



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA FAKULTATEA
FACULTAD DE QUÍMICA

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

Grado en Química

TRABAJO FIN DE GRADO

Desarrollo de sensores fluorescentes organometálicos para la detección de Ba²⁺ en experimentos de decaimiento doble beta sin neutrino.

Autor/a: Pablo Ramón García Valle

Dirigido por: Zoraida Freixa y Iván Rivilla

San Sebastián, Septiembre de 2022

GIPUZKOAKO CAMPUSA
CAMPUS DE GIPUZKOA
Pº. Manuel de Lardizabal, 3
20018 DONOSTIA-SAN
SEBASTIAN
GIPUZKOA

Índice.

1. Introducción.....	7
1.1. El experimento Next.	13
1.2. Luminiscencia.....	19
1.2.1. Fluorescencia.....	21
1.2.2. Fosforescencia.....	21
1.3. Luminiscencia en compuestos orgánicos / inorgánicos.....	22
1.3.1. Compuestos orgánicos.	22
1.3.2. Compuestos inorgánicos.....	22
1.4. Funcionalización en superficie:	24
2. Objetivos.....	26
3. Resultados y discusión.....	27
3.1. Síntesis y caracterización.	27
3.1.1. Síntesis de [Ru(bipy) ₂ (bipy-APTES)]PF ₆ (1ab).....	28
3.1.2. Síntesis de 3-aminopropilsilatrano (e). ¹⁹	39
3.1.3. Síntesis de [Ru(bipy) ₂ (bipy-sil)]PF ₆ (1ae).....	42
3.1.4. Síntesis de [Ir(Fppy) ₂ (μ-Cl)] ₂ (2c). ²²	48
3.1.5. Síntesis de [Ir(Fppy) ₂ (bipy-COOH)] (2cd). ²³	50
3.1.6. Síntesis de [Ir(Fppy) ₂ (bipy-sil)]OTf (2ce).....	53
3.2. Espectroscopia ordenada por difusión (DOSY).....	57
3.3. Estudio de propiedades luminiscentes.	59
3.3.1. UV-Vis:.....	59
3.3.2. Fluorescencia.....	61
3.4. Espectrometría de masas.	67
3.5. Espectroscopia FTIR.	68
4. Parte experimental.	71
4.1. Síntesis de Bipy-APTES (b). ¹⁶	71
4.2. Síntesis de [Ru(bipy) ₂ (bipy-COOH)] PF ₆ (1ad). ^{14,15}	71
4.3. Síntesis de 3-aminopropilsilatrano (e). ¹⁹	72
4.4. Síntesis de [Ru(bipy) ₂ (bipy-sil)] PF ₆ (1ae). ^{14,20,21}	72
4.5. Síntesis de [Ir(Fppy) ₂ (μ-Cl)] ₂ (2c). ²²	73
4.6. Síntesis de [Ir(Fppy) ₂ (bipy-COOH)]OTf (2cd). ²³	73
4.7. Síntesis de [Ir(Fppy) ₂ (bipy-sil)] OTf (2ce). ^{20,21}	74
5. Conclusiones.....	75
6. Bibliografía.....	77

Resumen.

Los metales de transición Ir y Ru, han sido estudiados a lo largo de la historia con gran profundidad ya que gozan de propiedades luminiscentes excelentes. Es por ello que en este trabajo de fin de grado se emplean ambos metales con la finalidad de sintetizar dos complejos organometálicos con propiedades luminiscentes con la capacidad de anclarse sobre una superficie de cuarzo y mantener dichas propiedades luminiscentes. Para llevar a cabo este trabajo, se han empleado ambos metales Ru y Ir en diferentes estados de oxidación (2+) y (3+) respectivamente y los ligandos orgánicos: ácido-[2,2'-bipiridina]-4,4'-dicarboxílico, 2-(3,5-difluorofenil)piridina, 2,2'-bipiridina y 3-aminopropilsilatrano, derivado de 3-aminopropiltrietoxisilano. El proceso consiste en generar en primer lugar ambos complejos con el ligando ácido-[2,2'-bipiridina]-4,4'-dicarboxílico para posteriormente anclar el ligando 3-aminopropilsilatrano que será por donde los complejos se soportarán sobre la superficie de cuarzo mediante reacciones de silanización. Una vez sintetizados, se estudian sus propiedades luminiscentes tanto en solución como anclados en superficie, verificando que dichas propiedades se mantienen en ambos casos con menor intensidad que en solución. Finalmente con una nueva metodología, se estima una aproximación de la densidad de las moléculas soportadas en las superficies de cuarzo.

Abstract.

The transition metals Ir and Ru, have been studied throughout history with great depth since they have excellent luminescent properties. For this reason, both metals are used in this work in order to synthesize two organometallic complexes with luminescent properties with the ability to anchor on a quartz surface and maintain these luminescent properties. To carry out this work, both metals Ru and Ir in different oxidation states (2+) and (3+) respectively and the organic ligands: 2-[2,2'-bipyridine]-4,4'-dicarboxylic acid, 2-(3,5-difluorophenyl)pyridine, 2,2'-bipyridine and 3-aminopropylsilatrane have been used. The process consists of firstly generating both complexes with the ligand 2-[2,2'-bipyridine]-4,4'-dicarboxylic acid and then anchoring the 3-aminopropylsilyl silatrane ligand, which will be where the complexes will be supported on the quartz surface by silanization reactions. Once synthesized, their luminescent properties are studied both in

solution and anchored on the surface, verifying that these properties are maintained in both cases with lower intensity than in solution. Finally, using a new methodology, an approximation of the density of the molecules supported on the quartz surfaces is estimated.

1. Introducción

Desde tiempos inmemoriales se trata de conocer el origen del universo. A lo largo de la historia, el ser humano ha desarrollado distintas teorías acerca de cuál es el origen del universo y su funcionamiento. Entre las diferentes teorías que existen hoy en día, la más conocida y aceptada por la sociedad es la teoría del Big-Bang. Esta teoría, describe al universo como un continuo espacio-tiempo y explica su origen partiendo de la base de que el universo se encontraba en un estado inicial de muy alta densidad y temperatura el cual, en un momento dado, "explotó" generando cantidades iguales de materia y antimateria dando así origen al universo tal y como lo conocemos en la actualidad, que se encuentra en continua expansión.

La comprensión de este fenómeno, no es para nada sencilla, los avances científicos y tecnológicos nos proporcionan nuevas capacidades a medida que éstas evolucionan para poder comprender dicho fenómeno. Fue en el año 1928 Paul Dirac quien ayudó a comprender algo mejor este fenómeno mediante su interpretación en la cual decía que si existía un electrón con carga negativa, también debía de existir un positrón, con carga opuesta, es decir, debe de existir una antipartícula para cada partícula, con cargas opuestas. Es aquí cuando nació el concepto materia-antimateria.

La tecnología actual nos permite observar el fondo cósmico de microondas, un eco del Big-Bang que pueden detectar los telescopios (*Figura 1*). Expertos sugieren que cuando el universo estaba naciendo, materia y antimateria se aniquilaron entre sí. Por lo que, si ambas hubieran estado distribuidas de igual manera, nada podríamos decir ya que el universo no existiría. Como estamos aquí discutiendo sobre el tema, se puede considerar que todo lo que hoy conocemos se debe a una pequeña diferencia entre materia y antimateria, la batalla que tuvo lugar en llamémoslo el origen del universo la ganó la materia. Para explicar esto, la teoría más firme dice que debe de existir una partícula elemental capaz de ser a la vez ambas cosas (materia y antimateria) con una ligerísima preferencia por la materia.



Figura 1. Imágenes detectadas por el telescopio James Webb. ¹

Una partícula elemental, se refiere a aquellas partículas que el ser humano llega a conocer las cuales no están formadas por partículas más pequeñas o por lo menos que podamos demostrar experimentalmente. La tabla periódica de los elementos nos describe todos los elementos que existen en el Universo y que constituyen toda la materia que conocemos. Desde un punto de vista microscópico, dicha tabla puede reducirse a tres partículas elementales: el quark llamado "u", el quark llamado "d" y el electrón llamado "e". Dos u y un d forman un protón, y dos d y un u forman un neutrón. Combinando protones, neutrones y electrones, conseguimos todos los elementos del Universo.

Si a las partículas elementales anteriores le añadimos otra llamada neutrino " ν ", tenemos una primera familia de partículas elementales. Sin embargo, en la naturaleza existen otras dos familias más (véase la figura 2). Las tres familias están formadas por el mismo tipo de partículas, quarks ("u" y "d", "c" y "s", "t" y "b") y leptones (electrones "e", " μ ", " τ " y neutrinos " ν_e ", " ν_μ ", " ν_τ "), pero las partículas de la segunda familia son más pesadas que las de la primera y las partículas de la tercera familia son más pesadas que las de la segunda. Nadie sabe a ciencia cierta por qué, y éste es uno de los grandes misterios que quedan por resolver en física de partículas elementales. En la siguiente imagen, podemos ver las partículas elementales previamente mencionadas y sus respectivas antipartículas (Figura 2).

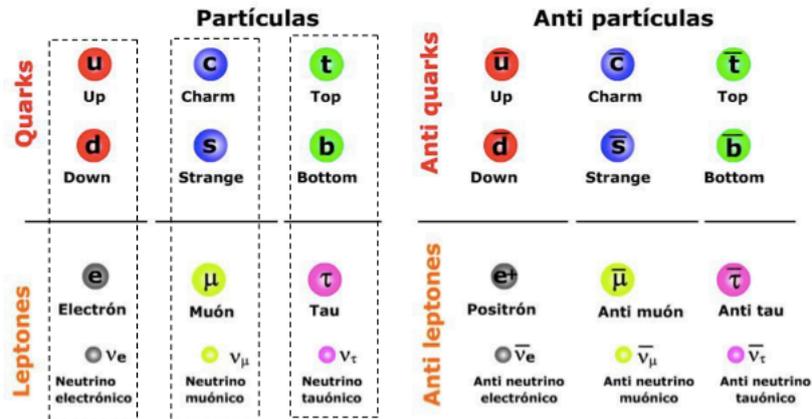


Figura 2. Partículas elementales.

Entre todas las partículas elementales conocidas, existe un buen candidato para poder ser su propia antipartícula, ese candidato es el neutrino.

El neutrino fue considerado, hasta hace relativamente poco tiempo como una partícula con poco interés en el estudio del Universo. Normalmente, se pensaba que era el producto final de las cadenas de desintegraciones radiactivas o reacciones de fusión que transforman unos elementos en otros en el interior de un reactor nuclear o en el gran reactor de fusión que es nuestra estrella. La confirmación de que el neutrino era en realidad una partícula elemental con masa no se produjo hasta 2015 y por este descubrimiento se otorgó el Premio Nobel de Física a los Profesores Takaako Kajita y Arthur B. McDonald.²

La inmensa mayoría de los neutrinos que nos envía el Sol pasan a través de nosotros y a través de la Tierra como si no existiéramos. Debido a este comportamiento, es necesario fabricar sistemas de detección capaces de interactuar con los neutrinos como ya lo han conseguido los gigantescos detectores Super-Kamiokande (en Japón, liderado por Takaaki Kajita) o SNO (en Canadá, dirigido por Arthur McDonald). Ambos, Super-Kamiokande y SNO observaron los neutrinos solares y también los que se producen en la atmósfera, cuando los rayos cósmicos de alta energía procedentes de la galaxia se estrellan contra ella. En la siguiente imagen, podemos ver uno de estos detectores, localizado en Japón (Figura 3).



Figura 3. Detector Super-Kamiokande (Japón).

Estas observaciones demostraron que los neutrinos (de los cuales conocemos tres tipos, llamados neutrino-electrón, neutrino-muon y neutrino-tau, a su vez asociados al electrón y sus dos primos más pesados, el muon y el tau) oscilan entre sí, es decir, de los trillones de neutrinos que nos envía el Sol, hay una parte que se transforma en los otros dos tipos de neutrinos, un fenómeno mecánico-cuántico que requiere que los neutrinos tengan masa. Un neutrino sin masa, es una partícula insignificante, por lo contrario, un neutrino masivo podría haber sido un factor importante a la hora de la creación del universo conocido. Es por ello, que se cree que el neutrino puede ser su propia antipartícula y podría ser el responsable del origen del universo de materia en el que vivimos.

Uno de los objetivos más ambiciosos en el ámbito de la física es demostrar esta teoría. Para poder hacerlo, se debe diseñar un experimento que ponga de manifiesto la verdadera naturaleza del neutrino. Para ello hay que pensar en algún proceso en el que se generen simultáneamente dos neutrinos. Estos procesos son en realidad las desintegraciones atómicas. Experimentalmente, se han demostrado dos tipos de desintegraciones:

- a) **Desintegración β estándar:** este fenómeno ocurre cuando un neutrón emite espontáneamente un electrón y un antineutrino convirtiéndose en un protón.

b) Desintegración doble- β ($\beta\beta 2\nu$): Este proceso ocurre en algunos núcleos estables que contienen números pares de neutrones y protones. Estos isótopos se vuelven más estables cuando dos de sus neutrones se convierten simultáneamente en protones emitiendo dos electrones y dos antineutrinos. Este fenómeno se observó por primera vez en 1987. La vida media depende del isótopo, pero es de al menos 10^{18} años.

Estos dos procesos de desintegración ya se han demostrado experimentalmente³, por lo que cabe esperar que sea este tipo de reacción la que se deba investigar para demostrar que el neutrino es su propia antipartícula. En una desintegración $\beta\beta 2\nu$, se genera la transformación de dos neutrones en dos protones y la expulsión de dos electrones y dos antineutrinos (${}^Z_A X \rightarrow {}^{Z+2}_A X + 2e^- + 2\nu$). Este tipo de desintegración se ha podido observar experimentalmente utilizando, por ejemplo, grandes tanques de ${}^{136}\text{Xe}$. También se ha conseguido determinar la energía cinética exacta de los dos electrones generados. Esta energía se ha podido medir con gran precisión observando que los valores obtenidos responden a una distribución gaussiana (como la que se muestra en la figura 4), nunca alcanzando la energía del sistema inicial. La energía que "falta" debe atribuirse a los dos neutrinos generados en el proceso. Si existiera alguna posibilidad de que el neutrino fuese su propia antipartícula, podría ocurrir que los antineutrinos generados se aniquilasen entre sí y así la energía de los dos electrones resultante del proceso, coincidiría con la del sistema inicial. Esta observación demostraría que el neutrino es su propia antipartícula y a este tipo de desintegración (todavía no demostrado) se le conoce como **desintegración doble- β sin neutrinos ($\beta\beta 0\nu$)**; (${}^Z_A X \rightarrow {}^{Z+2}_A X + 2e^-$) a diferencia de la $\beta\beta 2\nu$ con neutrinos, esta tiene una vida media de, como mínimo, 10^{25} años. Merece la pena recordar que nuestro universo tiene una vida de tan solo 10^{10} años, lo que hace ver la dificultad que entraña medir este fenómeno. En la siguiente figura podemos ver la diferencia de energía de ambos procesos (Figura 4).

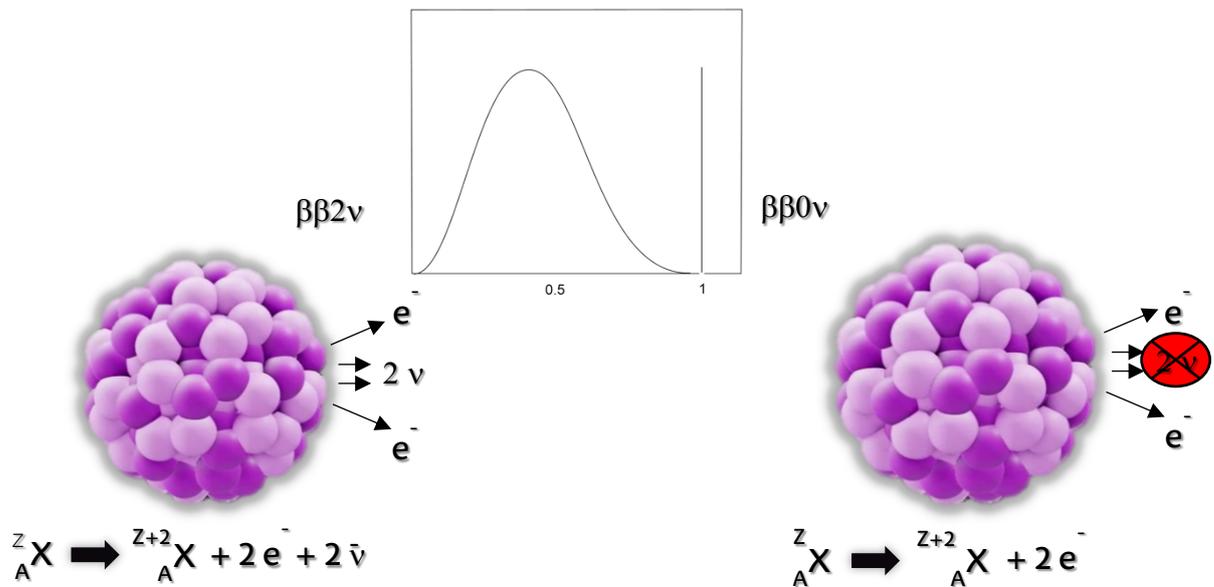


Figura 4. Desintegraciones atómicas.

Esta aniquilación entre los dos antineutrinos generados solo es posible si el neutrino y el antineutrino son la misma partícula. Esto haría que el neutrino fuese el primer ejemplo como partícula Majorana, llamada así por el físico Ettore Majorana, quien predijo su existencia en 1930⁴. La demostración de este fenómeno ayudaría a los investigadores a proponer teorías más allá del modelo estándar de partículas elementales. A su vez, este descubrimiento proporcionaría la medida directa de la masa del neutrino que se puede determinar a partir de la vida media de la descomposición. Conocer la masa de estas partículas, ayudaría a astrónomos a determinar cómo los neutrinos primordiales influyeron en la formación de galaxias, así como podría ayudar también a comprender por qué el Universo parece estar compuesto casi en su totalidad por materia aunque cantidades iguales de antimateria fueron creadas en el momento del Big-Bang.

En algunos de los experimentos realizados desde el descubrimiento de que el neutrino tenía masa, ya se han llegado a detectar algunas desintegraciones con energías asociadas a los electrones próximas a las del sistema inicial. Sin embargo, estos resultados todavía no son lo suficientemente robustos puesto que es imposible distinguirlos de otros eventos producidos por radiación cósmica. Un ejemplo es el descrito por Klapdor-kleingrothaus y sus colegas quienes tras 10 años de investigación obtuvieron 15 eventos con picos similares que concordaban con las energías predichas pero con una probabilidad del 3% de que dicho pico

fuese fruto de fluctuaciones estadísticas en la radiación de fondo. Afirieron que se había encontrado la desintegración doble- β sin neutrinos. Pero no todo el mundo quedó satisfecho con los resultados. Una gran cantidad de críticos no estaban tan seguros en gran parte porque es muy complicado eliminar todas las señales provenientes de la radiactividad de fondo. Tras recibir estas críticas, el grupo de científicos recopiló datos durante otros seis años más midiendo el aumento y la caída de la corriente eléctrica durante varios cientos de nanosegundos con lo que se logró identificar las señales de fondo, este nuevo análisis era más efectivo debido a que en el tiempo de análisis empleado, se evitaban las radiaciones de fondo por lo que se corroboró que el pico que obtenían era consistente con una vida media de $2.2 \cdot 10^{25}$ para la desintegración doble- β sin neutrinos, a lo que el científico Klapdor -kleingrothaus dijo "hay una señal con la energía correcta, mostramos que los eventos en la señal son de naturaleza de sitio único" refiriéndose al depósito de energía de pulso único. "Más que esto no puedes hacer".^{5 6} A pesar de todo el esfuerzo, este experimento aún está por demostrar.

1.1. El experimento Next.

El experimento NEXT (Neutrino Experiment with a Xenon TPC), liderado por los profesores. Gómez Cadenas y Nygren, ubicado en el Laboratorio de Canfranc (Huesca), se ha propuesto demostrar esta teoría. Este fenómeno no se espera que ocurra en cualquier elemento de la tabla periódica, en la imagen (Figura 5) se destacan los elementos que tienen la capacidad de sufrir este tipo de desintegraciones.

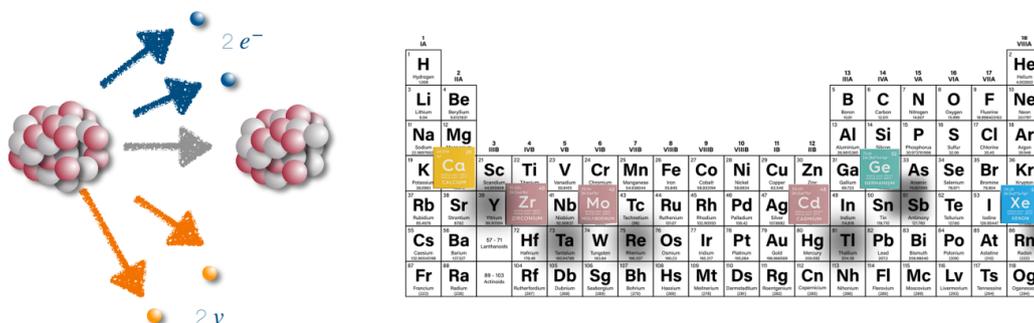


Figura 5. Posibles elementos para sufrir una desintegración.

El experimento NEXT, utiliza una cámara de proyección de tiempo (TPC) llena de un isótopo de xenon, en concreto, ^{136}Xe gas a alta presión ya que es uno de los pocos isótopos que puede llevar a cabo este tipo de reacción. El isótopo ^{136}Xe contiene 54 protones, 54 electrones y 82 neutrones con un número atómico de $Z = 54$ y un número másico de $A = 108$, en el caso de que alguno de estos átomos sufriera una $\beta\beta$ con o sin neutrinos, dos de los neutrones se transformarían en protones expulsando dos electrones, por lo que el nuevo átomo derivado de la desintegración tendría el mismo número másico pero distinto número atómico ($Z = 56$ y $A = 108$). En este caso el nuevo átomo generado, sería de bario, $^{136}\text{Ba}^{2+}$ (

Figura 6).

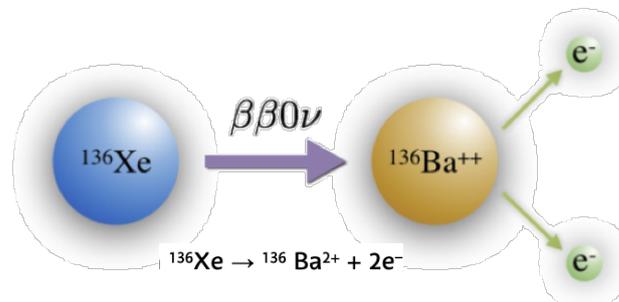


Figura 6. Desintegración de ^{136}Xe .

El tanque de Xenón (TPC), está sometido a un potencial eléctrico, por lo que en el momento en el que ocurra una reacción de desintegración atómica, los electrones serán atraídos por el ánodo mientras que el átomo derivado, con carga positiva, será atraído por el cátodo. Se pueden aprovechar las propiedades luminiscentes del ^{136}Xe para detectar los electrones que se expulsan ya que se mueven entre los átomos de xenón ionizando el medio hasta llegar al ánodo dejando un rastro el cual los físicos de partículas son capaces de reconstruir y determinar en qué punto del tanque se ha dado la descomposición (Figura 7).

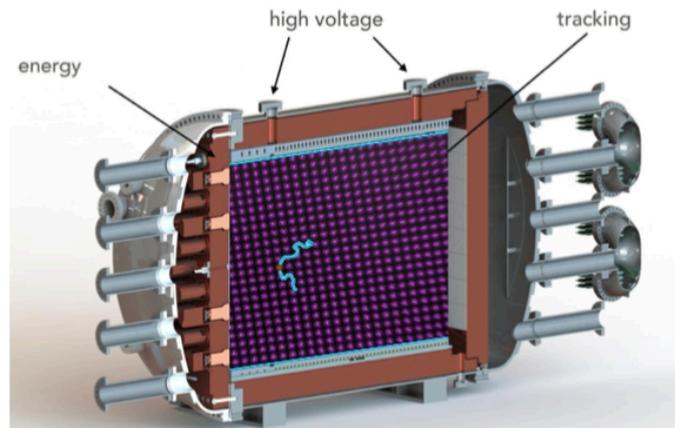


Figura 7. Tanque de Xenón 136 (TPC).

Hasta ahora, NEXT se ha enfocado en observar la señal característica emitida por los dos electrones, pero, como se ha explicado anteriormente, esta señal puede confundirse fácilmente con el ruido de fondo debido a la radiactividad natural. Sin embargo, si además de observar estos dos electrones, se detecta simultáneamente el átomo de bario ionizado (producto de la desintegración) tendríamos la señal inequívoca que buscamos, la demostración experimental de que el neutrino es su propia antipartícula. Esta idea, fue propuesta por David Nygren quien dedicó mucho tiempo al estudio de cómo detectar el átomo de bario que se genera en el proceso; estudió las características espectroscópicas del estado ionizado simple Ba^+ ya que esta configuración atómica permite una secuencia de ciclos repetitivos de excitación/relajación con luz roja y azul que involucran un estado triplete de larga duración.⁷ La detección de una secuencia extendida de fotones de dos colores, generalmente se asocia a con la presencia de Ba^+ . Desgraciadamente, esta excitación solo es posible en condiciones cercanas al vacío por lo que no es posible la medición espectroscópica de Ba^+ en un tanque de Xenón a alta presión. Posteriormente se estudió la posibilidad de que el átomo de bario esté altamente ionizado por la salida disruptiva de los electrones. Este átomo de bario altamente ionizado quitará electrones de los átomos de xenón neutros más cercanos hasta que no pueda desionizarse más deteniéndose cuando el bario alcanza el estado doblemente ionizado Ba^{2+} . En este punto, el segundo potencial de ionización del bario, es de 10.04 eV, menor que el primer potencial de ionización del xenón 12.14 eV⁸. Por lo que se espera que en el tanque de xenón el estado natural del ion de bario en equilibrio sea Ba^{2+} en lugar de Ba^+ lo que puede resultar una gran ventaja

a la hora de detectarlo en estas condiciones.⁹ Por lo que debe existir alguna manera de detectar el átomo de bario, la cual sea compatible con el gas de xenón a alta presión. Las (SMFI) por sus siglas en inglés (single molecule fluorescent imaging) se encuentran entre las técnicas más poderosas, la propuesta es recubrir la superficie del cátodo con una monocapa de sensores fluorescentes para Ba^{2+} de forma que éste pueda detectarse ópticamente mediante fluorescencia . En 2015, Dave Nygren propuso la utilización de un sensor de Ba^{2+} recubriendo toda la superficie del cátodo de la TPC con un recubrimiento basado en indicadores moleculares fluorescentes que podría incorporarse dentro de un TPC de gas Xenón a alta presión (HPXe). Este sensor, requiere en primer lugar que la densidad superficial de los indicadores en el cátodo debe ser alta para garantizar la máxima eficiencia de captura de iones. En segundo lugar, los indicadores deben ser capaces de formar un complejo supramolecular con Ba^{2+} . En tercer lugar, los indicadores deben responder a la estimulación óptica con una señal muy distintiva que permita la identificación inequívoca de la molécula que ha unido el ion único producido en la desintegración $\beta\beta 0\nu$ y una buena discriminación del fondo debido a las moléculas no complejadas en los alrededores.

En 2020, los grupos de los profesores Cossío y Gómez-Cadenas, publicaron un resultado que constituye un paso importante hacia un experimento marcado con bario en un HPXe.¹⁰ Desarrollaron un indicador bicolor fluorescente (FBI) de sus siglas en inglés (Fluorescence Bicolor Indicator) como núcleo de un sensor que detecta iones de Ba^{2+} individuales. Este indicador, está diseñado para unirse fuertemente al Ba^{2+} y brillar muy intensamente cuando forma el complejo con Ba^{2+} y fundamentalmente, con un color diferente a cuando no tiene el Ba^{2+} unido. Los criterios para diseñar los FBI se resumen en la figura 8. El indicador, incluye, como componentes esenciales un **grupo de unión a metales** y un **fluoróforo**¹¹. La figura 8b, ilustra el comportamiento deseado de un indicador FBI al unirse a los iones Ba^{2+} . Una forma de generar este tipo de sensores los cuales varían su longitud de onda de emisión al formar el complejo sensor-catión, consiste en generar una transferencia de carga intramolecular fotoinducida, modificando la interacción de un grupo electrodonador con el resto del fluoróforo. Tras la unión del catión, el cambio en el momento dipolar puede generar un desplazamiento de Stokes. Estos fenómenos, con el catión Ba^{2+} promueven ligeros desplazamientos hacia el azul y dependen de solventes. La síntesis química de FBI eficientes con valores de

desplazamientos de longitud de onda de emisión elevados aún constituye un desafío importante.

Con estos objetivos, la síntesis de complejos FBI incorpora un fluoróforo de diseño personalizado el cual posee dos componentes aromáticos denominados Ar1 y Ar2 los cuales están conectados mediante un enlace SIGMA de rotación libre. El componente principal del fluoróforo Ar1, consiste en un poliheterociclo aromático que contiene nitrógeno que pueda unir el Ba^{2+} modificando su estructura electrónica y desacoplando esta fracción de Ar2, pudiendo generar una interacción catión- π . Véase (Figura 8).

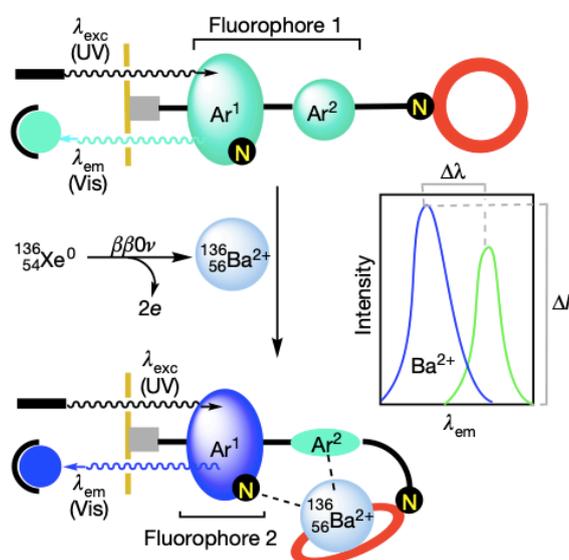
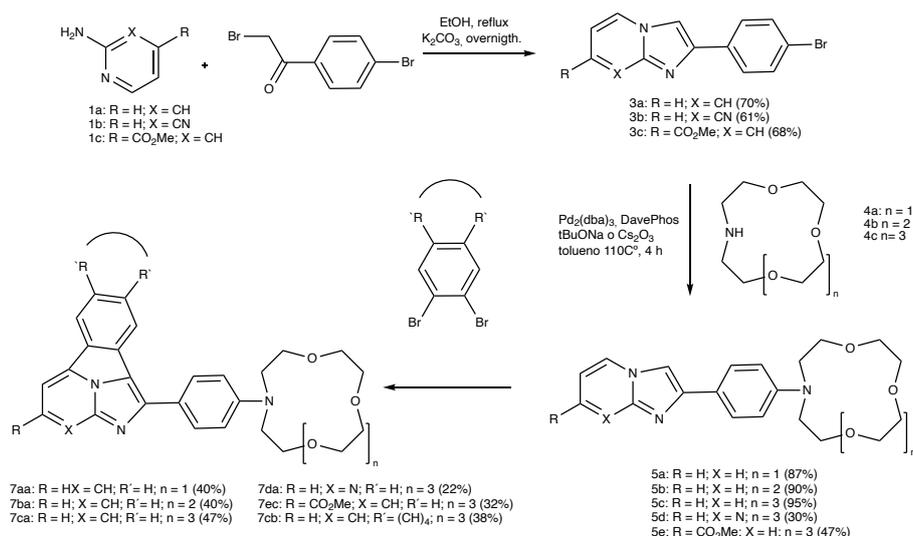


Figura 8. Diseño de un FBI.

La síntesis química de estos sensores se muestra en el siguiente (Esquema 1); el proceso comienza con una doble adición y eliminación entre 2-aminopiridinas (1a,c) ò 2-aminopirimidina (1b) y 2,4-dibromoacetofenona (2). Los heterociclos bicíclicos (3a-c) reaccionan con los éteres aza-crown (4a-c) en presencia de un sistema catalítico con Pd^0 /DavePhos para generar los intermedios (5a-e) con diferentes rendimientos (desde 30 hasta 90%). Finalmente, estos últimos productos se acoplan con 1,2-dibromuros aromáticos (6a,b) por medio de un sistema catalítico de $Pd(II)$ /XPhos produciendo los compuestos deseados (7aa-cb). Una vez sintetizados, se hicieron experimentos para estudiar sus propiedades fotofísicas.



Esquema 1. Ruta sintética FBI.

Tras el estudio de los diferentes productos, los cuales se facilitan en la ref ⁽¹¹⁾ se determinó que el producto 7ca tenía la combinación óptima de características estructurales y electrónicas. Se estudió el cambio estructural de 7ca, (a) sin bario, (b) con bario (Figura 9) y se determinaron las distancias de enlace (que se dan en Å) y los ángulos diedros ω , formados por los átomos (1-4) unidos covalentemente, (que se dan en grados, en valores absolutos).

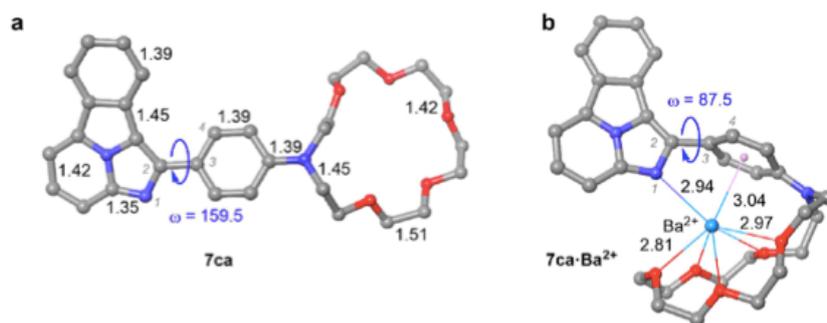


Figura 9. Distancias de enlace y ángulos diedro para FBI 7ca.

Como se ha comentado anteriormente, es esencial que la emisión se realice en distintos colores en los complejos con y sin bario, en la imagen (Figura 10) podemos apreciar como los complejos FBI cumplen dicho requisito. ¹¹



Figura 10. Colores de emisión de FBI.

1.2. Luminiscencia.

La luminiscencia, se define como la emisión de luz causada por la relajación de un electrón desde su estado excitado hasta su estado fundamental. Para la excitación previa se debe aplicar la energía necesaria para que un electrón pase de su estado fundamental (S_0) a un estado excitado (S_n). Tras la excitación, el electrón puede regresar a su estado fundamental bien emitiendo luz o bien de forma no emisiva, por ejemplo, disipando calor al medio. Se pueden distinguir dos tipos de emisiones luminiscentes, fluorescencia y fosforescencia.

Para explicar ambos fenómenos hay que recordar que, un electrón, puede existir en uno de los dos estados de espín totales ($\pm\frac{1}{2}$). De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, no pueden haber más de dos electrones en un mismo orbital y estos deben presentar espines opuestos ya que no pueden existir dos electrones con todos los números cuánticos idénticos. Si un sistema tiene todos sus orbitales completos, necesariamente todos los electrones están en una configuración antisimétrica, y el espín total de cero ($S = 0$). Si un sistema tiene dos orbitales parcialmente ocupados pueden darse dos situaciones: o bien ambos se encuentran "apareados" ($s = 0$, estado singlete S) o "desapareados" ($s = 1$, estado triplete T). (Figura 11)

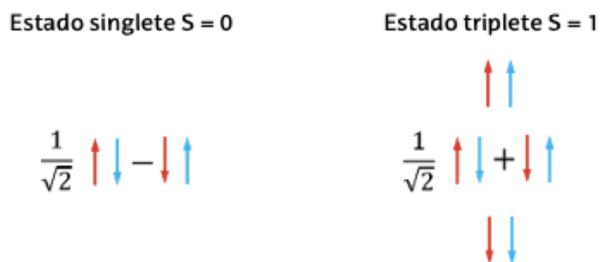


Figura 11. Descripción de los estados singlete y triplete.

En general, los compuestos orgánicos, en su estado fundamental contienen orbitales completamente ocupados con los espines de todos sus electrones apareados. Por eso se dice que es el estado fundamental es un singlete (S_0). Cuando una molécula absorbe un fotón, un electrón asciende a un orbital vacío de mayor energía, generando un sistema con dos orbitales parcialmente ocupados y dejando la molécula en lo que se denomina un estado singlete excitado (S_n) puesto que no se produce una inversión del espín durante esta transición.

El diagrama de Jablonski es una ilustración de los procesos que tienen lugar entre los niveles de energía para una molécula que absorbe luz y la emite (Figura 12). En el diagrama podemos ver un proceso genérico en el que se puede distinguir en la parte inferior el estado fundamental de los electrones S_0 mientras que en la parte superior se aprecian los estados excitados singlete S_1 , estado excitado triplete T_1 cada uno con varios niveles de energía vibracional.

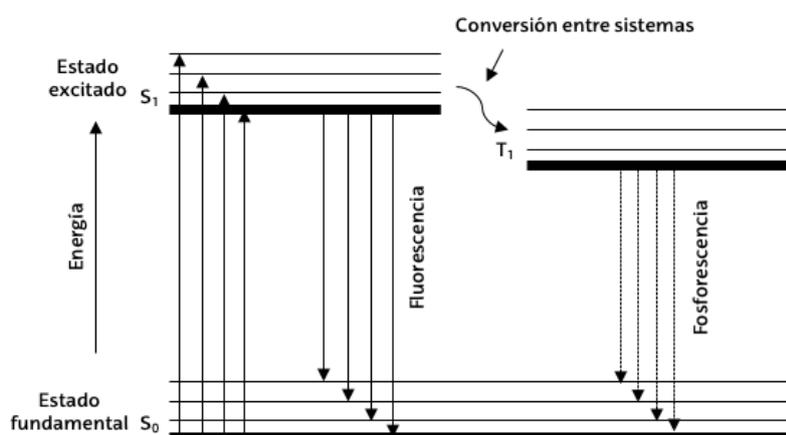


Figura 12. Diagrama de Jablonski general.

En primer lugar, ocurre la excitación de la molécula mediante la absorción de un fotón desde el estado fundamental S_0 a una determinada longitud de onda produciendo una transición $S_0 \rightarrow S_n$. Durante la excitación, la molécula puede alcanzar cualquier nivel vibracional de cualquiera de los singletes excitados (dependiendo de la energía de excitación). A continuación, pueden darse dos fenómenos (a) fluorescencia y (b) fosforescencia:

1.2.1. Fluorescencia.

Ocurre cuando la relajación vibracional se da desde el estado excitado singlete al estado fundamental singlete $S_1 \rightarrow S_0$.

1.2.2. Fosforescencia.

Ocurre cuando surge un solapamiento entre niveles vibracionales del estado excitado singlete S_1 y el estado excitado triplete T_1 antes de relajarse hasta el estado fundamental. Esta transición $S_1 \rightarrow T_1$ es, en principio, prohibida porque requiere una inversión del espín. Si se diese, finalmente el sistema se relajaría al estado fundamental mediante la emisión de un fotón ($T_1 \rightarrow S_0$).

Dependiendo de la longitud de onda de emisión (energía), corresponde a un color. Se han estudiado una gran cantidad de complejos los cuales emiten en una amplia gama de longitudes de onda (*Figura 13*), es decir, en un amplio rango de diferentes colores el cual cubre casi todo el espectro visible.

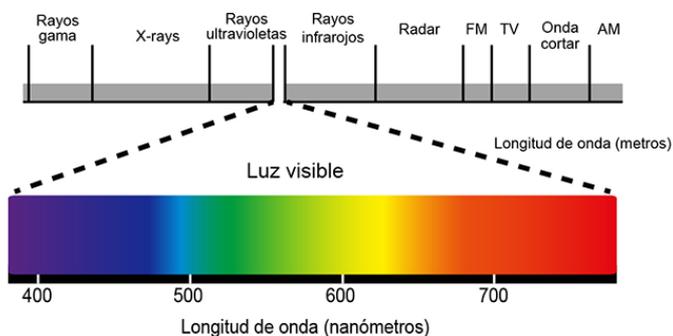


Figura 13. Colores asociados con su longitud de onda.

1.3. Luminiscencia en compuestos orgánicos / inorgánicos.

1.3.1. Compuestos orgánicos.

Gran cantidad de compuestos orgánicos son luminiscentes en mayor o menor grado. Generalmente los compuestos que contienen dobles enlaces altamente conjugados o grupos carbonilo en estructuras alifáticas, suelen presentar fluorescencia. Los grupos funcionales aromáticos son un buen ejemplo de esto; emiten debido a transiciones $S_1 \rightarrow S_0$ ($\pi^* \rightarrow \pi$) de baja energía. Los posibles sustituyentes que contenga un compuesto aromático, afectará en la luminiscencia del mismo. Por ejemplo, la presencia de sustituyentes electrodonadores, provoca un aumento en la intensidad de emisión mientras que un grupo electroceptor, disminuye dicha intensidad debido a que introducen nuevas transiciones $n \rightarrow \pi^*$ (Figura 14). Las emisiones de estos tipos de compuestos son, en general, fluorescentes.

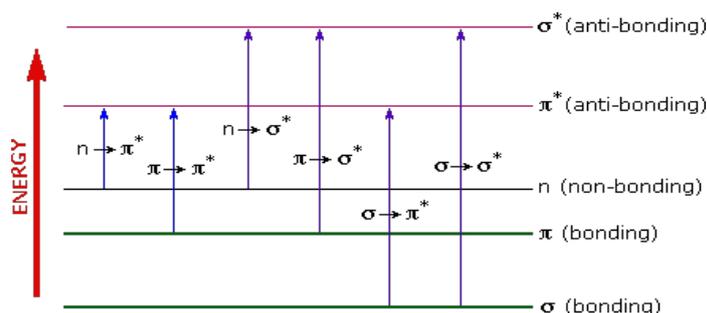


Figura 14. Transiciones generales de compuestos orgánicos.

1.3.2. Compuestos inorgánicos.

En cuanto a los compuestos inorgánicos, nos referimos a complejos metálicos (generalmente ligandos orgánicos, unidos a un centro metálico), en los cuales pueden ocurrir diferentes transiciones electrónicas debido a la presencia de los orbitales del metal que forman parte de los orbitales moleculares de los compuestos.

Uno de los sistemas organometálicos más empleados en este campo, son los que incorporan como centro metálico iridio (Ir) y rutenio (Ru). Ambos, son metales de transición, de los grupos 9 y 8 respectivamente. Sus configuraciones electrónicas son $[\text{Xe}]4f^{14}, 5d^7, 6s^2$ para el iridio y $[\text{Kr}]4d^7, 5s^1$ para el rutenio. En este trabajo se han

estudiado estos metales en diferentes estados de oxidación, Ir(III) y Ru(II) ambos d^6 los cuales forman generalmente compuestos hexacoordinados octaédricos. En estos complejos, la interacción de los ligandos provoca la pérdida de degeneración de los orbitales d (inicialmente degenerados), dividiéndose en los orbitales t_{2g} y e_g (Figura 15).

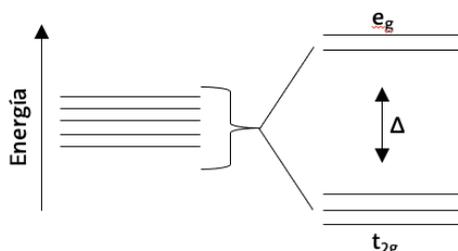


Figura 15. Simplificación del diagrama de orbitales para complejos octaédricos d^6 .

La magnitud de este desdoblamiento dependerá de la intensidad del campo del ligando.¹² Estos compuestos son de bajo spin, estando los orbitales t_{2g} ocupados por los 6 electrones del metal mientras que los orbitales e_g estarán vacíos. Si los ligandos son además de campo fuerte es posible que los orbitales e_g tengan energía incluso superior a la de los orbitales π^* de los ligandos. Por lo que cabría esperar que las transiciones electrónicas se den entre los orbitales t_{2g} del metal y los orbitales π^* de los ligandos.¹²

También es posible describir los orbitales moleculares (OM) del complejo metálico y las transiciones electrónicas entre ellos. De acuerdo con la naturaleza y la localización de esos OM, se pueden distinguir diferentes transiciones electrónicas; centrada en el ligando (LC), centrada en el metal (MC), transferencia de carga metal ligando (TCML), transferencia de carga ligando metal (TCLM) y transferencia de carga ligando ligando (TCLL) (Figura 16).

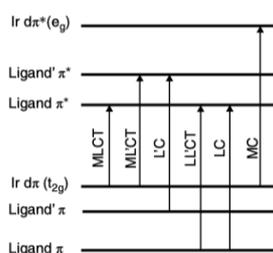


Figura 16. Diagrama de nivel de energía para un complejo $[Ir(C^N)_2(L^N)]$ genérico.

Como se ha comentado anteriormente, tras la excitación, la relajación puede darse de diferentes maneras; directamente desde el estado excitado singlete o mediante un cruce de sistemas (ISC) que sería desde un estado excitado triplete. El cruce entre sistemas es una transición no radiativa entre dos estados vibracionales que pertenecen a estados electrónicos de diferente multiplicidad. Como se ha comentado anteriormente, en principio, la transición entre dos estados electrónicos de diferente multiplicidad está prohibida por la regla de selección de espín¹³. Sin embargo, debido a la participación de orbitales d del metal, existe acoplamiento espín-órbita y se puede lograr un ISC efectivo. El acoplamiento espín-órbita corresponde a la interacción entre los momentos magnéticos asociados al momento angular de espín de un electrón y al momento angular orbital del mismo electrón. Este fenómeno no ocurre con gran facilidad, pero la presencia de elementos pesados, como iridio y rutenio, facilitan que este fenómeno tenga lugar.

1.4. Funcionalización en superficie:

Como ya se ha comentado, el objetivo final en el contexto del experimento NEXT es coseguir una monocapa de moléculas fosforescentes distribuidas de manera homogénea la cual cubra toda la superficie del cátodo en una cámara de proyección de tiempo, llena de Xe gas a alta presión con la finalidad de detectar un átomo de Ba²⁺ tras una $\beta\beta 0\nu$.

Para llevar a cabo esta funcionalización, pueden emplearse diferentes soportes, por ejemplo; el cuarzo, formando placas de sílice (SiO₂) para materiales no conductores o el óxido de indio y estaño (ITO) el cual es un material semiconductor que tiene un gran uso en la industria a la hora de crear electrodos en forma de películas finas y transparentes. En cuanto a los componentes de anclaje, podemos destacar el uso de cadenas con un grupo silano (por ejemplo; trietoxisilano) por el cual mediante reacciones de silanización, puede anclarse en dichas superficies¹³. El 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) es un claro ejemplo de compuesto utilizado para este tipo de reacción.¹⁴ En la siguiente imagen (*Figura 17*) podemos ver la estructura y funcionalización de APTES donde podemos destacar la zona trietoxisilano, por donde se anclará a la superficie y la zona reactiva (amina), por donde se unirá a los complejos luminiscentes.

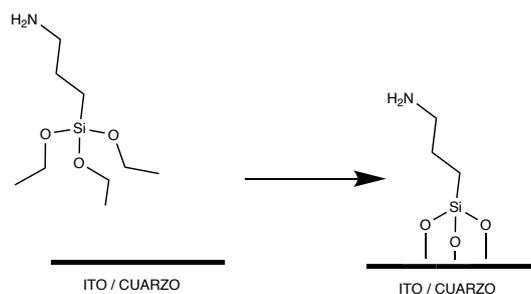


Figura 17. Funcionalización de superficie utilizando APTES

El producto APTES, cumple con los requisitos para funcionalizarse en superficie, pero tiene gran facilidad para sufrir hidrólisis. Para este trabajo, es esencial controlar cuidadosamente la cantidad de moléculas que se soportan sobre las superficies de cuarzo (las cuales son de 1 cm^2) por lo que la hidrólisis parcial del producto de anclaje impide determinar con precisión la cantidad de moléculas que se han soportado. Para evitar este problema, se propuso la protección de la cadena de trietoxisilano (en el apartado de discusión, se discute más a fondo este paso). Como producto final se obtiene un compuesto que contiene al igual que el compuesto anterior, una zona reactiva para unirse a los complejos luminiscentes (amina) y la zona de anclaje a superficie un tanto modificada, por la formación de un silatrano. En la siguiente imagen (Figura 18) el mecanismo de anclaje en superficie, idéntico al del APTES.

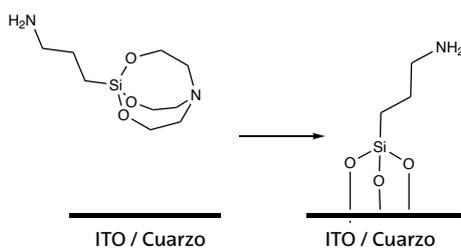


Figura 18. Funcionalización de superficie utilizando APTES-silatrano.

2. Objetivos.

Los objetivos de este trabajo son la síntesis y funcionalización en superficie de dos compuestos luminiscentes organometálicos que emitan en colores diferentes para utilizarlos como simuladores de las moléculas FBI libre y quelada. Estos modelos permitirán la optimización de la óptica del sistema para, en un futuro, utilizarla en sensores reales.

Para ello se propone la síntesis de dos modelos fluorescentes, derivados de rutenio(II) y de iridio(III) y por otro lado el estudio de sus propiedades luminiscentes tanto en disolución como anclados sobre una superficies de cuarzo. (Figura 19)

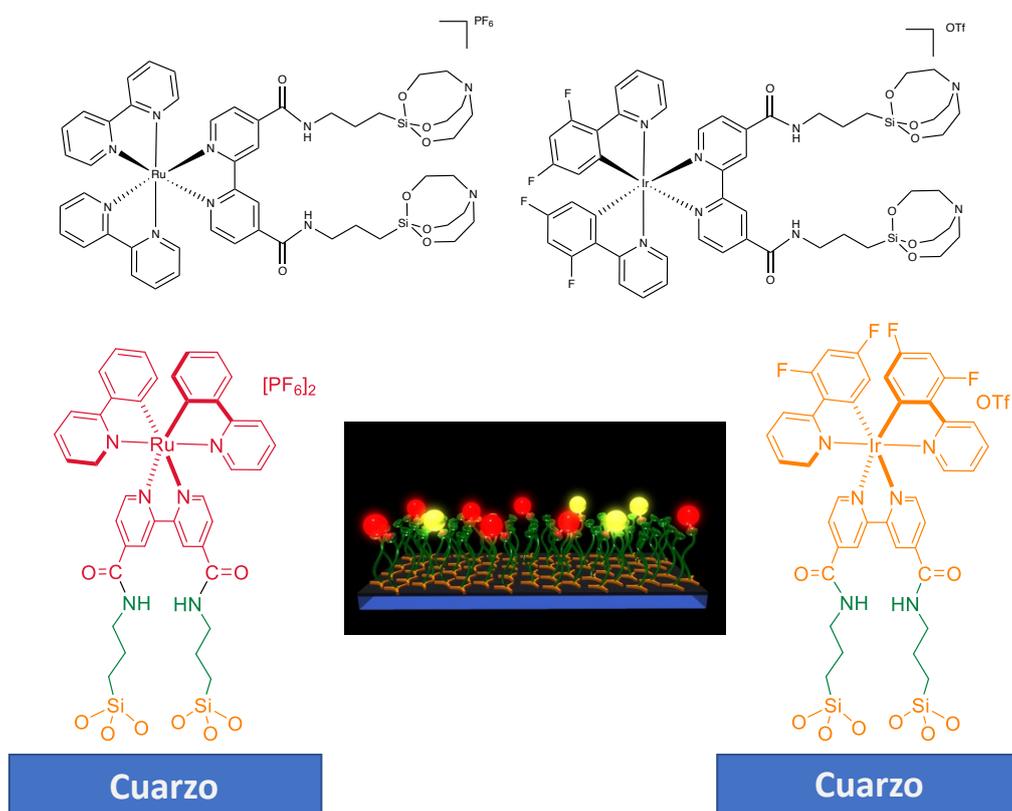


Figura 19. Complejos objetivo.

3. Resultados y discusión.

3.1. Síntesis y caracterización.

En un principio, el objetivo de este trabajo era la síntesis de dos complejos fluorescentes con la capacidad de anclarse sobre una superficie, concretamente sobre un soporte de cuarzo, actuando como modelos de los futuros sensores fluorescentes bicolor (FBIs). Para simular la emisión en dos colores diferentes se escogieron derivados de iridio(III) y rutenio(II) que emiten en amarillo-verde y rojo, respectivamente. Ambos compuestos modelo se presentan en la (Figura 20). El complejo de rutenio consta de dos ligandos bipyridina (bipy (a)) y como tercer ligando, 4,4'-(3-aminopropiltriethoxisilano)-2,2'-bipyridina (bipy-APTES (b)). Este último ligando, posee en su estructura una cadena de 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) mientras que el complejo de iridio consta de dos ligandos 2,4-difluoro-2-fenilpiridina (fppy (c)) y un tercer ligando (b). Este sistema es el que permitirá, a estos complejos, posteriormente reaccionar con diferentes superficies, como cuarzo o ITO y unirse covalentemente a éstas.

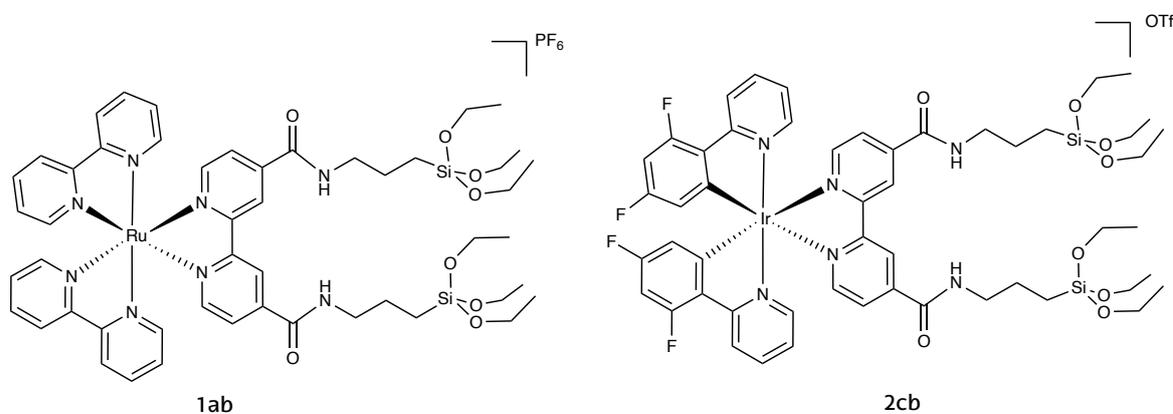
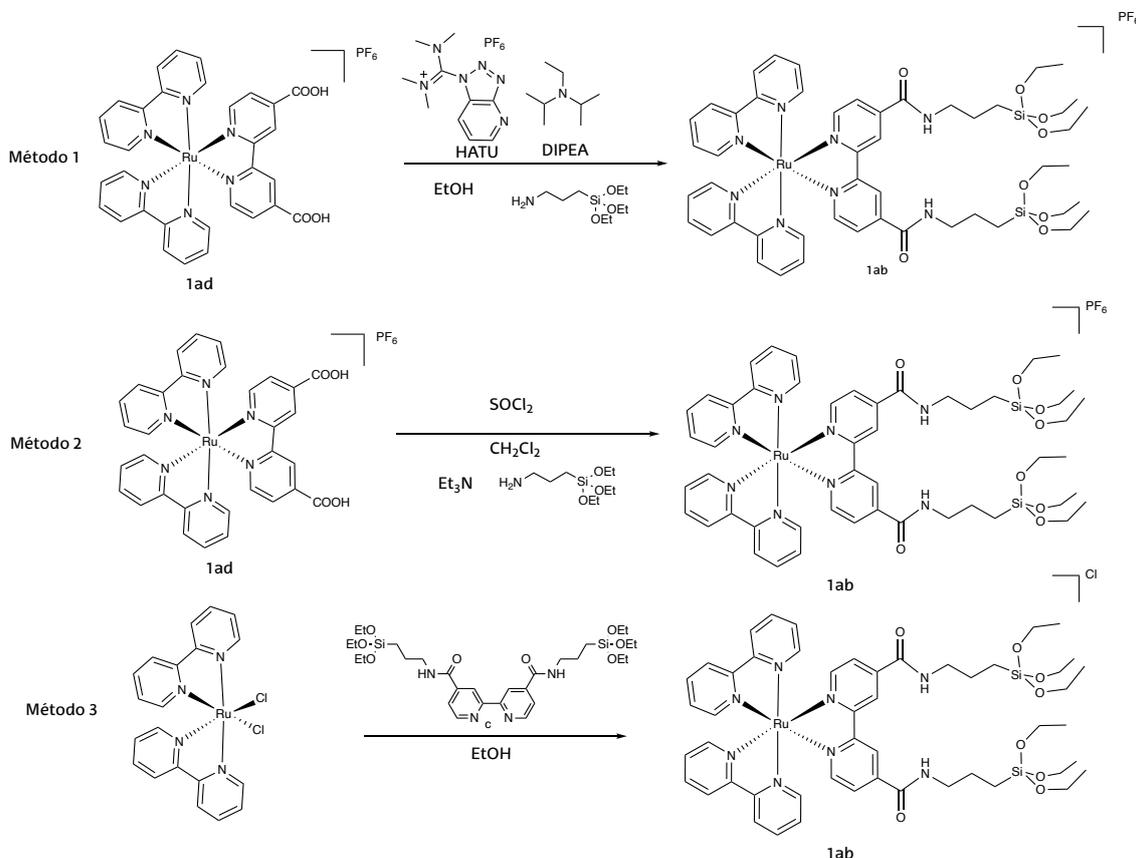


Figura 20. Complejos modelo. [Ru-APTES] (1ab) y [Ir-APTES] (2cb).

3.1.1. Síntesis de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy-APTES})]\text{PF}_6$ (**1ab**).

Para la síntesis de este complejo (**1ab**), se probaron tres métodos. (Esquema 2).



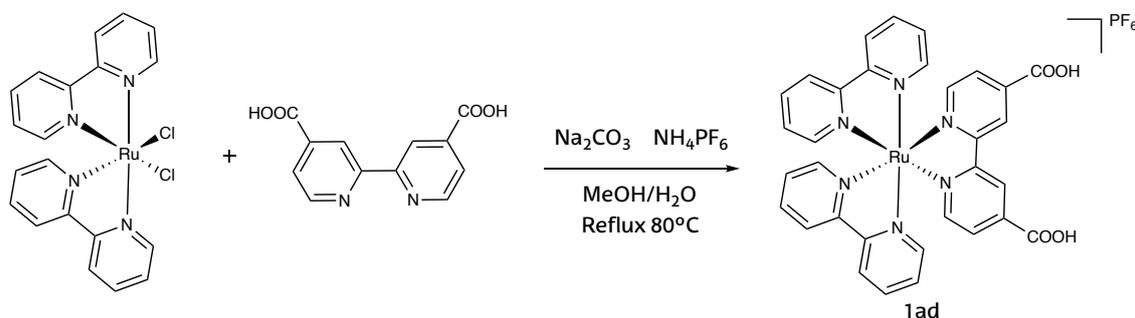
Esquema 2. Posibles rutas sintéticas para la obtención de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy-APTES})]\text{PF}_6/\text{Cl}$ (**1ab**).

Puesto que los dos primeros requieren de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy-COOH})]\text{PF}_6$ (**1ad**) como producto de partida, inicialmente se sintetizó este derivado.

i. Síntesis de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy-COOH})]\text{PF}_6$ (**1ad**).¹⁴¹⁵

El complejo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy-COOH})]\text{PF}_6$ (**1ad**) se sintetizó siguiendo la metodología descrita en la bibliografía para el mismo producto (Esquema 3). Se prepara una disolución de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Cl})_2]$ (comercial), Na_2CO_3 , ácido-4,4'-dicarboxílico-bipiridina (**bipy-COOH** (**d**)) en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (4:1), obteniéndose una disolución de color morado. Esta mezcla de reacción, se calienta a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y se agita durante 24 h. Pasado dicho tiempo, se obtiene una disolución marrón-rojiza a la cual se le añade una disolución de NH_4PF_6 en MeOH generando un cambio de contraanión y se deja en un baño de hielo apareciendo un precipitado. Finalmente se filtra, obteniendo

un sólido marrón oscuro (**1ad**) el cual se seca con éter y se lava con H₂O para eliminar restos de NH₄⁺Cl⁻.



Esquema 3. Síntesis de $[Ru(bipy)_2(bipy-COOH)]$ (**1ad**).

Se obtuvo el producto deseado (**1ad**) con un rendimiento del 88%. El producto fue caracterizado por ¹H RMN (500 MHz) en MeOD. Para analizar el producto (**1ad**), se debe tener en cuenta que la molécula contiene un eje de simetría C₂. El espectro ¹H RMN (Figura 21), muestra una multiplicidad de acuerdo con la esperada, se observan 3 señales para la bipy-COOH (d) (7.92, 7.96 y 9.13 ppm). La más característica de ellas es la de H_a (d, 9.13 ppm) el protón más aislado con una constante de acoplamiento de J_{a-b} = 1.05 Hz y 4 señales para los protones de la bipy (7.51, 7.83, 8.16, 8.72 ppm), las cuales integran cada una por 2H debido al solapamiento generado por la simetría del entorno de los átomos de hidrógeno de la bipyridina. Analizando el espectro homonuclear de correlación H-H, COSY (Figura 22), se determinó que protones se acoplan entre ellos.

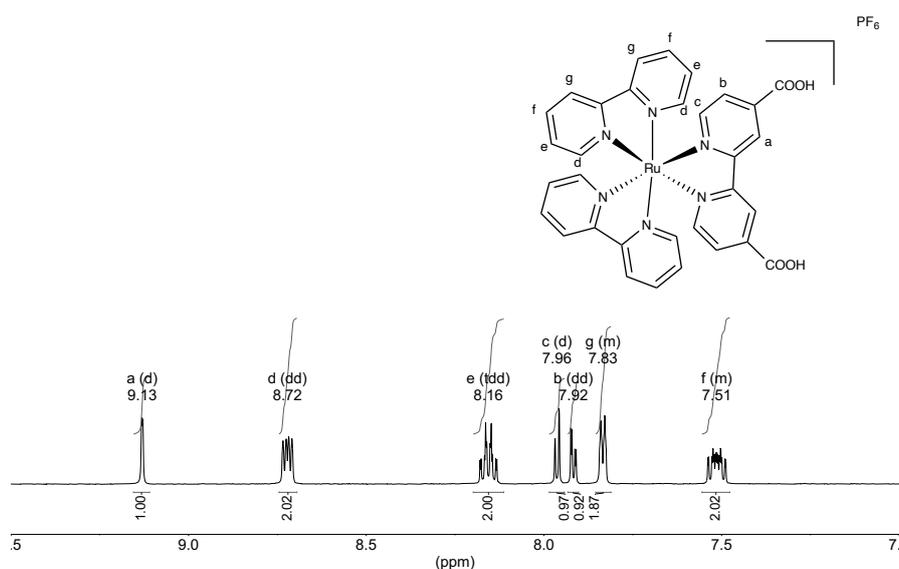


Figura 21. Espectro ¹H-RMN (500 MHz, MeOD) para el complejo $[Ru(bipy)_2(bipy-COOH)]PF_6$ (**1ad**).

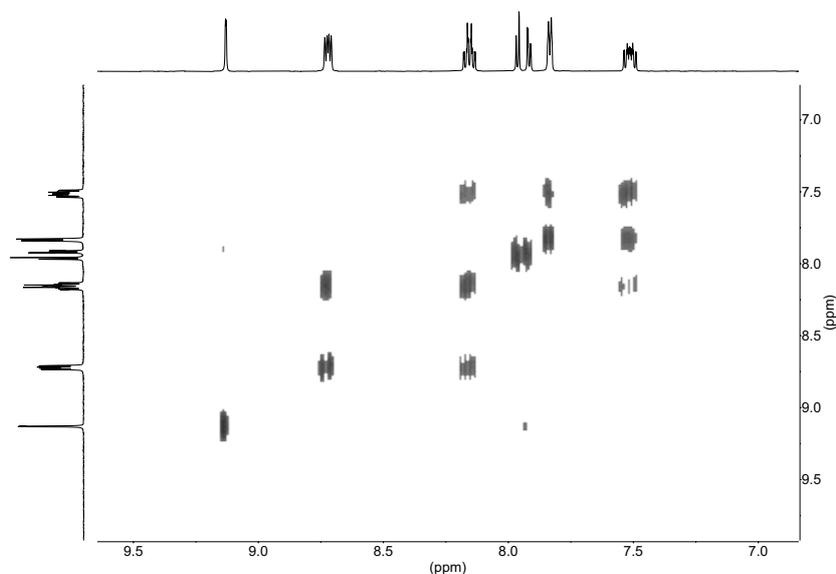


Figura 22. Espectro homonuclear de correlación H-H, COSY (500 MHz, MeOD), para el complejo $[Ru(bipy)_2(bipy-COOH)]PF_6$ (**1ad**).

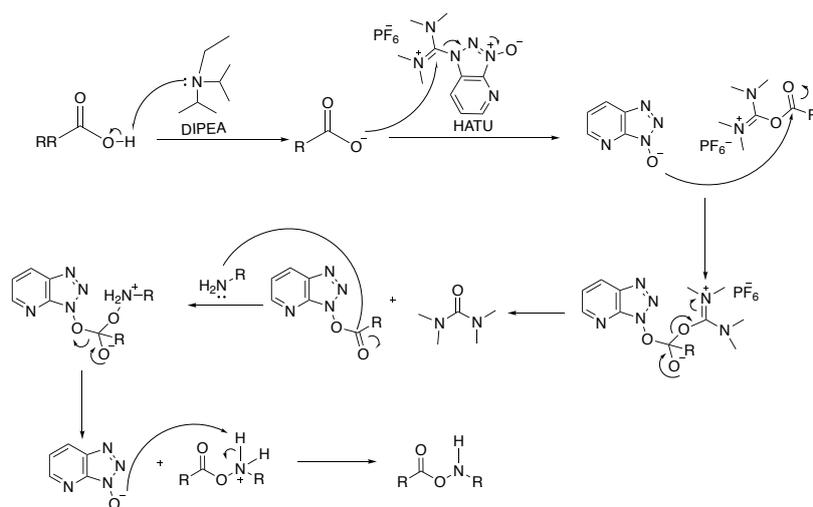
El precursor de rutenio **1ad**, se utiliza como producto de partida para la síntesis del derivado trietoxisilano (**1ab**) utilizando los métodos 1, 2 y 3 descritos a continuación.

ii. Método 1:¹⁵

Se prepara una disolución de $[Ru(bipy)_2(bipy-COOH)]PF_6$ (**1ad**), Hexafluorofosfato Azabenzotriazol N, N,N',N'-Tetrametil Uronio (HATU) y N,N-diisopropiletilamina (DIPEA) en diclorometano (CH_2Cl_2). Bajo atmósfera de N_2 , se le añade 3-aminopropiletoxilatranó (APTES) generándose una disolución de color marrón y se deja en agitación durante 12 h. Pasado dicho tiempo tenemos una disolución marrón-rojiza la cual se lleva a sequedad obteniéndose un sólido rojizo pegajoso. Para purificar el producto, se prepara una columna cromatográfica utilizando como eluyente $ACN:H_2O:NO_3^-$ (40:6:1.5). Mientras se realizaba la columna, llegó un momento en que se observó que la fracción coloreada quedaba completamente retenida en columna. Se probó a aumentar la polaridad del eluyente añadiendo progresivamente metanol al eluyente, sin éxito. Se llegó a la conclusión de que el producto (**1ab**) se había anclado en la sílica. Este resultado no es sorprendente,

puesto que la cadena APTES es fácilmente hidrolizable con el mínimo contacto con la humedad y forma derivados que se anclan efectivamente a la sílica.

El reactivo empleado en esta reacción HATU, es un compuesto orgánico generalmente utilizado para la formación de amidas. En primer lugar, reacciona con el ácido carboxílico formando el éster activo para una posterior adición del nucleófilo amina. Por otro lado, el reactivo DIPEA actúa como base. (Esquema 4)

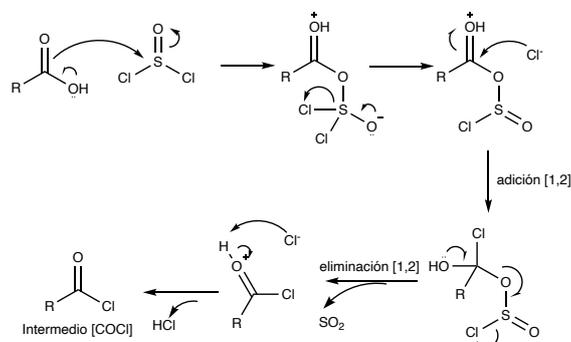


Esquema 4. Mecanismo HATU/DIPEA.

iii. Método 2:¹⁶

Esta síntesis se ha intentado tanto en diclorometano como en tolueno. Se prepara una suspensión de color marrón de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy-COOH})]\text{PF}_6$ (**1ad**) en cloruro de tionilo (SOCl_2) y se calienta a $75\text{ }^\circ\text{C}$ y en agitación durante 24 h, para formar el correspondiente derivado de cloruro de ácido (Esquema 5). Pasado dicho tiempo, se evapora la mezcla de reacción para eliminar el SOCl_2 . Se redisuelve en el disolvente utilizado (diclorometano o tolueno) generando una disolución la cual se debe añadir lentamente sobre otra disolución de mismo disolvente que contenga APTES y Et_3N . Una vez terminada la adición se deja en agitación durante 12 h. Es importante controlar que el pH final sea básico. Finalmente se filtra y la disolución se lleva a sequedad obteniendo el producto (**1ad**), con un rendimiento del 64%.

En este caso, el reactivo utilizado es SOCl_2 un compuesto inorgánico el cual se utiliza para la cloración de ácidos carboxílicos y alcoholes generando los respectivos acil-alquil cloruros. (Esquema 5).

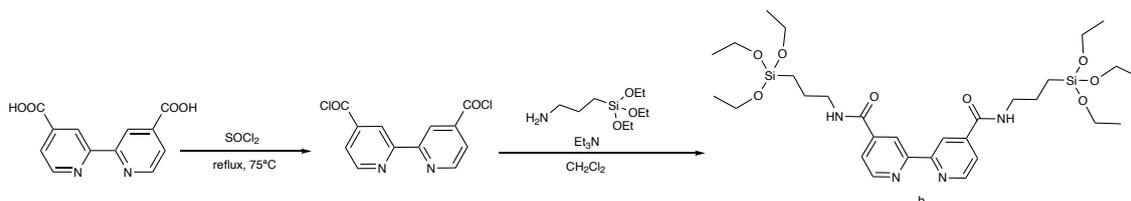


Esquema 5. Mecanismo SOCl_2

iv. Método 3: ¹⁷

Consiste en coordinar el ligando bipy-APTES (**b**), previamente funcionalizado con el grupo APTES, directamente al complejo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ sustituyendo a los ligandos cloro. Para ello se debe sintetizar previamente el ligando bipy-APTES (**b**) para lo cual se siguió una metodología análoga a la descrita anteriormente para incorporar APTES al complejo de rutenio.

v. Síntesis de Bipy-APTES (**b**). ¹⁶ (Esquema 6).



Esquema 6. Síntesis de bipy-APTES (**b**).

Este procedimiento se probó en distintos disolventes (diclorometano y tolueno). Para ello se disuelve bipy-COOH (**d**) en SOCl_2 y se mantienen bajo reflujo a 75°C y agitación durante 24 h para formar el cloruro de ácido correspondiente. Pasadas 24 h, se elimina a vacío el disolvente. Esta disolución, se añade lentamente sobre otra disolución que contiene APTES y Et_3N en el mismo disolvente y se deja en

agitación 12 h, apareciendo una suspensión rosada. Una vez finalizada la adición, se debe controlar que el pH final es básico. Pasado este tiempo la mezcla de reacción se filtra y el líquido filtrado se lleva a sequedad obteniéndose el producto (**b**). El sólido filtrado se extrae mediante Soxhlet utilizando tolueno a reflujo como disolvente con el objetivo de aumentar el rendimiento de la reacción. Este método se repitió numerosas veces, utilizando diclorometano o tolueno como disolventes variando proporciones de reactivos, y aumentando progresivamente las condiciones de sequedad e inertes del sistema, sin resultados satisfactorios. También se adicionaron unas gotas de N-N-dimetilformamida (DMF) a la hora de preparar la disolución bipy-COOH en SOCl₂, con la finalidad de aumentar la solubilidad del compuesto bipy-COOH el cual en ocasiones no se disolvía completamente. En este caso, el sólido obtenido era de color anaranjado y pegajoso cuyo ¹H RMN tampoco correspondía al producto deseado. Finalmente, se pensó que tal vez el problema era la humedad presente en el producto de partida (**b**) que hidrolizaba inmediatamente el cloruro de ácido en la primera etapa del proceso. Para evitar este problema se repitió la síntesis con la precaución de tener previamente el producto de partida a vacío durante 24 h. De esta forma se consiguió el producto deseado con un rendimiento del 56%.

El producto (**b**) fue caracterizado por ¹HRMN (500 MHz) en DMSO-d₆. Se debe tener en cuenta que la molécula contiene un eje C₂. Analizando el espectro ¹H RMN (*Figura 23*), vemos que tenemos las tres señales esperadas del anillo de piridina con la multiplicidad esperada (7.84, 8.78, 8.86 ppm) y por otro lado, vemos en la zona alifática del espectro, las señales características de los grupos etoxi (1.15 y 3.75 ppm) y las señales correspondientes a la cadena de 3-aminopropiltriétoxisilano (0.61, 1.61 y 3.28 ppm). Esta parte de la molécula aparece en un amplio rango del espectro entre [0-4.5 ppm], debido a la diferencia del entorno electrónico de los protones de la cadena N-propil apareciendo más desapantallados los protones más cercanos al átomo de nitrógeno. Cabe destacar, ya que no siempre es apreciable, la presencia del triplete en 8.94 ppm, este triplete es generado por el hidrógeno (NH) del enlace amida el cual acopla con H_a con una constante de acoplamiento de J_{NH-a} = 5.66 Hz. Con la ayuda del espectro homonuclear de correlación COSY (*Figura 24*), se determinaron los acoplamientos entre protones permitiendo su asignación.

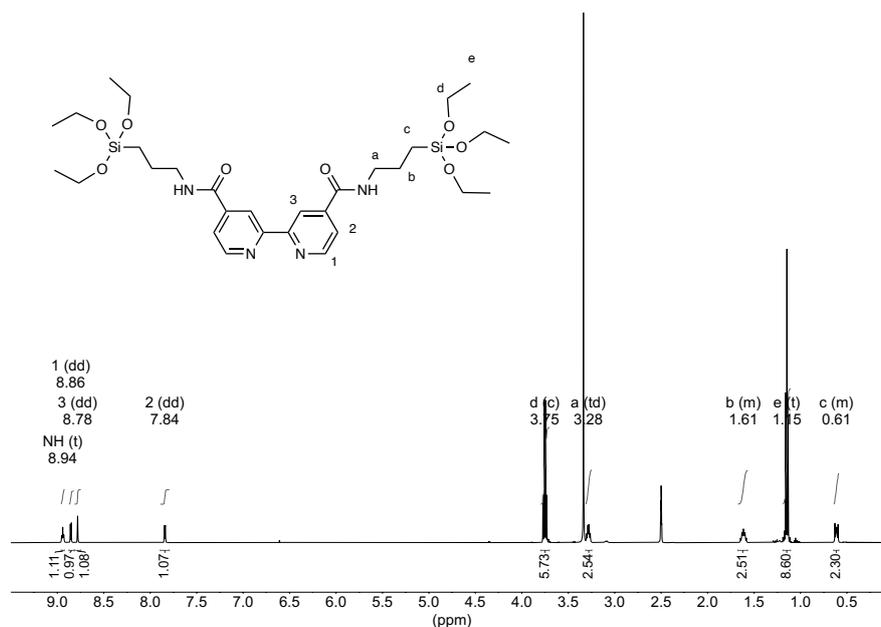


Figura 23. Espectro ^1H -RMN (500 MHz, DMSO-d_6) para el producto Bipy-APTES (b).

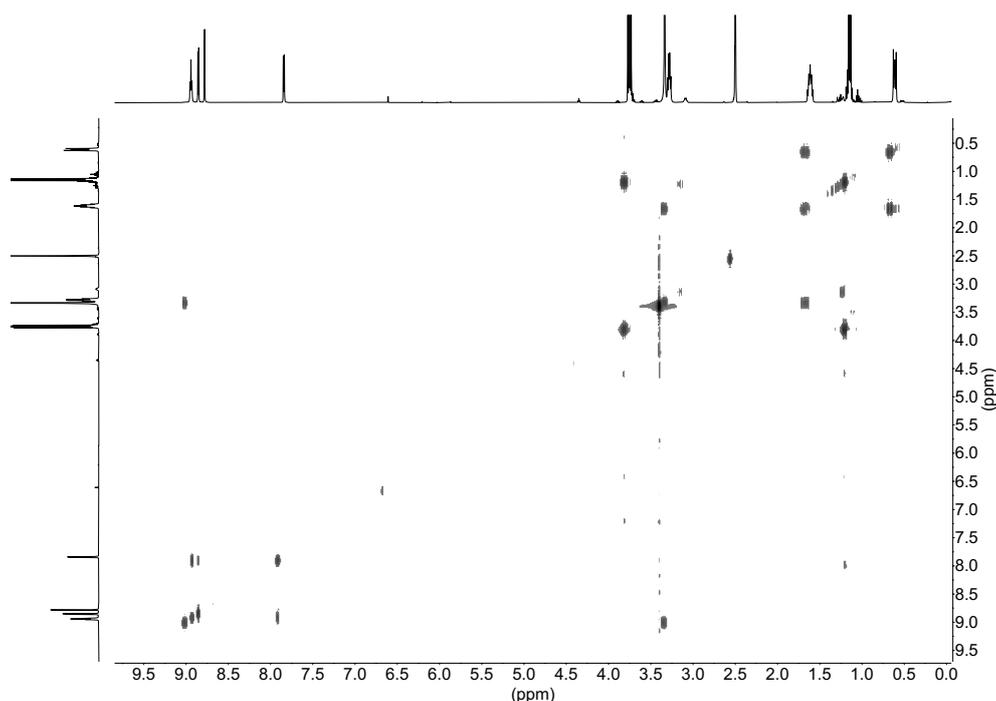


Figura 24. Espectro homonuclear de correlación H-H, COSY, (500 MHz DMSO-d_6) para el producto Bipy-APTES (b)

Una vez sintetizado el ligando (b), para obtener el complejo (1ab) se prepara una disolución de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Cl})_2]$ y bipy-APTES (b) en EtOH y se mantiene bajo reflujo a $55\text{ }^\circ\text{C}$ y en agitación 24 h. Se obtiene una disolución morada que emite rojo oscuro bajo irradiación UV. Una vez pasado el tiempo, la disolución se lleva a sequedad obteniendo un sólido marrón oscuro el cual se intenta precipitar con acetona, sin

éxito. Por lo tanto se lleva a sequedad y se obtiene el producto (**1ab**) con un rendimiento del 23%.

Tras analizar los tres métodos, podemos decir que los métodos 2 y 3 son los más adecuados siendo el método 3 el que mejores resultados nos ha proporcionado. Por otro lado, ambos procedimientos generan un producto final con APTES, el cual es fácilmente hidrolizable. Observando uno de los espectros de ^1H RMN obtenidos tras múltiples síntesis de la bipy-APTES (**b**) (Figura 25) se pueden observar además de las señales características de la bipy y del APTES; (0.61, 1.16, 1.62, 2.73, 3.76, 7.94, 8.84, 8.95 ppm) otras señales a 1.38 ppm (triplete) y en 4.42 ppm (cuadruplete) correspondientes al cloruro de trietilamonio generado. También puede apreciarse como la zona de los -etoxis se encuentra hidrolizada en forma de EtOH ya que entre (1-1.18) ppm debería aparecer únicamente un triplete y se puede apreciar además del triplete de cloruro de trietilamonio otros dos tripletes que representan a APTES y a APTES hidrolizado (etanol).

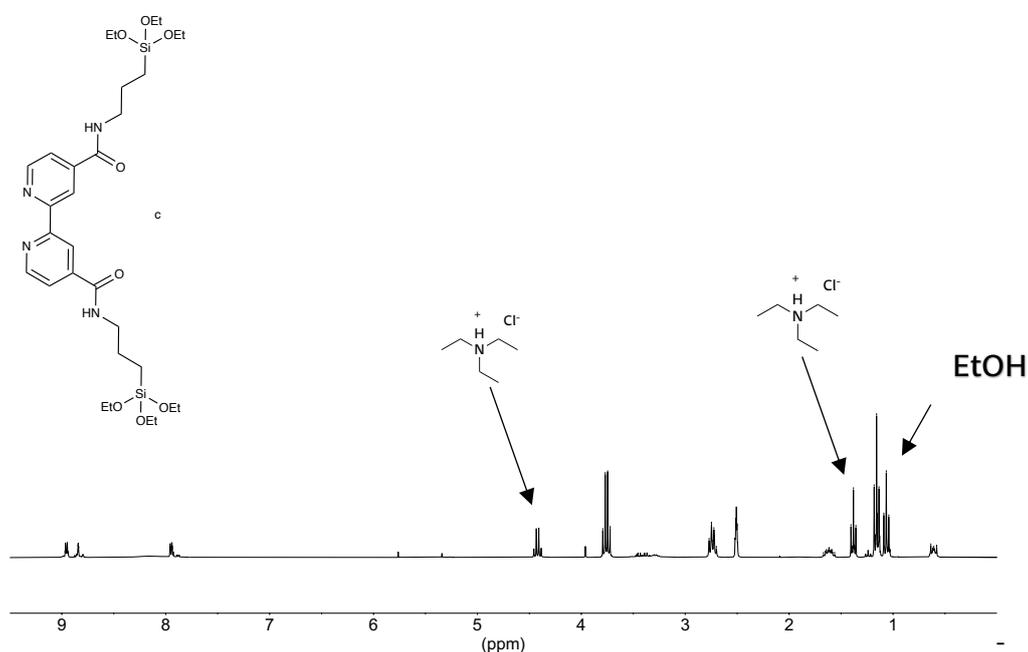


Figura 25. Espectro ^1H RMN (500 MHz DMSO- d_6) de Bipy-APTES hidrolizado.

La presencia de cloruro de trietilamonio, tiene fácil solución ya que se puede eliminar mediante el arrastre de un disolvente. Pero la hidrólisis de la cadena de APTES es un problema más grave. Puesto que la hidrólisis ocurre con el mínimo

contacto con la humedad o con la presencia de alcoholes, dificulta la purificación del producto, obligándonos a actuar con sumo cuidado a la hora de realizar las síntesis mencionadas y a la hora de guardar los productos finales.

El producto (**1ab**) obtenido por el método 3, fue caracterizado por ^1H RMN (500 MHz) en MeOD. Para este complejo (**1ab**), también debemos tener en cuenta la presencia de un eje C_2 . Analizando el espectro de ^1H RMN (Figura 26), por un lado vemos las señales correspondientes a la cadena de APTES (0.61, 1.13, 1.64, y 3.74 ppm), con una excepción, la señal de los H_h no se aprecia debido a que queda solapada por la señal del H_2O entre 3.2 y 3.5 ppm. Por otro lado, vemos las señales correspondientes a la bipyridina (7.54, 7.73, 8.18 y 8.87 ppm) y a la bipy-COOH (7.9 y 9.84 ppm), con la multiplicidad esperada. También en este caso se puede apreciar la señal de H_{NH} del enlace amida. Ayudándonos del espectro bidimensional COSY (Figura 27), se determinaron los acoplamientos entre protones.

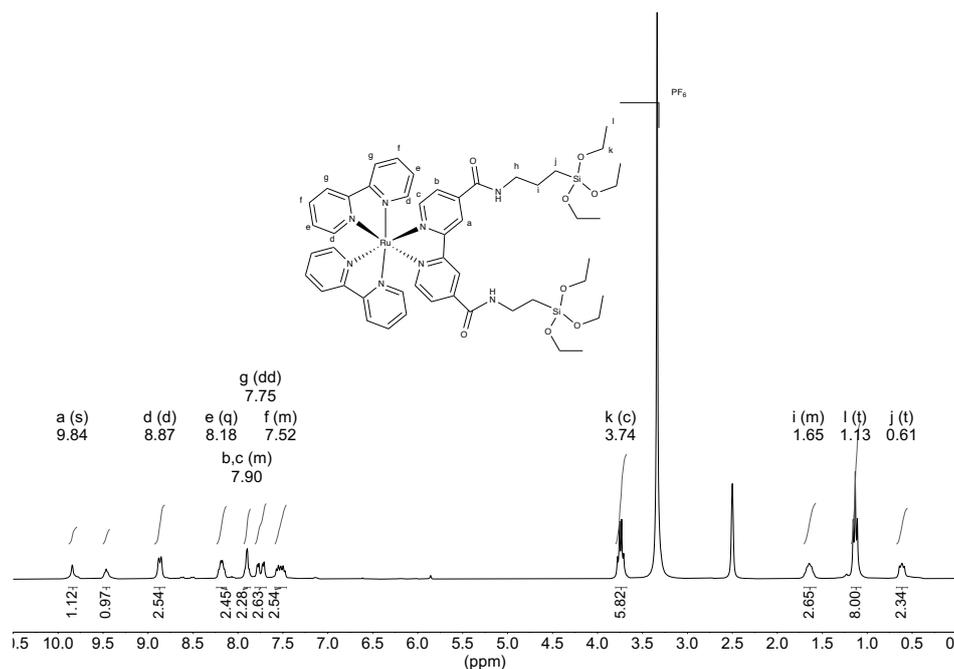


Figura 26. Espectro ^1H -RMN (500 MHz, MeOD) para el complejo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy-APTES})]\text{PF}_6$ (**1ab**).

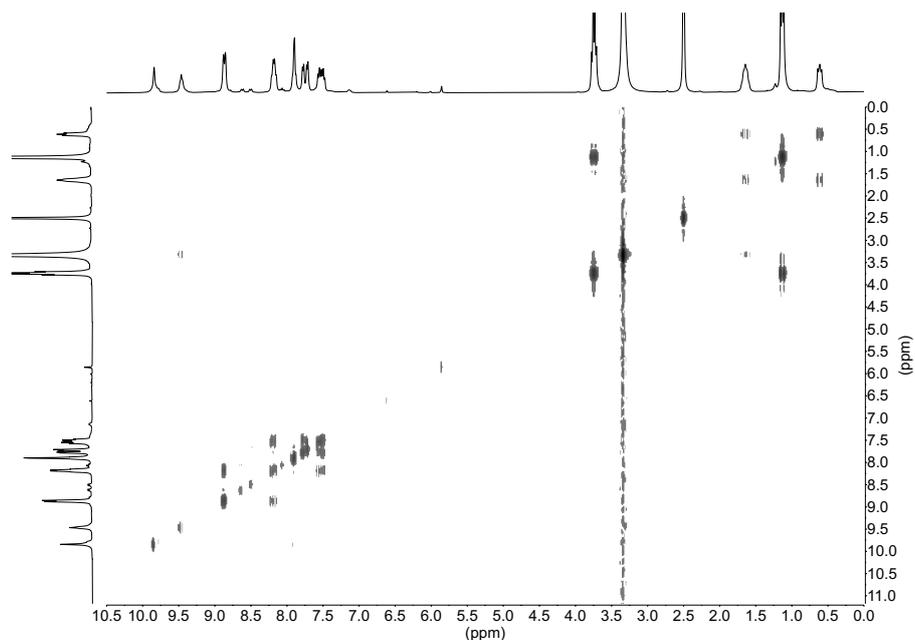


Figura 27. Espectro homonuclear de correlación H-H, COSY, (500 MHz) MeOD para el complejo $[Ru(bipy)_2(bipy-APTES)]PF_6$ (**1ab**).

Para la caracterización del complejo (**1ab**), también se hicieron los experimentos ^{13}C RMN (Figura 28) y HSQC (Figura 30), con los que se asignaron las señales del espectro de ^{13}C RMN.

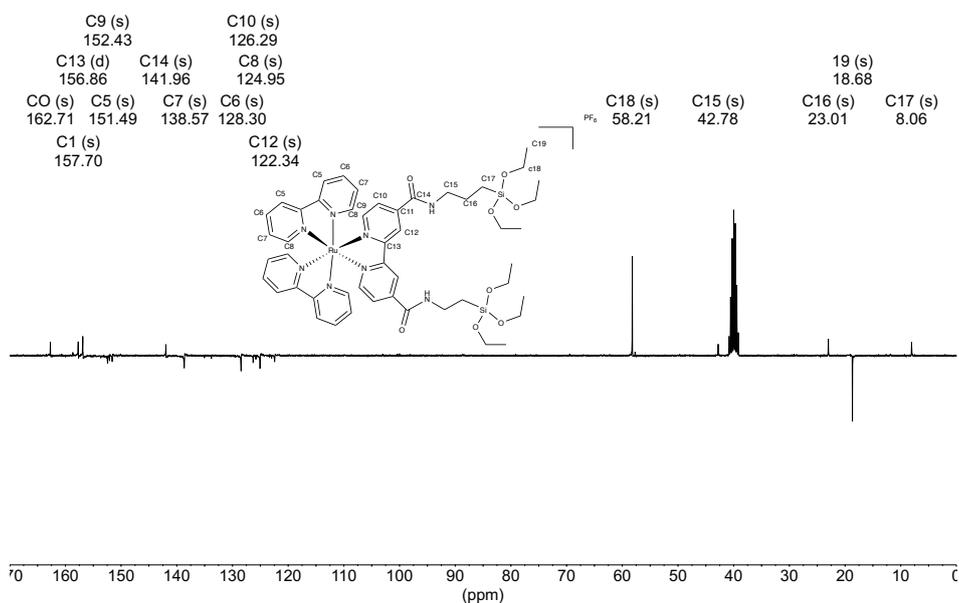


Figura 28. Espectro ^{13}C (500 MHz MeOD) para el complejo $[Ru(bipy)_2(bipy-APTES)]PF_6$ (**1ab**).

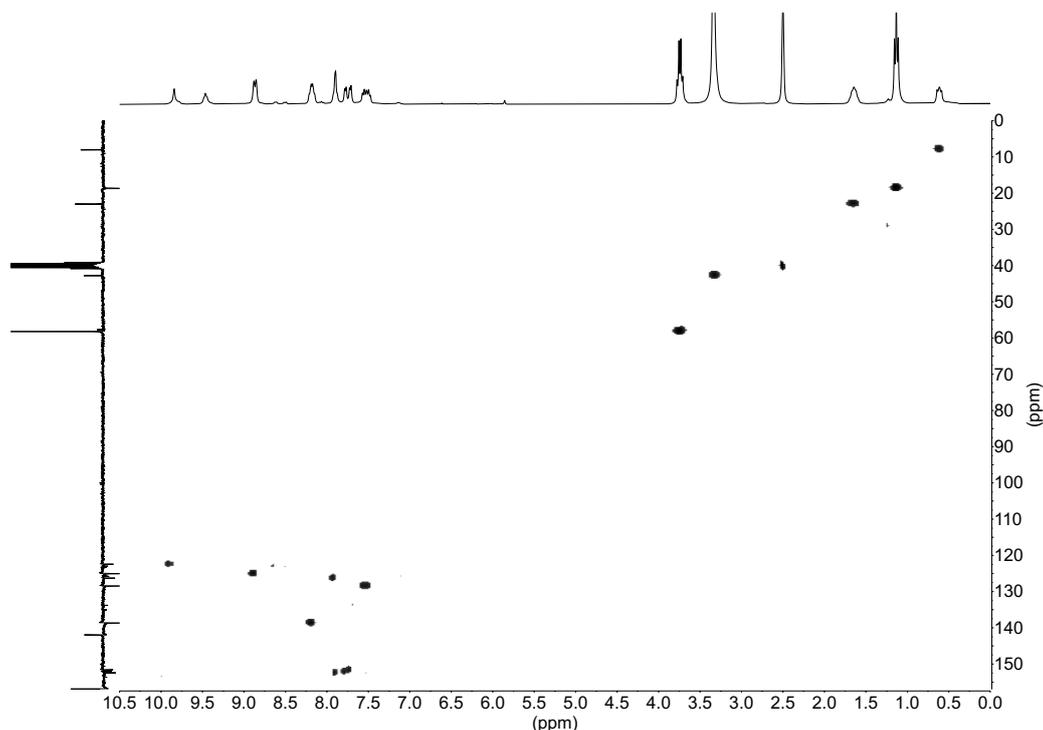


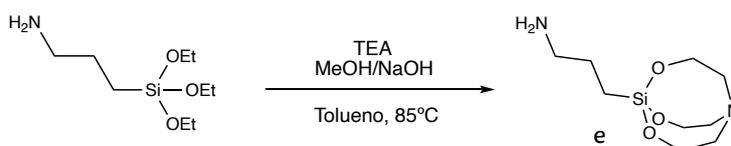
Figura 30. Espectro de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C , HSQC, (500 MHz MeOD) para el complejo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy-APTES})]\text{PF}_6$ (**1ab**).

Como ya se ha comentado, los productos generados en las síntesis cuyo producto final contiene la cadena APTES tienen el problema de hidrolizarse. El objetivo de la síntesis de estos complejos es utilizarlos como modelos de detectores fluorescentes anclados en superficie. Pese a que se podría estudiar la funcionalización en superficie con derivados parcialmente hidrolizados, no sería posible cuantificar exactamente las cantidades. Además, la falta de estabilidad supondría un problema grave para el almacenaje de los sensores finales. Por ello debe sintetizarse un producto que permita el anclaje en superficie pero de mayor estabilidad. Para ello se propuso la síntesis de un derivado, que consiste en la transformación de la cadena 3-aminopropiltrióxido de silicio (APTES) en 3-aminopropilsilatrano (sil (e)).¹⁸ Los silatranos forman una clase única de compuestos pentacoordinados de silicio con una geometría bipirámide trigonal distorsionada con el átomo de Si en la posición "central". Estos productos son más estables comparándolos con análogos como el trióxido de silicio con una estructura abierta, debido a la estructura tricíclica, en jaula y al enlace transanular generado entre el Si y el N. Como consecuencia, se generan productos los cuales adquieren mayor resistencia ante la hidrólisis y facilitan su purificación. Por otro lado, mantienen su reactividad frente a superficies como el cuarzo. Por lo tanto, el

objetivo evolucionó a ser la síntesis de los dos complejos de Ir(III) y Ru(II) con un ligando bipy-aminopropilsilatrano.

3.1.2. Síntesis de 3-aminopropilsilatrano (e).¹⁹

En primer lugar, se probó manteniendo bajo reflujo entre (80-100 °C) en un sistema Dean-Stark una mezcla de APTES y trietanolamina (TEA) durante 24 h pero pasado dicho tiempo no se observó la formación de producto. Esto fue atribuido a la falta de miscibilidad entre ambos compuestos. Posteriormente se probó la misma reacción añadiendo tolueno y DMF para tener el APTES y la TEA en la misma fase, obteniendo mejores resultados. Finalmente, la reacción más eficaz fue preparando una disolución de APTES y TEA en tolueno a la cual se le añade una disolución 0.015 M de NaOH en MeOH. Esta disolución se deja en agitación bajo reflujo a 85 °C y conectado a un sistema Dean-Starck durante 24 h. Pasado dicho tiempo la disolución se lleva a sequedad obteniendo el producto (e). (Esquema 7)



Esquema 7. Síntesis de 3-aminopropilsilatrano (e)

Esta última reacción, proporcionó unos resultados excelentes con un buen rendimiento, 80%. El producto (e) fue caracterizado por ¹H RMN (500 MHz) en MeOD. Analizando el espectro ¹H RMN (Figura 31), se aprecia la multiplicidad esperada y a diferencia del espectro ¹H RMN del producto (b), en este caso los H_α generan un triplete en vez de un cuádruplete, corroborando que la formación del silatrano ha sido exitosa. Con ayuda de los espectros bidimensionales COSY (Figura 32) y HSQC (Figura 34), se asignaron completamente tanto los espectros de protón como de carbono (Figura 33).

Analizando el COSY, podemos observar que los tripletes a 3.6 ppm y a 2.57 ppm no corresponden a nuestra molécula, sino que es TEA, reactivo empleado en exceso en la síntesis del producto (e). También en el espectro de C¹³ se pueden apreciar en las señales correspondientes a TEA. Pese a que la presencia de TEA no interfiere en

las reacciones posteriores, si fuese necesario, esta se puede eliminar fácilmente mediante recristalizaciones sucesivas.

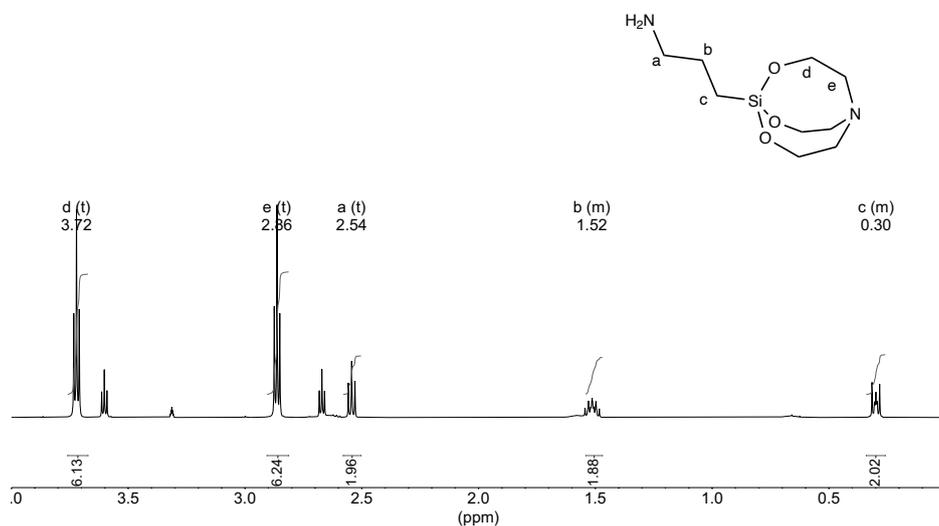


Figura 31. Espectro ¹H-RMN (500 MHz, MeOD) para el producto 3-aminopropilsilatrano (e).

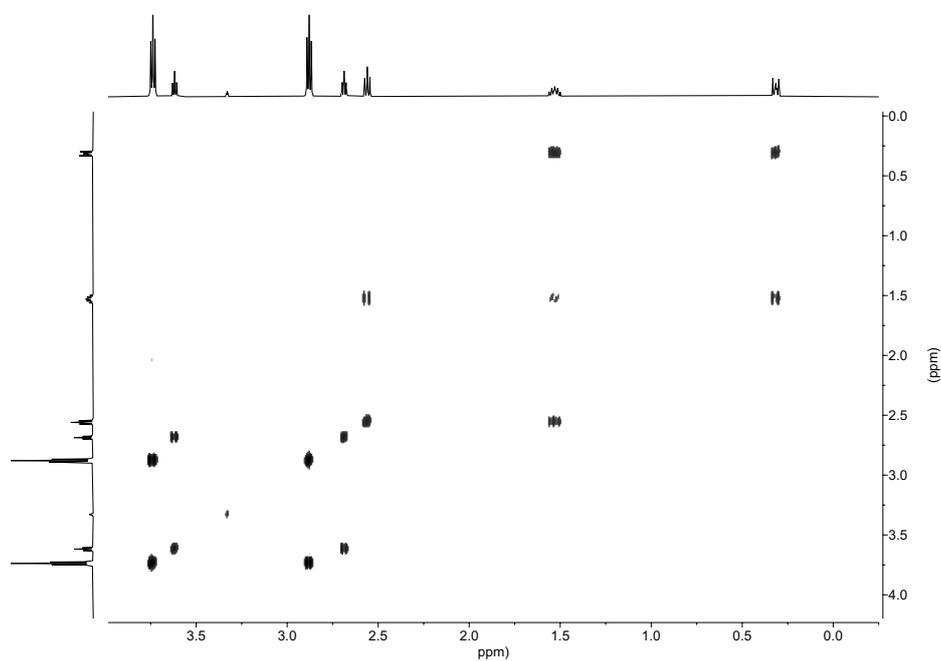


Figura 32. Espectro homonuclear de correlación H-H, COSY, (500 MHz MeOD) para el producto de 3-aminopropilsilatrano (e).

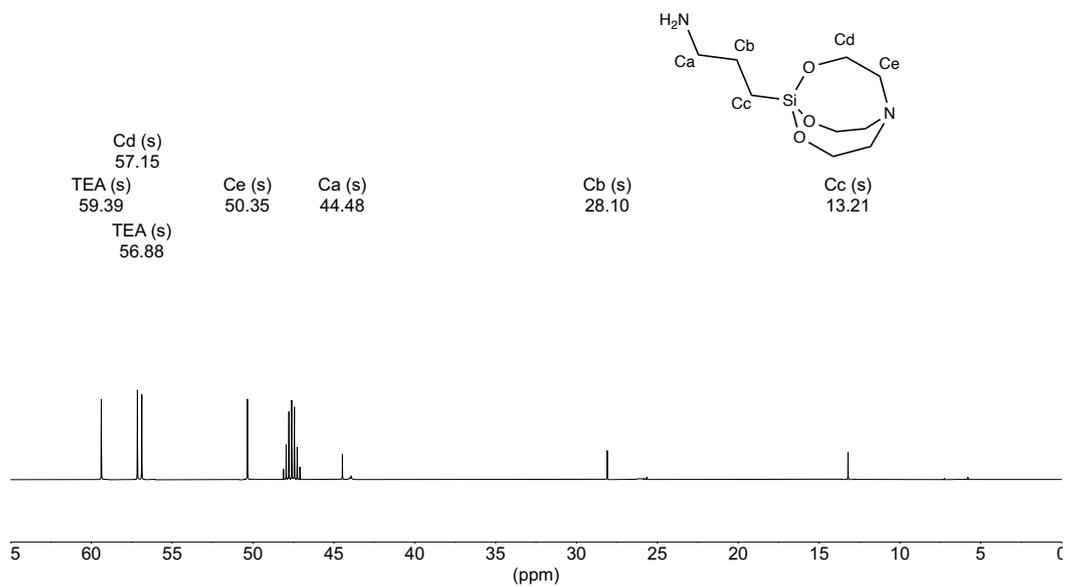


Figura 33. . Espectro ^{13}C -RMN (500 MHz, MeOD) para el producto 3-aminopropilsilatrano (e).

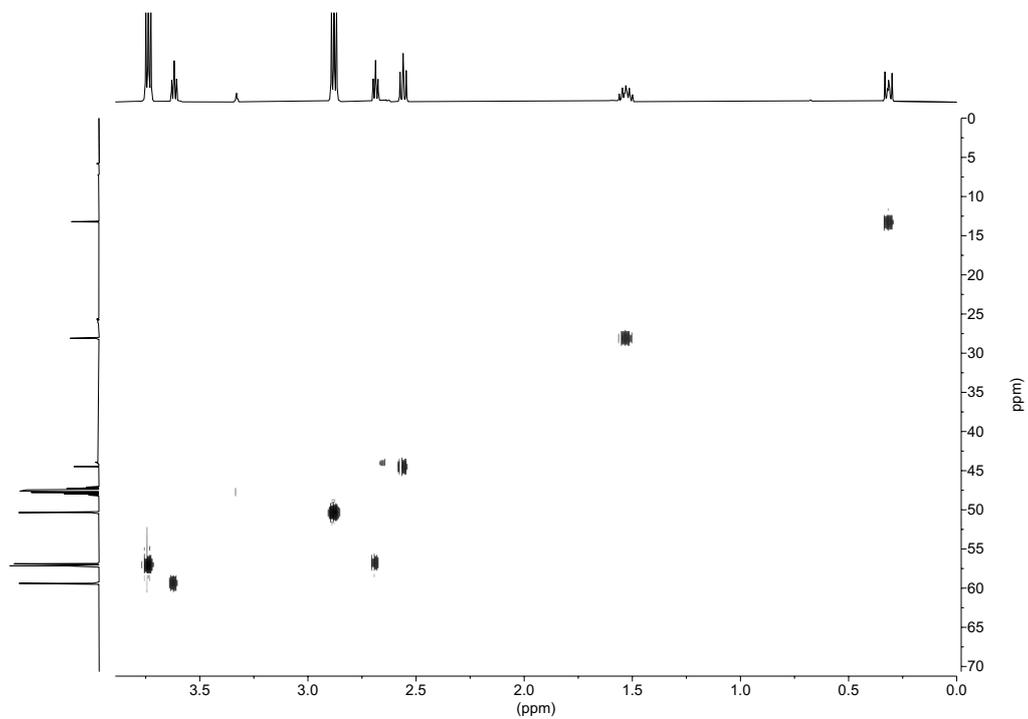


Figura 34. Espectro de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C , HSQC, (500 MHz MeOD) para el producto 3-aminopropilsilatrano (e)

Para el producto (e), se realizó el experimento de correlación de enlaces múltiples heteronuclear es ^1H - ^{29}Si , HMBC (Figura 35) para corroborar la presencia del silicio en la molécula.

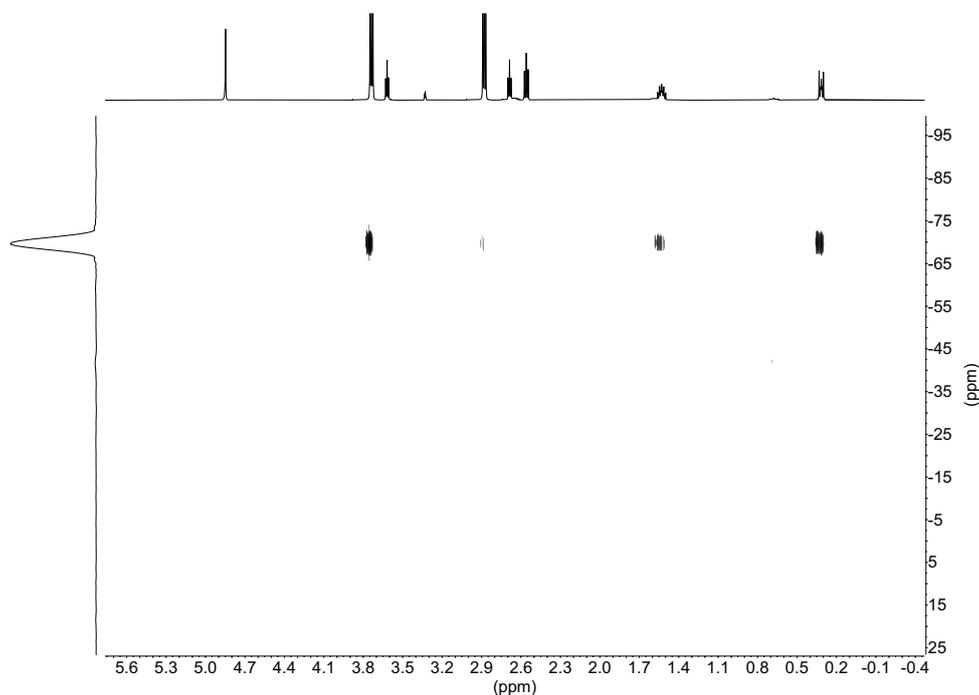


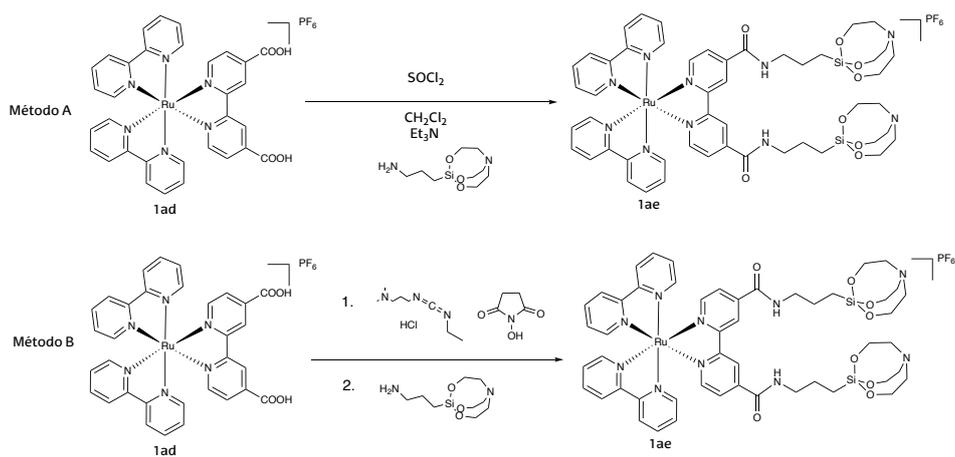
Figura 35. Espectro de correlación de enlaces múltiples heteronucleares ^1H - ^{29}Si , HMBC para el compuesto 3-aminopropilsilatrano (e).

Como se puede observar en el espectro bidimensional, sólo tenemos una señal correspondiente con el desplazamiento del ^{29}Si a -69.63 ppm que se correlaciona con la señales los H de la cadena de silatrano.

Una vez sintetizado (e) éste se utilizó, para la síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy-sil})]\text{PF}_6$ (1ae).

3.1.3. Síntesis de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy-sil})]\text{PF}_6$ (1ae).

Para la síntesis de este complejo, se siguieron dos metodologías por un lado la metodología descrita anteriormente como método 2 para la síntesis del complejo (1ab), llamado ahora método (A) y por otro lado, el método (B) el cual se lleva a cabo guiándonos por los procedimientos descritos en la bibliografía para la funcionalización de superficies mediante enlaces amida (Esquema 8).^{20 21}



Esquema 8. Síntesis de $[Ru(bipy)_2(bipy-sil)]PF_6$ (1ae).

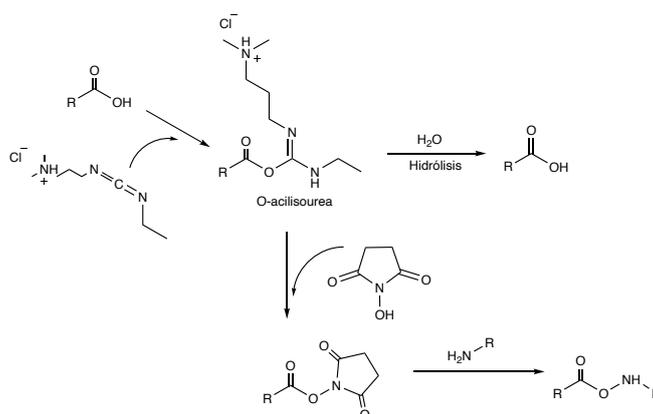
i. Método A:

Para esta síntesis, se parte del complejo de $[Ru(bipy)_2(bipy-COOH)]PF_6$ (1ad) cuya síntesis se ha descrito anteriormente. Se prepara una disolución de este derivado de Ru en $SOCl_2$ y se mantiene bajo reflujo a $75\text{ }^\circ\text{C}$ y en agitación durante 24 h. Pasado dicho tiempo se evapora en línea utilizando una trampa intermedia el $SOCl_2$ restante dejando un residuo sólido que corresponde al derivado cloruro de ácido. Este residuo sólido se disuelve en CH_2Cl_2 generándose una disolución marrón oscura la cual se añade lentamente sobre otra disolución de CH_2Cl_2 que contiene el ligando nuevo 3-aminopropilsilatrano (e) y Et_3N . Tras la adición, se genera una disolución naranja-rojiza la cual se deja en agitación otras 24 h. Tras dicho tiempo, se lleva a sequedad obteniéndose un sólido (1ae). La reacción genera como subproducto cloruro de trietilamonio por lo que para su purificación se disolvió en CH_2Cl_2 y se hicieron repetidos lavados con el uso de un embudo de extracción utilizando como fase acuosa salmuera. El producto deseado (1ae), se mantiene en la fase orgánica mientras que el cloruro de trietilamonio tiene mayor solubilidad en la fase acuosa. Tras múltiples lavados, la fase orgánica se seca con sulfato de magnesio ($MgSO_4$) y se filtra por gravedad. Finalmente se lleva a sequedad y se obtiene el producto (e) con un rendimiento del 42%.

ii. Método B:

En esta metodología se utilizan como reactivos el hidrocloreto de 1-etil-3-(3'-dimetilaminopropil)carboimidia (EDC-HCl) y N-hidroxisuccinimida (NHS). El

EDC·HCl, es un agente de entrecruzamiento utilizado generalmente para facilitar la formación de enlaces amida entre un grupo carboxílico y una amina primaria. En primer lugar reacciona con el ácido carboxílico formando el intermedio (O-acilisourea) el cual reacciona con un grupo amino generando el respectivo enlace amida y generando como subproducto isourea. El intermedio formado, no goza de una gran estabilidad y es muy fácil su hidrólisis por lo que para aumentar la eficacia de la reacción se emplea N-hidroxisuccinimida (NHS) quien estabiliza el producto intermedio para el posterior ataque del grupo amino. (Esquema 9)



Esquema 9. Mecanismo EDC/HCl NHS.

Para llevar a cabo esta reacción, se prepara una disolución de EDC·HCl y NHS en DMF la cual se deja en agitación durante 10 min. Pasado este tiempo, se le añade el complejo $[Ru(bipy)_2(bipy-COOH)]PF_6$ (1ad) previamente disuelto en DMF generándose una disolución rojo oscura y se deja en agitación otros 10 min, pasado dicho tiempo, se añade 3-aminopropilsilatrano (e) y se aumenta el volumen con más DMF generándose una suspensión rojo clarita. Esta suspensión, se deja en agitación 12 h. Pasado dicho tiempo, se lleva a sequedad obteniéndose un sólido (1ae). Para su purificación se sigue el mismo procedimiento descrito anteriormente, se realizan múltiples lavados con CH_2Cl_2 y salmuera con un posterior secado de la fase orgánica con $MgSO_4$. A diferencia del método A, en este método no se genera cloruro de trietilamonio pero los lavados son muy útiles para eliminar posibles reactivos en exceso y el disolvente DMF el cual tiene mayor miscibilidad con agua que con CH_2Cl_2 y tiene un punto de ebullición elevado, por lo que es una buena manera de eliminar el disolvente empleado para llevar a cabo la reacción. Por último para una mejor purificación, tras llevar a sequedad la fase

orgánica, se disuelve el sólido en el mínimo volumen de CH_2Cl_2 y se precipita con éter-dietílico obteniendo el producto (**1ae**) con un rendimiento del 9%.

Comparando los resultados de ambos métodos, a pesar de que los rendimientos difieran es preferible la metodología B debido a que se obtiene un producto con mayor pureza. Por lo que el producto (**1ae**) se caracterizó por ^1H RMN (500 MHz) en MeOD. Se debe tener en cuenta que la molécula tiene eje C_2 . En el espectro de ^1H RMN (Figura 36) se aprecia la multiplicidad esperada. Las señales de la cadena de 3-aminopropilsilatrano son las esperadas (0.38, 1.71, 2.90, 3.39 y 3.74 ppm). La señal correspondiente a H_h aparece a 3.39 ppm (t) a diferencia de la señal de ese mismo hidrógeno en la cadena de 3-aminopropilsilatrano libre que aparece a 2.54 ppm (t), el hecho de que aparezca a campo más alto indica que la formación del enlace amida ha sido exitosa. Este fenómeno puede apreciarse en menor medida en el resto de protones de la cadena N-propil quienes también pasan a campos más altos. En la zona aromática del espectro se aprecia la multiplicidad esperada, la señal en 7.83 ppm integra por 3 hidrógenos, analizando el espectro COSY (Figura 37) puede determinarse que dicha señal corresponde a los H_b y H_d justificándose con el análisis de las constantes de acoplamiento de las señales en 9.12 ppm (d) H_a con una constante de acoplamiento $J_{a-b} = 1.9$ Hz y en 7.83 ppm (dd) con unas constantes de acoplamiento $J_{b-a} = 1.6$ Hz y $J_{b-c} = 5.9$ Hz y en 7.99 ppm (d) H_c con una constante de acoplamiento de $J_{c-b} = 5.9$ Hz.

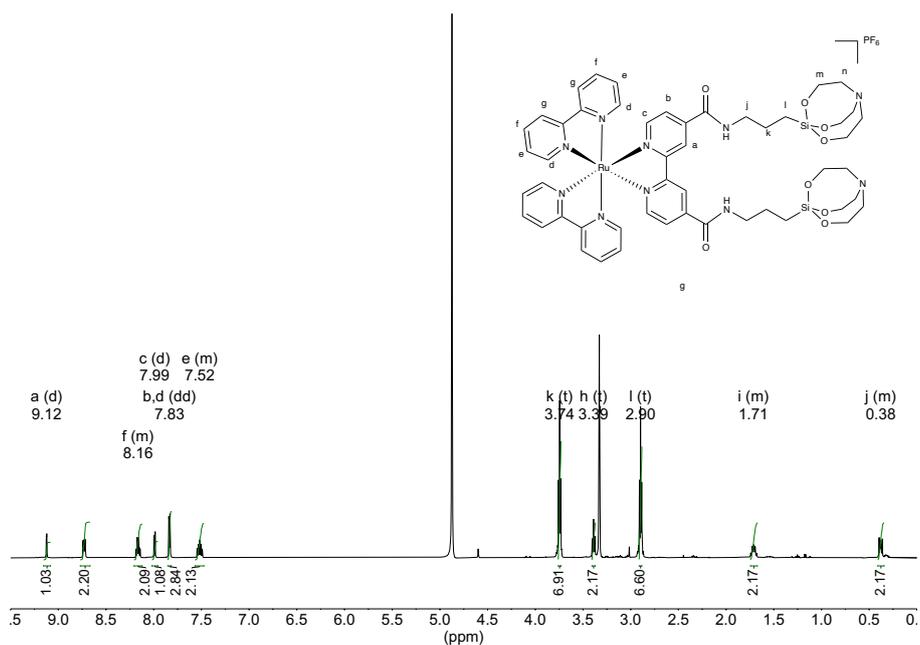


Figura 36. Espectro ^1H -RMN (500 MHz, MeOD) para el complejo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy-sil})]\text{PF}_6$ (**1ae**).

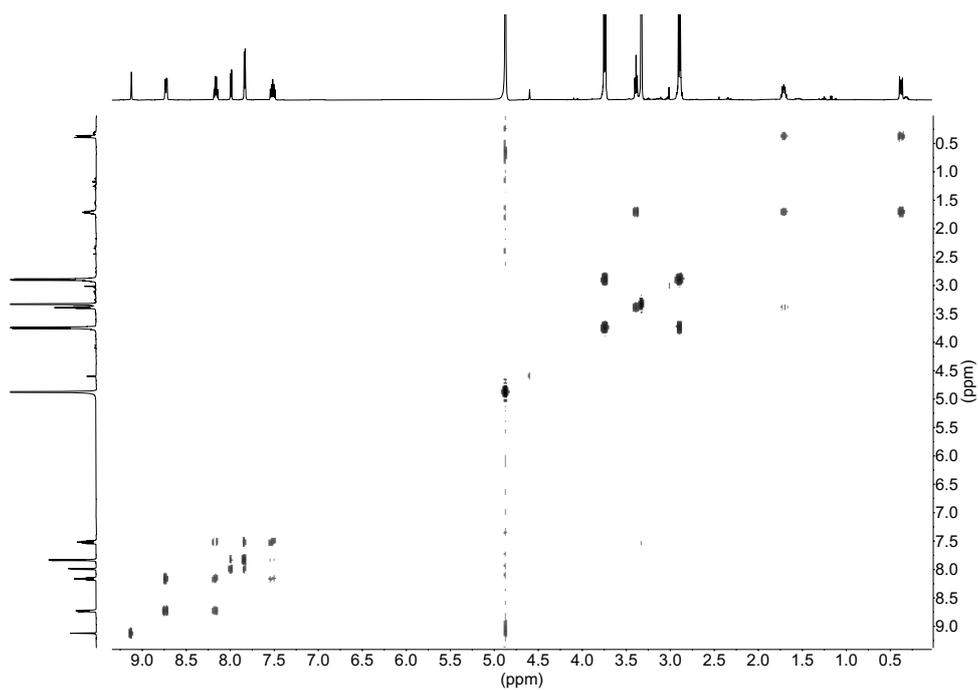


Figura 37. Espectro homonuclear de correlación H-H, COSY, (500 MHz MeOD) para el complejo $[Ru(bipy)_2(bipy-sil)]PF_6$ (1ae).

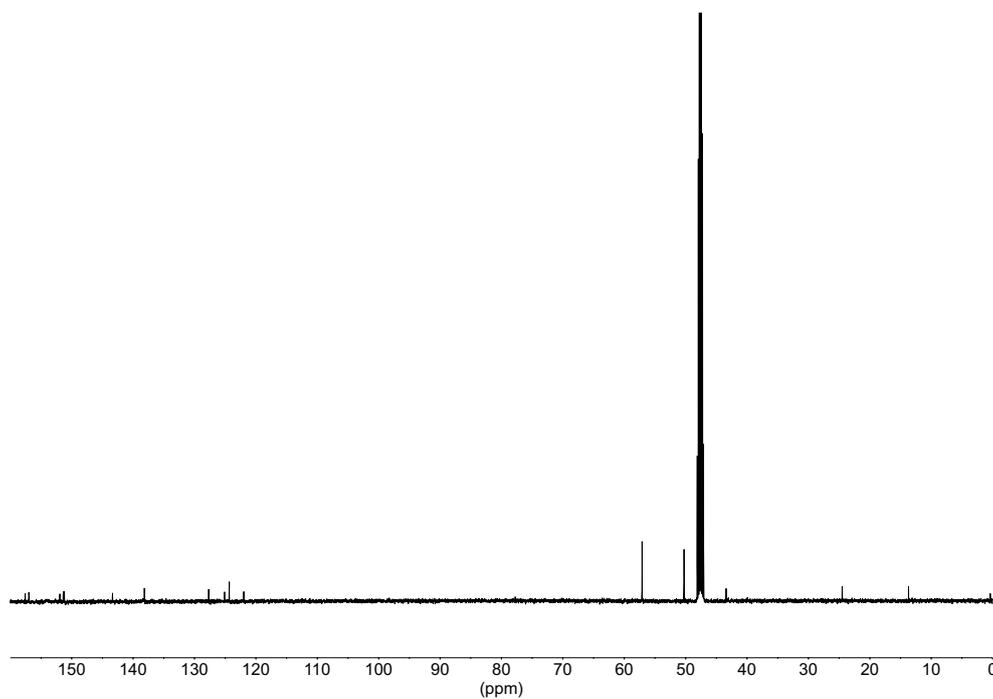


Figura 38. Espectro ¹³C-RMN (500 MHz, MeOD) para el complejo $[Ru(bipy)_2(bipy-sil)]PF_6$ (1ae).

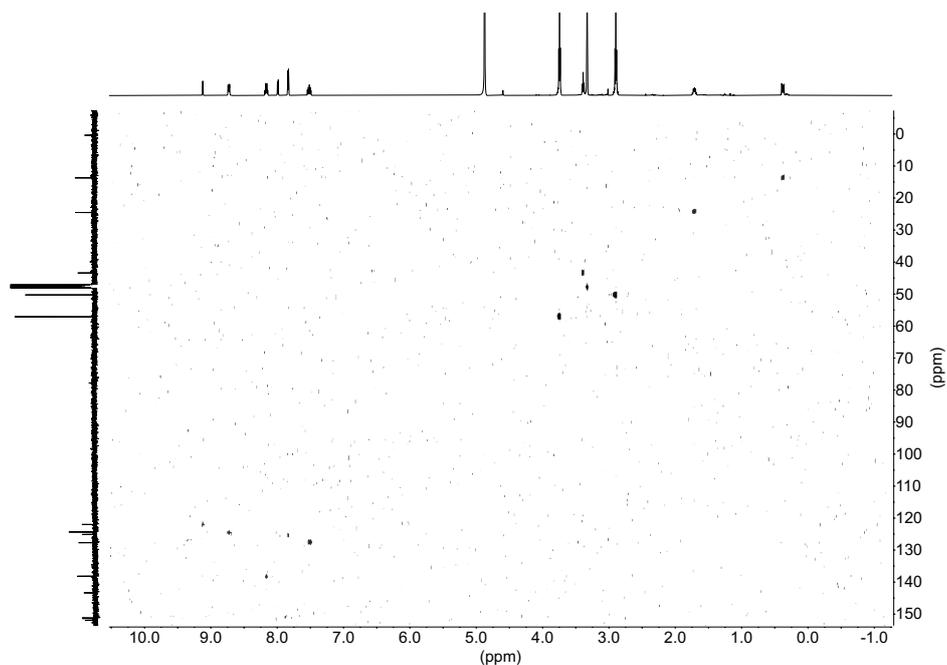


Figura 39. Espectro de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C , HSQC, (500 MHz MeOD) para el complejo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy-sil})]\text{PF}_6$ (**1ae**).

Para el complejo (**1ae**), se realizó el experimento de correlación de enlaces múltiples heteronuclear es ^1H - ^{29}Si , HMBC (Figura 40) para corroborar la presencia del silicio en la molécula.

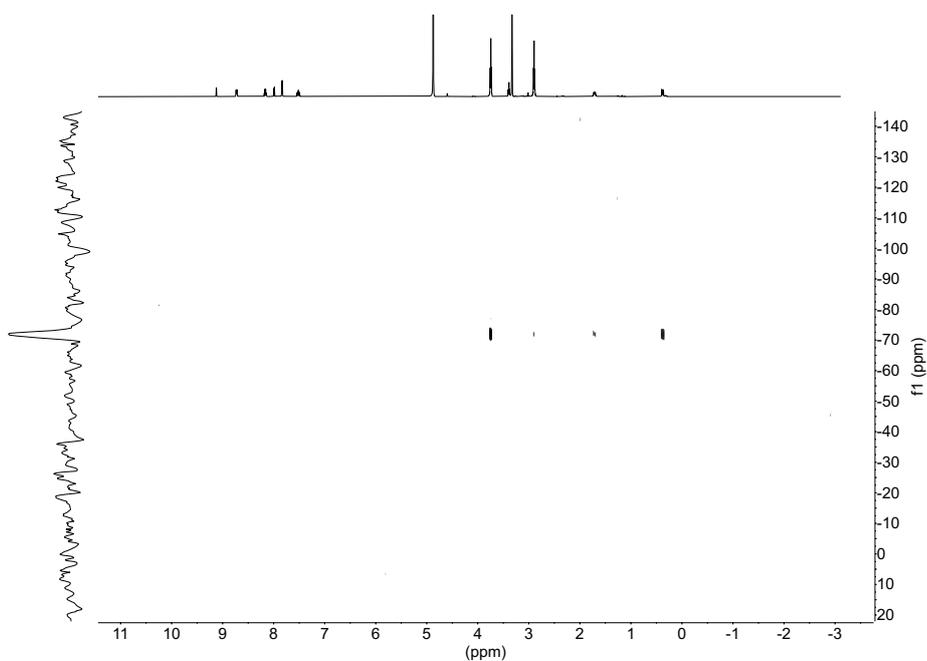
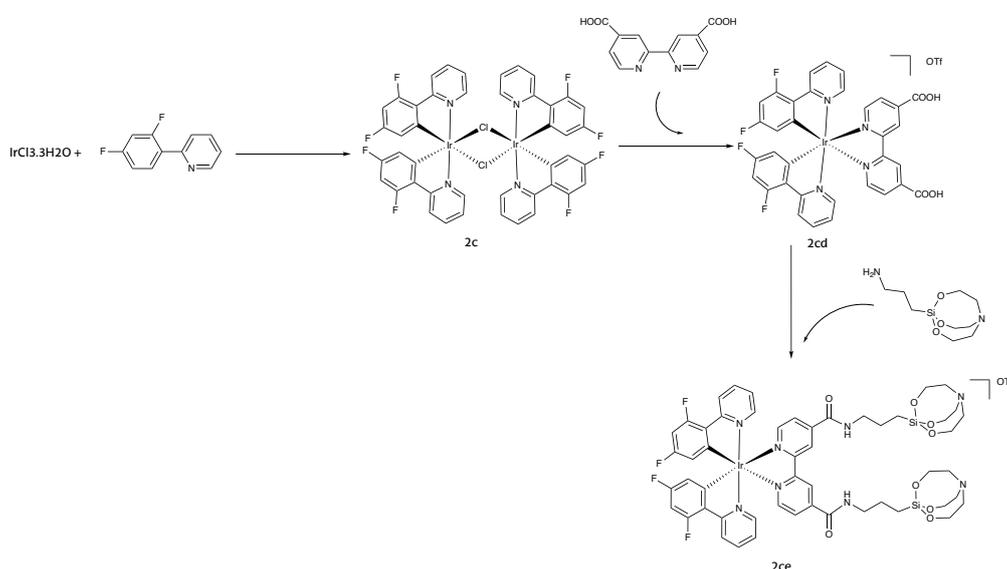


Figura 40. Espectro de correlación de enlaces múltiples heteronuclear es ^1H - ^{29}Si , HMBC para el complejo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy-sil})]\text{PF}_6$ (**1ae**).

Como se puede observar en el espectro bidimensional, sólo tenemos una señal correspondiente con el desplazamiento del ^{29}Si a -71.53 ppm que se correlaciona con la señales de los H del sistema alifático del silatrano. De esta manera, confirmamos que, el complejo (**1ae**), posee en su estructura, el sistema organosilado que será utilizado como punto de anclaje a la superficie.

Tras la optimización inicial con el derivado de rutenio, se puso como objetivo llevar a cabo el mismo procedimiento empleando iridio(III) con la finalidad de obtener el complejo $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bipy-sil})\text{OTf}]$ (**2ce**). La ruta sintética para la obtención de este compuesto se muestra en el siguiente esquema. (Esquema 10)



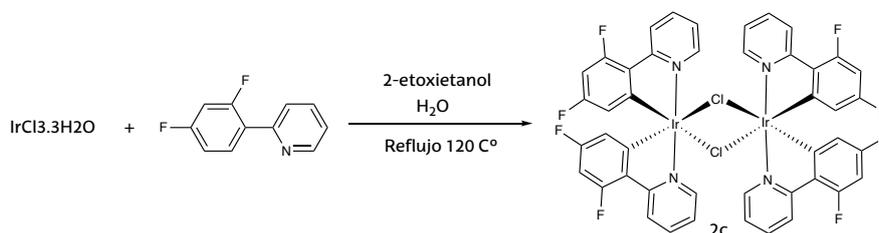
Esquema 10. Ruta para Ir (III)

A diferencia de los compuestos de rutenio para los que el precursor metálico $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ era comercial, para la síntesis de este compuesto es necesario sintetizar el correspondiente dímoro con puentes cloruro $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**2c**).

3.1.4. Síntesis de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**2c**).²²

Para esta síntesis se siguió el procedimiento descrito en la literatura para productos análogos. Se prepara una disolución de precursor de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2-(3,5-difluorofenil)piridina (HFppy) en etoxietanol/ H_2O (4:1), obteniéndose una disolución marrón-verdosa. Esta disolución se mantiene bajo reflujo a $120\text{ }^\circ\text{C}$ y en agitación 24 h. Con el paso del tiempo la disolución adquiere un color anaranjado y

tras las 24 h se obtiene una suspensión naranja-amarilla. Esta suspensión se filtra y el sólido filtrado (**2c**) se lava con éter. (Esquema 11)



Esquema 11. Síntesis de $[Ir(Fppy)_2(\mu-Cl)]_2$ (**2c**).

El complejo (**2c**) se obtuvo con un rendimiento del 74% y fue caracterizado por 1H RMN (500 MHz) en $CDCl_3$. A la hora de analizar el espectro 1H RMN (Figura 41) se debe tener en cuenta que la molécula contiene un eje cuaternario C_4 . Por lo tanto esperamos un espectro con 6 señales correspondientes a una 2-(3,5-difluorofenil)piridina (Fppy). El espectro 1H RMN presenta el número de señales y la multiplicidad esperada para el producto (**2c**). Cabe mencionar que el producto (**2c**) contiene dos átomos fluor en las posiciones 3 y 5 del fenilo de la fenil-piridina. Debido al acoplamiento con fluor, las señales de los protones en posición orto a estos átomos aparecen desdobladas. Pueden apreciarse a 5.31 ppm (dd) H_a con unas constantes de acoplamiento de $J_{a-F} = 9.06$ Hz y $J_{a-b} = 2.38$ Hz y en 6.36 ppm (ddd) H_b con unas constantes de acoplamiento de $J_{b-F} = 12.5$ Hz, $J_{b-F} = 9.06$ Hz y $J_{b-a} = 2.37$ Hz.

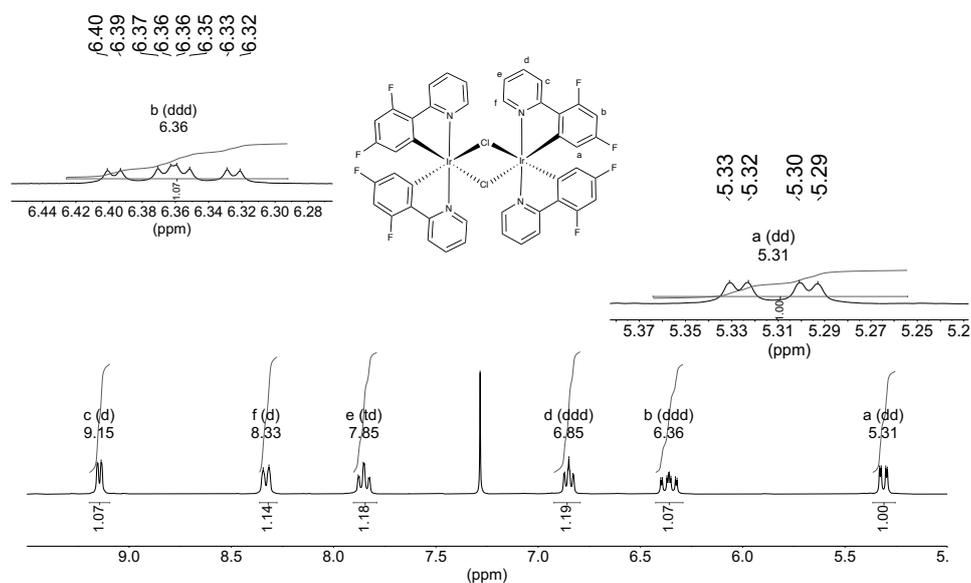


Figura 41. Espectro 1H -RMN (500 MHz, MeOD) para el complejo $[Ir(Fppy)_2(\mu-Cl)]_2$ (**2c**).

Una vez sintetizado el complejo (**d**), se pasó a la síntesis del correspondiente complejo bipy-diácido para la cual se probaron dos rutas un tanto similares guiándonos de la metodología descrita en la literatura para productos similares (*Esquema 12*).

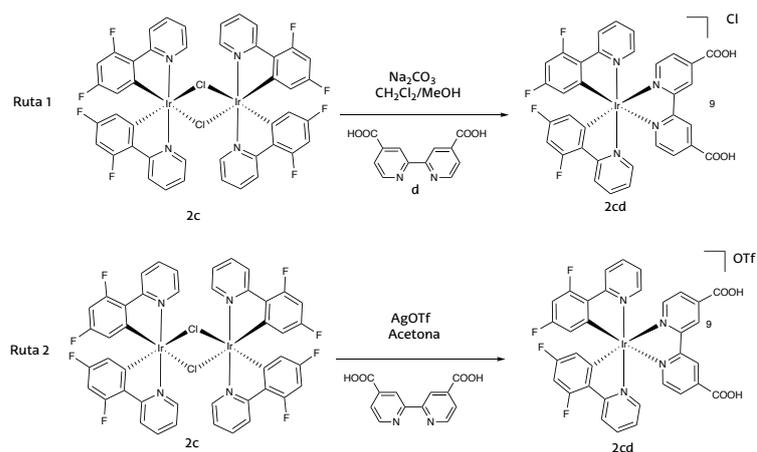
3.1.5. Síntesis de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bipy-COOH})]$ (**2cd**).²³

i. Ruta 1:

Se prepara una disolución del dímero de iridio (**2c**) en CH_2Cl_2 la cual se adiciona sobre otra disolución que contiene bipy-COOH y Na_2CO_3 en MeOH dejando la mezcla bajo reflujo a 40 °C y en agitación 24 h. Pasado dicho tiempo, hay una disolución amarilla la cual se lleva a sequedad obteniendo el producto (**2cd**). El estudio mediante la interpretación de los espectros ^1H RMN fue complicado ya que no se pudo determinar con exactitud que producto se obtenía ya que se observaba más de un conjunto de señales. Se pensó que tal vez podía tratarse de mezclas del producto con la bipyridina en forma de diácido (catiónico), en forma monoácido-monocarboxilato (switterion, neutro) o dicarboxilato (aniónico). Se probó a formar el producto en su estado zwitteriónico disolviendo el producto (**e**) en MeOH y añadiendo más Na_2CO_3 , se llevó a sequedad se disolvió en CH_2Cl_2 precipitando el exceso de bicarbonato y tras filtrar, se llevo a sequedad. El estudio del producto obtenido no tuvo resultados exitosos ya que los espectros de ^1H RMN continuaban mostrando mezclas de productos. La presencia de estas mezclas era también evidente por las diferentes coloraciones (amarillo-naranja) presentes en el sólido obtenido.

ii. Ruta 2:

Se prepara una primera suspensión del dímero de iridio (**2c**) en acetona a la cual se le añade AgOTf y se mantiene bajo reflujo a 55 °C y en agitación durante 12 h. Una vez transcurrido dicho tiempo, se centrifuga para eliminar la plata, el sobrenadante se añade sobre una disolución de bipy-COOH en acetona la cual se encuentra bajo reflujo (55 °C, 2 h). Se mantiene el reflujo otras 24 h obteniendo una disolución naranja la cual emite naranja al irradiarla con luz UV. La disolución se centrifuga de nuevo para eliminar posibles restos de Ag y la disolución se lleva a sequedad obteniendo el producto deseado (**2cd**) con un rendimiento de 89%.



Esquema 12. Síntesis de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bipy-COOH})]$ (e).

El producto (**2cd**) obtenido siguiendo la ruta 2 fue caracterizado por ^1H RMN (500 MHz) en MeOD. Se debe tener en cuenta a la hora de estudiar la molécula que contiene un eje C_2 . El espectro de ^1H RMN (Figura 42) presenta el número de señales y la multiplicidad esperada para el producto (e). Como en el caso del dímero, las señales más representativas son las de los protones en posiciones orto a los átomos de flúor donde se observa el acoplamiento con este núcleo. Éstas aparecen a 5.72 ppm (dd) H_b con unas constantes de acoplamiento de $\text{J}_{a-\text{F}} = 8.42 \text{ Hz}$ y $\text{J}_{a-\text{b}} = 2.42 \text{ Hz}$ y a 6.73 ppm H_b $\text{J}_{b-\text{F}1} = 9.01 \text{ Hz}$, $\text{J}_{b-\text{F}2} = 12.72 \text{ Hz}$ y $\text{J}_{b-\text{a}} = 2.36 \text{ Hz}$. Con ayuda del espectro bidimensional COSY (Figura 43) se pudo asignar completamente el espectro.

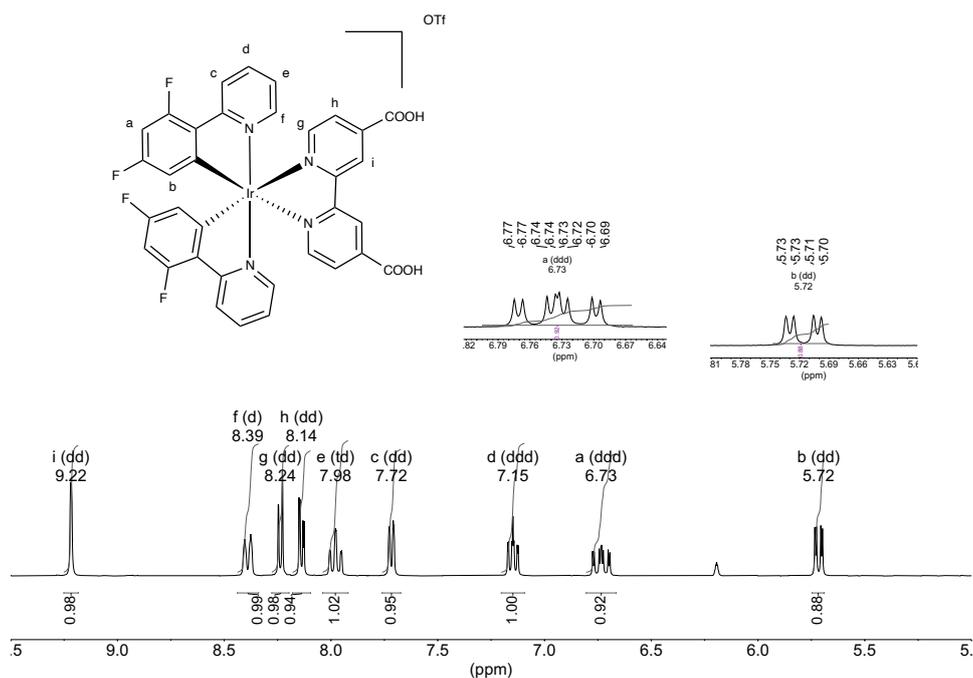


Figura 42. Espectro ^1H -RMN (500 MHz, MeOD) para el complejo $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bipy-COOH})]$ (**2cd**).

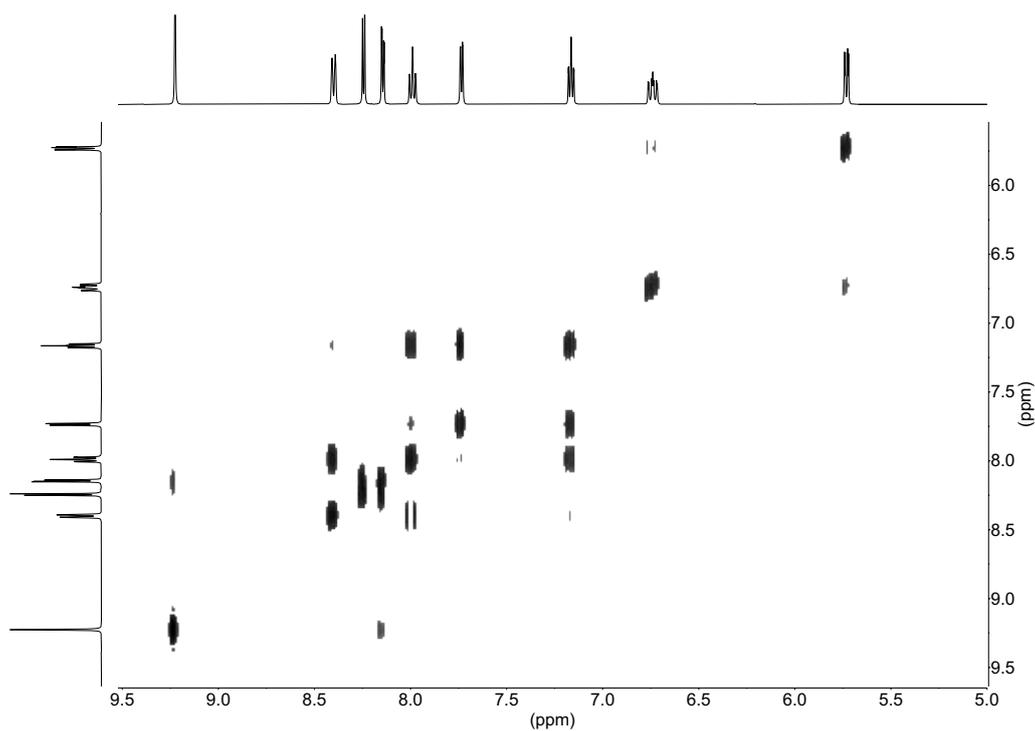


Figura 43. Espectro homonuclear de correlación H-H, COSY, (500 MHz MeOD) para el complejo $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bipy-COOH})]$ (**2cd**).

Para este complejo también se realizaron los experimentos ^{13}C RMN (Figura 44) y el experimento de correlación heteronuclear $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, HSQC (Figura 45).

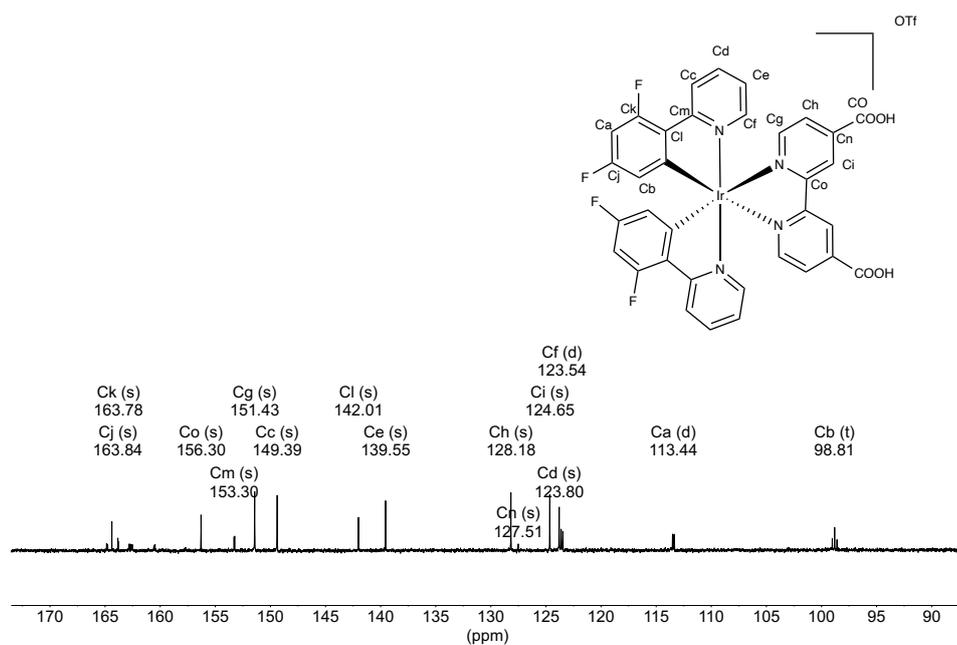


Figura 44. Espectro ^{13}C -RMN (500 MHz, MeOD) para el complejo $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bipy-COOH})]$ (**2cd**).

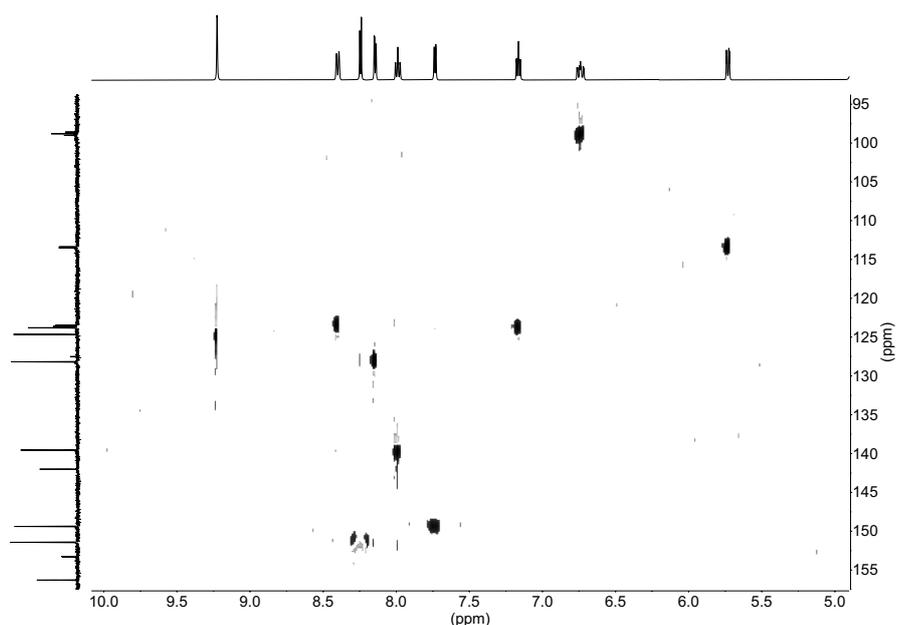
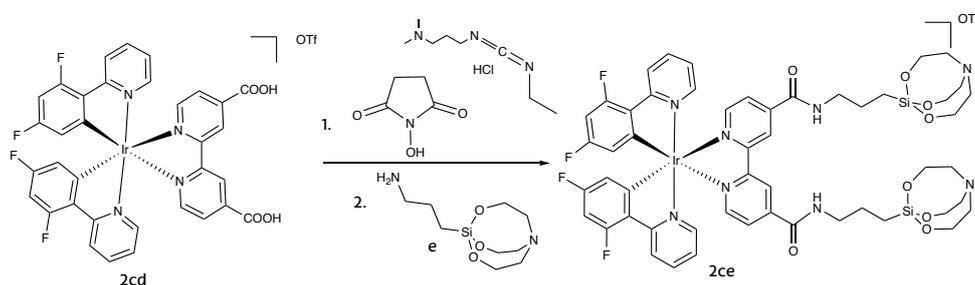


Figura 45. Espectro de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C , HSQC, (500 MHz MeOD) para el complejo $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bipy-COOH})]$ (2cd).

3.1.6. Síntesis de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bipy-sil})]\text{OTf}$ (2ce).

Para la síntesis de este complejo, se siguieron dos metodologías; el método 1 se trata de la metodología descrita para la síntesis del complejo (a) y el método 2.^{20,21} (Esquema 13)



Esquema 13. Síntesis de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bipy-sil})]\text{OTf}$ (2ce).

En este método se emplean los mismos reactivos y el mismo procedimiento que en el método 2 de la síntesis de (1be). Se prepara un disolución de EDC·HCl y NHS en DMF la cual se deja en agitación durante 10 min, tras dicho tiempo, se le añade

el complejo de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bipy-COOH})]\text{OTf}$ (**2cd**) previamente disuelto en DMF generándose una disolución amarillo-naranja la cual se deja en agitación otros 10 min, pasado dicho tiempo, se le añade el ligando 3-aminopropilsilatrano (**e**) y se aumenta el volumen con más DMF generándose una suspensión amarillo clarita. Esta suspensión, se deja en agitación 12 h. Pasado dicho tiempo, se lleva a sequedad obteniéndose un sólido (**2ce**). Para su purificación se realizan múltiples lavados con CH_2Cl_2 y salmuera con un posterior secado de la fase orgánica con MgSO_4 . Por último para una mejor purificación, tras llevar a sequedad la fase orgánica, se disuelve el sólido en el mínimo volumen de CH_2Cl_2 y se precipita con éter-dietílico obteniendo el producto (**2ce**) con un rendimiento del 57%.

El producto (**2ce**), fue caracterizado por ^1H RMN (500 MHz) MeOD siguiendo el método 2. A la hora de estudiar el espectro de ^1H RMN (*Figura 46*) se debe tener en cuenta que la molécula contiene eje C_2 . Analizando el espectro, se aprecia que el número de señales y la multiplicidad concuerda con la esperada. La cadena de silatrano está claramente definida y fácilmente se pueden asignar las señales con ayuda del experimento bidimensional COSY (*Figura 47*). También puede apreciarse como la señal correspondiente a H_j aparece a campo más alto que cuando se trata de ese mismo hidrógeno en la cadena 3-aminopropilsilatrano libre, lo que confirma la formación del enlace amida. Por otro lado, en la parte aromática se aprecian las señales de los hidrógenos en posiciones orto a los átomos de flúor en 5.74 ppm (dd) H_b con unas constantes de acoplamiento de $J_{b-F} = 8.38$ Hz y $J_{b-a} = 2.35$ Hz y en 6.75 ppm (ddd) H_a con unas constantes de acoplamiento de $J_{a-F1} = 12.3$ Hz, $J_{a-F2} = 9.27$ Hz y $J_{a-b} = 2.38$ Hz. Cabe mencionar que a 7.95 ppm (m) aparece una señal la cual integra por dos protones. Entre estos se puede estimar que uno de ellos es H_h fiándonos del valor obtenido para su constante de acoplamiento $J_{h-i} = 1.59$ Hz comparándola con la constante de acoplamiento que proporciona la señal en 9.17 ppm (d) H_i $J_{i-j} = 1.8$ Hz. El otro protón que acopla posiblemente sea H_e ya que analizando las constantes de acoplamiento de las señales en 7.17 ppm (ddd) H_d y en 7.74 ppm (dd) H_c con una constante de acoplamiento de $J_{d-c \text{ y } c-d} = 5.9$ Hz podemos determinar que la señal en 7.17 ppm corresponde a H_d .

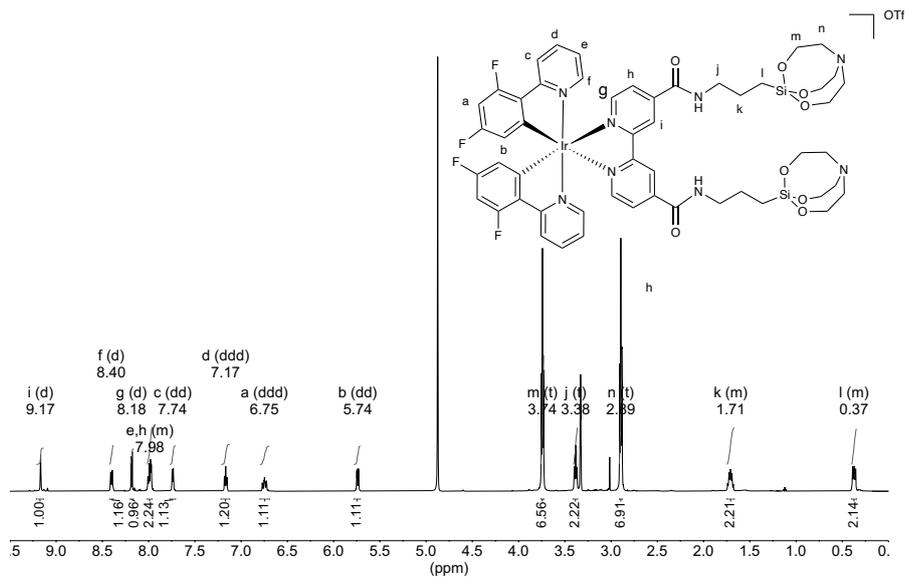


Figura 46. Espectro 1H -RMN (500 MHz, MeOD) para el complejo $[Ir(Fppy)_2(bipy-sil)]OTf$ (2ce).

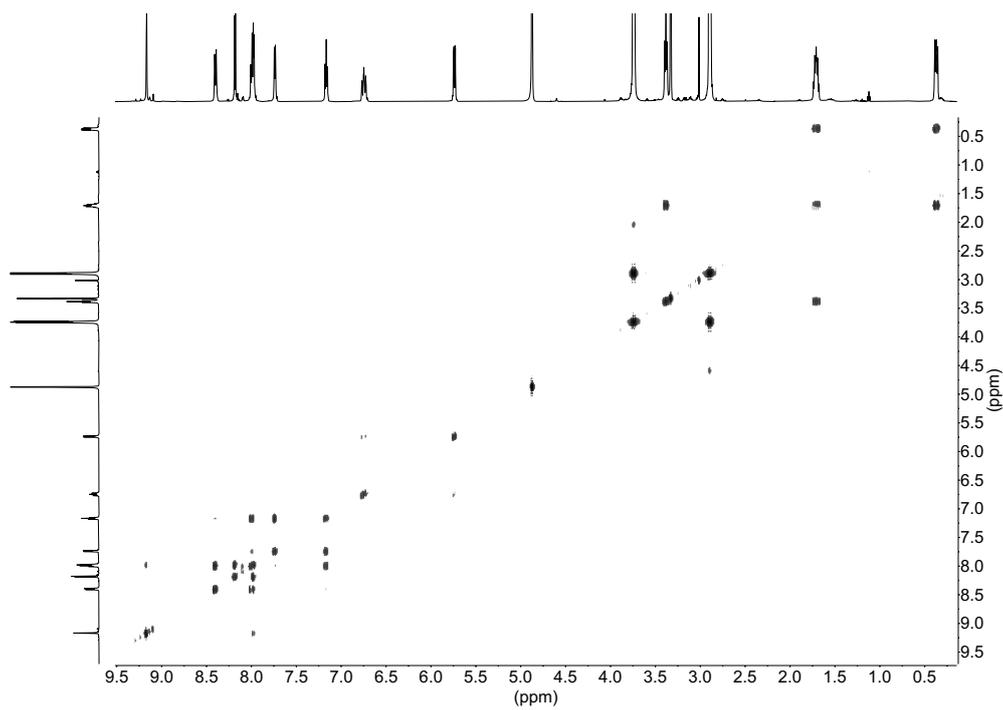


Figura 47. Espectro homonuclear de correlación H-H, COSY, (500 MHz MeOD) para el complejo $[Ir(Fppy)_2(bipy-sil)]OTf$ (2ce).

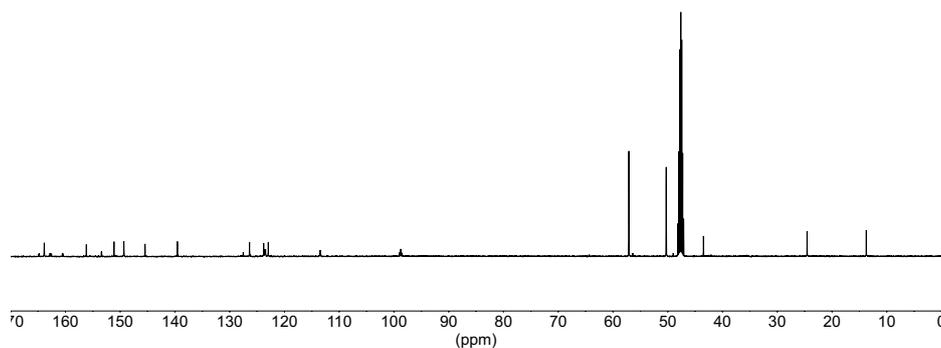


Figura 48. Espectro ^{13}C -RMN (500 MHz, MeOD) para el $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bipy-sil})]\text{OTf}$ (h).

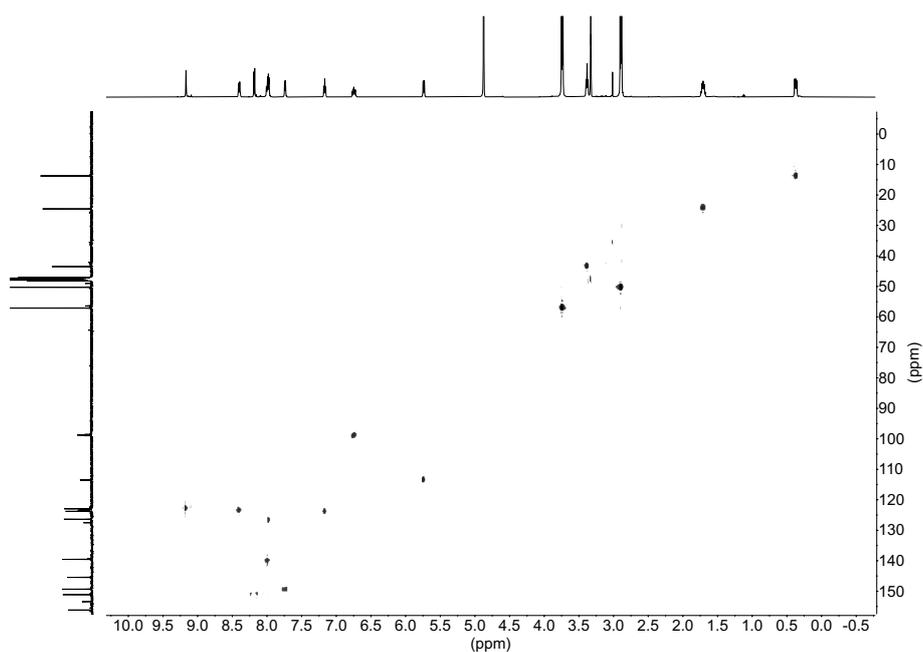


Figura 49. Espectro de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C , HSQC, (500 MHz MeOD) para el complejo $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bipy-sil})]\text{OTf}$ (2ce).

Para el complejo (1ae), se realizó el experimento de correlación de enlaces múltiples heteronuclear es ^1H - ^{29}Si , HMBC (Figura 50) para corroborar la presencia del silicio en la molécula.

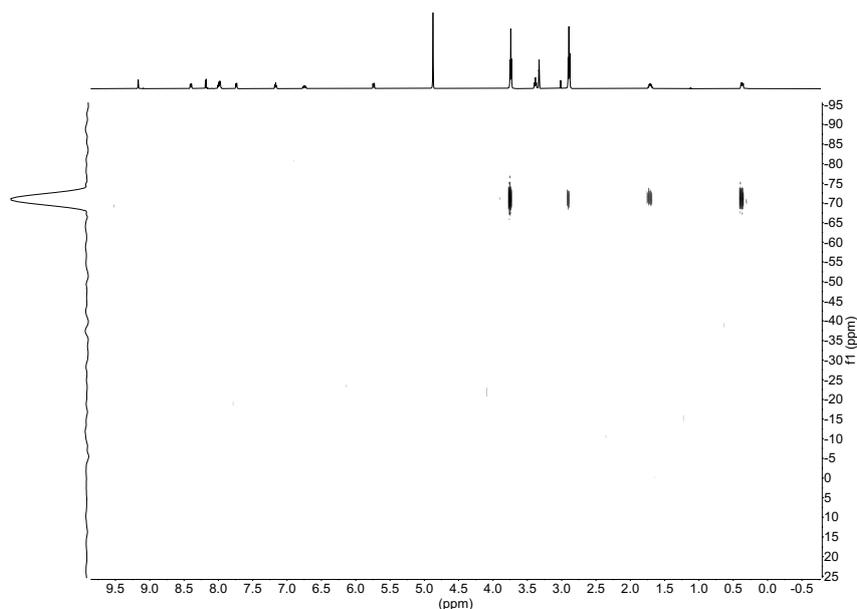


Figura 50. Espectro de correlación de enlaces múltiples heteronuclear es $1\text{H}-^{29}\text{Si}$, HMBC para el complejo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bipy-sil})]\text{OTf}$ (**2ce**).

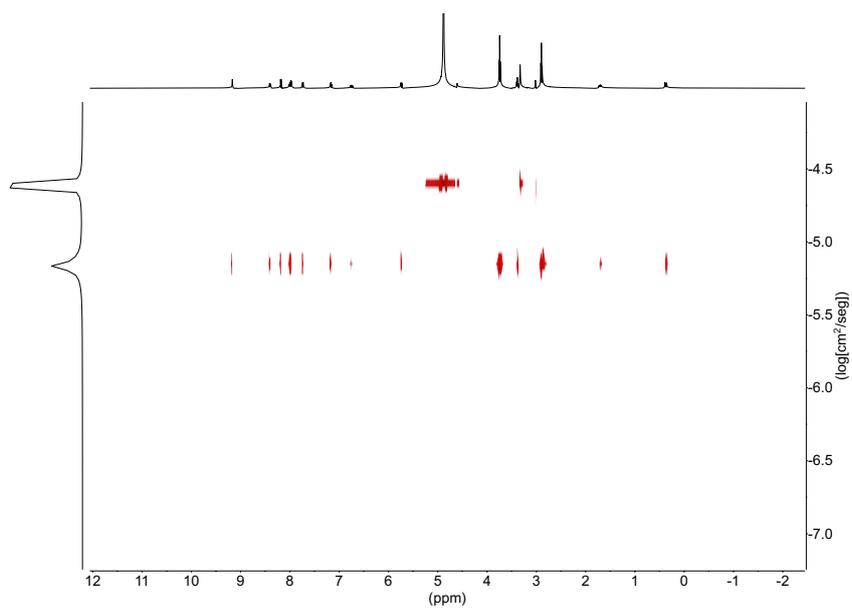
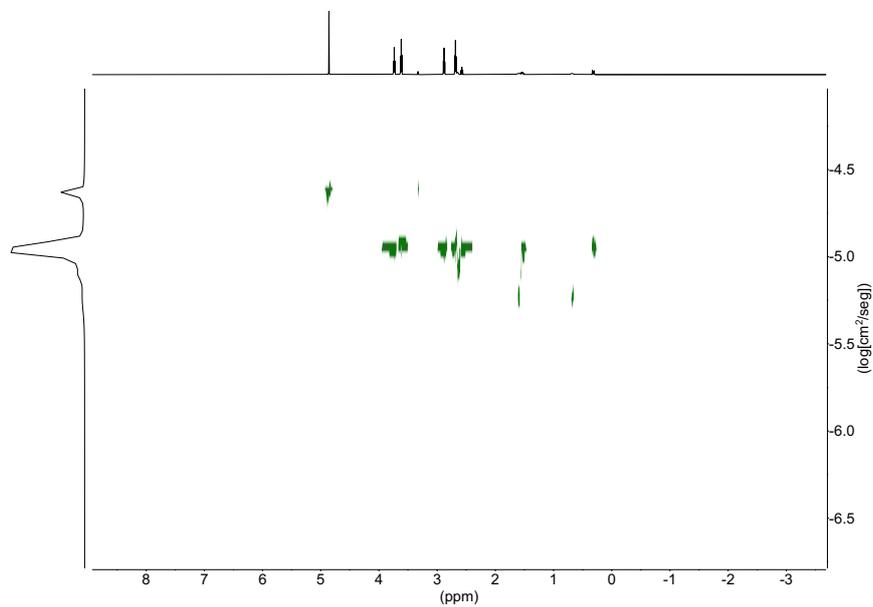
Como se puede observar en el espectro bidimensional, sólo tenemos una señal correspondiente con el desplazamiento del ^{29}Si a -70.82 ppm que se correlaciona con la señales de los H del sistema alifático del silatrano. De esta manera, confirmamos que, el complejo (**2ce**), posee en su estructura, el sistema organosilado que será utilizado como punto de anclaje a la superficie.

3.2. Espectroscopia ordenada por difusión (DOSY).

La espectroscopia ordenada por difusión (DOSY), es un método de RMN bien establecido que informa sobre los coeficientes de difusión para resonancias individuales en espectros de RMN ²⁴. El uso de experimentos de espín de gradiente de campo pulsado y eco estimulado permite distinguir las señales que se originan a partir de especies moleculares de diferentes tamaños en una mezcla. En este tipo de espectroscopia (DOSY), las diferencias más modestas en el coeficiente de difusión entre especies es suficiente para permitir que el espectro de una mezcla se descomponga en subespectros de los componentes individuales ²⁵.

En este trabajo, se han realizado los espectros de difusión para los complejos (**e**), (**1ae**) y (**2ce**) con el objetivo de determinar la pureza de los mismos y de corroborar que la formación del enlace amida se ha dado correctamente. A continuación, se

presentan los tres espectros DOSY. (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.)



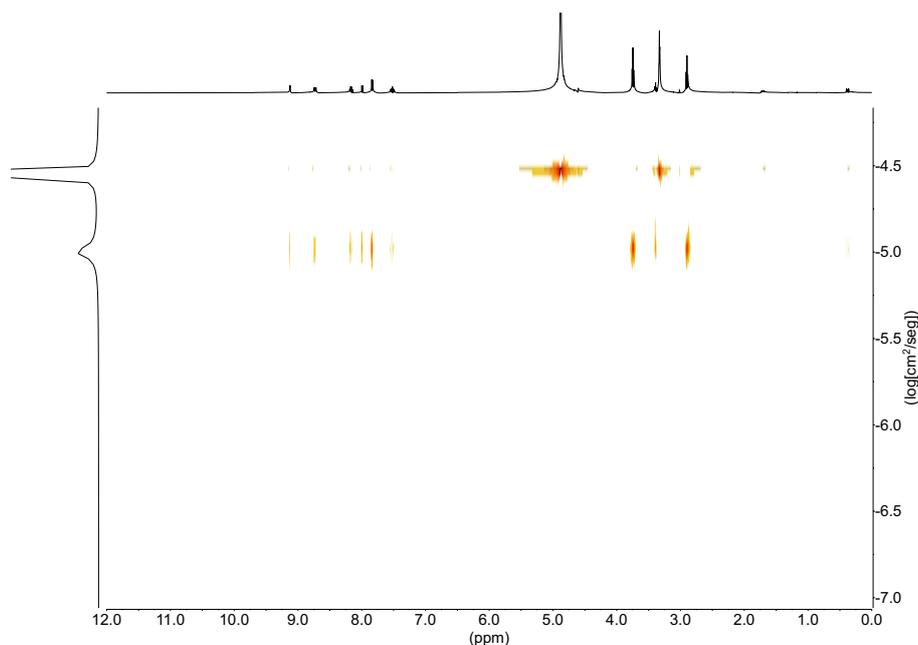


Figura 51. Espectros de (DOSY) de los productos (e), (1ae) y (2ce).

Analizando los espectros obtenidos por el experimento DOSY, podemos decir que los tres productos que se muestran se han sintetizado de manera satisfactoria, ya que no se aprecian fragmentos que difunden a diferentes velocidades lo que indica que no hay fragmentos libres, es decir, que están bien cohesionadas. Por otro lado, se puede confirmar la unión de la cadena de silatrano en los dos complejos metálicos ya que la difusión de la cadena de silatrano libre y la difusión de la misma unida al complejo metálico difieren entre sí.

3.3. Estudio de propiedades luminiscentes.

Se hicieron ensayos luminiscentes a los complejos (1bd), (1be), (2cd) y (2ce) todos ellos en solución de metanol a diferentes concentraciones; $1 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$, 110^{-5} , $2.5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$ M.

3.3.1. UV-Vis:

Los estudios de absorción UV-Vis se hicieron para observar los máximos de absorción de los complejos (1bd), (1be), (2cd) y (2ce) y para estimar el rango de concentraciones que cumple con la ley de Lambert-Beer. (Figura 51)

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

Figura 51. Ley de Beer-Lambert. Donde A es la absorbancia, ε es la absorptividad molar, b es la longitud de paso de la cubeta (1 cm) y c es la concentración (M).

A continuación se presentan los espectros UV-Vis de los cuatro complejos (Figura 52). En cada caso, la banda más intensa de mayor energía generalmente se asocia a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los ligandos mientras que las bandas menos intensas se asocian con la transferencia de carga metal-ligando (TCML) entre los orbitales HOMO del metal y los orbitales LUMO de los ligandos bipyridina.

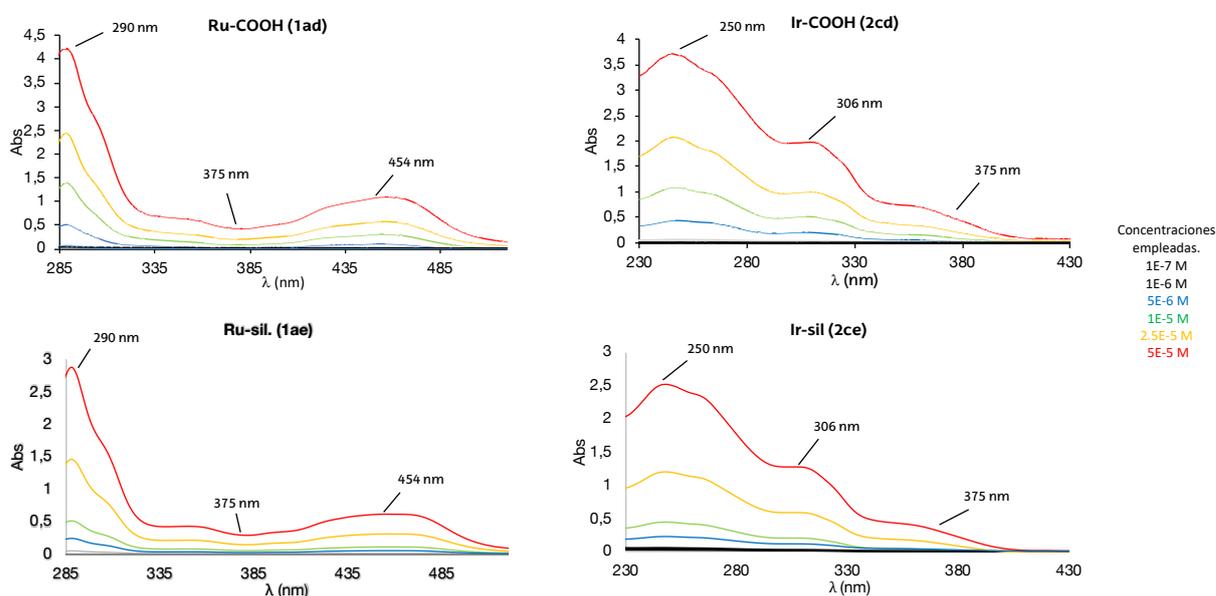


Figura 52. Espectro UV-Vis de los complejos (1ad), (1ae), (2cd) y (2ce) en MeOH.

Se escogió una longitud de onda (310 nm) y se representó las absorbancias frente a sus respectivas concentraciones para los complejos (1ae) y (2ce) (Figura 53). El objetivo de este estudio, es estimar un rango de concentraciones el cual cumpla con la ley de Beer-Lambert para el posterior uso de los complejos. El rango de concentraciones empleado va desde $1 \cdot 10^{-7}$ M hasta $5 \cdot 10^{-5}$ M y como se puede apreciar, todas ellas cumplen con la linealidad, cabe mencionar que empleando una concentración superior a $1 \cdot 10^{-5}$ M esta linealidad seguramente desaparecería debido a la alta concentración. Analizando los resultados, se puede confirmar que el rango de concentraciones empleado es adecuado.

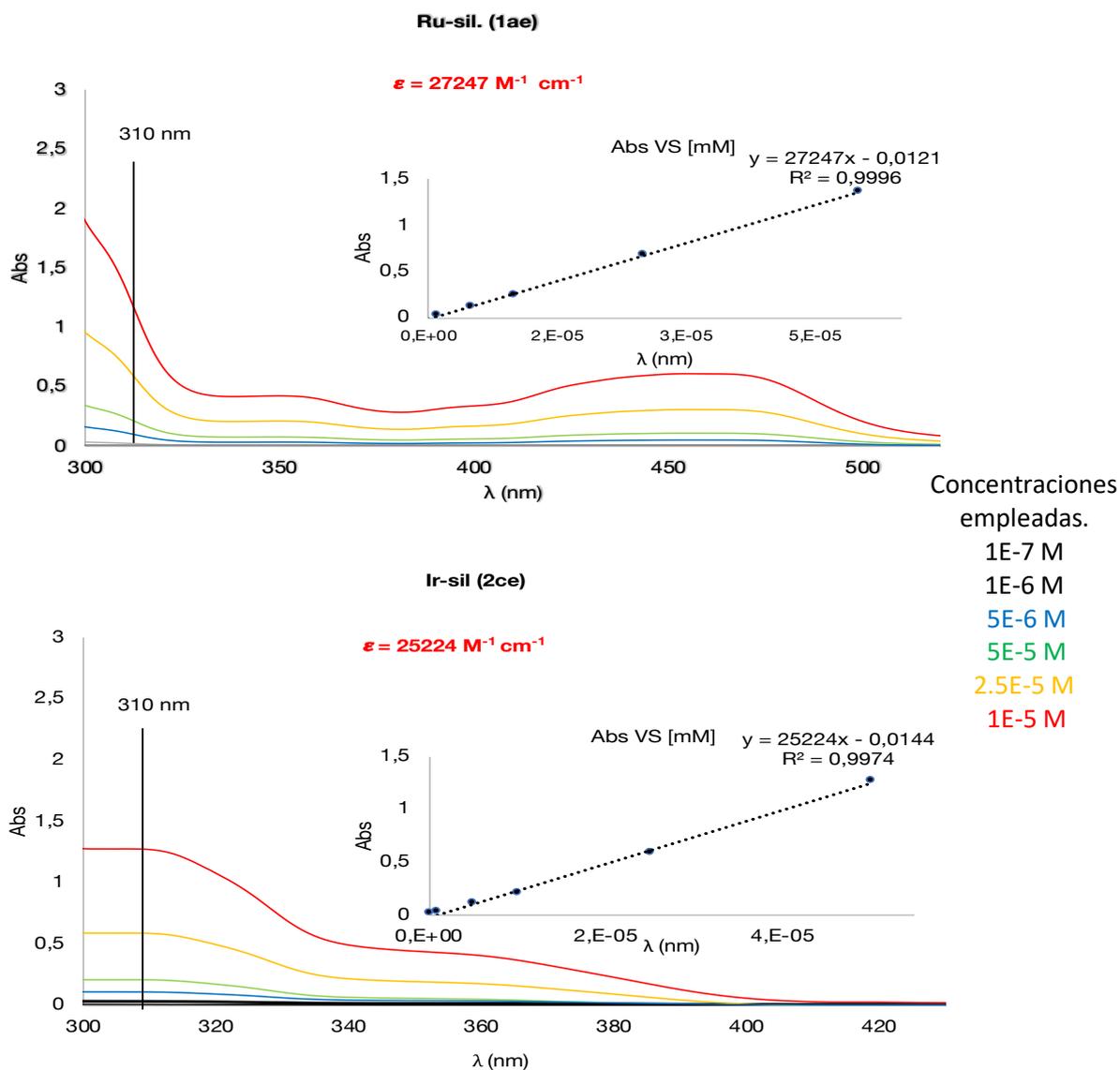


Figura 53. Estudio de linealidad para los complejos (1ae) y (2ce).

3.3.2. Fluorescencia.

También se realizaron los espectros de excitación para los complejos (1ae) y (2ce), para compararlos con los espectros de absorción (Figura 54). Como se puede apreciar los máximos obtenidos coinciden con los obtenidos en los espectros de absorción.

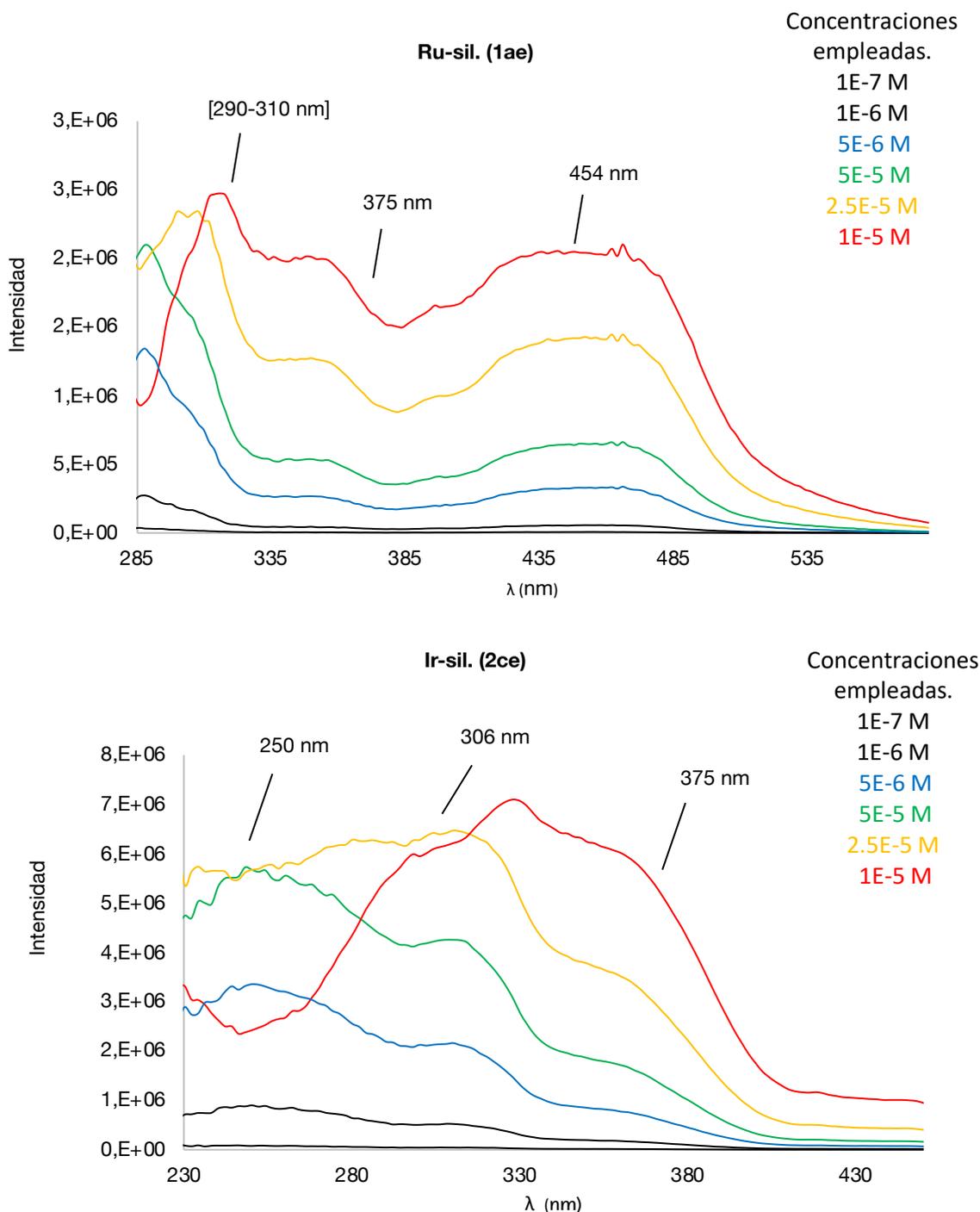


Figura 54. Espectros de excitación de los complejos (1ae) y (2ce) en disolución de MeOH.

Una vez realizados los experimentos de excitación, se realizaron los experimentos de emisión, excitando por un lado los complejos de iridio (III) a 250, 306 y 375 (nm) y los complejos e rutenio a 290, 375 y 454 (nm). Puesto que se observó que la longitud de onda de emisión no variaba independientemente de la longitud de onda de excitación, se muestran los espectros de emisión a diferentes

concentraciones, excitados a 375 nm (Figura 55). Obteniendo los máximos de emisión en 664 nm para (1ae) y en 584 nm para (2ce).

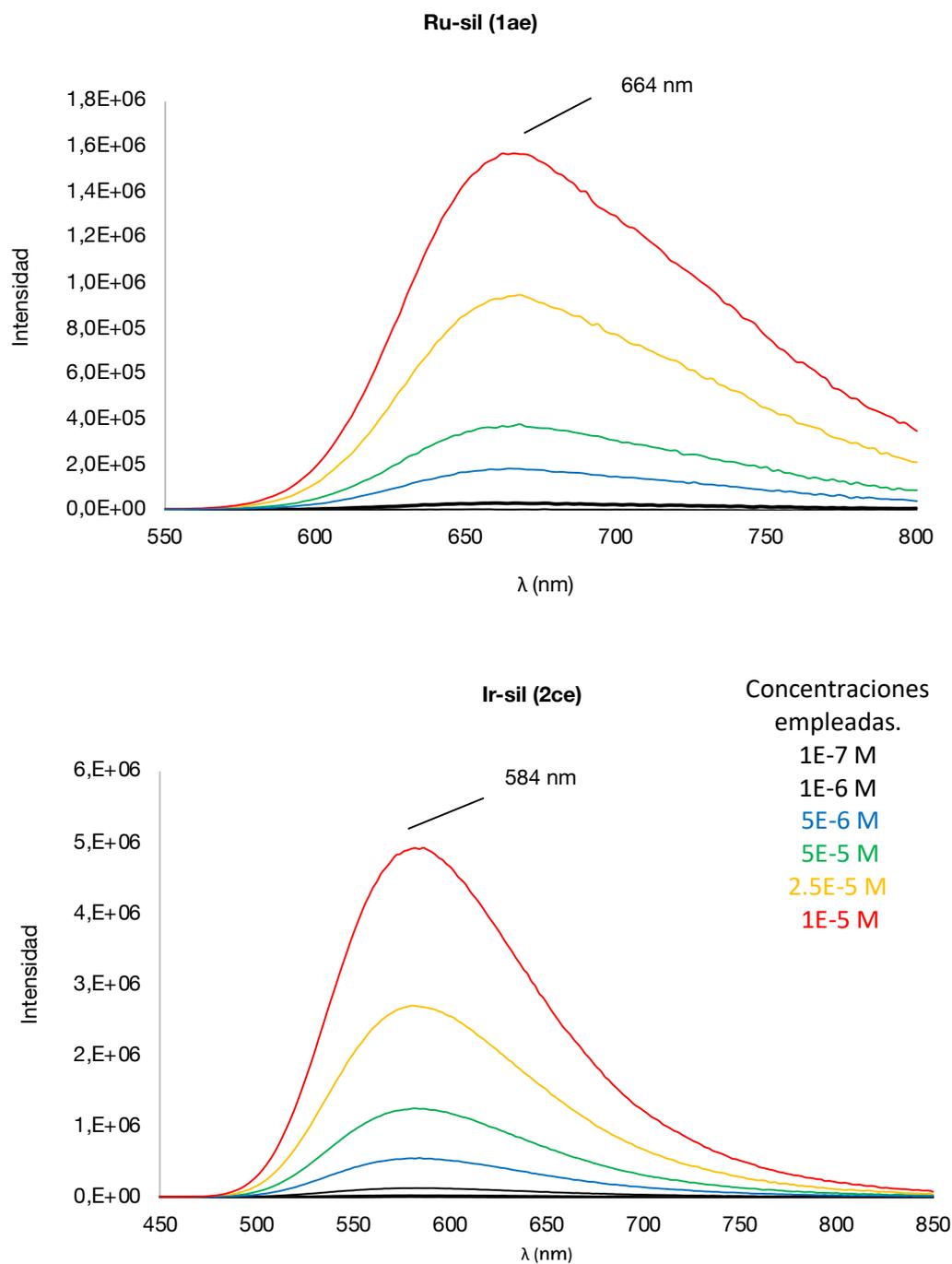


Figura 55. Espectros de emisión medidos en disolución de metanol para los complejos (1ae) y (2ce). $\lambda_{exc} = 375$ nm.

También se realizaron los experimentos de emisión para los complejos diácidos (1b) y (e). En la siguiente figura, podemos observar la diferencia entre los complejos

diácidos y los complejos con la cadena de silatrano tanto de rutenio como de iridio.
(Figura 56)

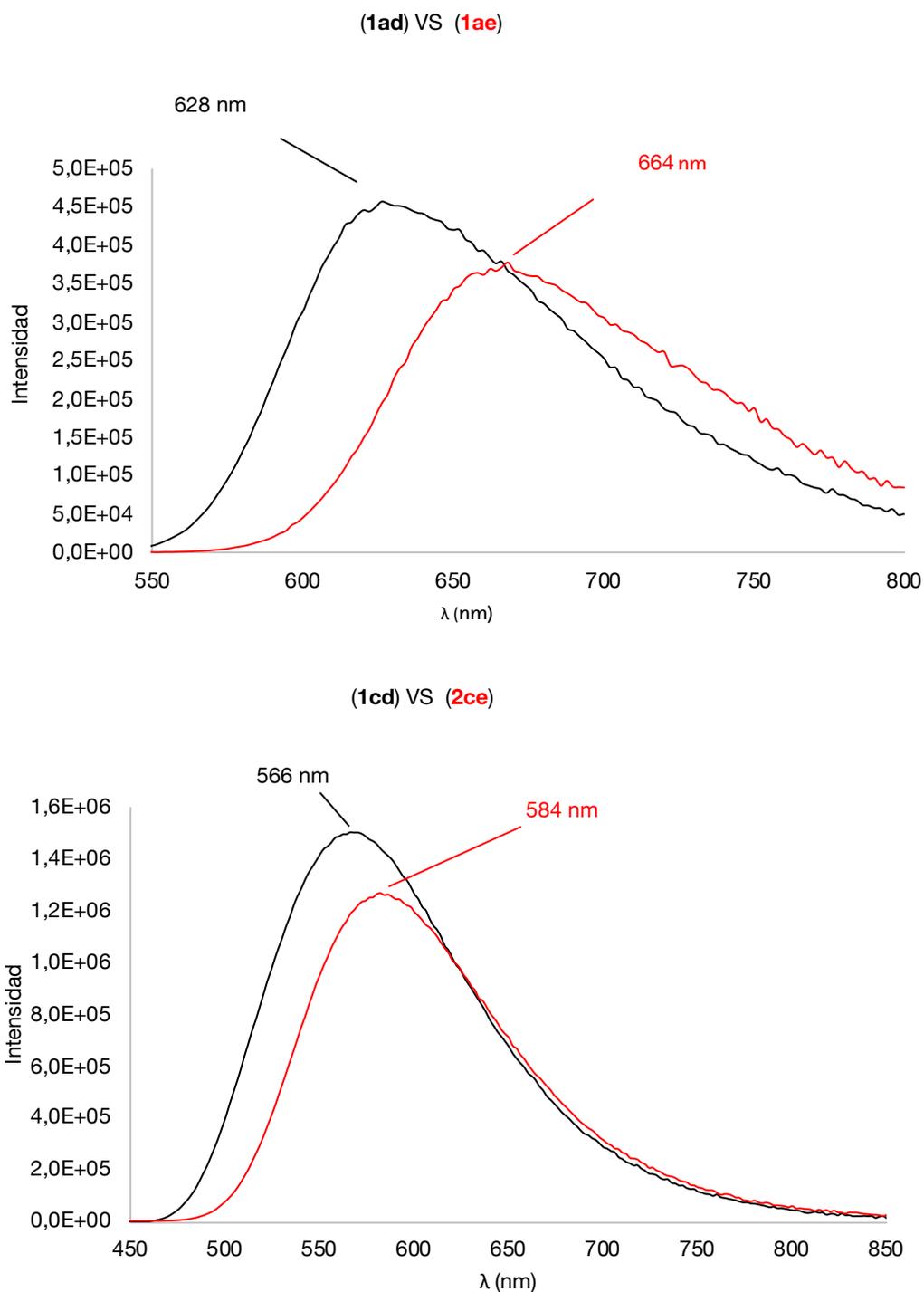


Figura 56. Comparación de M-COOH, M-sil. Medido en disolución de metanol. $\lambda_{exc} = 375$ nm. [5E-5 M]

En ambos casos se puede apreciar el mismo comportamiento, la longitud de onda de emisión se desplaza a valores más altos y la intensidad de la emisión desciende notablemente. Este fenómeno, se debe a que los orbitales LUMO involucrados en la transferencia de carga metal-ligando son orbitales de las bipyridinas y como se ha comentado en el apartado de introducción, los sustituyentes pueden variar la energía de estos orbitales modificando la interacción electrónica metal-ligando. En este caso pasamos de tener un grupo ácido a tener un grupo amida en las posiciones 4,4' de la bipyridina el cual es menos electroattractor generando un aumento de energía de los orbitales LUMO de las bipyridinas y como consecuencia una menor intensidad de emisión.

Finalmente, se realizaron los experimentos de tiempo de vida y rendimiento cuántico para los complejos (**1ae**) y (**2ce**) (tabla 1). Los tiempos de vida observados, son consistentes con la emisión desde un estado triplete y los rendimientos cuánticos, son aceptables.

Compuesto	λ_{abs} (nm)	ϵ^{c}	λ_{exc} (nm)	λ_{emi} (nm)	ϕ	τ (ns)
<i>Ru-COOH (1ad)</i>			375	628	0.2	
<i>Ru-sil (1ae)</i>	290	5.04				
	370	0.55	375	664	0.1	7.35
	454	1.1				
<i>Ir-COOH (2cd)</i>			375	566	0.62	
	250	7.13				
<i>Ir-sil (2ce)</i>	306	3.75	375	584	0.23	5.86
	375	5.11				

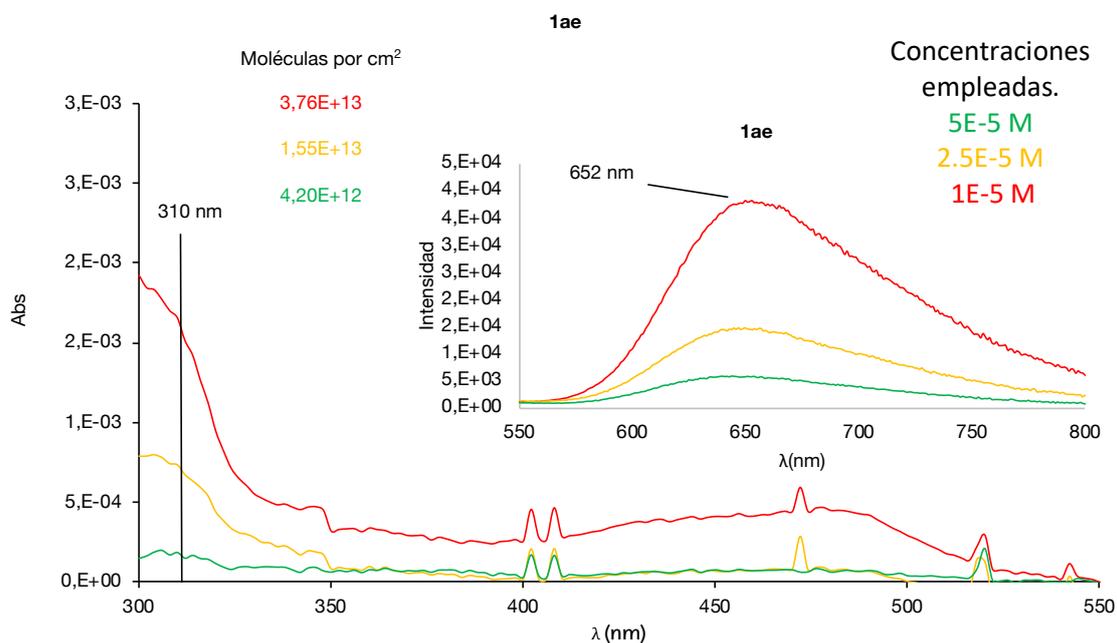
Tabla 1. Resultados de los experimentos de luminiscencia. ($[\epsilon^{\text{c}}] = 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Una vez sintetizados y caracterizados, estos compuestos fueron inmovilizados sobre superficies de cuarzo por otros miembros del grupo. Este proceso se lleva a cabo mediante la inmersión de soportes de cuarzo activados en disoluciones de concentración conocida de los compuestos **1ae** y **2ce** en metanol por períodos de tiempo controlados. Así se consiguen muestras con diferente grado de recubrimiento.

A continuación, se realizaron los experimentos de absorción y de emisión para las muestras de complejos (**1ae**) y (**2ce**) soportados sobre una superficie de cuarzo (*Figura 57*). Con ayuda del coeficiente de extinción molar obtenido en el estudio de linealidad de ambos complejos, podemos determinar la cantidad de moléculas que hay por cm^2 en cada una de las muestras guiándonos de la siguiente ecuación:

$$\frac{N_a \times Abs}{\epsilon \times 1000}$$

, dónde N_a es el número de Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); Abs es la absorbancia y ϵ es el coef. de extinción molar. Para ello, se observó la absorbancia en los espectros de absorción de los complejos anclados en superficie, a la longitud de onda seleccionada (310 nm) y se calcularon las moléculas por cm^2 para las diferentes superficies.



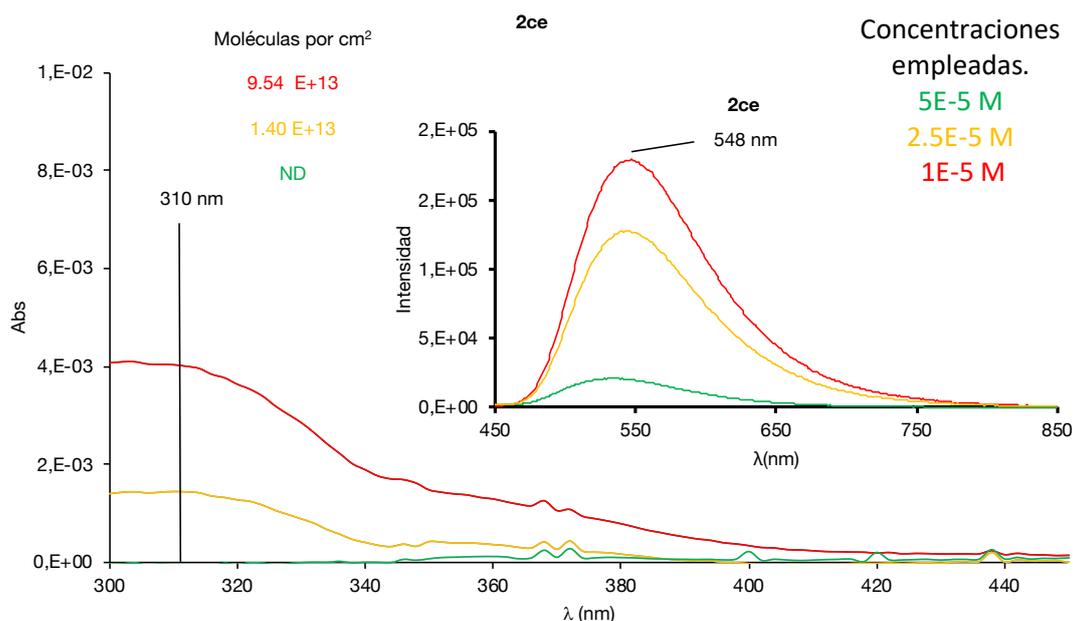


Figura 57. Espectros de absorción y emisión para los complejos (1ae) y (2ce) en superficie.

Una vez realizados los estudios de luminiscencia, se puede confirmar que ambos complejos mantienen la emisión una vez anclados sobre un soporte de cuarzo y como es lógico pensar, la intensidad de emisión de ambos disminuye notablemente. En el caso del complejo de iridio, no se puede estimar la densidad de moléculas soportadas en la tercera muestra, ya que ofrece valores de absorbancia negativos impidiendo el cálculo del número de moléculas.

3.4. Espectrometría de masas.

Se realizó este estudio para los complejos finales (1ae) y (2ce). La espectroscopia de masa exacta para el complejo (1ae) proporciona unos resultados los cuales no concuerdan con la masa predicha para dicho compuesto (Figura 58), por lo que se deberá de realizar otro estudio para determinar su masa exacta. En cambio, para el complejo (2ce) proporciona unos valores los cuales concuerdan con el peso predicho para este derivado, sin tener en cuenta el contraión del mismo (Figura 59).

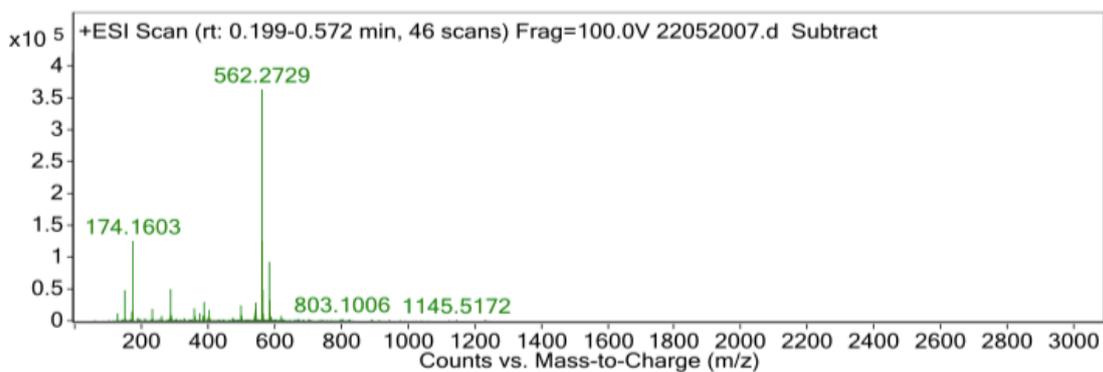


Figura 58. Espectroscopia de masas para el complejo (1ae).

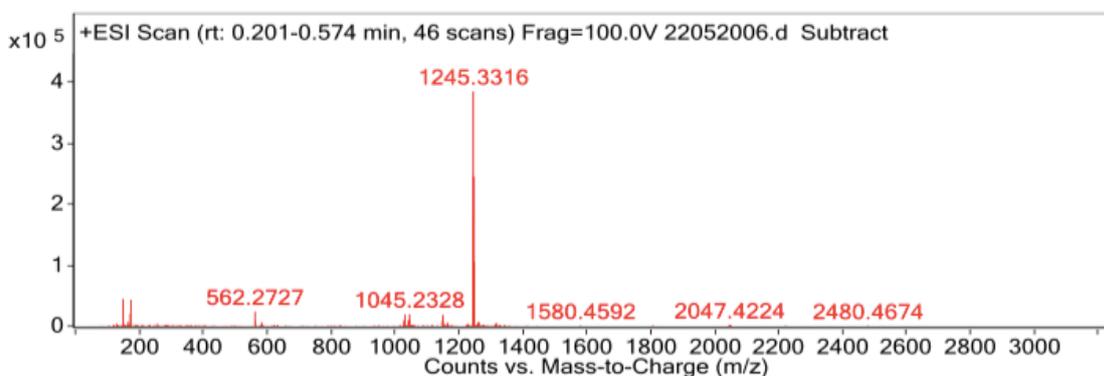
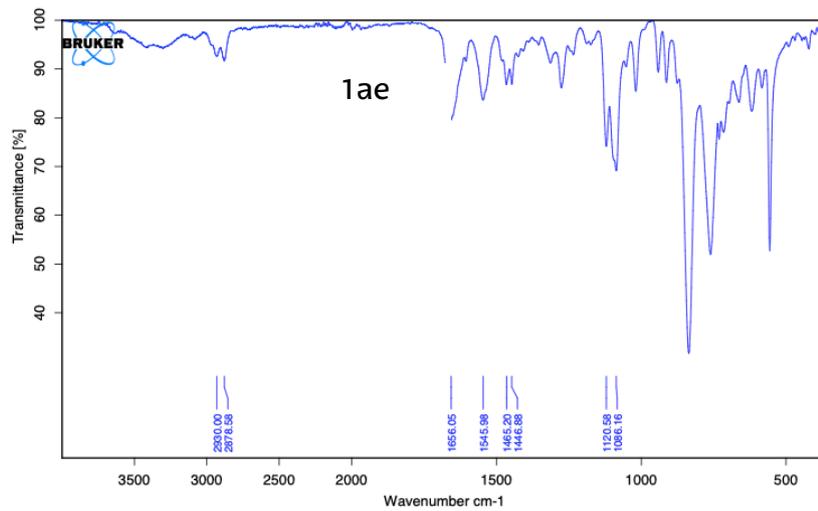
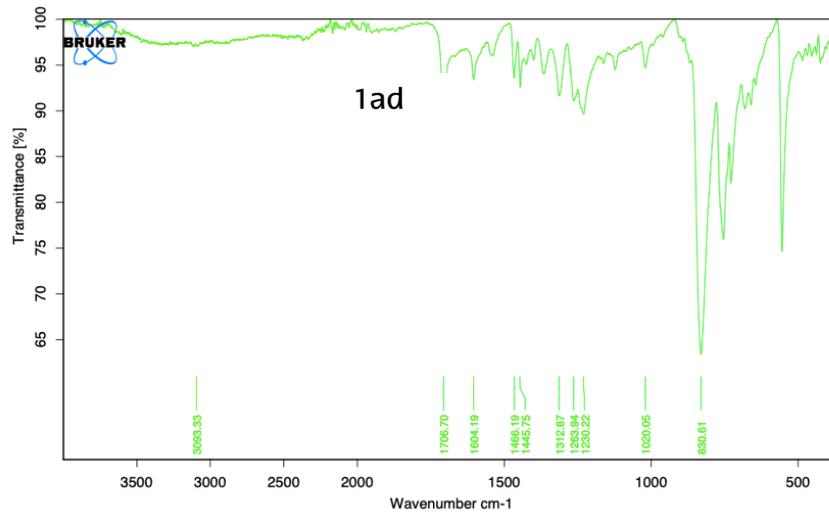
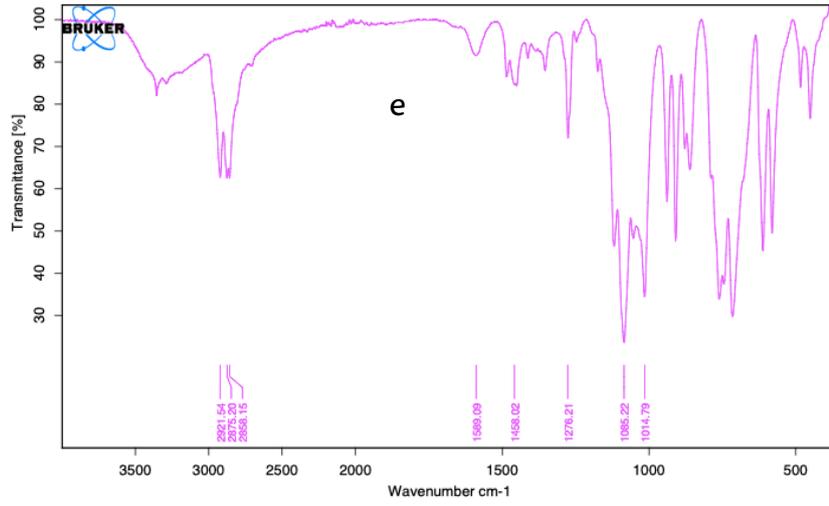


Figura 59. Espectroscopia de masas para el complejo (2ce).

3.5. Espectroscopia FTIR.

Se realizaron las medidas de IR para los complejos diácidos (1ad) y (2cd) para los complejos con la cadena de silatrano (1ae) y (2ce) y para la cadena de silatrano libre (e) (Figura 61). Mencionaremos únicamente las señales más características. Podemos apreciar como en los complejos diácidos tenemos una banda ancha alrededor de 3000 cm^{-1} que representa a los (OH) y la señal del grupo carbonilo alrededor de 1700 cm^{-1} . A diferencia de los complejos con la cadena de silatrano, en los cuales la banda ancha equivalente a los (OH) pasa a ser un pico señal característica del enlace amida y el grupo carbonilo, el cual se desplaza a valores más bajos, alrededor de 1600 cm^{-1} . Por lo que tras este análisis, podemos corroborar que los productos se han formado de manera satisfactoria.



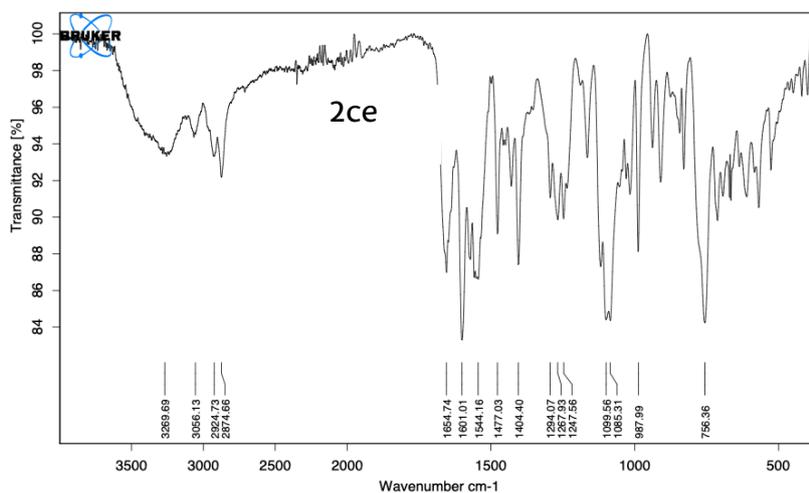
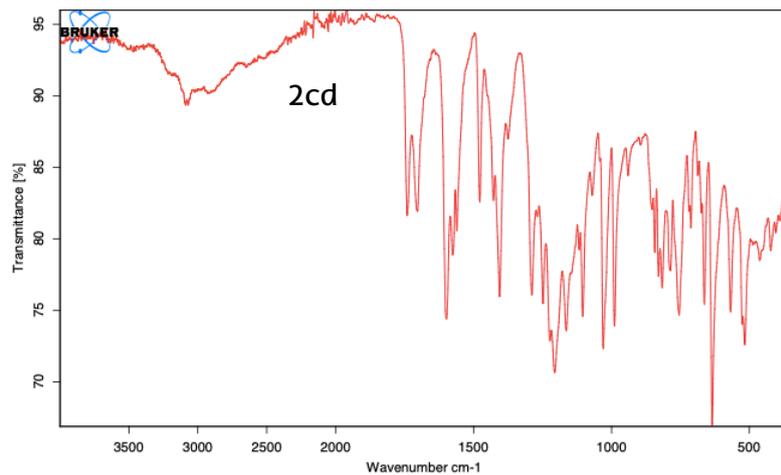


Figura 61. Espectros FTIR de los complejos (e), (1ad), (1ae), (2cd) y (2ce).

4. Parte experimental.

4.1. Síntesis de Bipy-APTES (b).¹⁶

En un Schlenck previamente quemado y desgasado, bajo N₂, se prepara una disolución de ácido-[2,2'-bipiridina]-4,4'-dicarboxílico comercial (bipy-COOH) (4 mmol, 1 g) en 10 mL de SOCl₂. La mezcla de reacción se mantiene bajo reflujo a 75 °C y en agitación durante 12 h. Pasado este tiempo, el SOCl₂ se evapora en línea de vacío utilizando un trap intermedio obteniendo un residuo sólido. Éste se disuelve en 20 mL de CH₂Cl₂ destilado y se transfiere por cánula, sobre una disolución de 20 mL de CH₂Cl₂ con 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) (4.5 mmol, 1 mL) y NEt₃ (8 mmol, 1.9 mL) bajo N₂. Surge un precipitado, se filtra y el filtrado se lleva a sequedad obteniendo el sólido (b). Rendimiento: 56%

¹H NMR (500 MHz, DMSO) δ 8.94 (t, J = 5.6 Hz, 1H_{NH}), 8.86 (dd, J = 5.0, 0.8 Hz, 1H₁), 8.78 (dd, J = 1.7, 0.8 Hz, 1H₃), 7.84 (dd, J = 5.0, 1.8 Hz, 1H₂), 3.75 (c, J = 7.0 Hz, 6H_d), 3.28 (td, J = 7.2, 5.7 Hz, 2H_a), 1.72 – 1.52 (m, H_b), 1.15 (t, J = 7.0 Hz, 9H_e), 0.66 – 0.58 (m, 2H_c).

4.2. Síntesis de [Ru(bipy)₂(bipy-COOH)] PF₆ (1ad).^{14,15}

En un Schlenck se prepara una disolución de 160 mL de MeOH y 40 mL de H₂O (4:1) con [Ru(bipy)₂Cl₂] (2.06 mmol, 1 g), ácido-[2,2'-bipiridina]-4,4'-dicarboxílico (bipy-COOH) (3.09 mmol, 0.75 g) y Na₂CO₃ (9.47 mmol, 1 g). La mezcla de reacción se mantiene a reflujo (80 °C) y en agitación durante 24 h. Pasado el tiempo de reacción, la mezcla se enfría a 0 °C con un baño de hielo y se añade H₂SO₄ hasta un pH de [4-5] para precipitar el ácido-[2,2'-bipiridina]-4,4'-dicarboxílico en exceso, que se elimina por filtración. Sobre el filtrado, se añaden 5 g de NH₄PF₆ (30.6 mmol) en 24 mL de MeOH, se enfría a 0 °C con un baño de hielo y se mantiene a esta temperatura durante 24 h para garantizar la precipitación del producto (b). La mezcla resultante se filtra. El sólido obtenido se lava con H₂O para eliminar el exceso de NH₄PF₆ y se seca con éter. Rendimiento: 88%.

¹H NMR (500 MHz, MeOD) δ 9.13 (d, J = 1.04 Hz, 1H_a), 8.72 (dd, J = 8.09, 4.58 Hz, 2H_d), 8.16 (tdd, J = 7.8, 7.8, 1.47 Hz, 2H_e), 7.96 (d, J = 5.7 Hz, 1H_c), 7.92 (dd, J = 5.8, 1.7 Hz, 1.66 H_b), 7.85 – 7.82 (m, 2H_g), 7.56 – 7.48 (m, 2H_f).

4.3. Síntesis de 3-aminopropilsilatrano (e).¹⁹

En un balón de 100 mL, se añade 3-aminopropiltrietoxisilano (22.5 mmol, 5.3 mL) y trietanolamina, (22.5 mmol, 3 mL). A esta mezcla, se le añade 15 mL de una disolución 0.015 M de NaOH en MeOH y se deja a reflujo (85 °C) y en agitación durante 12 h. Posteriormente se elimina el disolvente por evaporación y se obtiene el producto deseado (d) en forma de sólido blanco. Rendimiento:

¹H NMR (500 MHz, MeOD) δ 3.72 (t, J = 5.9 Hz, 6H_d), 2.86 (t, J = 5.9 Hz, 6H_e), 2.54 (t, J = 7.1 Hz, 2H_a), 1.54 – 1.47 (m, 2H_b), 0.28 – 0.32 (m, 2H_c).

¹³C NMR (126 MHz, MeOD) δ 57.15, 50.35, 44.48, 28.10, 13.21.

4.4. Síntesis de [Ru(bipy)₂(bipy-sil)] PF₆ (1ae).^{14,2021}

En un Schlenck y bajo N₂, se disuelven EDC·HCl (0.4 mmol, 76.6 mg) y N-hidroxisuccinimida (0.4 mmol, 46 mg) en 4 mL de DMF y se deja agitando durante 10 minutos. A esta disolución, se le añade [Ru(bipy)₂(bpy-COOH)]PF₆, (e) (0.08 mmol, 75 mg) previamente disuelto en 4 mL de DMF y se deja agitando durante 10 min. A continuación se añade 3-aminopropilsilatrano (d) (0.8 mmol, 186 mg) y se aumenta el volumen de reacción añadiendo 7 mL de DMF. Tras 12 h de reacción, la mezcla se diluye con CH₂Cl₂ y se lava mediante extracciones con salmuera. Se evapora el disolvente de la fracción orgánica. El residuo obtenido se disuelve en el mínimo volumen de CH₂Cl₂ y se hace precipitar con éter, obteniendo un sólido marrón-rojizo (g). Rendimiento: 9%.

¹H NMR (500 MHz, MeOD) δ 9.12 (d, J = 1.9 Hz, 1H_a), 8.19 – 8.13 (m, 1H_f), 7.99 (d, J = 5.9 Hz, 1H_c), 7.83 (dd, J = 5.9, 1.6 Hz, 2H_{b,d}), 7.55 – 7.48 (m, 1H_e), 3.74 (t, J = 5.9 Hz, 6H_k), 3.39 (t, J = 7.0 Hz, 2H_h), 2.90 (t, J = 5.9 Hz, 6H_i), 1.75 – 1.67 (m, 2H_l), 0.41 – 0.35 (m, 2H_j).

¹³C NMR (126 MHz, MeOD) δ 164.06, 157.59, 156.99, 151.19, 143.35, 138.17, 127.68, 125.10, 124.33, 121.98, 57.10, 43.41, 24.51, 13.70.

4.5. Síntesis de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ (2c).²²

En un Schlenck se prepara una disolución de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.4 mmol, 0.5 g) en 20 mL de etoxietanol y 5 mL de H_2O (4:1). Una vez disuelto, se añade 2,4-difluorofenilpiridina (3.54 mmol, 0.54 mL) y se calienta a reflujo (120 °C) en agitación durante 24 horas. Una vez pasado el tiempo de reacción, se obtiene una suspensión. El producto deseado (g) se obtiene mediante filtración y lavado con éter del sólido obtenido. Rendimiento: 85%.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9.15 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H_c), 8.33 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H_f), 7.85 (td, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 1H_e), 6.85 (ddd, $J = 7.3, 5.8, 1.5$ Hz, 1H_d), 6.36 (ddd, $J = 12.6, 9.1, 2.4$ Hz, 1H_b), 5.31 (dd, $J = 9.0, 2.4$ Hz, 1H_a).

4.6. Síntesis de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bipy-COOH})]\text{OTf}$ (2cd).²³

En un Schlenck y bajo N_2 se prepara una suspensión del dímero de Iridio (g) (0.82 mmol, 1 g) en 90 mL de acetona sobre la que se añade AgOTf (1.64 mmol, 423 mg) y se deja bajo reflujo (55 °C) y en agitación durante 12 horas. En un segundo Schlenck se prepara una disolución de ácido-[2,2'-bipiridina]-4,4'-dicarboxílico (1.64 mmol, 400 mg) en 30 mL de acetona y se calienta a reflujo (55 °C) en agitación durante 2 horas. El primer Schlenck se centrifuga para eliminar las sales de plata y se vierte el sobrenadante sobre el segundo schlenck, manteniendo el reflujo y la agitación durante 12 horas. La mezcla de reacción se lleva a sequedad y se obtiene el producto (h). Rendimiento: 74%.

^1H NMR (500 MHz, MeOD) δ 9.22 (dd, $J = 1.7, 0.8$ Hz, 1H_i), 8.39 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H_f), 8.24 (dd, $J = 5.6, 0.7$ Hz, 1H_g), 8.14 (dd, $J = 5.6, 1.6$ Hz, 1H_h), 7.98 (td, $J = 8.0, 1.0$ Hz, 1H_e), 7.72 (dd, $J = 5.9, 0.8$ Hz, 1H_c), 7.15 (ddd, $J = 7.4, 5.8, 1.4$ Hz, 1H_d), 6.73 (ddd, $J = 12.7, 9.2, 2.4$ Hz, 1H_a), 5.72 (dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, 1H_b).

^{13}C NMR (126 MHz, MeOD) δ 163.84, 163.78, 156.30, 153.30, 151.43, 149.39, 142.01, 139.55, 128.18, 127.51, 124.65, 123.80, 123.62, 123.46, 113.51, 113.37, 99.02, 98.81, 98.59.

4.7. Síntesis de [Ir(Fppy)₂(bipy-sil)] OTf (2ce).^{20,21}

En un Schlenck y bajo N₂, se disuelven EDC-HCl (0.77 mmol, 147.6 mg) y N-hidroxisuccinimida (0.77 mmol, 88 mg) en 4 mL de DMF y se deja agitando durante 10 minutos. A esta disolución, se le añade [Ir(III)(fluorofenil-piridina)(bipy-COOH)] OTf (**h**) (0.15 mmol, 150 mg) previamente disuelto en 4 mL de DMF y se deja agitando durante 10 min. A continuación se añade 3-aminopropilsilatrano (**d**) (1.5 mmol, 348 mg) y se aumenta el volumen de reacción añadiendo 7 mL de DMF. Tras 12 h de reacción, la mezcla se diluye con CH₂Cl₂ y se lava mediante extracciones con salmuera. Se evapora el disolvente de la fracción orgánica. El residuo obtenido se disuelve en el mínimo volumen de CH₂Cl₂ y se hace precipitar con éter, obteniendo el sólido (**i**). Rendimiento: 57%.

¹H NMR (500 MHz, MeOD) δ 9.17 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H_a), 8.40 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H_f), 8.18 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H_g), 8.02 – 7.96 (m, 2H_{e,h}), 7.74 (dd, *J* = 5.9, 1.7 Hz, 1H_c), 7.17 (ddd, *J* = 7.3, 5.8, 1.4 Hz, 1H_d), 6.75 (ddd, *J* = 12.3, 9.3, 2.4 Hz, 1H_a), 5.74 (dd, *J* = 8.4, 2.3 Hz, 1H_b), 3.74 (t, *J* = 5.9 Hz, 6H_m), 3.38 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H_i), 2.89 (t, *J* = 5.9 Hz, 6H_n), 1.76 – 1.66 (m, 2H_k), 0.40 – 0.34 (m, 2H_l).

¹³C NMR (126 MHz, MeOD) δ 149.33, 139.49 (d, *J* = 14.5 Hz), 126.37, 123.61, 123.45, 122.95, 113.48 (d, *J* = 18.1 Hz), 98.77 (t, *J* = 27.2 Hz), 57.11, 43.48, 24.53, 13.74

5. Conclusiones.

Por un lado se han conseguido de manera satisfactoria las síntesis de los dos derivados de iridio(III) y de rutenio(II) optimizando al máximo los procesos de síntesis y se han podido estudiar sus propiedades luminiscentes en disolución, obteniendo resultados que concuerdan con otros datos bibliográficos.

Por otro lado, estos complejos se han soportado en una superficie de cuarzo y se han estudiado las propiedades luminiscentes de los mismos, confirmando que se conservan sus propiedades luminiscentes una vez soportados.

Finalmente, con el estudio de la luminiscencia de los complejos tanto en disolución como en superficie, se ha podido calcular la cantidad de moléculas por cm^2 que hay en los soportes, estudiando así la relación entre las intensidades de emisión y la concentración de moléculas.

En la actualidad estos soportes funcionalizados están siendo estudiados en el laboratorio de óptica del DIPC como modelos de sensores FBI.

Conclusions.

On one hand, the synthesis of the two derivatives of iridium(III) and ruthenium(II) has been successfully achieved by optimizing the synthesis processes to the maximum and their luminescent properties in solution have been studied, obtaining results that are in agreement with other bibliographic data.

On the other hand, these complexes have been supported on a quartz surface and their luminescent properties have been studied, confirming that their luminescent properties are preserved once supported.

Finally, by studying the luminescence of the complexes both in solution and on the surface, it has been possible to calculate the number of molecules per

cm² on the supports, thus studying the relationship between the emission intensities and the concentration of molecules.

These functionalized supports are currently being studied in the optics laboratory of the DIPC as models of FBI sensors.

6. Bibliografía.

- (1) NASA's Webb Sheds Light on Galaxy Evolution, Black Holes | NASA. <https://www.nasa.gov/image-feature/goddard/2022/nasa-s-webb-sheds-light-on-galaxy-evolution-black-holes> (accessed 2022-07-24).
- (2) *El Nobel de Física 2015, para Kajita y Mcdonald*. <https://www.lavanguardia.com/ciencia/20151006/54437038115/premio-nobel-fisica-2015-kajita-mcdonald.html> (accessed 2022-07-23).
- (3) Avignone, F. T.; Elliott, S. R.; Engel, J. Double Beta Decay, Majorana Neutrinos, and Neutrino Mass. *Rev Mod Phys* **2008**, *80* (2), 481–516. <https://doi.org/10.1103/REVMODPHYS.80.481>.
- (4) Majorana, E. Teoria Simmetrica Dell'elettrone e Del Positrone. *Il Nuovo Cimento (1924-1942)* **1937** *14:4* **2008**, *14* (4), 171–184. <https://doi.org/10.1007/BF02961314>.
- (5) Cartlidge, E. Neutrino Physics: Beta Test. *Nature* **2012**, *487* (7406), 160–162. <https://doi.org/10.1038/487160A>.
- (6) Klapdor-Kleingrothaus, H. v.; Dietz, A.; Harney, H. L.; Krivosheina, I. v. EVIDENCE FOR NEUTRINOLESS DOUBLE BETA DECAY. <http://dx.doi.org/10.1142/S0217732301005825> **2011**, *16* (37), 2409–2420. <https://doi.org/10.1142/S0217732301005825>.
- (7) Moe, M. K. Detection of Neutrinoless Double-Beta Decay. *Phys Rev C* **1991**, *44* (3), R931. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.44.R931>.
- (8) *IAU Symposium 210 - INSPIRE*. <https://inspirehep.net/conferences/974635> (accessed 2022-07-23).
- (9) Jones, B. J. P.; McDonald, A. D.; Nygren, D. R. Single Molecule Fluorescence Imaging as a Technique for Barium Tagging in Neutrinoless Double Beta Decay. *Journal of Instrumentation* **2016**, *11* (12), P12011. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/11/12/P12011>.
- (10) Zhao, J.; Wen, L.-J.; -, al; Nygren, D. R. Detecting the Barium Daughter in ^{136}Xe $0\text{-N}\beta\beta$ Decay Using Single-Molecule Fluorescence Imaging Techniques. *J Phys Conf Ser* **2015**, *650* (1), 012002. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/650/1/012002>.
- (11) Rivilla, I.; Aparicio, B.; Bueno, J. M.; Casanova, D.; Tonnelé, C.; Freixa, Z.; Herrero, P.; Rogero, C.; Miranda, J. I.; Martínez-Ojeda, R. M.; Monrabal, F.; Olave, B.; Schäfer, T.; Artal, P.; Nygren, D.; Cossío, F. P.; Gómez-Cadenas, J. J. Fluorescent Bicolour Sensor for Low-Background Neutrinoless Double β Decay Experiments. *Nature* **2020** *583:7814* **2020**, *583* (7814), 48–54. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2431-5>.
- (12) Kapturkiewicz, A.; Chen, T. M.; Laskar, I. R.; Nowacki, J. Electrochemiluminescence Studies of the Cyclometalated Iridium(III) Complexes with Substituted 2-Phenylbenzothiazole Ligands. *Electrochem commun* **2004**, *6* (8), 827–831. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2004.06.006>.
- (13) *La Mecánica Cuántica: Las reglas de selección*. <http://la-mecanica-cuantica.blogspot.com/2009/08/las-reglas-de-seleccion.html> (accessed 2022-07-25).
- (14) Brennan, B. J.; Keirstead, A. E.; Liddell, P. A.; Vail, S. A.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. 1-(3'-Amino)Propylsilatrane Derivatives as Covalent Surface Linkers to Nanoparticulate Metal Films for Use in Photoelectrochemical Cells. *Nanotechnology* **2009**, *20* (50), 505203. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/50/505203>.

- (15) Castanedo, G. M.; Seng, P. S.; Blaquiere, N.; Trapp, S.; Staben, S. T. Rapid Synthesis of 1,3,5-Substituted 1,2,4-Triazoles from Carboxylic Acids, Amidines, and Hydrazines. *Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76* (4), 1177–1179. https://doi.org/10.1021/JO1023393/SUPPL_FILE/JO1023393_SI_001.PDF.
- (16) Wu, X.; Song, L.; Li, B.; Liu, Y. Synthesis, Characterization, and Oxygen Sensing Properties of Ru(II) Complex Covalently Grafted to Mesoporous MCM-41. *J Lumin* **2010**, *130* (3), 374–379. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2009.09.023>.
- (17) Wu, X.; Song, L.; Li, B.; Liu, Y. Synthesis, Characterization, and Oxygen Sensing Properties of Ru(II) Complex Covalently Grafted to Mesoporous MCM-41. *J Lumin* **2010**, *130* (3), 374–379. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2009.09.023>.
- (18) Singh, G.; Rani, S.; Saroa, A.; Promila; Arora, A.; Choquesillo-Lazarte, D. Amide-Tethered Organosilatrane: Syntheses, Structural Characterization and Photophysical Properties. *Inorganica Chim Acta* **2015**, *433*, 78–91. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2015.04.034>.
- (19) Szpakolski, K.; Latham, K.; Rix, C.; Rani, R. A.; Kalantar-Zadeh, K. Silane: A New Linker for Chromophores in Dye-Sensitized Solar Cells. *Polyhedron* **2013**, *52*, 719–732. <https://doi.org/10.1016/J.POLY.2012.07.078>.
- (20) Honarvarfard, E.; Gamella, M.; Guz, N.; Katz, E.; Honarvarfard, J E; Gamella, M.; Guz, N.; Katz, E. Electrochemically-Controlled DNA Release under Physiological Conditions from a Monolayer-Modified Electrode. *Electroanalysis* **2017**, *29* (2), 324–329. <https://doi.org/10.1002/ELAN.201600560>.
- (21) Kumar, B. V. V. S. P.; Salikolimi, K.; Eswaramoorthy, M. Glucose- and PH-Responsive Charge-Reversal Surfaces. *Langmuir* **2014**, *30* (16), 4540–4544. https://doi.org/10.1021/LA500407R/SUPPL_FILE/LA500407R_SI_001.PDF.
- (22) Lepeltier, M.; Dumur, F.; Graff, B.; Xiao, P.; Gignes, D.; Lalevée, J.; Mayer, C. R. Tris-Cyclometalated Iridium(III) Complexes with Three Different Ligands: A New Example with 2-(2,4-Difluorophenyl)Pyridine-Based Complex. *Helv Chim Acta* **2014**, *97* (7), 939–956. <https://doi.org/10.1002/HLCA.201300339>.
- (23) Tamura, Y.; Hisamatsu, Y.; Kumar, S.; Itoh, T.; Sato, K.; Kuroda, R.; Aoki, S. Efficient Synthesis of Tris-Heteroleptic Iridium (III) Complexes Based on the Zn²⁺-Promoted Degradation of Tris-Cyclometalated Iridium (III) Complexes and Their Photophysical Properties. *Inorg Chem* **2017**, *56* (2), 812–833. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.6B02270/SUPPL_FILE/IC6B02270_SI_007.CIF.
- (24) Groves, P. Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY) as Applied to Polymers. *Polym Chem* **2017**, *8* (44), 6700–6708. <https://doi.org/10.1039/C7PY01577A>.
- (25) Nilsson, M.; Morris, G. A. Pure Shift Proton DOSY: Diffusion-Ordered 1H Spectra without Multiplet Structure. *Chemical Communications* **2007**, No. 9, 933–935. <https://doi.org/10.1039/B617761A>.