12:15:45
 Method Name : NCHS
 Method Filename : N C H S system.mth

Group No : 10	Element %			
Sample Name	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur
unk44	6.967128277	55.3546257	3.740111589	0
unk44a	6.984438896	55.88653564	3.763276339	0

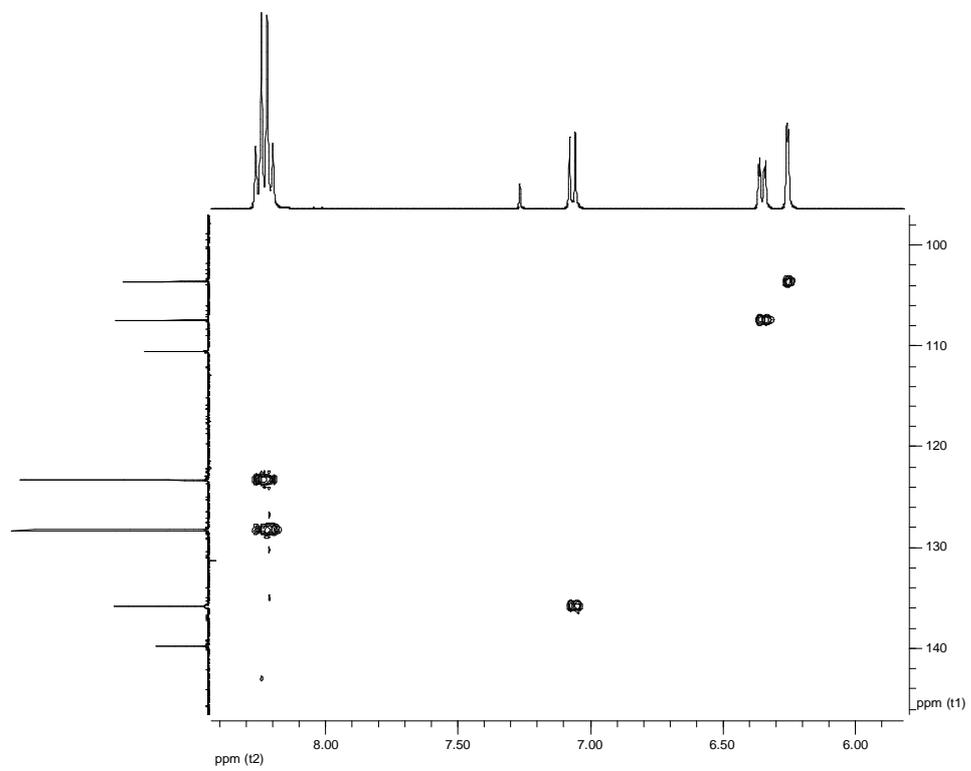
2 Sample(s) in Group No : 10				
Component Name	Average	Std. Dev.	% Rel. S. D.	Variance
Nitrogen	6.975783587	0.01224	0.1755	0.0001
Carbon	55.62058067	0.37612	0.6762	0.1415
Hydrogen	3.751693964	0.01638	0.4366	0.0003
Sulphur	0	0.00000	0.0000	0.0000

Análisis Elemental para el compuesto 5

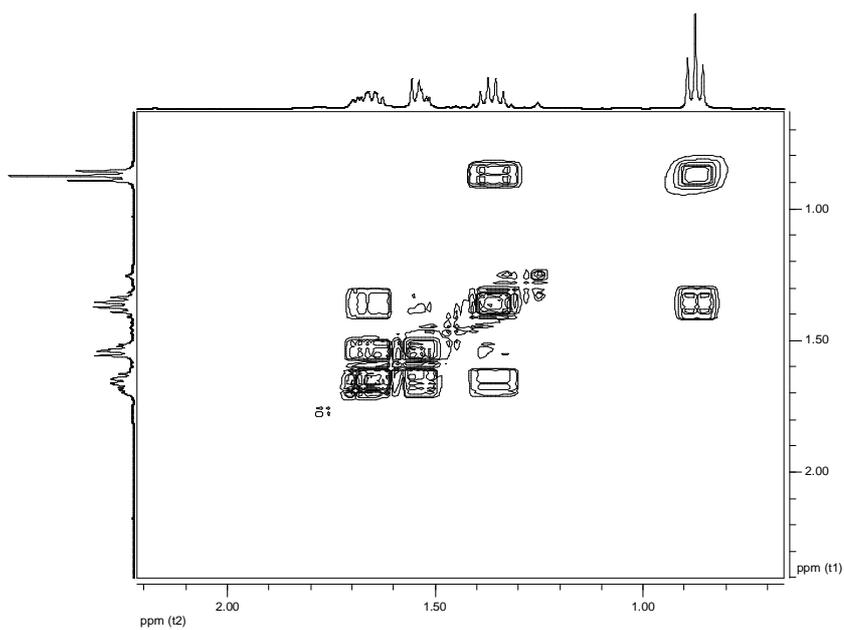
Espectro de RMN de ¹H del complejo de estaño **6** en CDCl₃.Espectro de RMN de ¹³C del complejo de estaño **6** en CDCl₃.



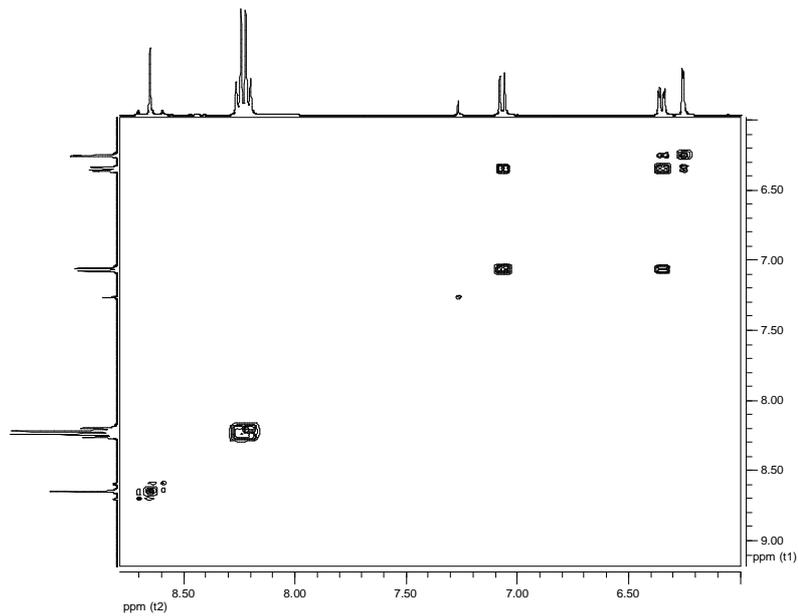
Espectro HETCOR para el compuesto **6** en CDCl₃ a 400 MHz.



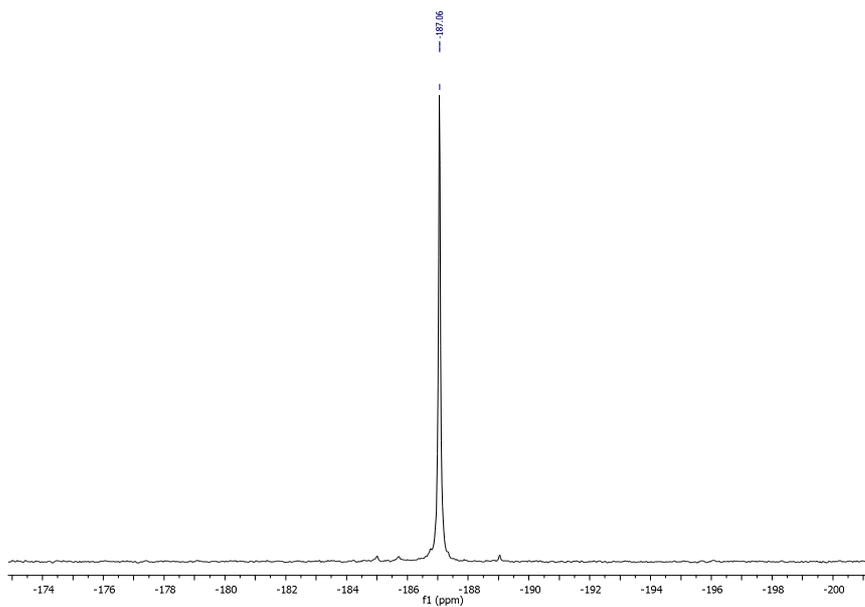
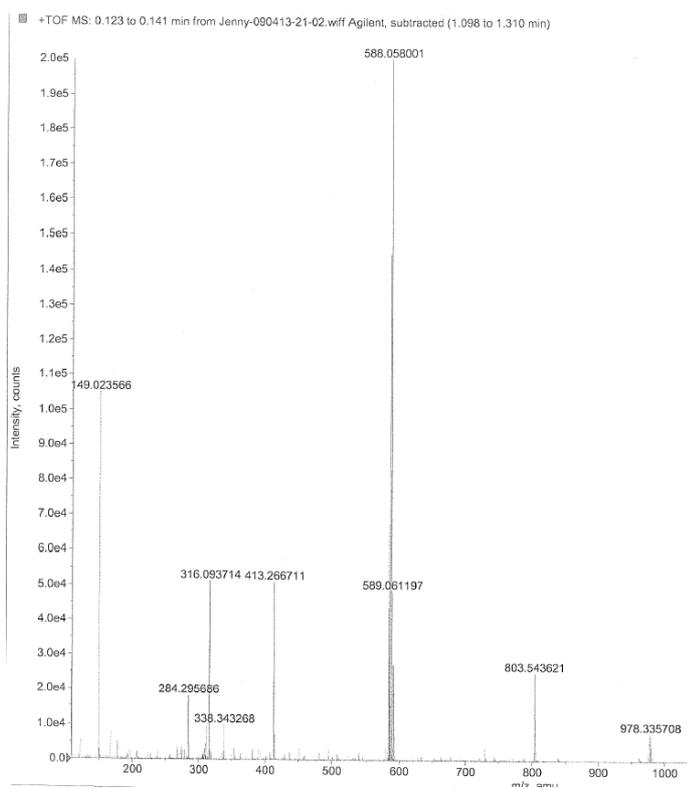
Espectro HETCOR para el compuesto **6** en CDCl₃ a 400 MHz.



Espectro COSY para el compuesto **6** en CDCl_3 a 400 MHz.



Espectro COSY para el compuesto **6** en CDCl_3 a 400 MHz.

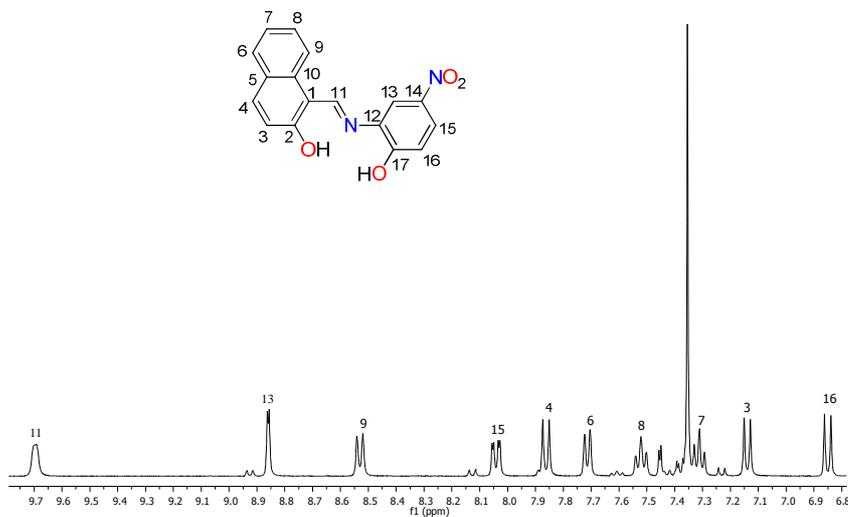
Espectro de RMN de ^{119}Sn para el compuesto **6**.Espectro de masas para el compuesto **6**

Date : 24/06/2013 at 12:27:09
 Method Name : NCHS
 Method Filename : N C H S system.mth

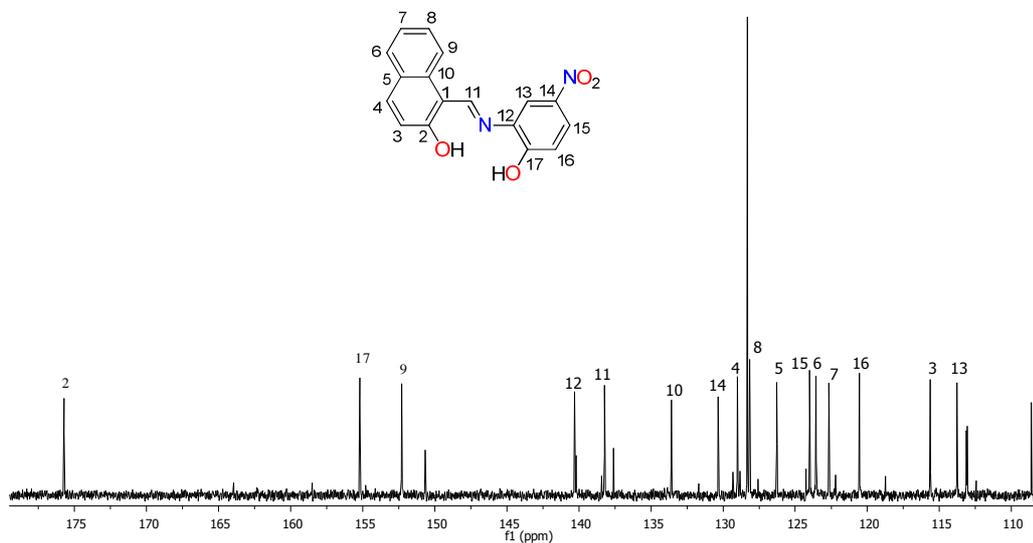
Group No : 14	Element %			
Sample Name	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur
unk45	7.536345482	51.06405258	5.725600719	0
unk45a	7.578630447	50.39105225	5.608240604	0

2 Sample(s) in Group No : 14				
Component Name	Average	Std. Dev.	% Rel. S. D.	Variance
Nitrogen	7.557487965	0.02990	0.3956	0.0009
Carbon	50.72755241	0.47588	0.9381	0.2265
Hydrogen	5.666920662	0.08299	1.4644	0.0069
Sulphur	0	0.00000	0.0000	0.0000

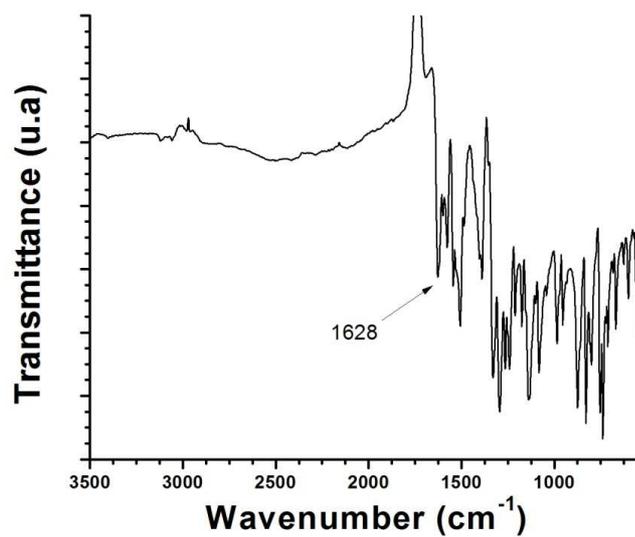
Análisis Elemental para el compuesto 6



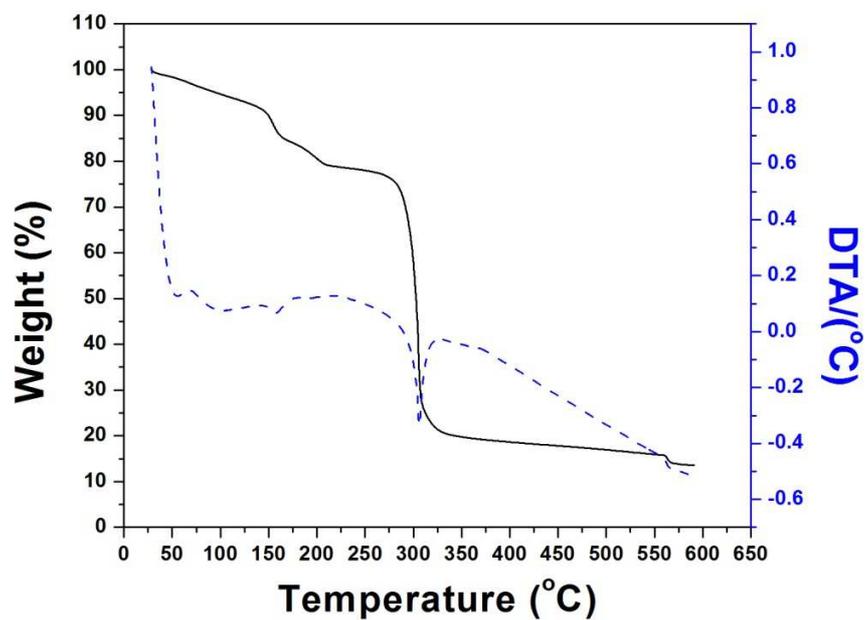
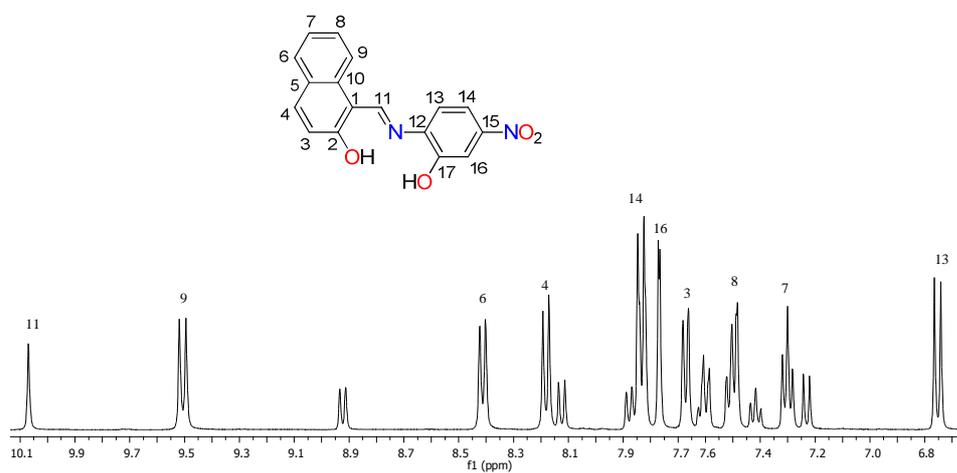
Espectro de RMN de ¹H del complejo de estaño 7 en CDCl₃.

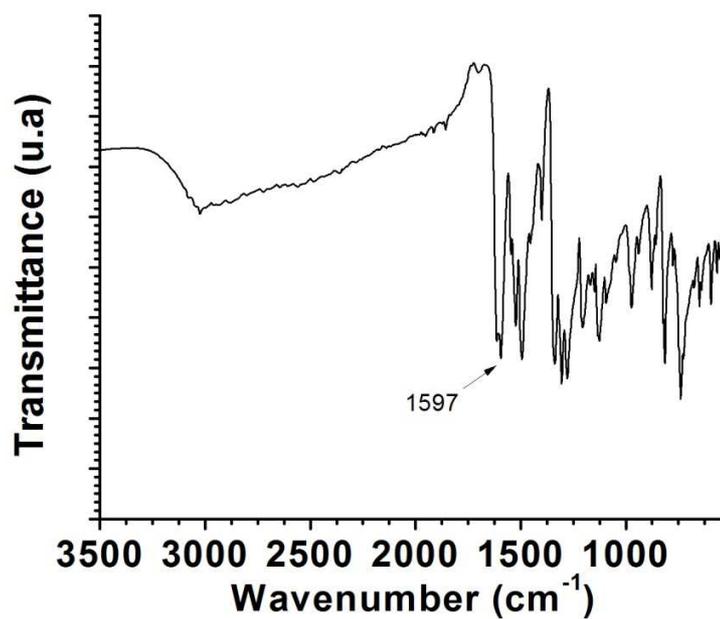
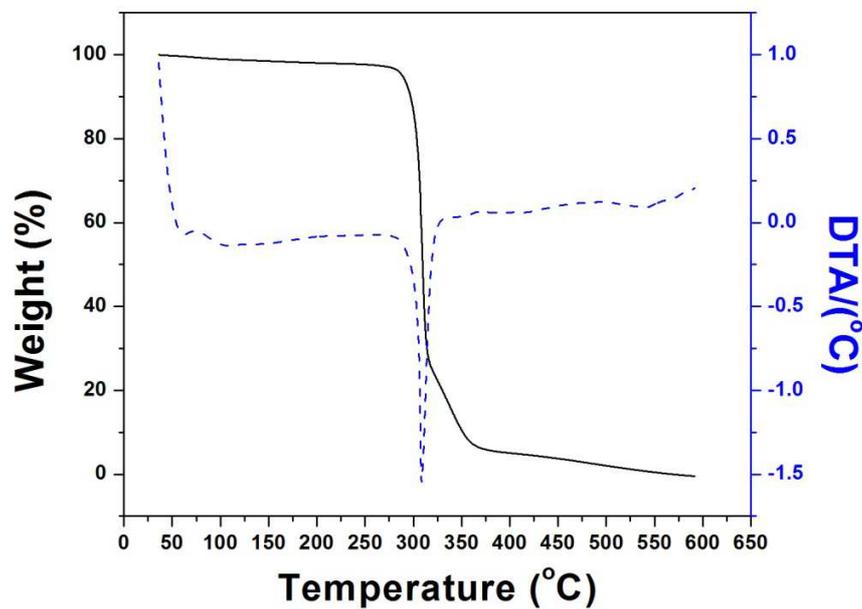


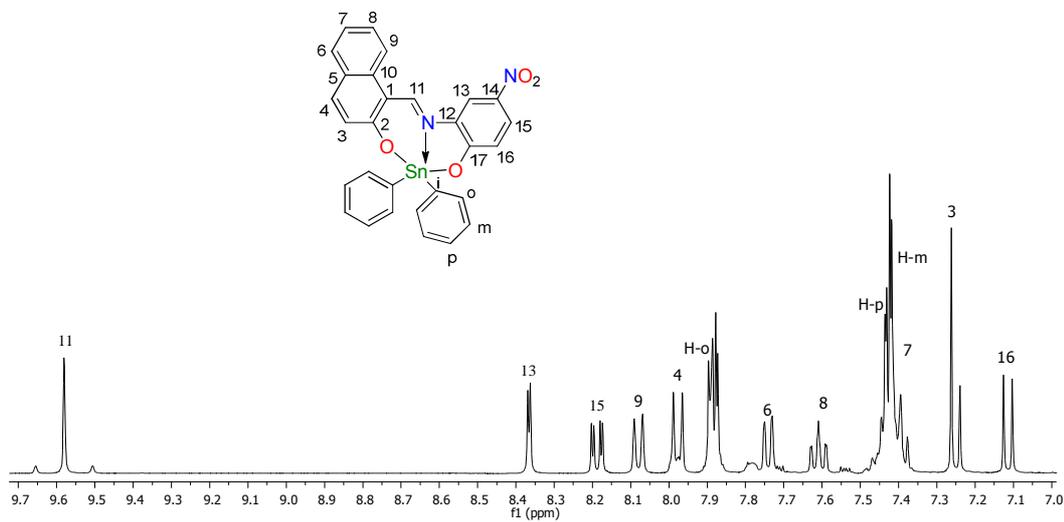
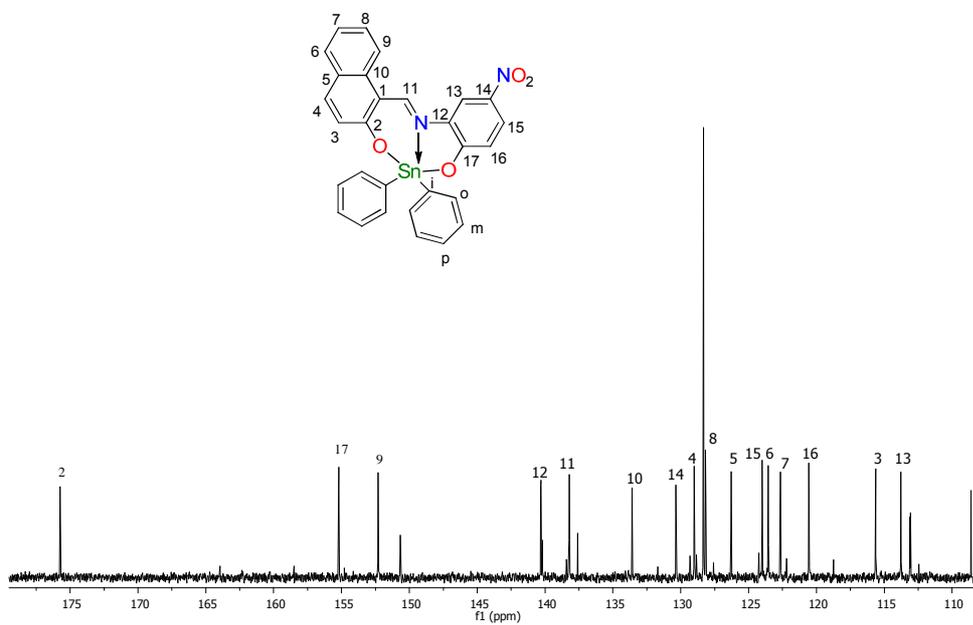
Espectro de RMN de ^{13}C del complejo de estaño 7 en CDCl_3 .

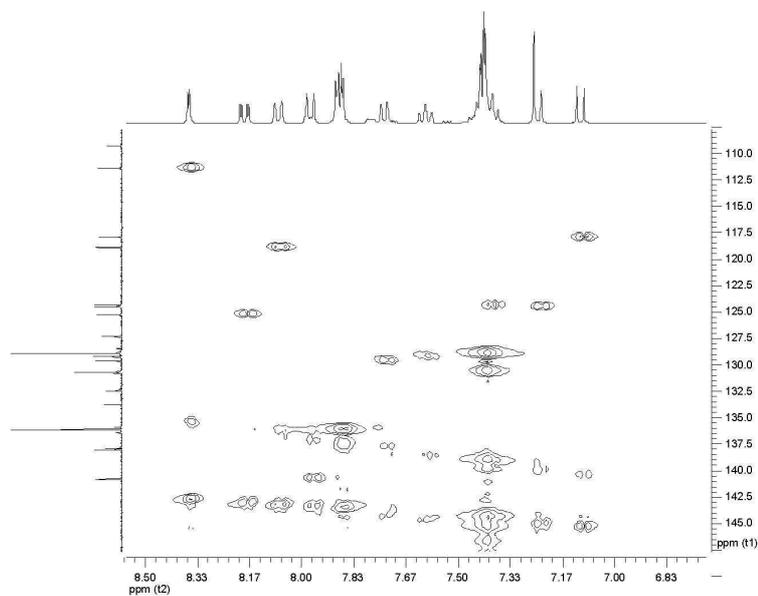


Espectro de IR para el compuesto 7

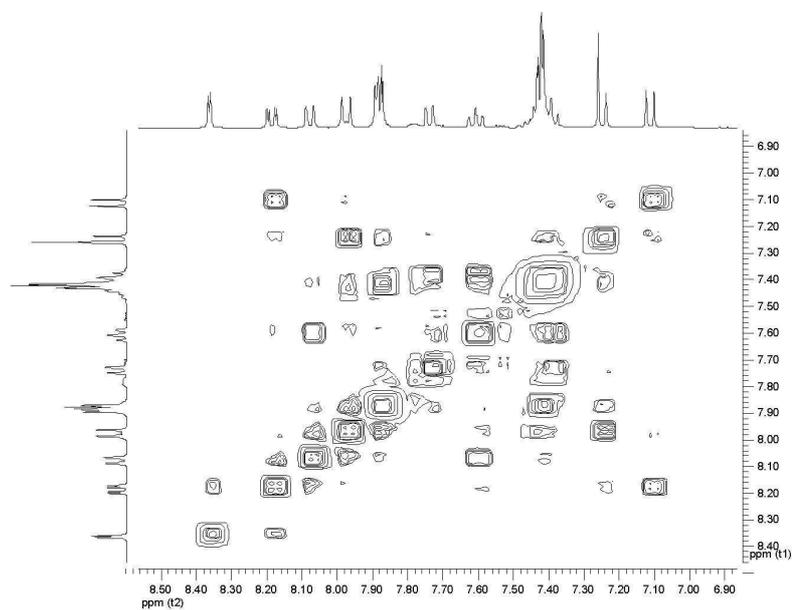
TGA y DTA para el compuesto **7**.Espectro de RMN de ^1H del complejo de estaño **8** en CDCl_3 .

Espectro de IR para el compuesto **8**TGA y DTA para el compuesto **8**.

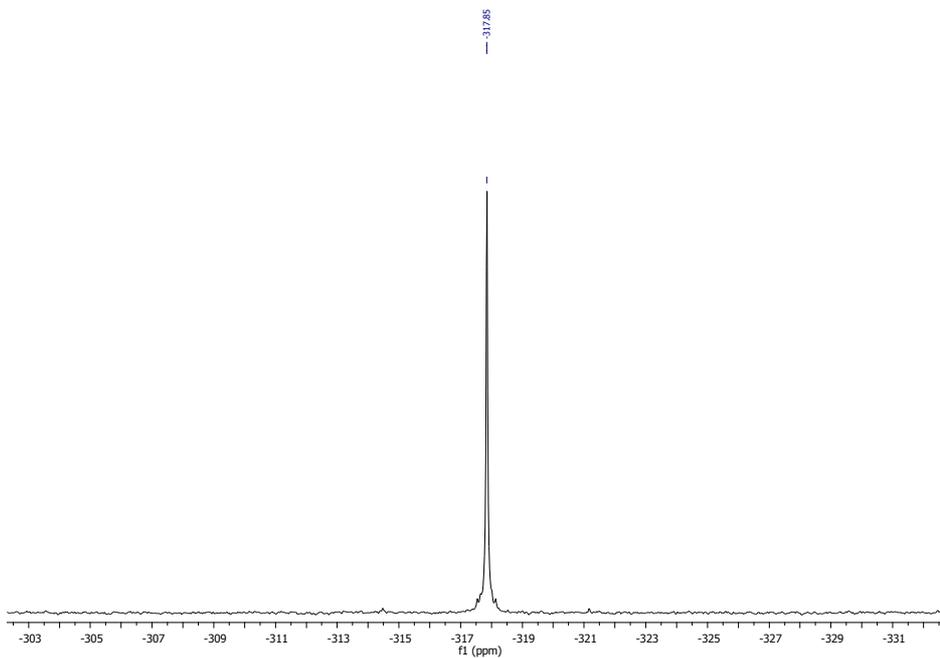
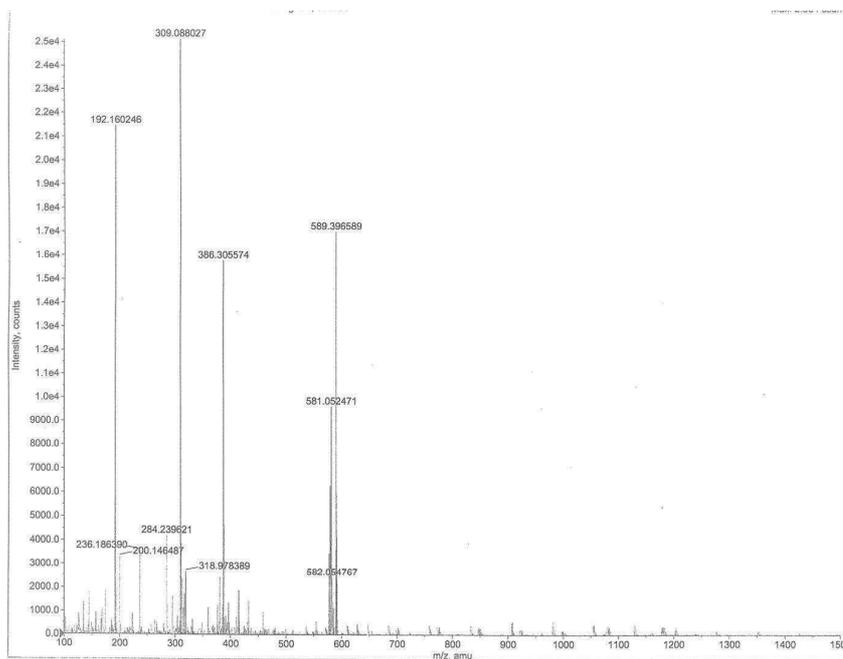
Espectro de RMN de ^1H del complejo de estaño **9** en CDCl_3 .Espectro de RMN de ^{13}C del complejo de estaño **9** en CDCl_3 .

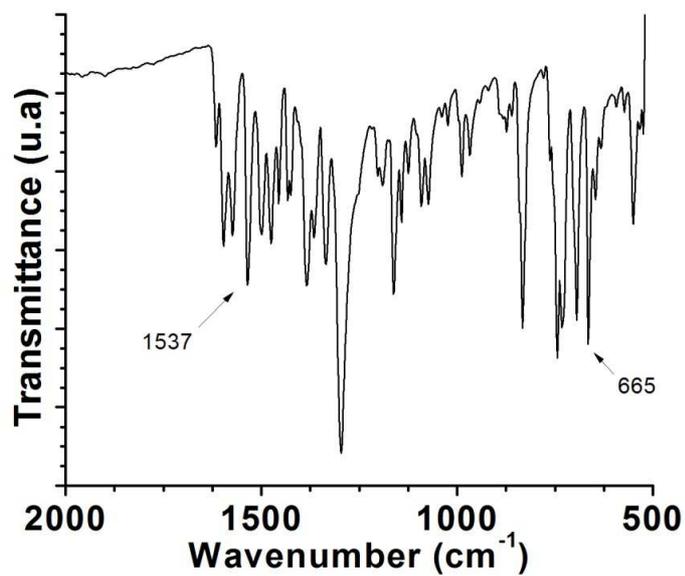


Espectro HETCOR para el compuesto **9** en CDCl_3 a 400 MHz.

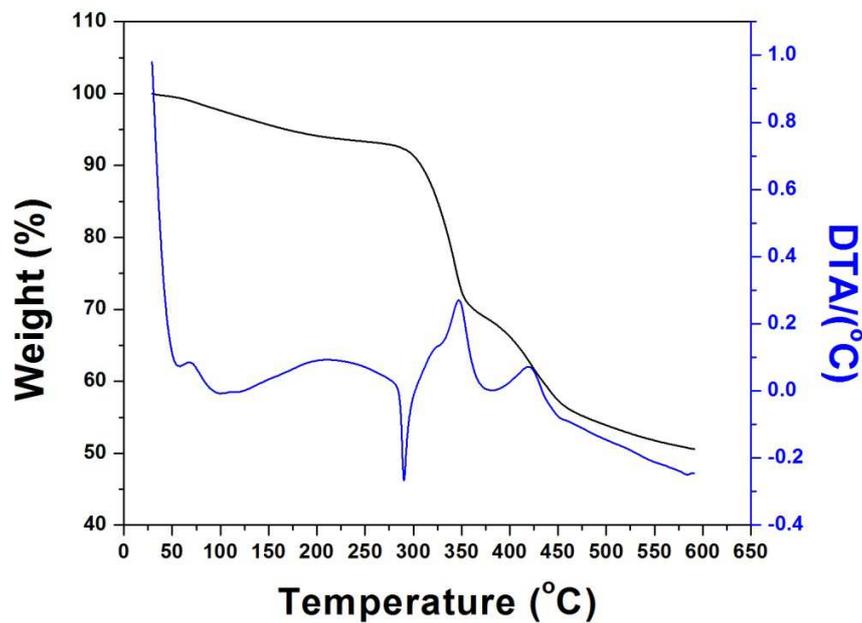


Espectro COSY para el compuesto **9** en CDCl_3 a 400 MHz.

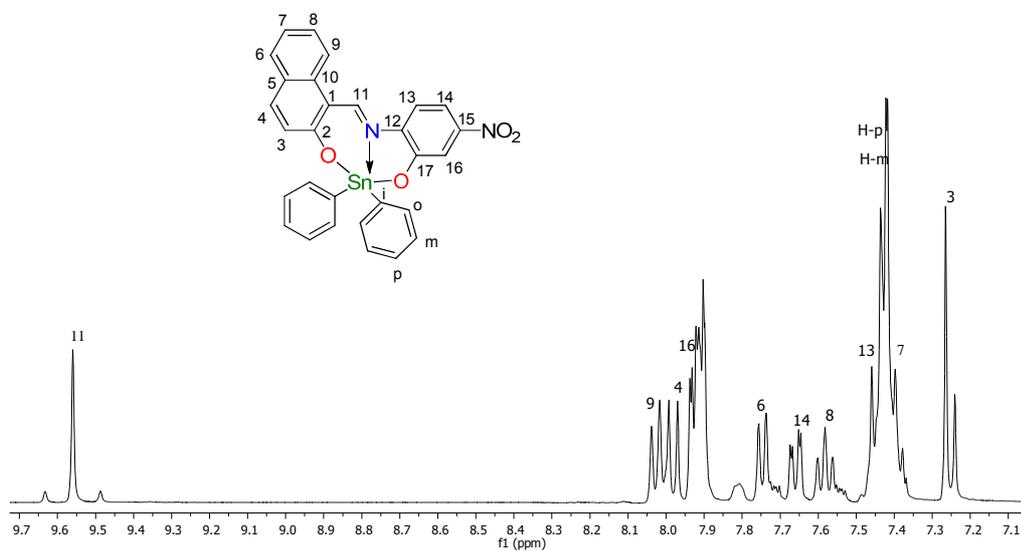
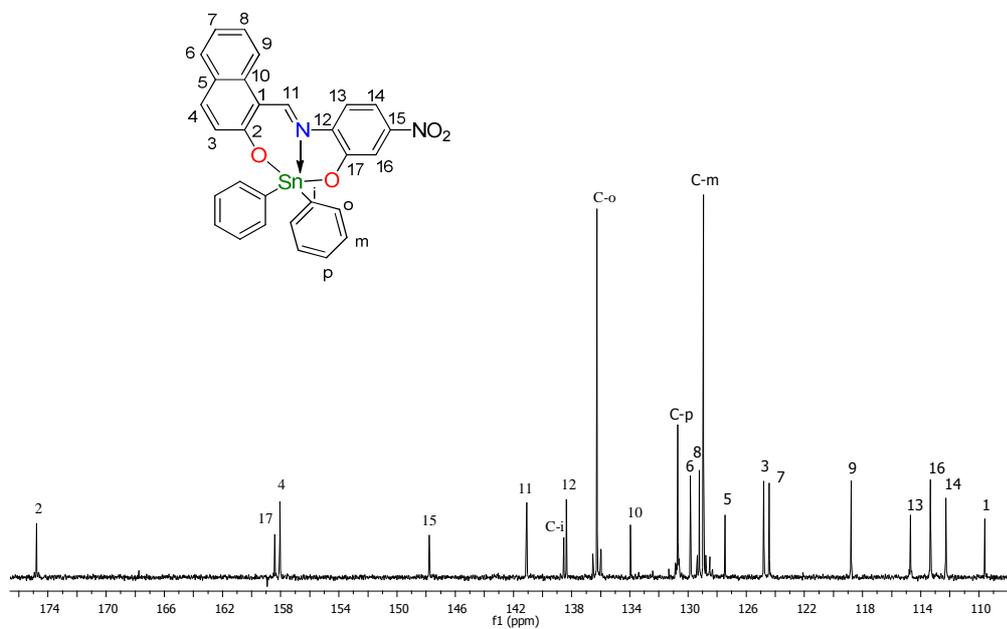
Espectro de RMN de ^{119}Sn para el compuesto **9**.Espectro de masas para el compuesto **9**

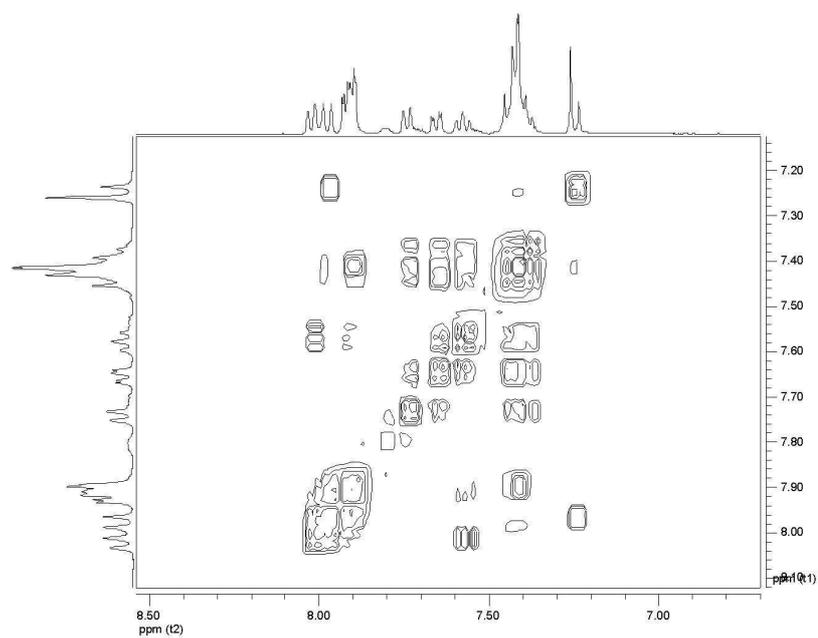


Espectro de IR para el compuesto 9

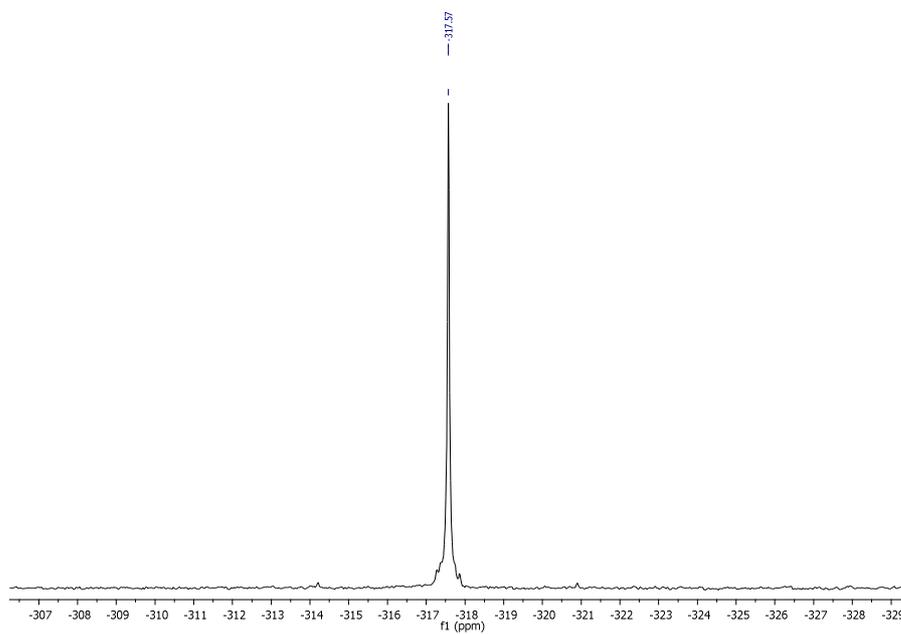


TGA y DTA para el compuesto 9.

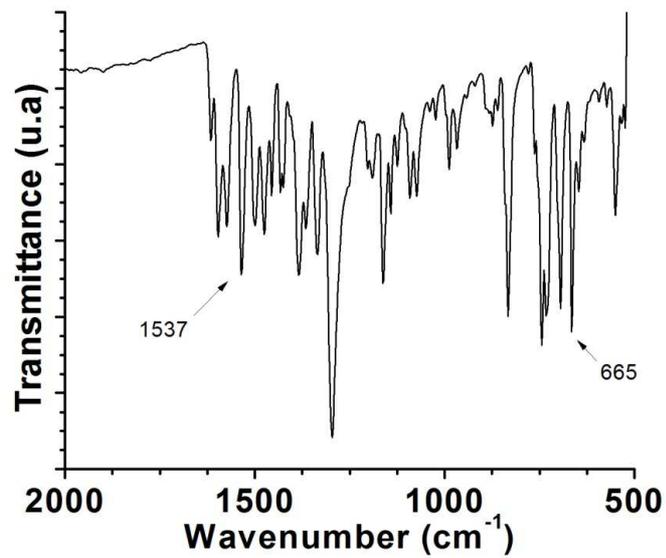
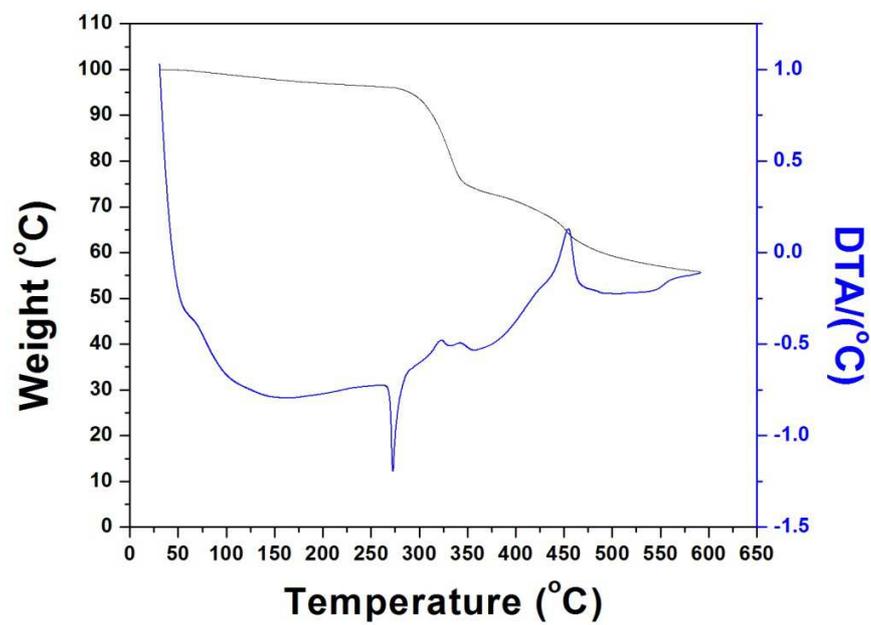
Espectro de RMN de ¹H del complejo de estaño **10** en CDCl₃.Espectro de RMN de ¹³C del complejo de estaño **10** en CDCl₃.



Espectro COSY para el compuesto **10** en CDCl_3 a 400 MHz.



Espectro de RMN de ^{119}Sn para el compuesto **10**.

Espectro de IR para el compuesto **10**TGA y DTA para el compuesto **10**.

REFERENCIAS

1. a) D. J. Stephens; V. J. Allan. Light microscopy techniques for live cell imaging. *Science*. **2003**, 300, 82-86. b) M. Zhang; M. Yu; F. Li; M. Z; M. Li; Y. Gao; L. Li; Z. Liu; J. Zhang; D. Zhang; T. Yi; and C. Huang. A Highly Selective Fluorescence Turn-on Sensor for Cysteine/Homocysteine and Its Application in Bioimaging. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10322–10323. c) M. Yu; F. Li; Z. Chen; H. Hu; C. Zhan; H. Yang; and C. Huang. Laser Scanning Up-Conversion Luminescence Microscopy for Imaging Cells Labeled with Rare-Earth Nanophosphors. *Anal. Chem.* **2009**, 81, 930–935.
2. A. J. Amoroso; M. P. Coogan; J. E. Dunne; V. Fernández; J. B. Hess; A. J. Hayes; D. Lloyd; C. Millet; S. J. A. Pope and W. Craig. Rhenium *fac* tricarbonyl bisimine complexes: biologically useful fluorochromes for cell imaging applications. *Chem. Commun.* **2007**, 3066-3068.
3. J. Qian; X. Li; M. Wei; X. Gao; Z. Xu and S. He. Bio-molecule-conjugated fluorescent organically modified silica nanoparticles as optical probes for cancer cell imaging. *The international online journal of optics*. **2008**, 16, 19568-19578.
4. a) P. T. Chou and Y. Chi. Phosphorescent Dyes for Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 380 –395. b) B. Maa; P. I. Djurovich; M. E. Thompson.

- Excimer and electron transfer quenching studies of a cyclometalated platinum complex. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249, 1501–1510. C. H. Huang; F. Y. Li; W. Huang. *Introduction to Organic Light-Emitting Materials and Divices*; Press of Fudan University: Shanghai. **2005**.
5. J. B. Pawlet (Ed.), *Handbook of Biological Confocal Microscopy*, Springer, New York, **2006**.
 6. R. P. Haugland. *A Guide to Fluorescent Probes and Labelling Technologies*, tenth ed. Invitrogen Molecular Probes, Eugene, OR, USA, **2005**.
 7. F. L. Thorp-Greenwood; R. G. Balasingham; M. P. Coogan. Organometallic complexes of transition metals in luminescent cell imaging applications. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 714, 12-21.
 8. Q. Zhao; C. Huang; F. Li. Phosphorescent heavy-metal complexes for bioimaging. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2508-2524.
 9. a) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson & S. R. Forrest. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*. **1998**, 395, 151-154. b) H. Yersin. In *Transition Metal and Rare Earth Compounds III*, Springer-Verlag, Berlin **2004**, 241, 1. c) E. Holder, B. M. W. Langeveld and U. S. Schubert. New Trends in the Use of Transition Metal–Ligand Complexes for Applications in Electroluminescent Devices. *Adv. Mat.* **2005**, 17, 1109-1121. d) Z. W. Liu; M. Guan; Z. Q. Bian; D. B. Nie; Z. L. Gong, Z. B. Li; C. H. Huang. Red Phosphorescent Iridium Complex Containing Carbazole-Functionalized β -Diketonate for Highly Efficient Nondoped Organic Light-Emitting Diodes *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1441-1448.

10. H. J. Bolink; L. Cappelli; E. Coronado; M. Grätzel; E. Ortí; R. D. Costa; P. M. Viruela and Md. K. Nazeeruddin. Stable Single-Layer Light-Emitting Electrochemical Cell Using 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline-bis (2-phenylpyridine) iridium (III) Hexafluorophosphate. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 14786–14787.
11. a) F. F. Chen; Z. Q. Bian; Z. W. Liu; D. B. Nie; Z. Q. Chen and C. H. Huang. Highly Efficient Sensitized Red Emission from Europium (III) in Ir–Eu Bimetallic Complexes by ³MLCT Energy Transfer. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 2507–2513. b) F. F. Chen, Z. Q. Bian, B. Lou; E. Ma; Z. W. Liu; D. B. Nie; Z. Q. Chen; J. Bian; Z. N. Chen and C. H. Huang. Sensitized near-infrared emission from lanthanides using an iridium complex as a ligand in heteronuclear Ir₂Ln arrays. *Dalton Trans.* **2008**, 5577-5583.
12. a) K. K.W. Lo; D. C. Ming Ng and C. K. Chung. First Examples of Luminescent Cyclometalated Iridium(III) Complexes as Labeling Reagents for Biological Substrates. *Organometallics* **2001**, *20*, 4999-5001. b) W. Zhan and A. J. Bard. Electrogenerated Chemiluminescence. 83. Immunoassay of Human C-Reactive Protein by Using Ru(bpy)₃²⁺-Encapsulated Liposomes as Labels. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 459-463. c) F. N. Castellano, J. D. Dattelbaum, and J. R. Lakowicz. Long-Lifetime Ru(II) Complexes as Labeling Reagents for Sulfhydryl Groups. *Anal. Chem.* **1998**, *255*, 165–170. d) J. G. Vosa and J. M. Kelly. Ruthenium polypyridyl chemistry; from basic research to applications and back again. *Dalton Trans.* **2006**, 4869–4883; F. L. Thorp; R. G. Balasingham; M. P. Coogan. Organometallic complexes of transition metals in luminescent cell imaging applications. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *714*, 12-21; F. Bolze, A. Hayek, X. H. Sun, P. L. Baldeck, C. Bourgogne, J. F. Nicoud. New insight in boron chemistry: Application in two-photon absorption. *Opt. Mater.* 2011, *33*, 1453-1458.
13. A. Hayek; F. Bolze; C. Bourgogne; P. L. Baldeck; P. Didier; Y. Arntz; Y. Mély and J. F. Nicoud. Boron Containing Two-Photon Absorbing Chromophores. 2. Fine Tuning of the

- One- and Two-Photon Photophysical Properties of Pyrazabole Based Fluorescent Bioprobes. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 9112–9119.
14. H. Reyes; B. M. Muñoz; N. Farfán; R. Santillan; S. Rojas-Lima; P. G Lacroix; et al. Synthesis, crystal structures, and quadratic nonlinear optical properties in a series of push–pull boronate derivatives. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2898–2903.
15. E. López-Torres; A. L. Medina-Castillo; J. F. Fernández-Sánchez; M. A. Mendiola. Luminescent organotin complexes with the ligand benzil bis(benzoylhydrazone). *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2305–2310.
16. B. B. Tushar, S. M. Cheerfulman, W. Willem, B. Monique. Self-assembly of diorganotin(IV) 2-[[*E*]-1-(2-oxyaryl)alkylidene]amino}acetates: An investigation of structures by X-ray diffraction, solution and solid-state tin NMR, and electrospray ionization MS. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3080–3094.
17. A. M. Donia; El-Boraey H. Photochromism and thermochromism of Sn (IV) complexes with 8-aminoquinoline and salicylidene-8-aminoquinoline. *Thermochim. Acta.* **1994**, 237, 195–201.
18. R. Singh; N. K. Kaushik. Organotin(IV) complexes of thiohydrazides and thiodiamines: synthesis, spectral and thermal studies. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* **2008**, 71, 669.
19. C. J. Evans. Industrial Uses of Tin Chemicals, In *Chemistry of Tin*, 2edn. *Edic. Ed. P. J. Smilth, Blackie Academic & Professional: Glasgow.* **1998**, 388–428.
20. T. S Basu; W. Rynjah; R. Willem; M. Biesemans; I. Verbruggen; M. Holčapek; D. de Vos; A Linden. Dibutyltin (IV) complexes of the 5-[[*E*]-2-(Aryl)-1-diazenyl]-2-hydroxybenzoic acid ligand: an investigation of structures by X-ray diffraction, solution

- and solid state tin NMR, electrospray ionisation MS and assessment of in vitro cytotoxicity. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4691-701.
21. M. Nath; S. Pokharia; R. Yadava. Organotin (IV) complexes of amino acids and peptides. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 99-149.
22. a) M. Lancaster. *Green Chemistry: An Introductory Text*, The Royal Society of Chemistry: London **2002**. b) P. Lidstrom; J. Tierney; B. Wathey; J. Westman. Microwave assisted organic synthesis a review. *Tetrahedron.* **2001**, 57, 9225-9283.
23. R. Gedye; F. Smith; K. Westaway; H. Ali; L. aldisera; L. Laberge; J. Rousell. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Letters.* 1986, 27, 279-282.
24. R. S. Varma and V. V. Namboodiri. Solvent-free preparation of ionic liquids using a household microwave oven. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1309-1313.
25. S. Belwal. Green revolution in chemistry by microwave assisted synthesis: A review. *Modern Chemistry.* **2013**, 1, 22-25.
26. R. Chan-Navarro; V. M. Jiménez-Pérez; B. M. Muñoz-Flores; H. V. Rasika Dias; I. Moggio, E. Arias, et al. Luminescent Organoboron Compounds Derived from Salicylidenebenzohydrazide: Synthesis, Characterization, Structure, and Photophysical Properties. *Dyes and Pigments* **2013**, 99, 1036-1043.
27. a) T. Izumi; S. Kobashi; K. Takimiya; Y. Aso; T. Otsubo. Synthesis and Spectroscopic Properties of a Series of β -Blocked Long Oligothiophenes up to the 96-mer: Reevaluation of Effective Conjugation Length. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5286-5287 b) H. Wang; G. Chen; Y. Liu; L. Hu; X. Xu; S. Ji. The synthesis and characterization of novel dipolar fluorescent materials based on a quinoxaline core. *Dyes and Pigments.* **2009**, 83, 269-275.

28. Y. L. Rao; S. Wang. Four-coordinate organoboron compounds with a π -conjugated chelate ligand for optoelectronic applications. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12263-12274.
29. Z. Rehman, N. Muhammad, S. Shuja, S. Ali, I. S. Butler, A. Meetsma, M. Khan. New dimeric, trimeric and supramolecular organotin(IV) dithiocarboxylates: Synthesis, structural characterization and biocidal activities. *Polyhedron.* **2009**, 28, 3439-3448.
30. P. J. Smith. Chemistry of Tin 2nd ed, Blackie, London, **1998**; A. G. Davies, Organotin Chemistry, VCH, Weinheim, **1997**.
31. M. Kidwai; B. Dave; P. Misra; R. K. Saxena; M. Singh. Novel synthetic approach for antifungal and antibacterial organotin compounds. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, 465-468.
32. a) H. Schirok. Microwave-Assisted Flexible Synthesis of 7-Azaindoles. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5538-5545. b) E. Petricci; A. Mann; A. Schoenfelder; A. Rota; M. Taddei. Microwaves Make Hydroformylation a Rapid and Easy Process. *Org. Lett.* **2006**, 8, 3725-3727.
33. R.V. Singh; P. Chaudhary; K. Poonia; S. Chauhan. Microwave-assisted synthesis, characterization and biological screening of nitrogen-sulphur and nitrogen-oxygen donor ligands and their organotin(IV) complexes. *Spectrochimica Acta Part A.* **2008**, 70, 587-594.
34. P. Chaudhary; M. Swami; D. K. Sharma; R. V. Singh. Ecofriendly synthesis, antimicrobial and antispermatogenic activity of triorganotin(IV) complexes with 4'-nitrobenzanilide semicarbazone and 4'-nitrobenzanilide thiosemicarbazone. *Appl. Organometal. Chem.* **2009**, 23, 140-149.

35. A. M. Donia; H. El-Boraey. Photochromism and thermochromism of Sn(IV) complexes with 8-aminoquinoline and salicylidene-8-aminoquinoline. *Thermochim. Acta.* **1994**, 237, 195-201.
36. Y. Chen; B- Zhang; J. G. Chen; D. Y. Huang. Solvent effects on the absorption and fluorescence characteristics of tin (IV) mesoporphyrin. *Spectrochimica Acta Part A.* **2001**, 57, 2451-2456.
37. K. Takano, T. Shibahara. Fluorescent Tin (IV) Complexes with Schiff Base Ligands. *Chemistry Letters.* **2008**, 37, 70-71.
38. J. Wu-Jiu; Y. Nian-Fa; K. Dai-Zhi; F. Yong-Lan; Z. Fu-Xing; W. Jian-Qiu; L. Meng-Qin; Y. Jiang-Xi. Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Property of the One-dimensional Chain Chlorodibenzyltin 2-Quininate. Chinese. *J. Struct. Chem.* **2011**, 30 1327-1331.
39. K. Takano; M. Takahashi; T. Fukushima; M. Takezaki; T. Tominaga; H. Akashi; H. Takagi; T. Shibahara. Fluorescent Tin(IV) Complexes with Schiff Base Ligands: Synthesis, Structures, and Fluorescence Lifetime. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, 85, 1210-1221.
40. A. J. Amoroso; M. P. Coogan; J. E. Dunne; V. Ferná'ndez-Moreira; J. B. Hess; A. J. Hayes, D. Lloyd; C. Millet; S. J. A. Pope; C. Williams. Rhenium fac tricarbonyl bisimine complexes: biologically useful fluorochromes for cell imaging applications. *Chem. Commun.* **2007**, 3066–3068.
41. L. Murphy; A. Congreve; L. O. P. Isson; J. A. G. Williams. The time domain in co-stained cell imaging: time-resolved emission imaging microscopy using a protonatable luminescent iridium complex. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8743–8745.

42. K. Chi-Kin; W. Ka-Leung; C. Wing-Yin; L. Yun-Wah; L. King-Yan S.; T. Hoi-Lam, T. Sai-Wah; C. Kok-Wai; L. Kai-Chung; Y. Yang-Yi; C. Jin-Can; M. Hon-Wah L. A Bioaccumulative Cyclometalated Platinum (II) Complex with Two-Photon-Induced Emission for Live Cell Imaging. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 872-878.
43. S. K. Leung; K. Y. Kwok; K. Y. Zhang; K. K. W. Lo. Design of Luminescent Biotinylation Reagents Derived from Cyclometalated Iridium (III) and Rhodium (III) Bis(pyridylbenzaldehyde) Complexes. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4984–4995.
44. F. Bolze; A. Hayek; X. H. Sun; P. L. Baldeck; C. Bourgogne; J. F. Nicoud. New insight in boron chemistry: Application in two-photon absorption. *Optical Materials.* **2011**, 33, 1453–1458.
45. G. M. Sheldrick. SHELX-97: Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures; *Universität Göttingen: Göttingen, Germany* **1997**.
46. A. T. R Williams; S. A. Winfield; J. N. Miller. Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. *Analyst.* **1983**, 108, 1067-1107.
47. A. Felouat; A. D'Aléo; F. Fages. Synthesis and Photophysical Properties of Difluoroboron Complexes of Curcuminoid Derivatives Bearing Different Terminal Aromatic Units and ameso-Aryl Ring. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 4446-4455.
48. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller. Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. *Analyst.* **1983**, 108, 1067-71.
49. R. B. N. Bessy; K. M. R. Prathapachandra, E. Suresh. Synthesis, spectral characterization and crystal structure of N-2-hydroxy-4-metoxybenzaldehyde-N-4-nitrobenzoylhydrazone and its square planar Cu (II) complex, *Spectroch Acta Part A.* **2008**, 71, 1253-1260.

50. H. Reyes; B. M. Muñoz; N. Farfán; R. Santillan; S. Rojas-Lima; P. G. Lacroix; K. Nakatan. Synthesis, crystal structures, and quadratic nonlinear optical properties in a series of push–pull boronate derivatives. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2898-2903.
51. H. I. Beltrán; L. S. Zamudio-Rivera; T. Mancilla; R. Santillan; N. Farfán. One-Step Preparation, Structural Assignment, and X ray Study of 2,2-Di-*n*-butyl- and 2,2-Diphenyl-6-aza-1,3-dioxa-2-stannabenzocyclononen-4-ones Derived from Amino Acids. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2291-2306.
52. K. Takano; M. Takahashi; T. Fukushima; M. Takezaki; T. Tominaga; H. Akashi; H. Takagi; T. Shibahara. Fluorescent Tin (IV) Complexes with Schiff Base Ligands: Synthesis, Structures, and Fluorescence Lifetime. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, 85, 1210-1221.
53. R. B. N. Bessy; K. M. R. Prathapachandra; E. Suresh. Synthesis, spectroscopic characterization and crystal structure of mixed ligand Ni(II) complex of *N*-4-diethylaminosalicylidine-*N'*-4-nitrobenzoyl hydrazone and 4-picoline. *Struct. Chem.* **2006**, 17, 201-208.
54. N. Li; W. Tang; Y. Xiang; A. Tong; P. Jin; Y. Ju. Fluorescent salicylaldehyde hydrazone as selective chemosensor for Zn²⁺ in aqueous ethanol: a ratiometric approach. *Luminescence.* **2010**, 25, 445-451.
55. a) Berlman IB. Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. 2nd ed. London, New York: Academic Press: **1971**. b) Lakowicz JR. Principles of fluorescence spectroscopy. 2nd ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers: **1999**.
56. J. Huotari; A. Helenius. Endosome maturation. *The EMBO journal.* **2011**, 30, 3481-3500.

57. J. Mikus; D. Steverding. A simple colorimetric method to screen drug cytotoxicity against *Leishmania* using the dye Alamar Blue®. *Parasitology international*. **2000**, 48, 265-269.
58. C. W. Tang; S. A. Van Slyke. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett* **1987**, 51, 913-915.
59. MLA style: "Nobel Prizes 2014". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. Web. 23 Oct 2014. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/lists/year/
60. R. D. Costa; E. Orti; H. J. Bolink. Luminescent Ionic Transition-Metal Complexes for Light-Emitting Electrochemical Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8178-8211.
61. Y. G. You; W. W. Nam. Photofunctional triplet excited states of cyclometalated Ir(III) complexes: beyond electroluminescence. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7061-7084.
62. D. A. K. Vezzu; J. C. Deaton; J. S. Jones; L. Bartolotti; C. F. Harris; A. P. Marchetti; M. Kondakova; R. D. Pike; S. Huo. Highly Luminescent Tetradentate Bis-Cyclometalated Platinum Complexes: Design, Synthesis, Structure, Photophysics, and Electroluminescence Application. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5107-5119.
63. K. J. Lotitoz; J. C. Peters. Efficient luminescence from easily prepared three-coordinate copper(I) arylamidophosphines. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3690-3692.
64. V. Chandrasekhar; K. Gopal; P. Sasikumar; R. Thirumoorthi. Organooxotin assemblies from Sn-C bond cleavage reactions. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1745-1765.
65. K. E. Appel. Organotin Compounds: Toxicokinetic Aspects. *Drug. Metab. Rev.* **2004**, 36, 763-786.

66. T. S. Basu; W. Rynjah; R. Willem; M. Biesemans; I. Verbruggen; M. Holčapek; D. de Vos; A. Linden. Dibutyltin (IV) complexes of the 5-[(E)-2-(Aryl)-1-diazenyl]-2-hydroxybenzoic acid ligand: an investigation of structures by X-ray diffraction, solution and solid state tin NMR, electrospray ionisation MS and assessment of in vitro cytotoxicity. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4691-4701.
67. M. Nath; S. Pokharia; R. Yadava. Organotin (IV) complexes of amino acids and peptides. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 99-149.
68. D. M. Li; R. T. Hu; W. Zhou; P. P. Sun; Y. H. Kan; Y. P. Tian; et al. Synthesis, Structures, and Photophysical Properties of Two Organostannoxanes from a Novel Acrylic Acid Derived from Phenothiazine. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 18, 2664-2672.
69. B. B. Tushar; S. M. Cheerfulman; W. Willem; B. Monique. Self-assembly of diorganotin (IV) 2-{[(E)-1-(2-oxyaryl)alkylidene]amino}acetates: An investigation of structures by X-ray diffraction, solution and solid-state tin NMR, and electrospray ionization MS. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3080-3094.
70. M. Nath; K. S. Pramendra. Chemistry and applications of organotin (IV) complexes of Schiff bases. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7077-7121.
71. A. M. Donia; H. El-Boraey. Photochromism and thermochromism of Sn (IV) complexes with 8-aminoquinoline and salicylidene-8-aminoquinoline. *Thermochim Acta.* **1994**, 237, 195-201.
72. X. T. Tao; M. Shimomura. Tetravalent tin complex with high electron affinity for electroluminescent applications. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 3522-3524.
73. a) J. H. Burroughes; D. D. C. Bradley; A. R. Brown; R. N. Marks; K. Mackay; R. H. Friend, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **1990**, 347,

- 539-541. b) A. Kraft; A. C. Grimsdale; A. B. Holmes. Electroluminescent Conjugated Polymers—Seeing Polymers in a New Light. *Angew Chem Int Ed* **1998**, 37, 402-428. c) M. T. Bernius; M. O'Brien; J. Inbasekaran; W. Wu. Progress with Light-Emitting Polymers. *Adv Mater* **2000**, 12, 1737-1750. d) J. F. Wang; G. E. Jabblour, E. A. Mash, J. Anderson, Y. Zhang, P. A. Lee, et al. Oxadiazole Metal Complex for Organic Light-Emitting Diodes. *Adv Mater* **1999**, 11, 1266-1269. e) R. Pohl, V. A. Montes, J. Shinar, P. Jr. Anzenbacher. Red-Green-Blue Emission from Tris(5-aryl-8-quinolinolate)Al(III) Complexes. *J Org Chem* **2004**, 69, 1723-1725.
74. A. G Davies. Organotin Chemistry. Blackie Academic & Professional. **1995**; b) P. J. Smith. Chemistry of tin. *Blackie Academic & Professional*. Second Edition. **1998**.
75. H. B. Michaelson. The work function of the elements and its periodicity. *J App. Phys* **1997**, 48, 4729.
76. J. K. Park; W. S. Kim; G. Otgondemberel; B. J. Lee; D. E. Kim; Y. S. Kwon. Photoluminescence and electroluminescence properties of organotin (IV) complexes. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **2008**, 321, 266-270.
77. V. M. Jiménez-Pérez; H. Nöth, A. Ariza-Castolo, A. Flores-Parra; R. Contreras. Optically active pentacyclic diorganotin compounds. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1584-1589.
78. H. I. Beltrán; L. S. Zamudio-Rivera; T. Mancilla; R. Santillan; N. Farfán. One-Step Preparation, Structural Assignment, and Xray Study of 2,2-Di-n-butyl- and 2,2-Diphenyl-6-aza-1,3-dioxa-2-stannabenzocyclononen-4-ones Derived from Amino Acids. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2291-2306.
79. B. Wrackmeyer. Application of ^{119}Sn NMR Parameters. *Annu Rep NMR Spectrosc* **1999**, 38, 201-64.

80. L. Tiana; X. Liu; X. Zheng; Y. Sun; D. Yan; L. Tu. Synthesis, characterization and cytotoxic activity of new diorganotin (IV) complexes of N-(3,5-dibromosalicylidene)tryptophane. *Appl. Organom. Chem.* **2011**, 25, 298-304.
81. The excitation spectrum of **2** could not be obtained as the fluorescence of this molecule was not detectable under our experimental conditions.
82. R. Chan-Navarro; V. M. Jiménez-Pérez; B. M. Muñoz-Flores; H. V. Rasika Dias; I. Moggio, E. Arias, et al. Luminescent Organoboron Compounds Derived from Salicylidenebenzohydrazide: Synthesis, Characterization, Structure, and Photophysical Properties. *Dyes and Pigments* **2013**, 99, 1036-1043.
83. a) S. H. Li; F. R. Chen; Y. F. Zhou; J. N. Wang; H. Zhang; J. G. Xu. Enhanced fluorescence sensing of hydroxylated organotins by a boronic acid-linked Schiff base. *Chem. Commun.* **2009**:4179-81. b) C. Shuang-Lian; Y. Chen; S. Wen-Xia; L. Hui; C. Yun; Y. Shi-Shan. 2-, 3-, and 4-(1-Oxo-1H-2,3-dihydroisindol-2-yl)benzoic acids and their corresponding organotin carboxylates: Synthesis, characterization, fluorescent, and biological activities. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2010**, 20, 5649-5652.
84. a) S. M. Crawford; A. A. Al-Sheikh; C. T. Stanley; A. Thompson. Synthesis and Characterization of Fluorescent Pyrrolyldipyrinato Sn(IV) Complexes. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 8207-8213. b) E. López-Torres; A. L. Medina-Castillo; J. F. Fernández-Sánchez; M. A. Mendiola. Luminescent organotin complexes with the ligand benzil bis(benzoylhydrazone). *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2305-10. c) L. Shun-Hua; C. Fei-Ran; Z. Yue-Feng; W. Jia-Ni; Z. Hong; X. Jin-Gou. Enhanced fluorescence sensing of hydroxylated organotins by a boronic acid-linked Schiff base. *Chem. Commun.* **2009**, 4179-81.
85. a) X. T. Tao; M. Shimomura; H. Suzuki; S. Miyata; H. Sasabe. Tetravalent tin complex with high electron affinity for electroluminescent applications. *Appl. Phys. Lett.* **2000**,

76, 3522-3524. b) Y. Fazaeli; M. M. Amini; E. Najafi; E. Mohajerani; M. Janghour; A. Jalilian; et al. Synthesis and Character ization of 8-hydroxyquinoline Complexes of Tin(IV) and Their Application in Organic Light Emitting Diode. *J. Fluoresc.* **2012**, 22, 1263-1270.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

María Concepción García López

Candidato para obtener el grado de
Doctor en Ciencias con Orientación
En Química de los Materiales

Tesis:

Síntesis tradicional vs microondas: caracterización, determinación de propiedades
ópticas de compuestos de estaño y su potencial aplicación como marcadores
fluorescentes

Campo de estudio: Química de los Materiales.

Biografía: Nacida en Córdoba, Veracruz el 25 de Marzo de 1979

Educación:

Licenciatura: Licenciado en Química Industrial
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Veracruzana

Maestría: Especialidad en Química Orgánica.
Centro de Investigaciones Químicas
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Experiencia Profesional:

- Profesor-Investigador T.C. Facultad de Química- Universidad Autónoma de Yucatán. 2008-2011
- Auxiliar de Investigación. Centro de Investigación y de estudios Avanzados (CINVESTAV-IPN). 2002-2004