

eman ta zabal zazu



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 DE FIN DE GRADO

Síntesis de complejos organometálicos de rodio e iridio con
ligandos bidentados de nitrógeno y silicio

Autor: Iñigo Villanueva Alli

Dirigido por: Miguel Angel Huertos y M. Garralda

San Sebastián, Septiembre, 2021

ÍNDICE

1	Resumen y abstract	1
1.1	Resumen	1
1.2.	Abstract	1
2.	Introducción	2
2.1.	Conceptos básicos de luminiscencia	2
2.2.	Luminiscencia en compuestos orgánicos e inorgánicos	4
2.3.	Aplicaciones: complejos metálicos luminiscentes	6
2.4.	Complejos de Rh(III) e Ir(III) luminiscentes	8
2.4.1.	Complejos de Ir(III) luminiscentes	8
2.4.1.1.	Complejos luminiscentes de Ir(III) con phenilpiridinas	9
2.4.2.	Complejos de Rh(III)	11
3.	Objetivos	12
4.	Resultados y discusión	13
4.1.	Síntesis del pro-ligando L1	13
4.1.1.	Síntesis	13
4.1.2.	Caracterización	13
4.2.	Síntesis y caracterización de los complejos neutros {RhCl[(SiMe ₂ (8-C ₉ H ₆ N)) ₂]} 1 y {IrCl[(SiMe ₂ (8-C ₉ H ₆ N)) ₂]} 2.	15
4.2.1.	Síntesis	15
4.2.2.	Caracterización	16
4.3	Síntesis y caracterización de los complejos catiónicos {Rh[(SiMe ₂ (8-C ₉ H ₆ N)) ₂ (bipy)][BAr ^F ₄]} 3 y {Ir[(SiMe ₂ (8-C ₉ H ₆ N)) ₂ (bipy)][BAr ^F ₄]} 4.	21
4.3.1.	Síntesis	21
4.3.2.	Caracterización	21
4.4.	Estudios fotoquímicos de L1, 1, 2, 3 y 4	27
4.5.	Complejos de iridio con bipyridinas sustituidas	29
4.5.1.	tesis de los complejos catiónicos {Ir[(SiMe ₂ (8-C ₉ H ₆ N)) ₂ (dibromo-bipy)][BAr ^F ₄]} 5 y {Ir[(SiMe ₂ (8-C ₉ H ₆ N)) ₂ (dimethyl-bipy)][BAr ^F ₄]} 6	30
4.5.2.	Caracterización	30
4.5.3.	Estudio fotoquímico de los complejos Ir-bipy 4, 5 y 6.	31
5.	Conclusiones y conclusions	34
5.1	Conclusiones	34
5.2.	Conclusions	34
6.	Parte experimental	36
6.1	Técnicas empleadas para la caracterización de compuestos	36
6.1.1.	Condiciones generales de trabajo	36
6.1.2.	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	36

6.1.3.	Espectrofotometría ultravioleta-visible	36
6.1.4.	Espectrometría de fluorescencia	36
6.1.5.	Difracción de Rayos X	36
6.2.	Síntesis y caracterización de compuestos	37
6.2.1.	Síntesis del pro-ligando L1	37
6.2.2.	Síntesis del compuesto neutro [Rh(SiN)₂Cl] (1)	38
6.2.3.	Síntesis del compuesto neutro [Ir(SiN)₂Cl] (2)	39
6.2.4.	Síntesis del complejo catiónico de rodio [Rh(SiN) ₂ (bipy)][BARF ₄] (3)	39
6.2.5.	Síntesis de los complejos catiónicos de iridio [Ir(SiN) ₂ (bipy)][BARF ₄] (4, 5 y 6)	40
7.	Bibliografía	42
8.	Anexos	45
8.1.	Anexo 1: Espectros de RMN	45
8.2.	Anexo 2: Espectros UV-Vis	54
8.3.	Anexo 4: Tablas cristalográficas	60

1. Resumen y abstract

1.1. Resumen

Los complejos organometálicos de Rh(III) e Ir(III) son complejos ampliamente estudiados en el campo de la luminiscencia, sobre todo los de Ir(III). Por otro lado, el grupo en el que se **está** desarrollando este trabajo de fin de grado basa su **investigación en complejos organometálicos** que tienen en su estructura ligandos bidentados con al menos un **átomo** de silicio coordinado al metal. Esta clase de complejos han sido muy estudiados como **catalizadores homogéneos pero el estudio de** sus propiedades luminiscentes han quedado en un segundo plano. Por este motivo en este trabajo de fin de grado se han sintetizado, caracterizado nuevos complejos de rodio e iridio (III) con el prolígando HSiMe₂(8-C₉H₆N) (L1) para posteriormente estudiar sus propiedades luminiscentes. Para ello se sintetizó primero el ligando correspondiente partiendo de la 8-bromoquinolina, el cual posteriormente se **coordinó** al metal. Se estudiaron las propiedades luminiscentes de los dos complejos de rodio e iridio con este ligando dos veces coordinado. Posteriormente se **decidió añadir una bipyridina a la vacante coordinativa que quedaba formando así** unos nuevos compuestos. Para ello se reemplazaron los sustituyentes de las bipyridinas con el fin **de estudiar la variación de la longitud de onda a la que emitían los complejos teniendo en cuenta la influencia de dichos sustituyentes en la energía entre el HOMO y LUMO de los diferentes complejos metálicos.**

1.1. Abstract

Organometallic complexes of Rh(III) and Ir(III) are widely studied in the field of luminescence, especially those of Ir(III). On the other hand, the group in which this thesis is being carried out bases its research on organometallic complexes that have in their structure bidentate ligands with at least one silicon atom coordinated to the metal. This kind of complexes have been highly studied as homogeneous catalysts but the study of their luminescent properties has remained in the background. For this reason, new rhodium and iridium (III) complexes with the proligand HSiMe₂(8-C₉H₆N) (L1) have been synthesised and characterised in order to study their luminescent properties. For this purpose, the corresponding ligand was first synthesised from 8-bromoquinoline, which was then coordinated to the metal. The luminescent properties of the two rhodium-iridium complexes with this twice-coordinated ligand were examined. Subsequently, it was decided to add a bipyridine to the remaining coordinative vacancy to form new compounds. Thus, the substituents of the bipyridines were substituted in order to study the variation of the wavelength at which the complexes emitted, taking into account the influence of these substituents on the energy between the HOMO and LUMO of the different metal complexes.

2. Introducción

2.1. Conceptos básicos de luminiscencia

La luminiscencia podría describirse como la emisión de luz causada cuando los electrones de un compuesto que se encuentran en un estado excitado pasan a un estado de menor energía. Para que esto ocurra, previamente se le debe haber aplicado al compuesto una fuente de energía de tal forma que los electrones pasen de estar en su estado fundamental S_0 a un estado excitado. Una vez excitados, dichos electrones pueden relajarse y volver a su estado fundamental emitiendo señal radiativa, es decir, emitiendo luz, o de forma no radiativa, es decir, a través de una relajación vibracional conversión interna y/o cruce entre sistemas. Dentro de la luminiscencia se puede distinguir entre fosforescencia y fluorescencia [1].

Como ejemplo, en el diagrama de Jablonski para fluorescencia de una posible situación (ver Fig.2.1), el estado de espín singlete S_0 es el estado fundamental de los electrones, y S_1 y S_2 son estados excitados singlete. Dentro de esos estados, hay varios niveles de energía. Cuanto más alto es el nivel, más energía posee un electrón al estar en ese nivel. En el caso de

los estados singlete, los electrones tienen espines anti paralelos. Los electrones se excitan del estado fundamental a un estado excitado S_2 , una vez ahí permanecen un corto periodo de tiempo y posteriormente empiezan a relajarse al estado fundamental [2]. Al hacerlo, primero se libera la energía en forma de relajación vibracional, y la brecha que hay entre el estado excitado S_1 y S_2 se libera mediante conversión interna. En teoría esto podría seguir ocurriendo de este modo hasta llegar al estado fundamental S_0 , pero puede ocurrir que la última

cantidad de energía sea demasiado grande como para liberarse al entorno. Si esto ocurriese esa energía se liberaría con una emisión de fotones los cuales poseen una longitud de onda correspondiente a la energía liberada por los electrones al descender hasta el estado fundamental. La emisión dura solo hasta que los

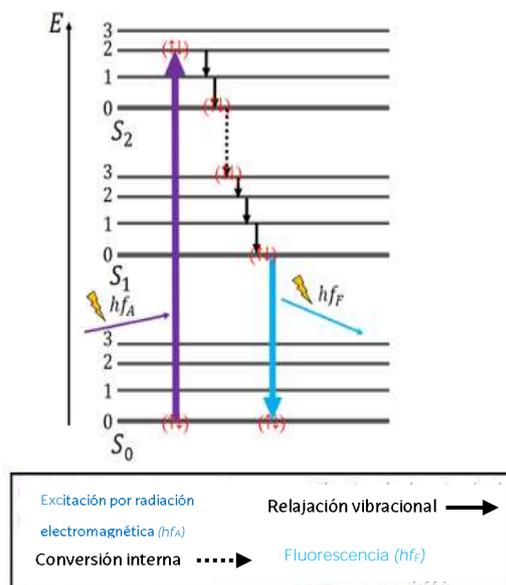


Figura 2.1. Diagrama de Jablonsky para la fluorescencia.

electrones vuelven al estado fundamental porque durante todas esas transiciones el espín del electrón se mantiene igual, se describen como espín permitido [2-4].

En el caso de la fosforescencia, la excitación ocurre de la misma manera que en la fluorescencia, y la liberación de la energía en forma de relajación vibracional y conversión interna también, pero hasta llegar al estado excitado S_1 . En este caso, junto a los estados singlete existiría un estado triplete (figura 2.2). Este estado triplete T_1 es energéticamente más favorable que el S_1 . A esto se le denomina cruce entre sistemas. En este caso también es una transición electrónica entre dos estados excitados como en la fluorescencia, sin embargo, en este caso hay una inversión de spin del estado singlete al triplete. A este proceso se le describe como spin prohibido y como consecuencia de ello es más lenta que la fluorescencia. Al ser más lenta, así como

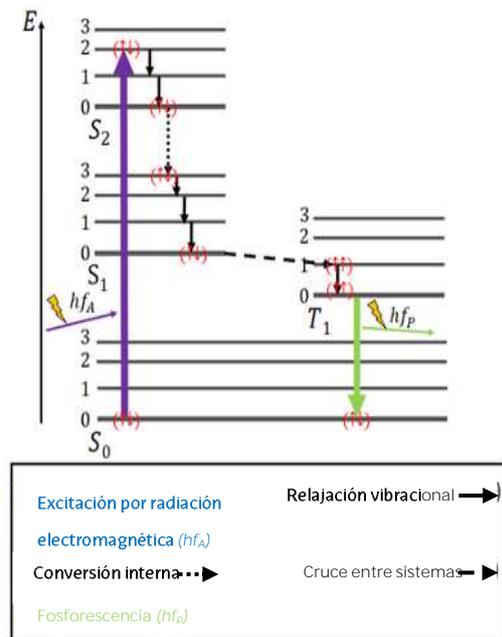


Figura 2.2. Diagrama de Jablonsky para la fosforescencia

la fluorescencia tiene un tiempo de vida corto, el tiempo de vida de la fosforescencia es mucho mayor y por eso a pesar de no seguir recibiendo radiación electromagnética, sigue emitiendo luz.[2-4].

Dependiendo a la longitud de onda a la que se emita, corresponde a un color. Se han estudiado una gran cantidad de complejos los cuales son capaces de emitir en una enorme variedad de longitudes de onda (figura 2.3), es decir, en un amplio rango de diferentes colores el cual cubre casi todo el espectro visible.

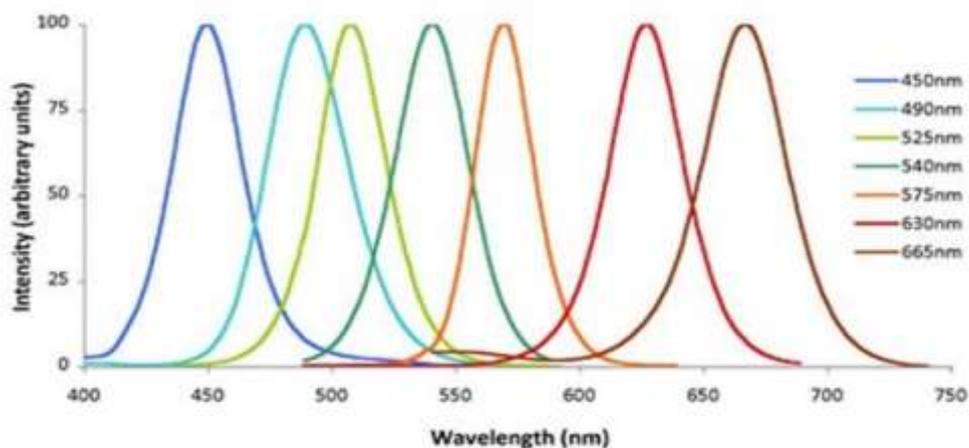


Figura 2.3. Colores correspondientes a su longitud de onda

El rendimiento cuántico cuantifica la fluorescencia de los compuestos, y por definición, nos proporciona la cantidad de fotones emitidos respecto a los fotones absorbidos. Para calcularlo se puede hacer a través de dos formas, mediante métodos absolutos o mediante métodos indirectos. Los primeros implican la medida de toda la radiación emitida por el compuesto en cuestión tras haber sido excitado. Los segundos consisten en determinar el rendimiento cuántico de fluorescencia partiendo de sustancias de rendimiento cuántico conocido, mediante la medida de la absorción y de la intensidad de fluorescencia con los correspondientes equipos convencionales. [5]

$$\Phi = \frac{\text{número de fotones emitidos}}{\text{número de fotones absorbidos}}$$

2.2. Luminiscencia en compuestos orgánicos e inorgánicos.

En cuanto a compuestos orgánicos, hay diferentes factores los cuales pueden provocar emisión o no, y que también afectan a la intensidad de dicha emisión. Entre esos factores esta la propia estructura química del compuesto.

La variabilidad de la estructura puede ser de las diferentes formas. Como concepto general, los compuestos que contienen dobles enlaces altamente conjugados o que contienen grupos carbonilo en estructuras alifáticas, suelen presentar fluorescencia. Por otro lado, la fluorescencia más intensa es la que suelen presentar los compuestos que presentan grupos funcionales aromáticos. Estos grupos

aromáticos emiten gracias las transiciones, $\pi \rightarrow \pi^*$ de baja energía. También, la mayoría de los hidrocarburos aromáticos no sustituidos suelen dar fluorescencia en disolución, aumentando la señal de emisión según aumenta el número de anillos y el grado de condensación. Los heterociclos más sencillos como el pirrol, furano o piridina por si solos a veces no emiten, sin embargo, si tienen fusionado un anillo de benceno si emiten, como en la quinolina o en el indol.

Los sustituyentes que tengan estos compuestos también tienen su influencia en la fluorescencia. Por ejemplo, sustituyentes electrondadores como grupos amino o alcoholes aumentan la eficacia de la fluorescencia. Por el contrario, grupos aceptores como grupos **ácidos** o grupos nitro reducen la eficacia de la fluorescencia dado que introducen una **transición $n \rightarrow \pi^*$** .

Finalmente, la fluorescencia aumenta con la rigidez molecular. La emisión fluorescente aumenta cuando los colorantes fluorescentes se adsorben en una **superficie sólida ya que aumenta su rigidez: Indicadores de adsorción**. La influencia de la rigidez también explica el aumento de la fluorescencia de ciertos agentes quelantes orgánicos cuando forman complejos con iones metálicos. Por ejemplo, la intensidad de fluorescencia de la 8-hidroxiquinoleína es mucho menor que la de su complejo de zinc.

Una de las **múltiples** aplicaciones que se le da a la fluorescencia de estos compuestos **orgánicos es en el ámbito policial**. En este caso se utiliza un compuesto denominado Luminol (figura 2.4). Este compuesto es un compuesto quimioluminiscente el cual se **utiliza para la detección de sangre en** alguna posible escena del crimen.

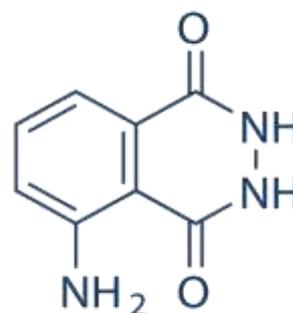


Figura 2.4. Estructura química del Luminol

Si ahora nos centramos en los complejos metálicos pueden ocurrir diferentes transiciones electrónicas tras la excitación de los electrones del sistema dado que **no solo están los orbitales de los compuestos orgánicos, sino que también pueden interactuar con los orbitales del metal**. Dependiendo del complejo **metálico** del que se hable, el orden relativo de estas transiciones se va cambiando, dependiendo del **centro metálico, los ligandos o la geometría**.

- **Transición centrada en el metal (MC, $d \rightarrow d$)**. Esta transición se debe a que al coordinarse el metal con los ligandos, los orbitales d del metal se desdoblan. La

transición es consecuencia de la promoción de un electrón entre los orbitales del metal no degenerados.

- **Transferencia de carga del metal al ligando (MTCL, $d \rightarrow \pi^*$).** En este caso un electrón que se encuentra en un orbital d centrado en el metal es excitado y pasa a un orbital **antienlazante π^* del ligando.**
- **Transferencia de carga del ligando al metal (LMCT, $\pi \rightarrow d$).** Un electrón que se encuentra en un orbital enlazante del ligando π se excita y pasa a un orbital d del metal.
- **Transición intraligando (IL, $\pi \rightarrow \pi^*$ ó $n \rightarrow \pi^*$).** Un electrón que se encuentra en un orbital no enlazante o enlazante del ligando se excita y pasa a un orbital **antienlazante π^* del mismo.**
- **Transferencia de carga interligando (LLCT, $\pi \rightarrow \pi^*$).** Un electrón centrado en un orbital enlazante π de un ligando se excita y pasa a un orbital antienlazante π^* de otro ligando.

2.3. **Aplicaciones: complejos metálicos luminiscentes.**

Debido a la variabilidad de las propiedades luminiscentes de los complejos **metálicos, se han desarrollado complejos con diversas aplicaciones en diferentes** campos como la medicina o el mundo de las pantallas OLED entre otros.

Un buen ejemplo de aplicación de complejos luminiscentes en el campo de la medicina es el uso de estos como marcadores debido a sus propiedades luminiscentes. Entre estos usos se pueden utilizar como marcadores luminiscentes en inmunoensayos [6], **en el marcaje de proteínas, en el análisis de ADN y ARN y en muchas aplicaciones bioanalíticas en las que el análisis requiera** de una elevada sensibilidad. [7]

Otra de las aplicaciones en medicina son como sensores de especies H^+ y O_2 . En este caso se utilizan generalmente metales de transición debido a que presentan características físicas de maleabilidad, ductilidad, brillo y conductividad tanto térmica como eléctrica y por otro lado presentan niveles electrónicos con los que son capaces de producir fenómenos luminiscentes. [8]

También se conocen ejemplos con compuestos con iones lantánidos. Estos iones tienen propiedades químicas similares a los metales de transición debido a la similar configuración electrónica de sus capas externas, sin embargo, el diferente número de electrones f para cada uno de ellos provoca la aparición de niveles electrónicos muy diferentes para los distintos iones. Estos niveles son susceptibles de ser poblados mediante excitación por radiación ultravioleta provocando una emisión de luz característica, dando lugar a unas bandas de emisión exclusivas para cada ion. Entre ellos encontramos complejos con metales como el Europio o el Terbio. Los quelatos de lantánidos, generalmente, poseen longitudes de onda de emisión de estos complejos en el UV/Visible entre 400 y 700nm y debido a ello la medida de la emisión no interfiere con la fluorescencia que suelen mostrar las muestras biológicas, y como consecuencia es una de las razones por la que estos compuestos tienen aplicaciones en este campo. [9]

Otra de las aplicaciones de **complejos metálicos** luminiscentes es como sensores medioambientales. Uno de los metales **más** utilizados en este caso es el Ru(II) ya que las **propiedades fotofísicas de este metal** permiten utilizarlo como sondas de pH, humedad, disolventes o temperatura (figura 2.5). **También se han utilizado** complejos de rutenio como **sensores de especies químicas como hidrocarburos o sondas sensibles a metales pesados** en medios acuosos. Un ejemplo de ello son los complejos de Ru(II) con **ligandos heterocíclicos quelantes diseñados especialmente para la detección de Cu(II) y Hg(II)**. Estos complejos de rutenio dan absorciones de las diferentes transiciones electrónicas que están entre los 263nm y los 456nm, dando una

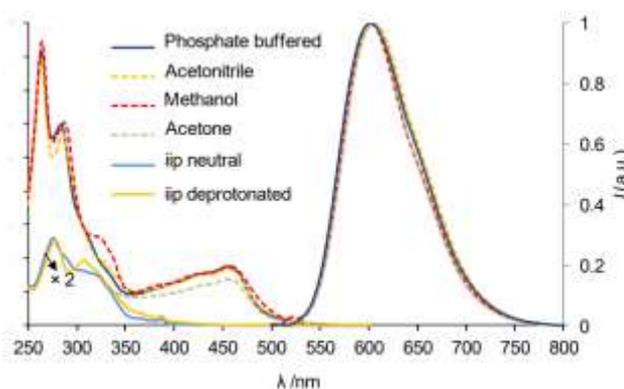


Figura 2.5. Ejemplo de los cambios en la longitud de onda con Ru(II) al variar el disolvente

emisión máxima entre 602nm y 620nm variando así según el disolvente polar en el que se encuentren. [10]

Por otro lado se pueden encontrar complejos en la aplicación a las pantallas de los televisores, ordenadores, teléfonos móviles, etc. En este caso los complejos cumplen la función de la emisión de la luz en ellas. Las pantallas OLED son dispositivos cuyo funcionamiento se basa en las propiedades electroluminiscentes de dichos complejos, es decir, estos complejos tienen la capacidad de emitir luz con la aplicación de una corriente eléctrica. Entre estos complejos los más utilizados están los complejos de Os(II), Ir(III) y Pt(II). Entre estos tres, los complejos de Ir(III) son los más utilizados debido a que aparte de que son relativamente fáciles de sintetizar, emiten en un amplio rango de longitudes de onda variando los ligandos. Uno de los primeros complejos de Ir(III) utilizados para esta aplicación es el *fac*-Ir(ppy)₃ (Hppy=fenilpirridina), el cual era un emisor verde muy eficaz. Posteriormente se han ido cambiando los ligandos por derivados de la fenilpirridina. [1]

2.4. Complejos de Rh(III) e Ir(III) luminiscentes.

2.4.1. Complejos de Ir(III) luminiscentes

Con los complejos de iridio(III) se consiguen **buenos resultados de emisión alcanzando una amplia gama de colores desde el rojo al azul.** Como consecuencia, se ha estudiado mucho a cerca de los complejos de iridio(III) para las pantallas OLED. Como ejemplos de complejos con diferentes **colores podríamos nombrar:**

- *Fac*-Ir-(ppy)₃ (Tris(2-phenylpyridinato)iridium(III)) para conseguir el color verde. (Figura 2.6)

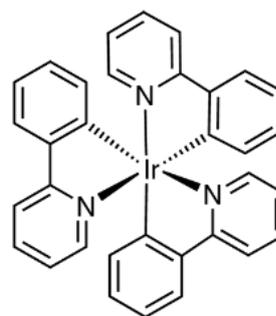


Figura 2.6. *Fac*-Ir-(ppy)₃

- bis(2-fenilpiridinato-N,C³)(acetilacetonato)iridio(III), Ir(ppy)₂(acac) para el color rojo [11] (figura 2.7). Este complejo de iridio supuso una mejora respecto a otro emisor rojo de platino [12].

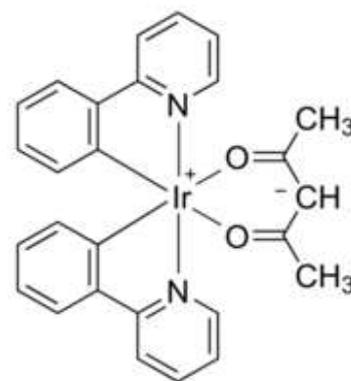


Figura 2.7. Ir(ppy)₂(acac)

Otras de las aplicaciones para las cuales se utiliza la **capacidad de emisión de los diversos complejos** de Ir(III) es su uso como foto-sensibilizador en terapias **fotodinámicas. Esta terapia es un tratamiento quimioterapéutico contra el cáncer el cual se basa en la introducción de medicamentos o fármacos los cuales no son activos en la oscuridad y los cuales se activan con la luz. Esta propiedad inherente a algunos complejos de iridio(III) permite focalizar la acción tóxica de los fármacos sobre los tejidos tumorales, y en definitiva permite restringir los efectos secundarios indeseables sobre los tejidos sanos.**

2.4.1.1. Complejos luminiscentes de Ir(III) con phenilpiridinas. [13]

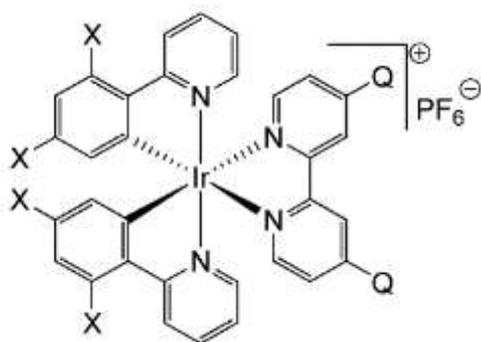


Figura 2.8. Complejo de iridio con fenilpiridinas sustituidas

Como ya se comentó en el apartado 1.3 de esta introducción, unos de los complejos luminiscentes más relevante entre los complejos de Ir(III), son los que contienen ligandos bidentados fenilpiridina. Estos complejos emiten en color verde.

Hay un trabajo reciente muy interesante donde se estudia la **variación de energía entre el HOMO y LUMO y su relación con la longitud de onda en la que emiten en un complejo de Ir(III) con dos ligandos quelato fenilpiridina y una bipyridina modificando ambos (figura 2.8). Para estudiar estos cambios, se decidió sustituir las posiciones 2 y 4 de la fenilpiridina por átomos de fluor (X = H o F en la Figura 2.8). Se conoce que las variaciones en esas posiciones de la fenilpiridina afectarían a la energía relativa del HOMO. Por otro lado, los autores de este trabajo decidieron**

también modificar las posiciones 4,4' de la bipyridina (Q = NH₂, OMe, F, CN en figura 2.8).

Posteriormente se **estudió la absorción y emisión** de dichos compuestos (figura 2.9) **agrupándolos en 2 grupos, los que tenían grupos F en las fenilpiridinas y los que no.** Como ya se ha comentado previamente, los grupos electrondadores aumentan la longitud de onda mientras que los aceptores no lo favorecen. Los resultados obtenidos en forma de espectro fueron los que se pueden observar en la Figura 2.10 **y los calculados numéricamente en la figura 2.9.** En el caso de los sustituidos, **corresponden a los números pares en el mismo orden que los anteriores.** Para 2,2-bipiridinas donadoras de electrones **era significativamente azul** llegando a la parte **de la región azul y azul-verde**, por el contrario, el resto del espectro se **llenó** cuando se les sustituyeron los ligandos electronaceptores.

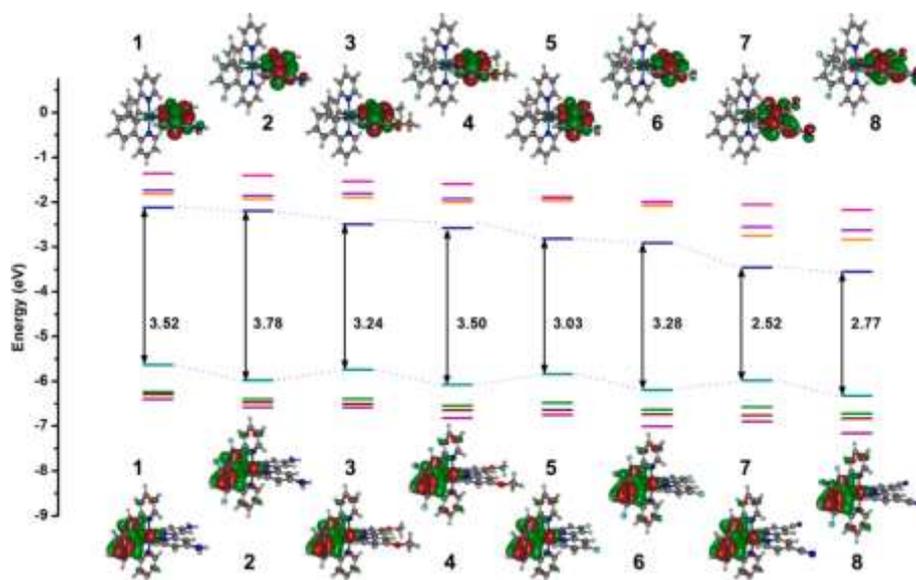


Figura 2.9. Variación de energía entre el HOMO y LUMO al variar los sustituyentes de las fenilpiridinas

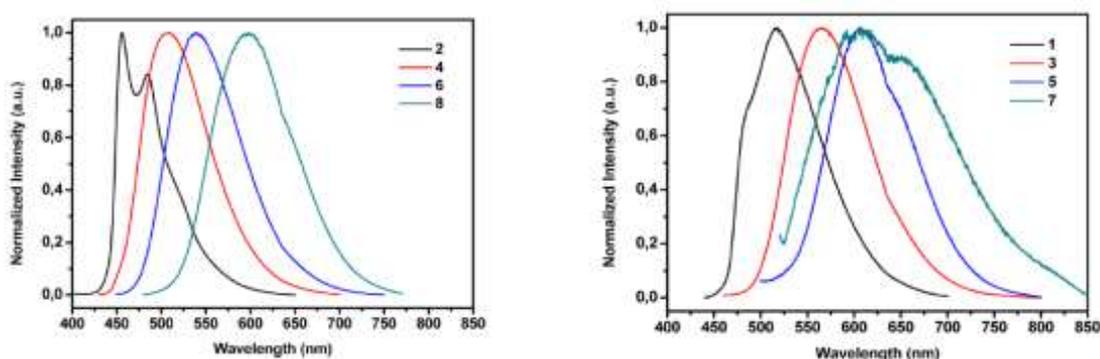


Figura 2.10. Espectros obtenidos tras la medición de la emisión de los dos grupos de complejos

2.4.1. Complejos de Rh(III)

Los compuestos de rodio (III) con ligandos polipiridínicos en la mayoría de los casos no emiten a temperatura ambiente, pero según las previas investigaciones de von Zelewsky[14] y Lo [15] algunos complejos de rodio con ligandos diimina si son capaces de emitir. Debido a esto, no han sido los principales complejos estudiados para aplicación de ellos en las pantallas OLED al contrario de los complejos de iridio (III) que posteriormente comentaremos.

Uno de los ejemplos de complejos de rodio que emiten sería el siguiente, el cual solo emite a bajas temperaturas debido a la menor carga nuclear como metal de transición de la segunda fila. Se han observado espectros de emisión para el complejo de $[\text{Rh}(\text{tpy})_2]^{3+}$ [10](figura 2.11). Esta emisión pudo ser posible disminuyendo la temperatura a 77K [16].

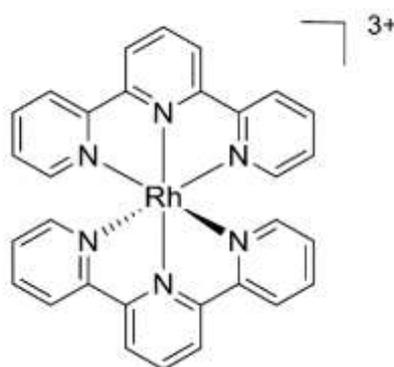


Figura 2.11. Estructura molecular de $[\text{Rh}(\text{tpy})_2]^{3+}$

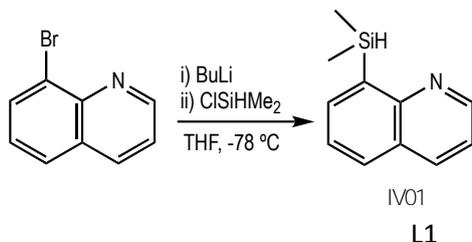
3. Objetivos

El objetivo de este trabajo de fin de grado consiste en llevar a cabo la síntesis de complejos organometálicos de rodio e iridio (III) con ligandos bidentados que al menos contengan un silicio en su estructura los cuales emitan. Se sintetizaron dos tipos de complejos, neutros e iónicos. El objetivo a cumplir con estos diferentes complejos era caracterizarlos estructuralmente a través de RMN y Rayos X y posteriormente llevar a cabo el ensayo de absorción y emisión. Los complejos neutros consistirán del centro metálico de rodio e iridio (III) doblemente coordinados por el ligando Si-N y un Cl, mientras que para los iónicos se sustituirá el Cl por una bipyridina. El objetivo es ver cómo varía la capacidad de emisión de los diferentes compuestos al variar su estructura.

4. Resultados y discusión

Como ya se ha comentado en la sección 3 de este trabajo, el objetivo principal es estudiar la luminiscencia de los complejos de Rh(III) e Ir(III) con ligandos bidentados que contengan un átomo de silicio.

4.1. Síntesis y caracterización del proligando L1



Esquema 4.1. Síntesis del proligando L1

4.1.1. Síntesis

Primero comenzaremos con la síntesis del proligando L1. Partiendo de la 8-bromoquinolina y con la adición estequiométrica de nBuLi y posterior adición de clorodimetilsilano obtendríamos el proligando L1 que posteriormente será usado para coordinar a los metales previamente mencionados. La caracterización de este ligando se hizo a través de RMN mononuclear (¹H RMN, ¹³C RMN), polinuclear (COSY, HSQC) y espectroscopia de absorción y de emisión.

4.1.2. Caracterización

En el espectro de ¹H RMN (FIGURA 4.1), en disolución de CDCl₃, se pueden apreciar las señales de los metilos del silano, del H unido al silicio (Si-H) y de la zona aromática del compuesto. Las señales de los metilos aparecen 0.5ppm como un singlete con un pico de mucha intensidad debido a la presencia de 2 metilos equivalentes el cual por lo tanto integra por 6 hidrógenos y se acoplan con el hidrogeno unido al silicio (J= 3.69 Hz). A 4.8ppm se puede ver un septuplete el cual integra a 1 hidrogeno, el cual es el hidrogeno unido al silicio que se acopla con los 6 hidrógenos de los metilos. Por otro lado, se observan las diferentes señales de los hidrógenos correspondientes a la zona aromática la cual integra en 6 hidrógenos en total en el rango 8.9-7.4ppm.

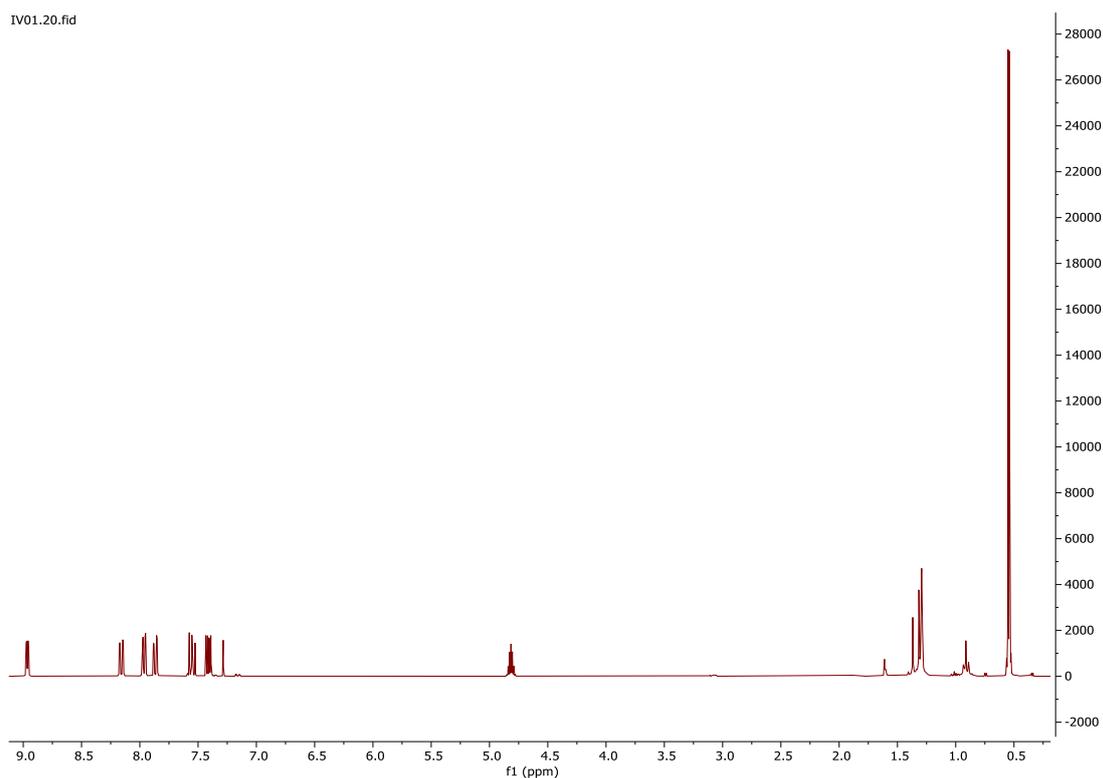


Figura 4.1 Espectro ^1H RMN de L1

Para continuar con la **caracterización** del compuesto L1, se **realizó** el espectro de ^{13}C RMN (FIURA 4.2), en disolución de CDCl_3 . En este espectro las señales más representativas son las correspondientes a ambos metilos unidos al silicio las cuales aparecen a **-3ppm como un singlete**. Por otro lado tenemos las señales correspondientes a los carbonos de la zona **aromática** entre 121.9-150.2ppm los cuales se asignaron gracias al espectro polinuclear HSQC, el cual indica el acoplamiento carbono-hidrogeno.

Gracias a las señales de ambos espectros correspondientes a los metilos se puede **corroborar que se ha dado la sustitución del bromo en la posición 8 de la quinolina por un dimetilsilano**.

Una vez caracterizado el ligando se **procedió a la síntesis de los primeros complejos** de Rh e Ir.

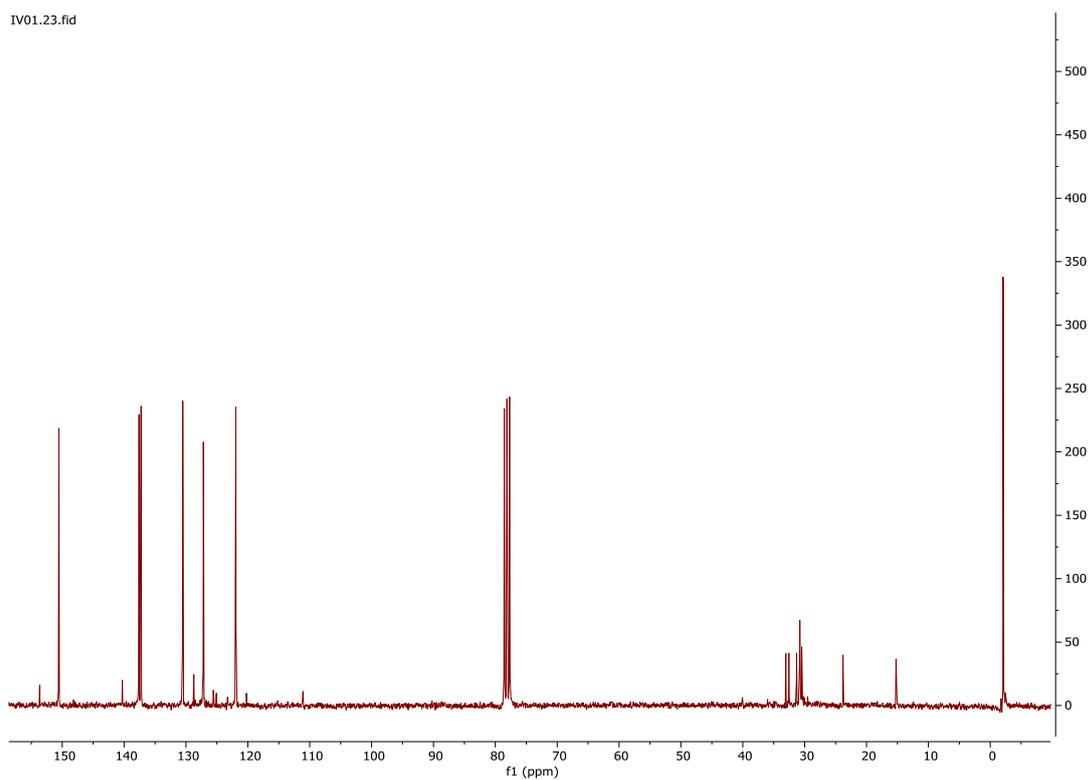
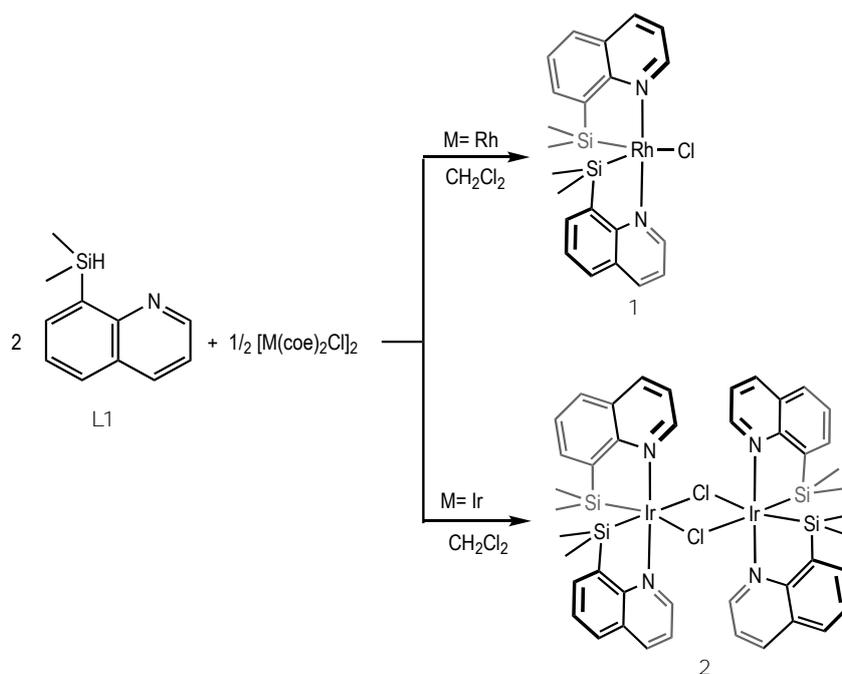


Figura 4.2 Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de L1

4.2. **Síntesis y caracterización de los complejos neutros** $\{\text{RhCl}[(\text{SiMe}_2(8\text{-C}_9\text{H}_6\text{N}))_2]_2\}$ 1 y $\{\text{IrCl}[(\text{SiMe}_2(8\text{-C}_9\text{H}_6\text{N}))_2]_2\}$ 2.

4.2.1. **Síntesis**



Esquema 4.2. Síntesis de los compuestos 1 y 2.

Para la síntesis del compuesto 1 se **procedió** de la siguiente manera. Se hicieron reaccionar el compuesto L1 **con el dímero** $[\text{Rh}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$ **con una estequiometría 4:1 dando así nuestro complejo** 1. Esta **reacción** se **llevó** a cabo en diclorometano destilado durante media hora. Para el complejo 2 se **llevó** a cabo la misma **reacción** pero utilizando esta vez el **dímero** de iridio. Estos complejos constan de dos **ligandos bidentados de nitrógeno y silicio previamente sintetizados y un cloro. Son complejos neutros cuyos ligandos se coordinan a través del nitrógeno de la quinolina y del silicio sustituido en la posición 8. Se propone que los silicios tras la adición oxidativa de los ligandos acaban coordinándose en posición cis**, al igual que en otros muchos complejos sintetizados previamente por el grupo de **química inorgánica en el que se está llevando a cabo este proyecto**, debido a la alta influencia *trans* de los silicios.

4.2.2. **Caracterización**

La **caracterización de ambos compuestos se llevó** a cabo de la misma manera que **el proligando, se hizo una completa de RMN la cual consistía en pruebas mononucleares de ^1H RMN y ^{13}C RMN y binucleares de COSY y HSQC. Posteriormente se procedió al análisis espectroscópico de absorción y emisión.**

En cuanto a la caracterización ^1H RMN en cloroformo deuterado del complejo 1 se puede observar para el complejo 1 las señales significativas de los dos singletes en 0.59ppm y -0.2ppm de los metilos de cada uno de los silicios los cuales integran en 6 hidrógenos cada uno. También se aprecian entre 9.86 y 7.44ppm las señales de los hidrógenos aromáticos correspondientes a los ligandos coordinados. Para el complejo 2 se pueden observar las señales significativas de los dos singletes en 0.4 y -0.19ppm de los metilos de cada uno de los silicios los cuales integran en 6 hidrógenos cada uno. También se aprecian entre 9.96 a 7.36ppm las señales de los hidrógenos aromáticos correspondientes a los ligandos coordinados.

Posteriormente en la **caracterización de ^{13}C RMN** en cloroformo deuterado del complejo 1 **se aprecian también ambas señales de los carbonos de los metilos** unidos a los silicios de los ligandos a 4.54ppm y 1.9ppm. A mayores ppm, de 156.7 a 122.5ppm **están las señales de los carbonos correspondientes a la parte aromática de los ligandos los cuales también se asignaron con la ayuda del espectro binuclear HSQC**. Para el complejo 2 **se aprecian también ambas señales** de los carbonos de los metilos unidos a los silicios de los ligandos a 4.5 y -1.9ppm. A **mayores ppm, de 158.3 a 122.6ppm están las señales de los carbonos correspondientes a la parte aromática** de los ligandos.

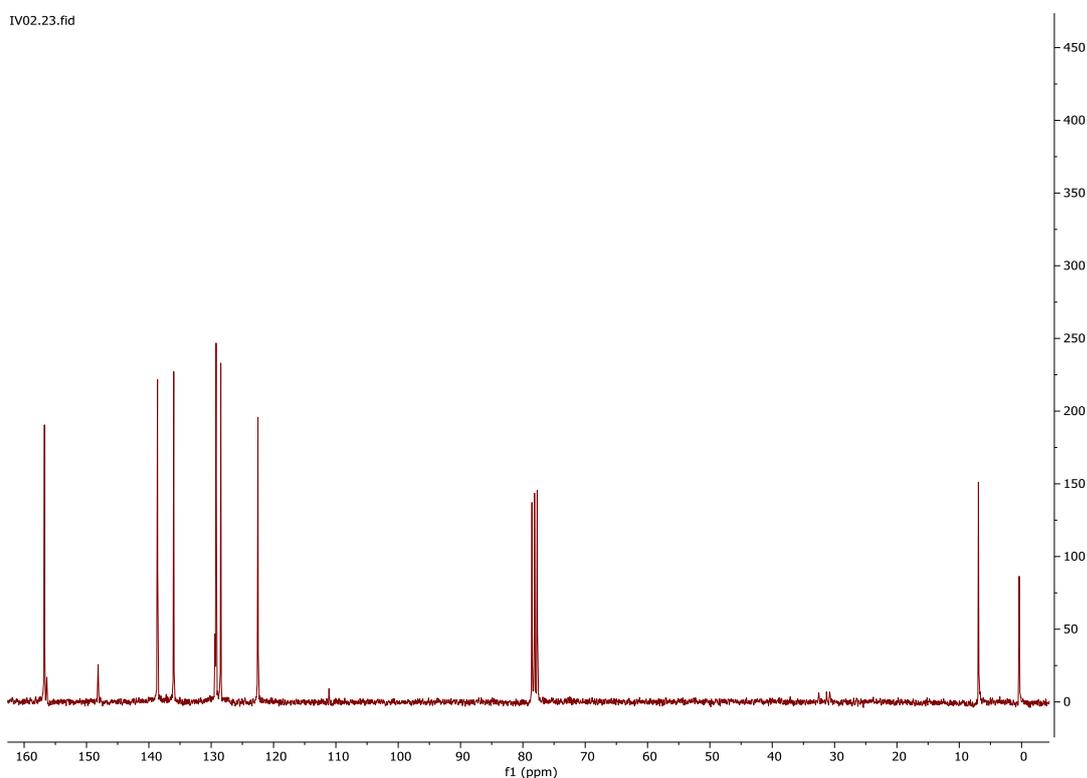


Figura 4.5 Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de 1

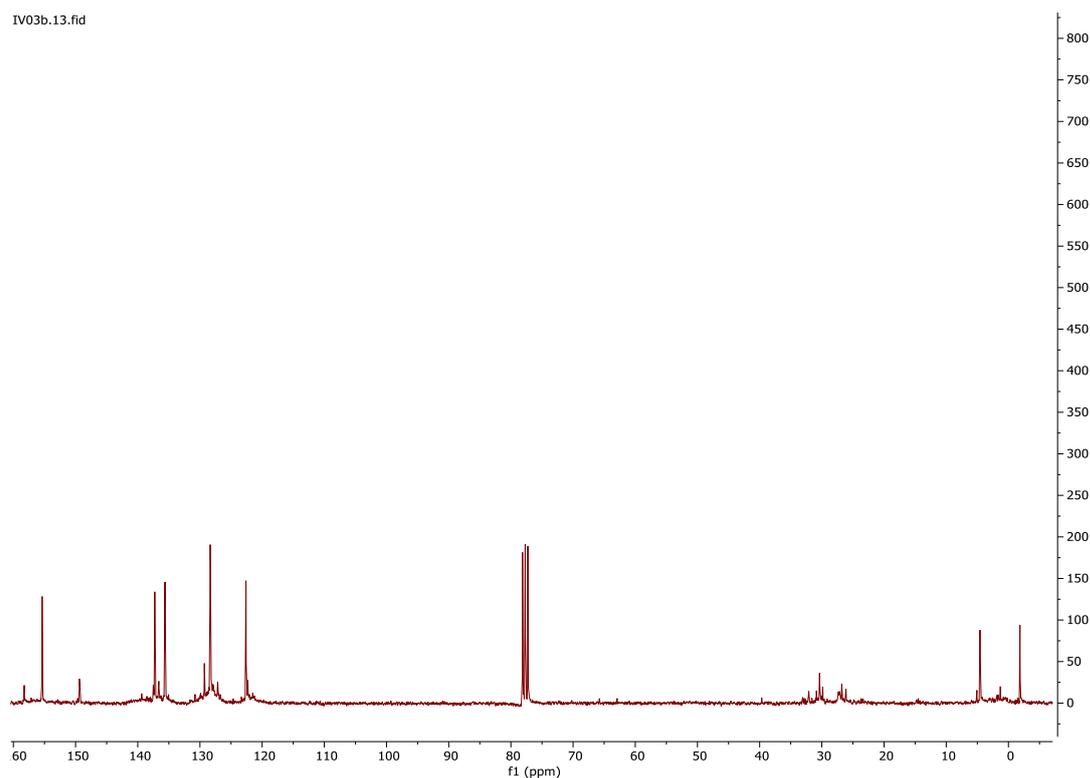


Figura 4.6 Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de 2

Previamente en el grupo en el que se **está** desarrollando este trabajo, como ya se ha comentado, se han sintetizado **más** complejos de rodio e iridio con ligandos los **cuales tenían silicio, fosforo y azufre**. En los **resultados obtenidos se han encontrado** complejos de rodio con dichos ligandos los cuales han dimerizado. Como se muestra en la figura 4.7 si el complejo de rodio consta de ligandos P-Si el **complejo obtenido es un monómero con estructura bpirámide** trigonal. Al mismo tiempo si el complejo de rodio consta de ligandos Si-S se obtiene un **dímero de rodio con disposición pseudooctaédrica**.

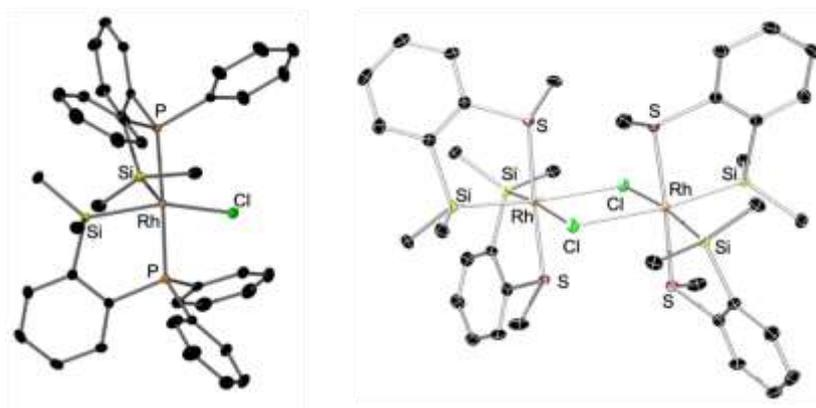


Figura 4.7 Estructura en estado **sólido** de los compuestos previamente sintetizados en el grupo $\{\text{RhCl}[\text{SiMe}_2(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)]_2\}$ (izquierda) y $\{\text{RhCl}[\text{SiMe}_2(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{SMe})]_2\}$ (derecha).

En nuestro caso con la caracterización hecha no se podía distinguir entre **monómero** y **dímero** asique intentamos cristalizar sin resultados ambos complejos. Al no tener cristales útiles para la caracterización de rayos X decidimos determinar la estructura en disolución de los dos complejos a través de un DOSY. Esta técnica proporciona información sobre la difusión de la muestra en un disolvente deuterado. Esta difusión puede ser cuantificada a través del coeficiente de difusión D , el cual se relaciona con el radio hidrodinámico de las moléculas a través de la fórmula Stokes-Einstein:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

k : Constante de Boltzman

T : Temperatura

η : Viscosidad del medio

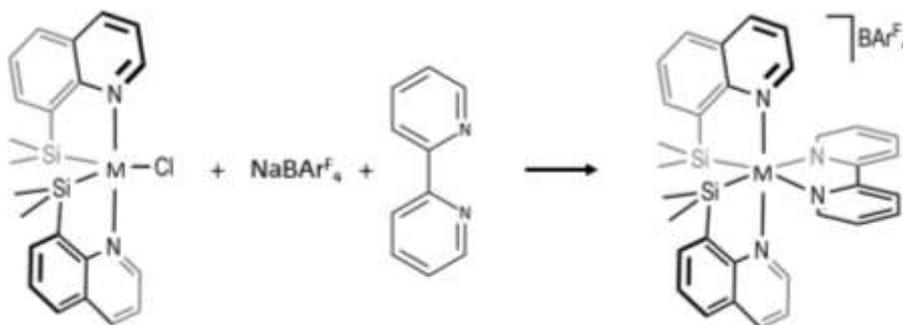
r : Radio de la esfera

Los experimentos de DOSY nos han dado como resultado un coeficiente de **difusión para el complejo de iridio 2** $D = 4.86 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, lo que nos daría un radio de **8.38 Å**, mientras que para el complejo de rodio 1 el resultado del experimento DOSY fue ($D = 6.65 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $r = 6.12 \text{ Å}$). Estos valores estarían de acuerdo con que el complejo neutro de iridio 2 fuera un **dímero**, mientras el complejo de rodio 1 sería un **monómero**.

4.3. **Síntesis y caracterización de los complejos catiónicos** $\{\text{Rh}[(\text{SiMe}_2(8\text{-C}_9\text{H}_6\text{N}))_2(\text{bipy})][\text{BAR}^{\text{F}_4}]_3\}$ 3 y $\{\text{Ir}[(\text{SiMe}_2(8\text{-C}_9\text{H}_6\text{N}))_2]_2(\text{bipy})\}[\text{BAR}^{\text{F}_4}]_4$.

4.3.1. **Síntesis**

Posteriormente se sintetizó el complejo 3 partiendo del complejo 1. Para ello primero se extrajo el cloro del complejo 1 con la sal de Brookhart. Esta sal al tener un impedimento **estérico** elevado permite extraer el cloro y dejar una vacante libre en el complejo ya que al ser tan voluminoso no es capaz de coordinarse. Posteriormente, una vez **extraído el cloro, se adiciona la 2,2'-bipiridina** la cual **coordina en la vacante que teníamos dejando como resultado el complejo 3**. Del **mismo modo se realizó la síntesis del complejo catiónico 4**, pero esta vez partiendo del complejo neutro 2.



Esquema 4.3. Síntesis de los complejos catiónicos 3 y 4.

4.3.2. **Caracterización**

Para la **caracterización de estos complejos se siguió el mismo procedimiento** empleado previamente en las anteriores caracterizaciones. Primero se le hizo una **completa la cual consistía en ambas pruebas mononucleares ¹H RMN y ¹³C RMN y ambas binucleares, HSQC y COSY**. Además, de estos dos complejos tuvimos la **suerte de obtener monocristales válidos para obtener la estructura en estado sólido de los mismos mediante difracción de rayos-X de monocristal**.

En el caso del complejo 3 en el espectro de ¹H RMN se pueden observar las **señales más características de este complejo como los dos singletes en 0.00 y 0.66ppm correspondientes a los hidrógenos de los metilos unidos a los silicios de los proligandos L1, los cuales integran en 6H cada uno de los singletes**. Por otro lado

entre 6.92 y 8.62ppm tenemos las señales correspondientes a la parte aromática de la molécula. Aquí aparecen las señales de la biperidina como de los ligandos. También se aprecian dos señales de mayor intensidad las cuales son características de la sal de Brookhart utilizada en la síntesis para la extracción del cloro.

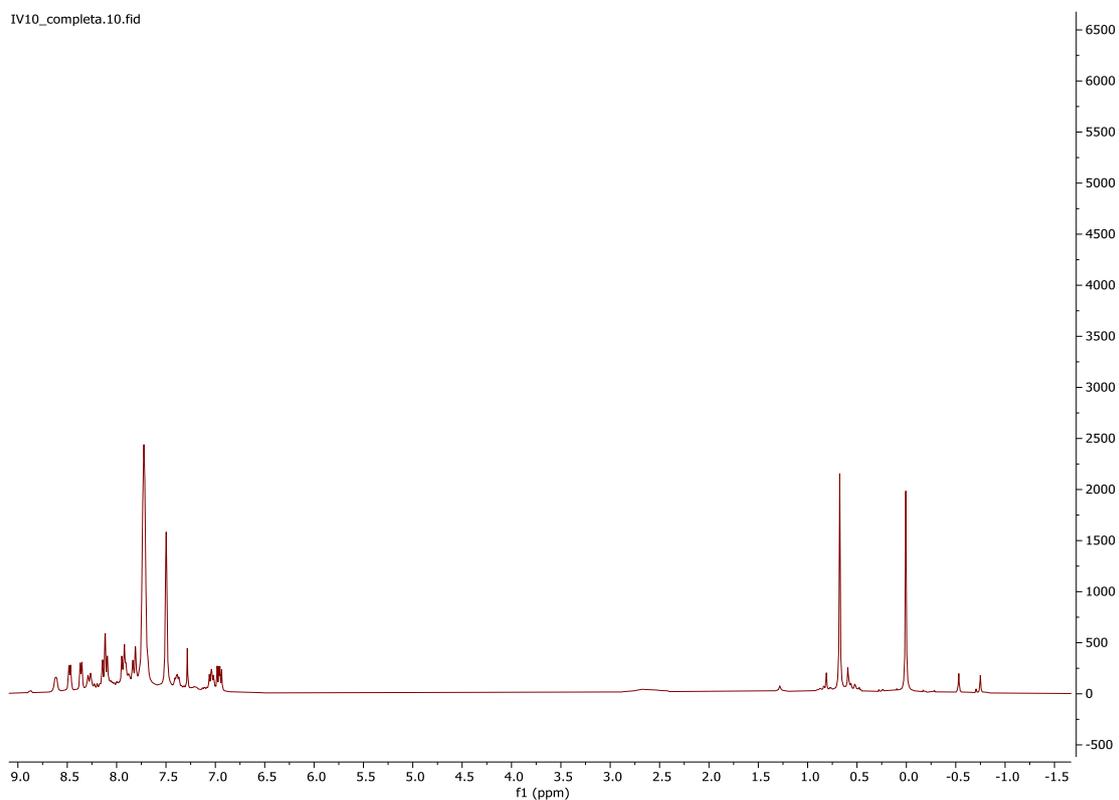


Figura 4.8 Espectro ¹H RMN de 3

En ¹³C RMN como es de esperar se aprecian a ppm bajos, 4.00 y 4.8 las señales de los metilos unidos a los silicios de los ligandos y también en la mitad izquierda del espectro, entre 118.2 y 164 ppm aparecen las señales de los carbonos aromáticos de los proligandos L1, de la biperidina y de la sal de broockhart.

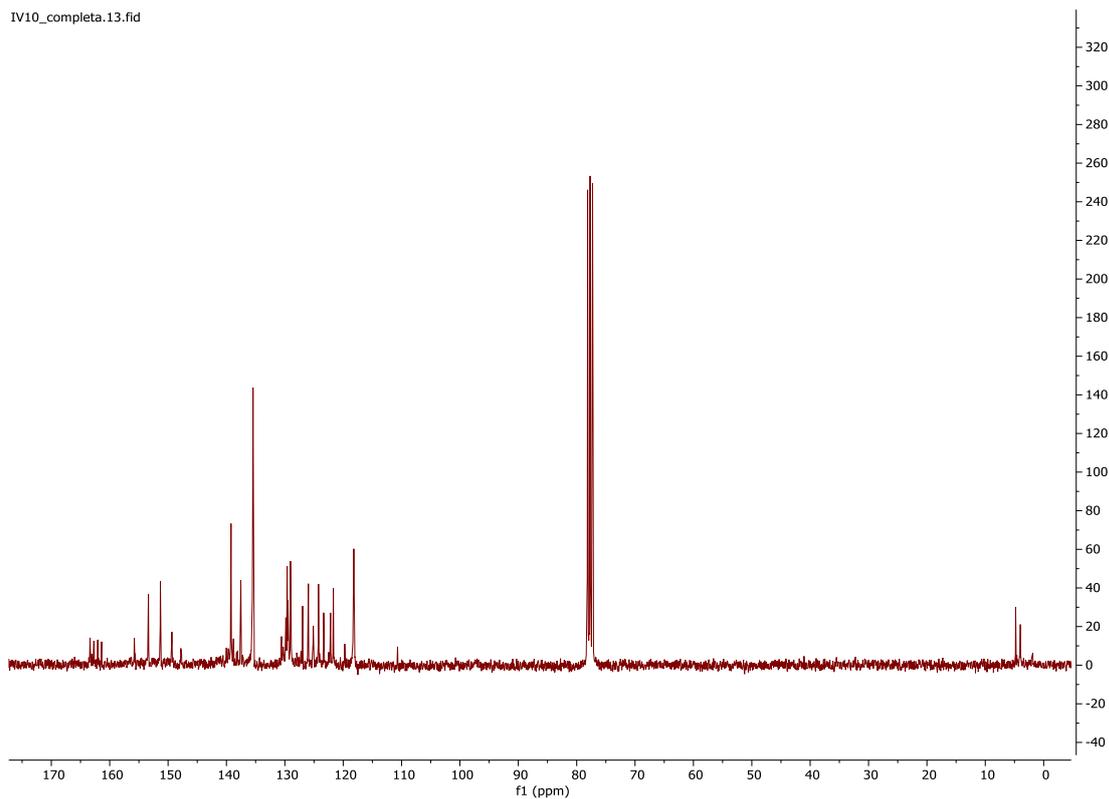


Figura 4.9 Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de 3

Para el compuesto 4 en el espectro de ^1H RMN se pueden apreciar las señales significativas del complejo. Tenemos a 7.7 y 7.49 ppm las dos señales pronunciadas del reactivo de broockhart rodeadas de las señales de los hidrógenos aromáticos de los proligandos L1, la biperidina y el reactivo de broockhart entre 6.8 y 8.7 ppm. Por otro lado a 0.5 y a 0.04 ppm tenemos los dos singletes de los metilos unidos a los silicios de los proligandos L1.

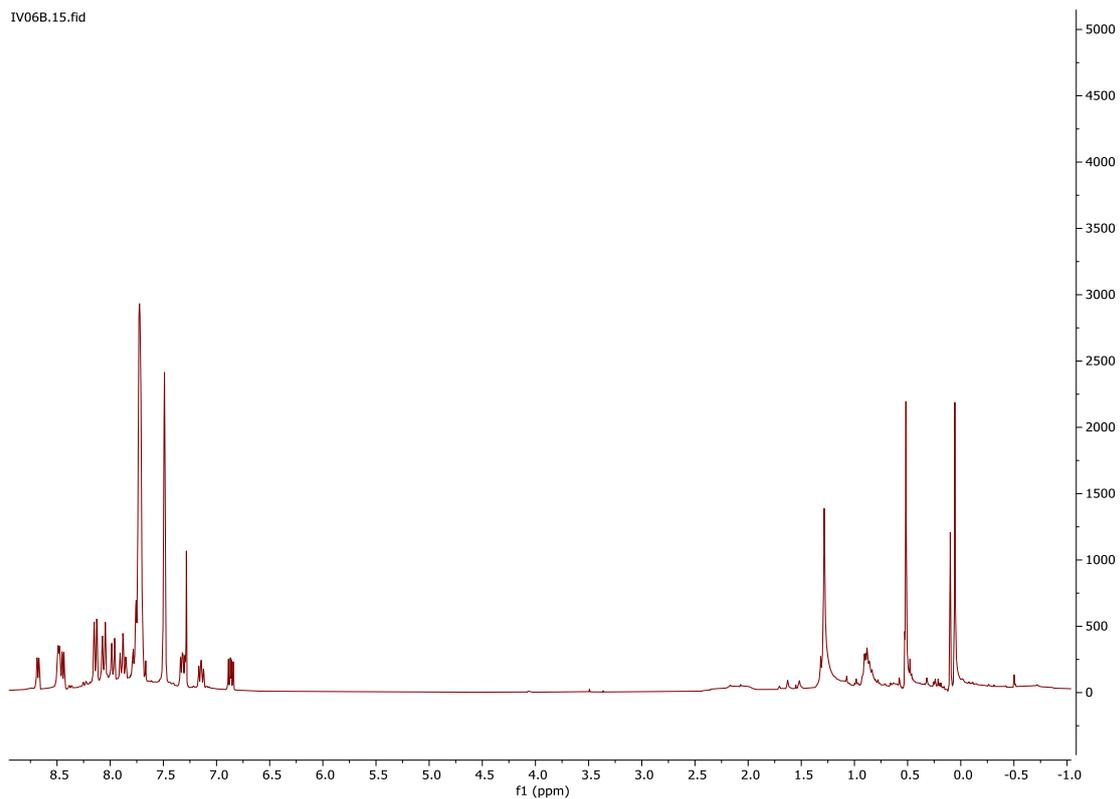


Figura 4.10 Espectro ^1H RMN de 4

En el espectro ^{13}C RMN también se pueden observar las señales características de ambos metilos unidos a los silicios y de cada prolígando L1 a 1.75 y 3.74ppm. Entre 118 y 164ppm tenemos las señales de los carbonos aromáticos.

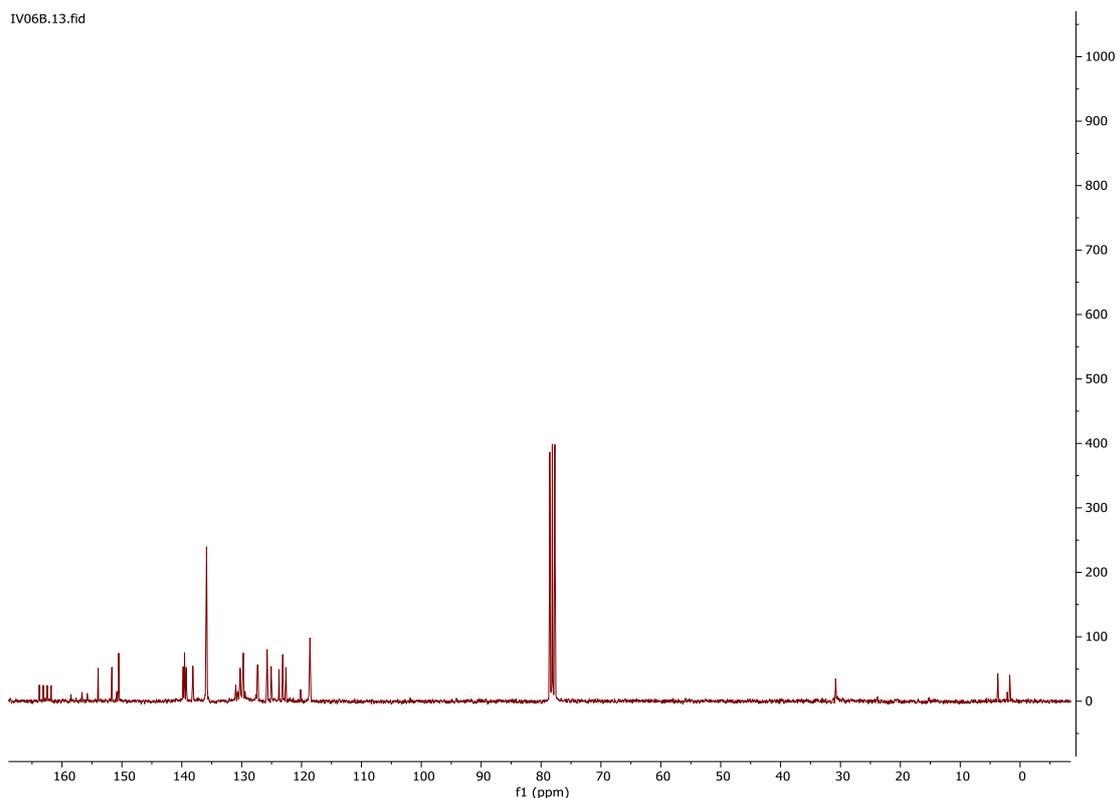


Figura 4.11 Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de 4

Se obtuvieron monocristales de los complejos 3 y 4, **por una difusión lenta de n-pentano sobre una disolución de los complejos en cloroformo** deuterado a temperatura ambiente. Estos cristales resultaron ser de la calidad suficiente para **medirlos por difracción de rayos X de monocristal obteniéndose así las estructuras en estado sólido de los compuestos 3 y 4.**

En cuanto al complejo 3 (Figura 4.12.a), el centro **metálico** se encuentra en una **geometría pseudooctaédrica**. Contiene los 3 ligandos bidentados unidos a el (dos ligandos silil-quinolina y un ligando bipyridina). Las distancias de enlace del metal a los silicios de los ligandos L1 corresponden $[\text{Rh1-Si1} = 2.729(3) \text{ \AA}]$ y $[\text{Rh1-Si2} = 2.306(3) \text{ \AA}]$. Las distancias de enlace con los N de los ligandos L1 son iguales para ambos $[\text{Rh1-N1} = 2.076(6) \text{ \AA}]$ y $[\text{Rh1-N2} = 2.076(8) \text{ \AA}]$. Las distancias de los dos N correspondientes a la bipyridina son similares **correspondiéndose con el valores de** $[\text{Rh1-N3} = 2.337(7) \text{ \AA}]$ y $[\text{Rh1-N4} = 2.309(7) \text{ \AA}]$. Estas distancias Rh-N de la bipyridina son ligeramente mayores que las encontradas en complejos similares Rh-bipyridina cuando los otros dos ligandos quelato son phenylpiridinas. [17] Este hecho,

remarca la influencia tran del silicio. En cuanto a los ángulos nos confirman que el complejo es pseudooctaédrica obteniéndose un valor para la suma de los ángulos del plano alrededor de rodio ($\text{Si1-Rh1-Si2} = 89.2^\circ(1)$; $\text{Si2-Rh1-N4} = 102.9^\circ(2)$; $\text{N4-Rh1-N3} = 71.5^\circ(3)$; $\text{N3-Rh1-Si1} = 97.8^\circ(2)$) de 361.5° .

En cuanto al complejo 4 (Figura 4.12.b), el centro metálico también se encuentra en una geometría pseudooctaédrica. Las distancias de enlace del metal a los silicios y nitrógenos de los ligandos L1 [$\text{Ir1-Si1} = 2.310(3) \text{ \AA}$, $\text{Ir1-Si2} = 2.310(3) \text{ \AA}$, $\text{Ir1-N1} = 2.054(6) \text{ \AA}$ y $\text{Ir1-N2} = 2.056(8) \text{ \AA}$] siendo muy similares a las del complejo 3. También Las distancias de los dos N correspondientes a la bipyridina con similares correspondiéndose con el valor de [$\text{Ir1-N3} = 2.279(7) \text{ \AA}$] y [$\text{Ir1-N4} = 2.294(7) \text{ \AA}$], en este compuesto también se aprecia la influencia tran del silicio si lo comparamos con otros complejos de iridio-fenilpiridina.[18] En cuanto a los ángulos nos confirman que el complejo es pseudooctaédrica dado que tienen los siguientes valores: $\text{Si1-Ir1-Si2} = 91.8^\circ(1)$; $\text{Si2-Ir1-N4} = 94.7^\circ(2)$; $\text{N4-Ir1-N3} = 72.8^\circ(3)$; $\text{N3-Ir1-Si1} = 101.2^\circ(2)$.

Se puede observar a través de la propia figura la inclinación de las bipyridinas al coordinarse a ambos centros metálicos lo que también tiene repercusión en la disposición tridimensional pseudooctaédrica que tiene el complejo. Esta deformación de las bipyridinas puede deberse a impedimento estérico debido al volumen de los ligandos L1.

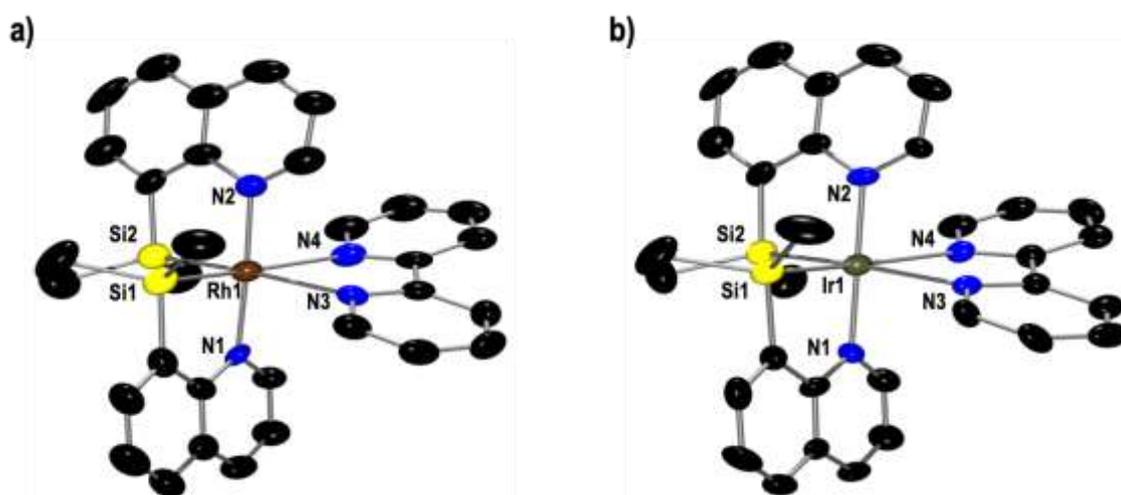


Figura 4.12 a) Estructura molecular del catión presente en el compuesto 3, los átomos de hidrógeno y el anión han sido omitidos por claridad. Distancias de

enlace[Å] y ángulos [°] seleccionados: Rh1-Si1, 2.279(3); Rh1-Si2, 2.306(3); Rh1-N1, 2.076(6); Rh1-N2, 2.076(8); Rh1-N3, 2.337(7); Rh1-N4, 2.309(7); Si1-Rh1-Si2, 89.2(1); Si2-Rh1-N4, 102.9(2); N4-Rh1-N3, 71.5(3); N3-Rh1-Si1, 97.8(2). b) Estructura molecular del catión presente en el compuesto 4, los átomos de hidrógeno y el anión han sido omitidos por claridad. **Distancias de enlace[Å] y ángulos [°] seleccionados:** Ir1-Si1, 2.310(3); Ir1-Si2, 2.310(3); Ir1-N1, 2.054(8); Ir1-N2, 2.056(8); Ir1-N3, 2.279(3); Ir1-N4, 2.294(7); Si1-Ir1-Si2, 91.8(1); Si2-Ir1-N4, 94.7(2); N4-Ir1-N3, 72.8(3); N3-Ir1-Si1, 101.2(2)

4.4. **Estudios fotoquímicos de L1, 1, 2, 3 y 4**

Con el fin de comprobar si alguno de los nuevos complejos eran luminiscente, decidimos realizar un estudio fotoquímico de los compuestos neutros 1 y 2, de los catiónicos 3 y 4 así como del proligando L1 empleado para la síntesis de los mismos. Este estudio se llevó a cabo a temperatura ambiente y en diclorometano desoxigenado. Para ello se registró el espectro de absorción UV-Visible de los 5 nuevos compuestos, y posteriormente el de emisión a las longitudes de onda seleccionadas.

Para el compuesto L1 se hizo la caracterización a través de espectroscopia UV-Vis donde se observaron dos bandas de absorción a 280 y a 228 nm (ver Anexo). Posteriormente se midió el espectro de emisión del compuesto L1 irradiando a 228 nm donde se observó que el proligando L1 emitía a 347 nm (ver Anexo).

Una vez comprobado que el proligando L1 emitía se pasó a realizar el estudio fotoquímico de los complejos neutros y catiónicos de rodio e iridio. Como se observa en la figura 4.13, el espectro de emisión del complejo neutro de rodio 1 muestra bandas de absorción a 230 y 360 nm. Por su parte el complejo 2 absorbe a 246, 272, 280, 352 y 400nm. En el caso de los complejos catiónicos de rodio e iridio con un ligando bipyridina sus espectros de absorción muestran absorción en 238, 270, 280 y 320nm por un lado el compuesto de rodio 3, y por otro el compuesto 4 de iridio muestra bandas de absorción en 246, 272, 280, 350 y 401 nm.

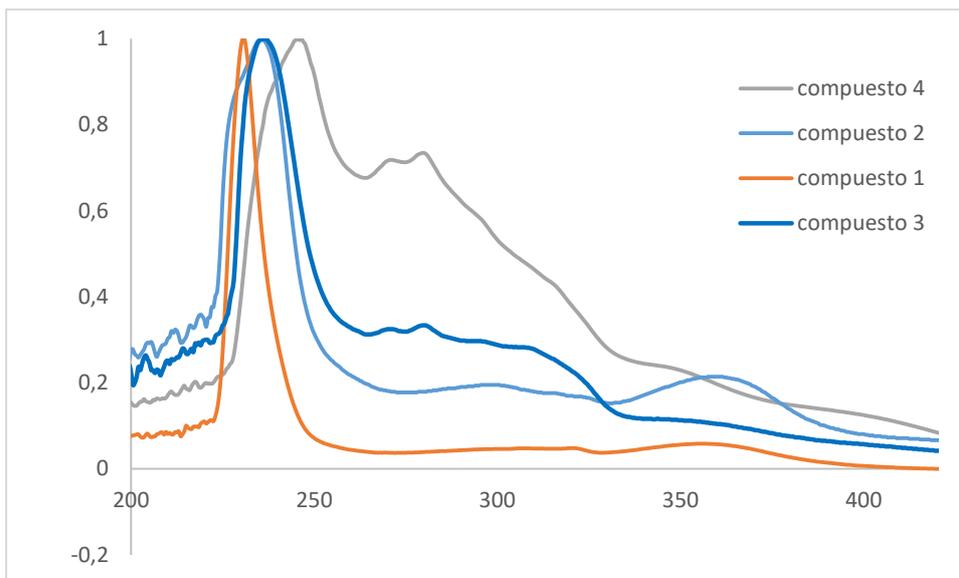


Figura 4.13 Espectros normalizados de absorción de los complejos 1, 2, 3 y 4.

Una vez conocidas las bandas de absorción más significativas de los compuestos 1-4 se comprobó si alguno de ellos emitía en el espectro visible. Se empezaron probando los dos espectros neutros 1 y 2 y no se observó emisión por parte de ninguno de ellos en las condiciones en las que se realizó el estudio (CH_2Cl_2 desoxigenado y temperatura ambiente). No obstante, y revisando la literatura, se pudo observar que estos dos compuestos que habían sido preparados anteriormente por otros grupos de investigación si conseguían que emitieran a 77K. Esto se debe a que a baja temperatura las vibraciones moleculares son menores y hay menos posibilidades de que se pase del estado excitado al estado fundamental por vías no-radiativas.

Finalmente, se procedió a estudiar los complejos catiónicos 3 y 4, estos nuevos compuestos al tener una bipyridina extra, creímos que aumentarían sus posibilidades de ser emisores de luz. Cuando se realizó el espectro de emisión del compuesto 3 irradiando a una longitud de onda de 400nm y a 350nm no se observó ninguna emisión. Esto no nos resultó del todo extraño, como ya se comentó en la introducción de este trabajo se conocen pocos casos de complejos monometálicos de rodio que emitan a temperatura ambiente. Esto se debe a tener una menor carga nuclear al ser elemento de transición de la segunda fila. Finalmente, cuando se registró el espectro del complejo catiónico de iridio 4 irradiando a 404 nm, se observó como este emitía a una longitud de onda de 562 nm (verde-amarillo).

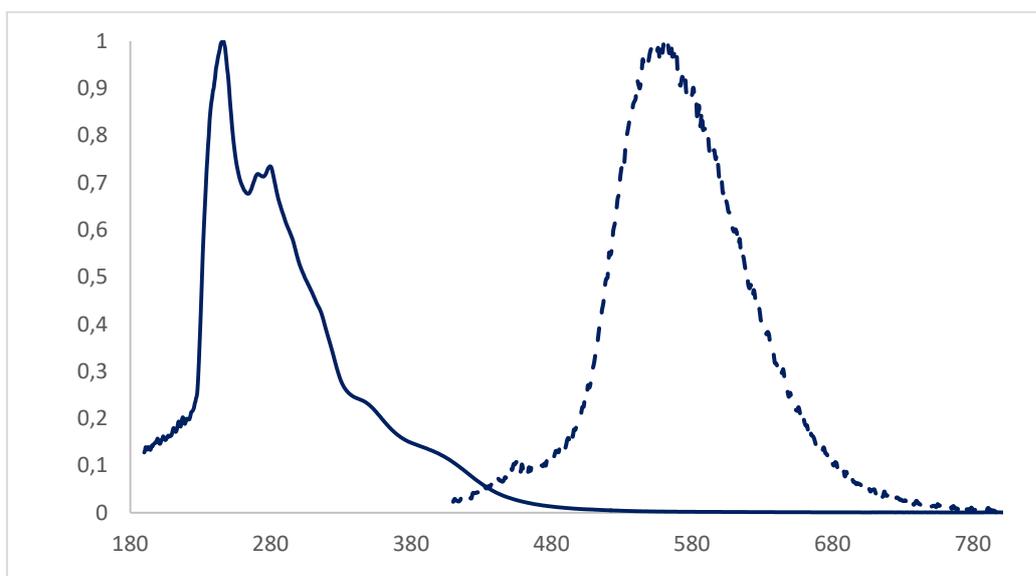


Figura 4.14 Espectros normalizados de absorción y emisión del complejo 4.

4.5. Complejos de iridio con bipyridinas sustituidas

Gracias a los resultados obtenidos con el compuesto 4, el cual **emitía** a temperatura **ambiente**, decidimos comprobar si **pequeñas variaciones** en los sustituyentes en para del ligando **bipyridina**, producirían cambios en el espectro de emisión de los **complejos**. Para ello se escogieron dos nuevas bipyridinas sustituidas la 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridina y la 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina. La elección de estas bipyridinas fue por tener una bipyridina con un sustituyente más **electrondador** que el **hidrógeno** como es el **metilo** y otro más **electrón atractor**. Como se comentó en la **discusión**, esta clase de sustituciones podría modificar el **LUMO** de la molécula y así **cambiar el color de emisión**.

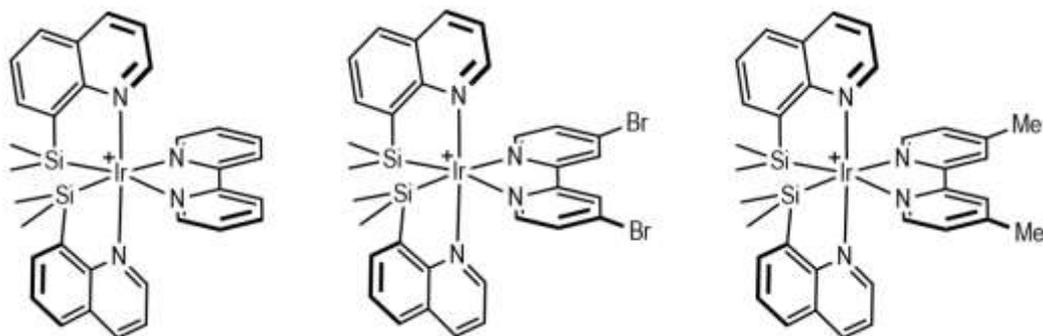


Figura 4.15 Estructuras de los complejos 4, 5 y 6.

4.5.1. Síntesis de los complejos catiónicos $\{Ir[(SiMe_2(8-C_9H_6N))_2](\text{dibromo-bipy})\}[BARF_4]$ 5 y $\{Ir[(SiMe_2(8-C_9H_6N))_2](\text{dimethyl-bipy})\}[BARF_4]$ 6

La síntesis de estos 2 complejos se llevó a cabo con el mismo procedimiento empleado para la síntesis del complejo 4. Se **partió** en este caso del complejo 2 **extrayendo el cloro con el extractor de halógenos NaBAR^F₄**. Posteriormente se **adicionaron las diferentes 2,2'-bipiridinas**. Para sintetizar el complejo 5 se **utilizó la 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina** y para el complejo 6 **la 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina**.

4.5.2. Caracterización

Los complejos catiónicos 5 y 6 fueron caracterizados en disolución por RMN. En el espectro de ¹H RMN del complejo 5 se pueden apreciar dos señales a 7.23 y 7.52ppm características del anión [BAR^F₄]⁻. En esa misma zona del espectro se observan también las señales de los hidrógenos aromáticos de los ligandos L1 y la bipiridina. Por otro lado a 0.49 y a 0.05ppm tenemos dos singletes que corresponden a los metilos unidos a los silicios de los ligandos.

En el espectro ¹³C{¹H} RMN también se pueden observar las señales características de los metilos unidos a los silicios a 1.36 y 3.05 ppm (Los espectros de ¹H NMR como de ¹³C{¹H} así como los binucleares COSY y HSQC, se encuentran en el anexo de este trabajo.

Por otro en el espectro de ¹H RMN realizado al complejo 6 se pueden apreciar dos señales a 0.5 y 0.05 ppm representativas de los Si-Me y otras dos señales (singletes) a 2.47 y 2.31 ppm se las cuales corresponden a los metilos en las posiciones 4,4' de la bipiridina. Además en este espectro también se observa en la zona aromática las señales del anión de Brookhart y los ligandos.

En el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN también se pueden observar las señales características de ambos metilos unidos a los silicios a 1.36 y 3.05ppm y los dos metilos de la bipyridina los cuales aparecen a 21.7 y 22.06 ppm. Entre 118 y 163.5ppm tenemos las señales de los carbonos aromáticos.

4.5.3. Estudio fotoquímico de los complejos Ir-bipy 4, 5 y 6.

Una vez sintetizados y caracterizados los complejos catiónicos de iridio con diferentes ligandos bipyridina coordinados, se procedió a realizar el estudio de fotoquímico de los nuevos complejos 5 y 6 así como la comparación de color de emisión de los tres complejos catiónicos de iridio.

Como se ha mencionado anteriormente, el complejo 4 **emitía** a 562 nm al ser excitado a 404 nm (Figura 4.14). Al sustituir las bipyridinas, como era de esperar, los resultados han sido algo diferentes. En el caso del complejo 5, este compuesto **presentaba señales en el espectro de absorción UV-Visible** a longitudes de onda de **248 nm, 278 nm, 353 nm y 404 nm**. En el espectro de emisión, este compuesto **emitía a 582** tras irradiarlo a 404 nm (Figura 4.16).

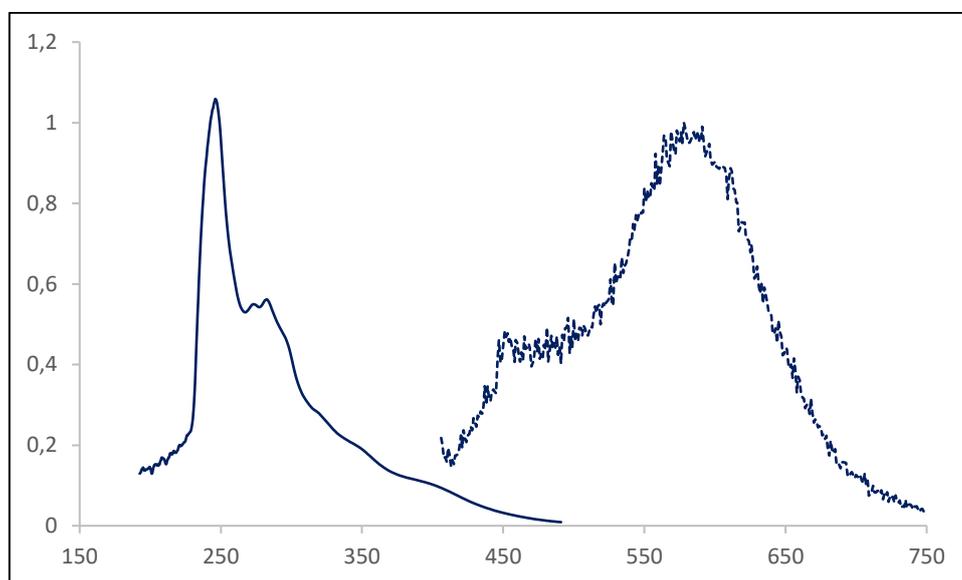


Figura 4.16 Espectros normalizados de absorción y emisión del complejo 5.

En el caso del complejo 6 en el espectro de UV-Visible que se observaron bandas **de absorción** a 244 nm, 271 nm, 281 nm, 349 nm y 400 nm. Para obtener el gráfico de emisión de este compuesto se excito a 400 nm obteniéndose así una emisión a 572 nm (Figura 4.17).

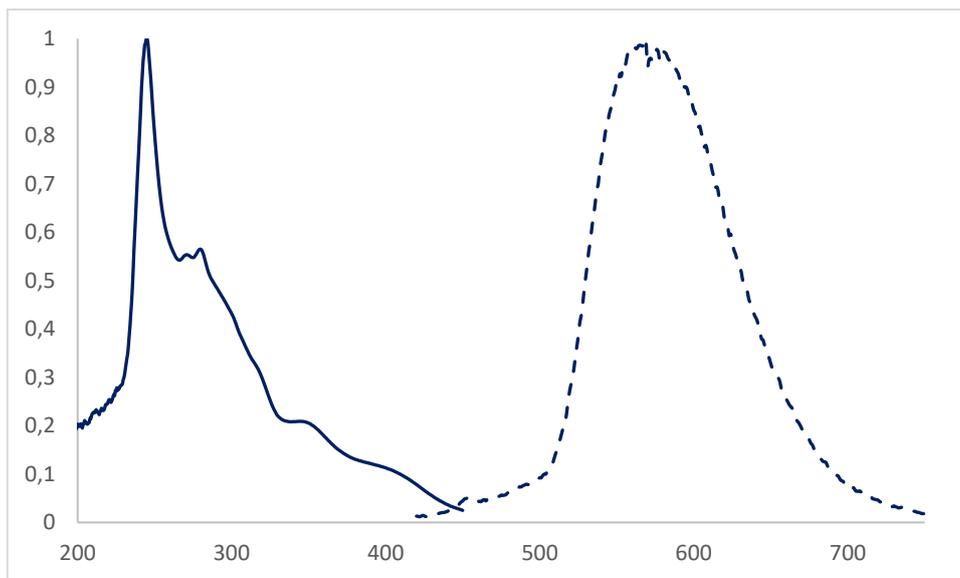


Figura 4.17 Espectros normalizados de absorción y emisión del complejo 6.

Como se ha comentado previamente, dependiendo del sustituyente que haya y si ese sustituyente es electrondonador o electroaceptor la longitud de onda a la que **emite debería variar. Para comprobarlo, decidimos** representar en la figura 4.18 los **espectros de emisión de los tres complejos catiónicos.**

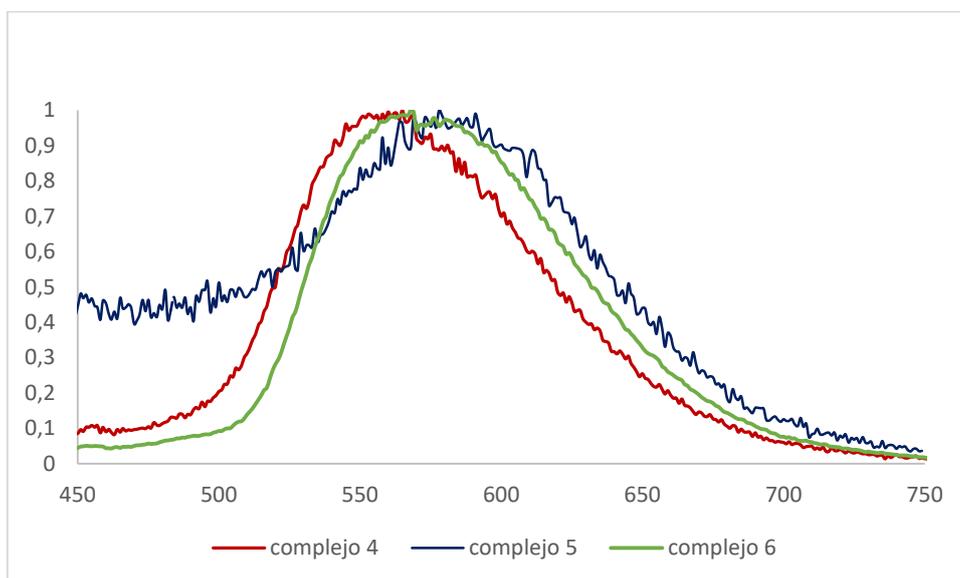


Figura 4.18 Comparación de los espectros de emisión de los complejos 4-6.

Si tomamos el complejo 4, el cual tiene como ligando neutro la 2,2'-bipiridina, y le cambiamos el hidrógeno en posición 4 de la bipiridina por un átomo de bromo, lo que estamos haciendo es sustituirlo por un grupo electronatractor. Teóricamente, la presencia de un grupo electronatractor en esa posición de la bipiridina, desestabilizaría el LUMO de la molécula haciendo que esta emita a longitudes de

onda más altas (más hacia el rojo). En nuestro caso, el complejo 5 cumple esta teoría ya que emite a una longitud de onda mayor que el complejo 4. Por otro lado, el complejo 6, donde la bipyridina tiene como sustituyentes en posición 4 un grupo metilo (electrodador), debería emitir a longitudes de onda menores que 4. Desafortunadamente este resultado no ha sido como esperábamos, lo que puede ser debido a la gran similitud electrónica entre el átomo de hidrógeno y el metilo.

5. Conclusiones y conclusions

5.1. Conclusiones

Por un lado, con el desarrollo de este proyecto se ha conseguido sintetizar nuevos complejos de rodio e iridio (III) neutros y **catiónicos** con ligandos bidentados con un **átomo** de silicio. En el caso de los complejos neutros, no se ha conseguido **emisión a temperatura ambiente. Se sabe por investigaciones previas que estos complejos emitían a temperaturas** muy bajas. Por otro lado en el caso de los **complejos catiónicos el complejo de rodio no emitía** mientras que el de iridio si, esto era de esperar dado que el iridio es un metal muy estudiado en el campo de la luminiscencia debido a sus buenas propiedades luminiscentes.

Por otro lado se han obtenido las estructuras de los complejos catiónicos de rodio e iridio con bipyridina a través de rayos X, con lo que se ha observado la disposición pseudooctaédrica del complejo y la gran influencia trans que se obtiene con el silicio al alargar el enlace N-metal de la bipyridina.

Finalmente, con el estudio de la luminiscencia **de los complejos catiónicos se ha observado que al sustituir los sustituyentes en para de la bipyridina conseguíamos cambiar la energía** entre el HOMO y el LUMO de tal forma que variase la longitud de onda a la que **emitía el complejo, por ejemplo al sustituir los hidrógenos por bromos**, sustituyentes electronatrayentes, hemos desplazado la longitud de onda **de emisión del complejo a mayores valores. A la hora de sustituir los hidrógenos por dos metilos** el resultado deseado hubiese sido el opuesto al bromo, sin embargo el obtenido era poco concluyente debido al gran parecido entre el hidrogeno y el metilo por lo que no se ha obtenido un espectro **de emisión** adecuado en el que se viese que la longitud de onda se desplazaba a menores valores.

5.2. Conclusions

On the one hand, with the development of this project it has been possible to synthesize new neutral and cationic rhodium and iridium (III) complexes with bidentate ligands with a silicon atom. In the case of the neutral complexes, emission at room temperature has not been achieved. It is known from previous investigations that these complexes emitted at very low temperatures. In the case of the cationic complexes, the rhodium complex did not emit while the iridium

complex did. This was to be expected since iridium is a metal that has been widely studied in the field of luminescence due to its good luminescent properties.

On the other hand, the structures of the cationic complexes of rhodium and iridium with bipyridine have been obtained through X-rays, with which the pseudooctahedral arrangement of the complex and the great trans influence obtained with silicon by elongating the N-metal bond of bipyridine have been observed.

Finally, with the study of the luminescence of the cationic complexes it has been observed that when substituting the substituents in para of the bipyridine we were able to change the energy between the HOMO and the LUMO in such a way that the wavelength at which the complex emitted varied, for example when substituting the hydrogens by bromos, electronattracting substituents, we have displaced the wavelength of emission of the complex to greater values. When replacing the hydrogens by two methyls the desired result would have been the opposite of the bromine, however the result obtained was inconclusive due to the great resemblance between the hydrogen and the methyl, so we have not obtained an adequate emission spectrum in which it was seen that the wavelength was shifted to lower values.

6. Parte experimental.

6.1. **Técnicas empleadas para la caracterización de compuestos**

6.1.1. Condiciones generales de trabajo

Para la síntesis de los diferentes complejos se ha utilizado la técnica estándar de Schlenk en una línea de vacío/nitrógeno bajo atmosfera inerte de nitrógeno. Los disolventes con los que se ha trabajado han sido destilados y desoxigenados previamente.

6.1.2. Espectroscopia **de resonancia magnética nuclear**

Los espectros de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 2D COSY (^1H - ^1H) y 2D-HSQC ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H), se han adquirido en aparatos Bruker DPX 300, Bruker Advance DPX 400 y Bruker Advance DPX 500. Los disolventes utilizados han sido CD_2Cl_2 y CDCl_3 . Los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ han sido referenciados mediante las **señales residuales de los disolventes**.

6.1.3. **Espectrofotometría ultravioleta**-visible

Los espectros UV-Vis han sido obtenidos con Shimadzu UV-2401 PC acoplado a un controlador de temperatura, en celdas de cuarzo de 1 mm. El disolvente empleado ha sido CH_2Cl_2 .

6.1.4. **Espectrometría de fluorescencia**

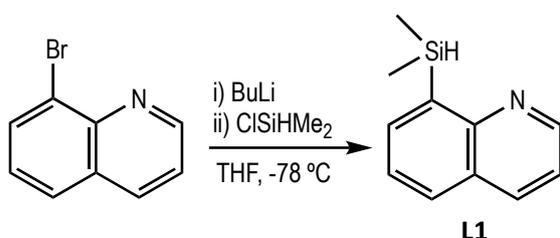
Los espectros de emisión a temperatura ambiente se midieron empleando muestras en disolución de CH_2Cl_2 en un **espectrómetro "Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer"**

6.1.5. **Difracción de Rayos X**

Las estructuras mostradas en esta memoria se han obtenido en el servicio SGIKER en un difractómetro Bruker Venture a baja temperatura (100K).

6.2. Síntesis y caracterización de compuestos

6.2.1. Síntesis del pro-ligando L1

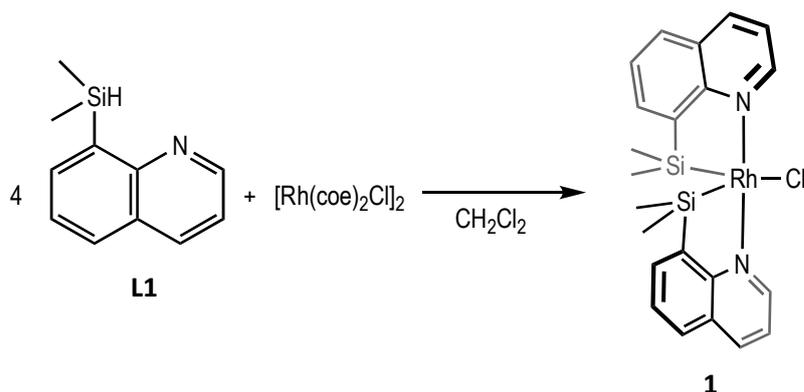


En un Schlenk bajo atmosfera inerte, se añade 8-bromoquinolina (500mg, 2.4mmol) y se disuelve en 10 mL de THF destilado. Se pone la disolución en un baño de isopropanol-N₂ liquido (-78°C) y seguidamente se añade nBuLi (1.8mL, 2.88mmol). Se deja la reacción bajo agitación durante una hora. Transcurrido tiempo, se añade clorodimetilsilano (0.32mL, 2.88mmol) y se deja la reacción bajo atmosfera inerte reaccionando durante 16 horas. Transcurrido ese tiempo se evapora el THF. El sólido obtenido se extrae en CH₂Cl₂/H₂O. Finalmente se purifica el producto mediante una columna cromatográfica con eluyentes CH₂Cl₂/Hexano (1/9). Después de evaporar los disolventes se obtiene nuestro producto puro con un rendimiento del 24%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.9 (dd, 1H, J_{H-H}=2.4, 1.8, aromático, H_f), 8.15 (dd, 1H, J_{H-H}=6.5, 1.8, aromático, H_d), 7.9 (dd, 1H, J_{H-H}=5.3, 1.6, aromático, H_a), 7.8 (dd, 1H, J_{H-H}=6.5, 1.55, aromático, H_c), 7.5 (dd, 1H, J_{H-H}= 1.5, 6.6 aromático, H_b), 7.4 (dd, 1H, J_{H-H}=4.2, 4.0 aromático, H_e), 4.8 (m, 1H, Si-H, metilo), 0.5 (d, 6H, J_{H-H}=3.7, CH₃-Si, H)

¹³C{¹H} NMR (300 MHz, CDCl₃₀₀): (C₁₀, aromático), 150.1 (C₉, aromático), 140.2 (C₆, aromático), 137.5 (C₃, aromático), 137.3 (C₇, aromático), 130.4 (C₂-Si, aromático), 121.9 (C₈, aromático), -3 (s, Si-CH₃).

6.2.2. Síntesis del compuesto neutro $[\text{Rh}(\text{SiN})_2\text{Cl}]$ (1)

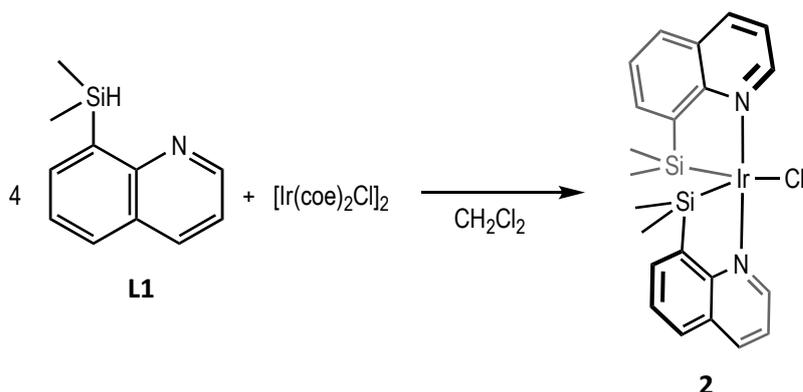


En un Schlenk cargado con 30mg (0.163 mmol) de L1 y 26mg (0.041 mmol) de $[\text{Rh}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$ se añaden 5 mL de CH_2Cl_2 y se deja reaccionar durante 30 minutos. Una vez transcurrido ese tiempo se evapora el disolvente en una línea de vacío/ N_2 . Una vez evaporado, se limpia nuestro producto con pentano (3 x 5 mL). Por último se seca el producto a vacío. Se obtiene 1 como un sólido amarillo anaranjado con un rendimiento de 75%.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 9.86 (d, 2H_f, $J_{\text{H-H}}=5.1$, aromático), 8.26 (dd, 2H_d, $J_{\text{H-H}}=6.8, 1.4$ aromático), 7.88 (dd, 2H_a, $J_{\text{H-H}}=5.3, 1.4$ aromático), 7.81 (dd, 2H_c, $J_{\text{H-H}}=6.8, 1.2$, aromático), 7.58 (dd, 2H_b, $J_{\text{H-H}}=1.5, 6.8$, aromático), 7.44 (m, 2H_e, $J_{\text{H-H}}=3.0, 5.3$, aromático), 0.59 (s, 3H, Si-CH₃), -0.2 (s, 3H, Si-CH₃)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (300 MHz, CDCl_3): (C₁₀, aromático), 156.7 (C₉, aromático), 148.0 (C₆, aromático), 138.6 (C₃, aromático), 135.9 (C₇, aromático), 129.2 (C₂-Si, aromático), 122.5 (C₈, aromático), 4.54, -1.9 (Si-CH₃)

6.2.3. Síntesis del compuesto neutro $[\text{Ir}(\text{SiN})_2\text{Cl}]$ (2)

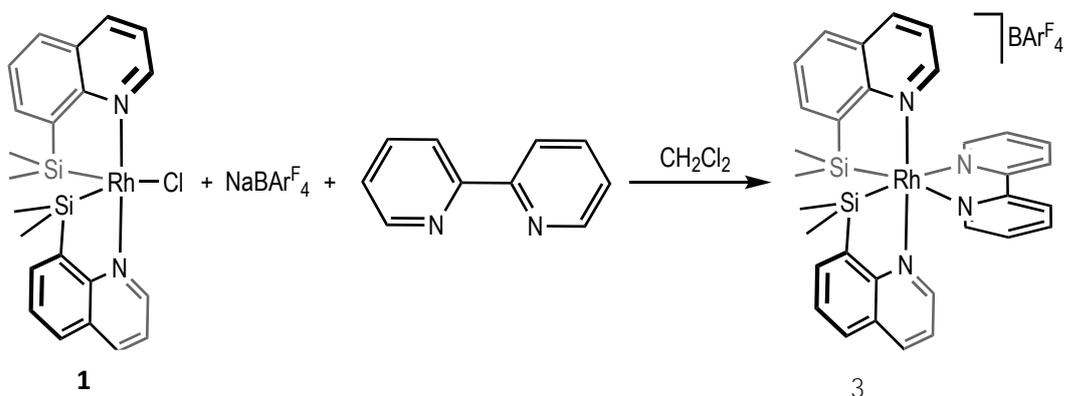


El compuesto 2 se **preparó de manera análoga a 1** empleando para ello 30mg (0.164mmol) de L1 y 32.6 mg (0.041 mmol) de $[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$. El complejo 2 se obtuvo como un **sólido** amarillo con un rendimiento de 80 %.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): 9.96 (d, 2H_f, $J_{\text{H-H}}=5.6$, aromático), 8.31(d, 2H_d, $J_{\text{H-H}}=8.2$ aromático), 7.92 (d, 2H_a, $J_{\text{H-H}}=6.7$, aromático), 7.80 (d, 2H_c, $J_{\text{H-H}}=8.0$, aromático), 7.57 (¿triplete?, 2H_b, $J_{\text{H-H}}=7.3$ aromático), 7.36 (dd, 2H_e, $J_{\text{H-H}}=2.7, 5.4$ aromático), 0.4-(-0.19) (s, 6H, Si-CH₃)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): 158.3 (C₁₀, aromático), 155.3 (C₉, aromático), 149.3 (C₆, aromático), 137.2 (C₃, aromático), 135.4 (C₇, aromático), 129.2 ¿(C₂-Si, aromático), 122.6 (C₈, aromático), 4.54, -1.9 (Si-CH₃)

6.2.4. Síntesis del complejo catiónico de rodio $[\text{Rh}(\text{SiN})_2(\text{bipy})][\text{BARF}_4]$ (3)



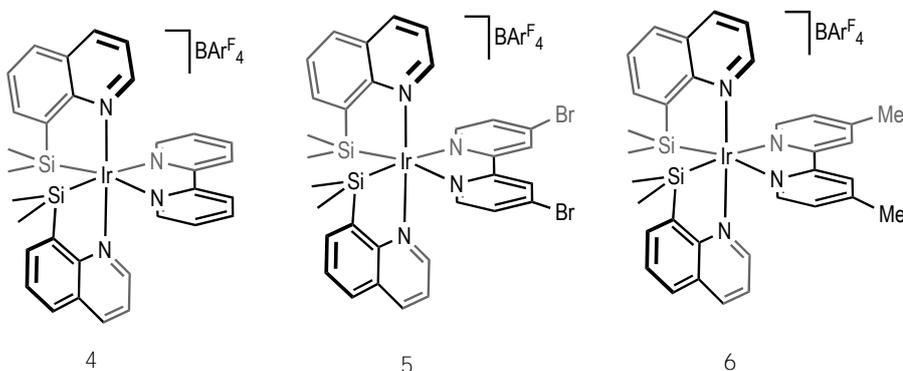
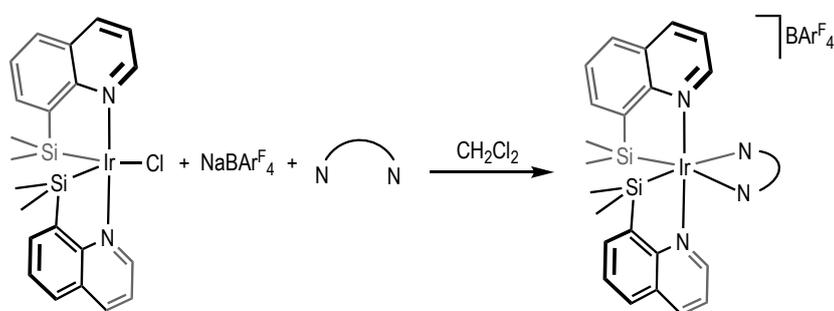
En un Schlenk cargado con 20mg (0.0391 mmol) de 1, 34.72 mg (0.0391mmol) NaBARF_4 y 6.14 mg (0.0391 mmol) de 2,2'-bipiridina, se le añaden 5 mL de diclorometano y se deja reaccionar por 30 minutos. Transcurrido este tiempo se

filtra vía cánula sobre otro Schlenk y se evapora el disolvente. El residuo se lava con pentano 2 x 5 mL y seca a vacío. Se consiguieron monocristales naranjas de este nuevo compuesto por difusión lenta de pentano sobre una disolución del mismo en diclorometano. El rendimiento de este complejo catiónico fue del 67 %.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 8.62-6.92 (m, 20H, aromáticos), 7.72-7.49 (NaBAR $^{\text{F}}$), 0.66-0.00 (s, 6H, Si-CH $_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): 164-118.2 (aromático), 4.80-4.00 (Si-CH $_3$)

6.2.5. Síntesis de los complejos catiónicos de iridio $[\text{Ir}(\text{SiN})_2(\text{bipy})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (4, 5 y 6)



La síntesis de los complejos catiónicos 4-6 se realiza mediante las mismas condiciones que el complejo 3, utilizando 20 mg (0.391 mmol) del compuesto 2, NaBAR $^{\text{F}}_4$ y la cantidad correspondiente de bipyridina (2,2'-bipyridina (5.2mg), 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridina (7.9mg), 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina (3.5mg)). Del compuesto 4 se obtuvieron monocristales por difusión lenta de pentano sobre una disolución de 4 en diclorometano. Los rendimientos han sido 4 75%, 5 73% y 6 76%.

Datos espectroscópicos de 4:

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3):): 8.7-**6.8(m, 20H, aromático)**, 7.7-7.49(d, NaBAr^{F}) 0.5 (s, 3H, Si- CH_3), 0.04 (s, 3H, Si- CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): 164-**118 (aromático)**, 3.74-1.75 (Si- CH_3)

Datos espectroscópicos de 5:

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3):): 8.5-**6.85 (m, 18H, aromáticos)**, 7.23-7.52 (NaBAr^{F}) 0.49 (s, 3H, Si- CH_3), 0.05 (s, 3H, Si- CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): 163.5-**118(aromático)**, 3.05-1.36 (Si- CH_3)

Datos espectroscópicos de 6:

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3):): 8.55-**6.7 (m, 18H, aromáticos)**, 7.21-7.49 (NaBAr^{F}), 2.47-2.31(s, 6H, CH_3 -bypiridine), 0.5-0.05 (s, 6H, Si- CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): 163.6-**117.9 (aromáticos)**, 22.06-21.7 (CH_3 -bypiridine), 1.46-1.3 (Si- CH_3)

7. Bibliografía

- (1) Chi, Y.; Pi-Tai, C. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 638–655
- (2) Atkins, P. W., De Paula, J., Ralf, L., & Appelhagen, A. (2008). *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie* (Vol. 3). Weinheim: Wiley-VCH.
- (3) Abraham, L. M. L. (2017). *Effect of Anionic Partial Substitution on Structural and Luminescence Properties of CaMoO₄: Eu³⁺ Color Tunable Phosphor Compounds for White-Light-Emitting Diode Applications* (Doctoral dissertation, University of Johannesburg (South Africa)).
- (4) **Technische Universität Ilmenau, Praktikum Physikalische Chemie II: Physikalische Chemie/Mikroreaktionstechnik, Versuch Fluoreszenz-Quenching** (in German), tu-ilmenau.de. (accessed January 27, 2017)
- (5) Lakowicz, J. R. (1999). Principles of fluorescence spectroscopy. Kluwer Academic, New York. *Principles of fluorescence spectroscopy. 2nd ed. Kluwer Academic, New York.*
- (6) **E. Soini, T. Lövgren**, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1987, 18, 105; b) A. Mayer, S. Neuenhofer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, 33, 1044; c) E.F. Gudgin Dickson, A. Pollak, E.P. Diamandis, *J. Photochem. Photobiol. B.*, 1995, 27, 3; d) M. Elbanowski, B. Makowsda, *J. Photochem. Photobiol. A.*, 1996, 99, 85.
- (7) **Bünzli, J. C. G., & Piguet, C. (2005)**. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews*, 34(12), 1048-1077.
- (8) Parker, D. (2000). Luminescent lanthanide sensors for pH, pO₂ and selected anions. *Coordination Chemistry Reviews*, 205(1), 109-130.
- (9) **Universidad Autónoma de Madrid, departamento de química organica, SÍNTESIS DE SISTEMAS POLIHETEROCÍCLICOS BASADOS EN ANILLOS DE PIRIDINA, PIRAZOL E INDAZOL LUMINISCENCIA DE SUS COMPLEJOS CON LANTÁNIDOS Y SU APLICACIÓN EN EL MARCAJE DE OLIGONUCLEÓTIDOS PARA LA DETECCIÓN DE BACTERIAS RESPONSABLES DE SEPSIS**, Laura Galán Fernández, Madrid 2015.
- (10) **Ribeiro dos Santos, A. E. P. G. (2014)**. Diseño, síntesis y fotoquímica de complejos luminiscentes de Ru (II) con ligandos polyazaheteroaromáticos para aplicaciones como sensores medioambientales.
- (11) Adachi, C., Baldo, M. A., Forrest, S. R., Lamansky, S., Thompson, M. E., & Kwong, R. C. (2001). High-efficiency red electrophosphorescence devices. *Applied Physics Letters*, 78(11), 1622-1624.

- (12) Baldo, M. A., O'Brien, D. F., You, Y., Shoustikov, A., Sibley, S., Thompson, M. E., & Forrest, S. R. (1998). Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 395(6698), 151-154.
- (13) **Skórka, ., Filapek, M., Zur, L., Maecki, J. G., Pisarski, W., Olejnik, M., ... & Krompiec, S.** (2016). Highly phosphorescent cyclometalated iridium (III) complexes for optoelectronic applications: fine tuning of the emission wavelength through ancillary ligands. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(13), 7284-7294.
- (14) Maestri, M., Sandrini, D., Balzani, V., Maeder, U., & Von Zelewsky, A. (1987). Absorption spectra, electrochemical behavior, luminescence spectra, and excited-state lifetimes of mixed-ligand ortho-metallated rhodium (III) complexes. *Inorganic Chemistry*, 26(8), 1323-1327.
- (15) Lo, K. K. W., Li, C. K., Lau, K. W., & Zhu, N. (2003). Luminescent cyclometallated rhodium (III) bis (pyridylbenzaldehyde) complexes with long-lived excited states. *Dalton Transactions*, (24), 4682-4689.
- (16) Frink, M. E., Sprouse, S. D., Goodwin, H. A., Watts, R. J., & Ford, P. C. (1988). Synthesis and excited-state properties of rhodium (III) terpyridine complexes. *Inorganic Chemistry*, 27(7), 1283-1286.
- (17) Frei, G., Zilian, A., Raselli, A., Guedel, H. U., & Bürgi, H. B. (1992). Structure and optical spectroscopy of bis (2-phenylpyridine)(2, 2'-bipyridine) rhodium hexafluorophosphate and related complexes. *Inorganic chemistry*, 31(23), 4766-4773.
- (18) **Gärtner, F., Denurra, S., Losse, S., Neubauer, A., Boddien, A., Gopinathan, A., Spannenberg, A., Junge, H., Lochbrunner, S., Blug, M., Hoch, S., Busse, J., Gladiali, S. and Beller, M.** (2012), Synthesis and Characterization of New Iridium Photosensitizers for Catalytic Hydrogen Generation from Water. *Chem. Eur. J.*, 18: 3220-3225.

8. Anexos

8.1. Anexo 1: Espectros de RMN

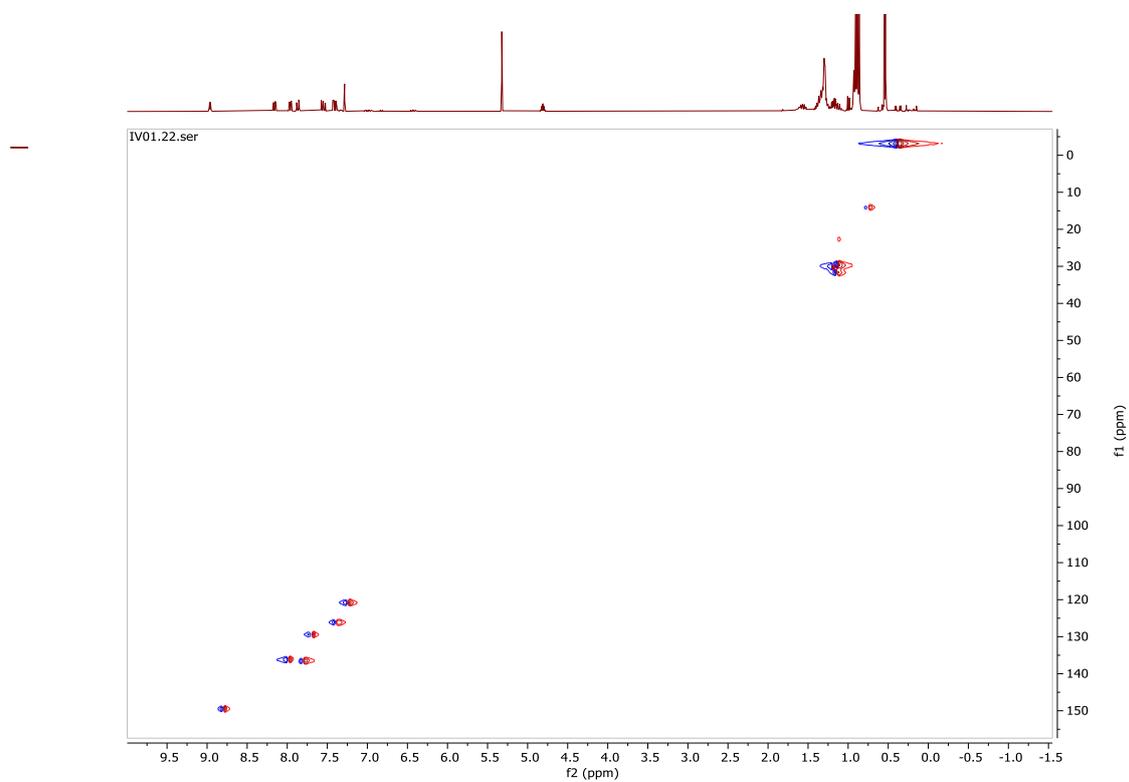


Figura 8.1.1. Espectro COSY de L1 en CDCl₃.

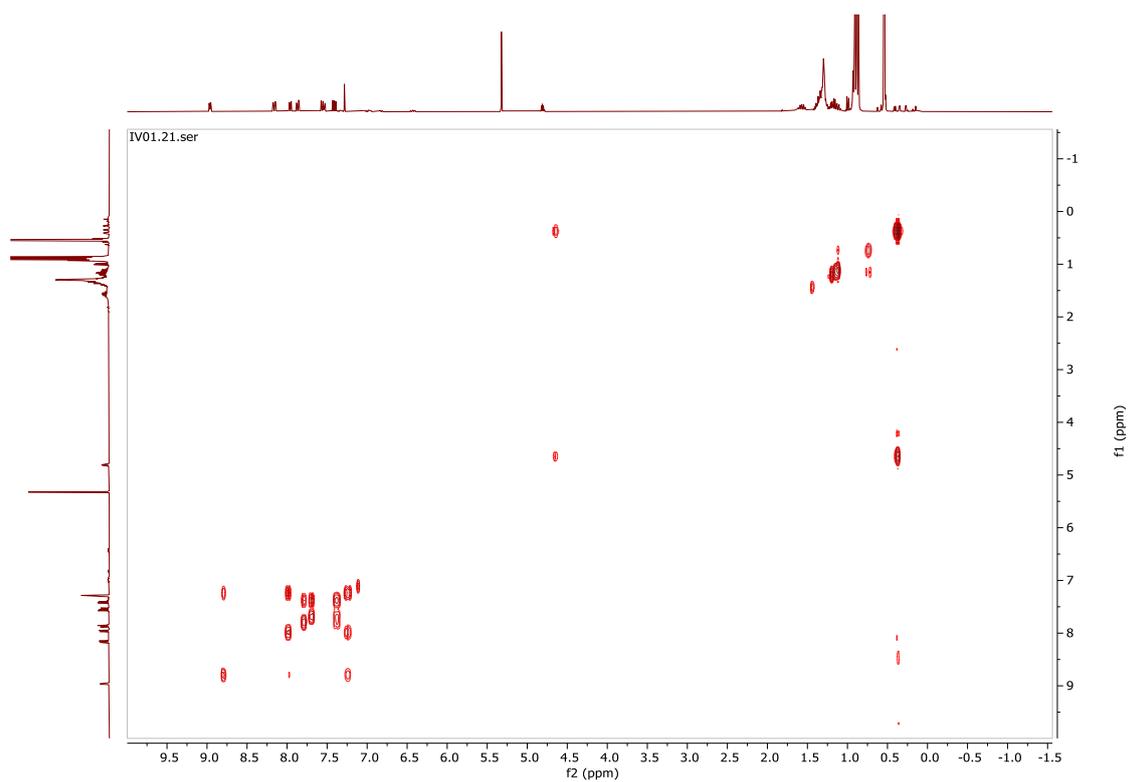


Figura 8.1.2. Espectro HSQC de L1 en CDCl₃.

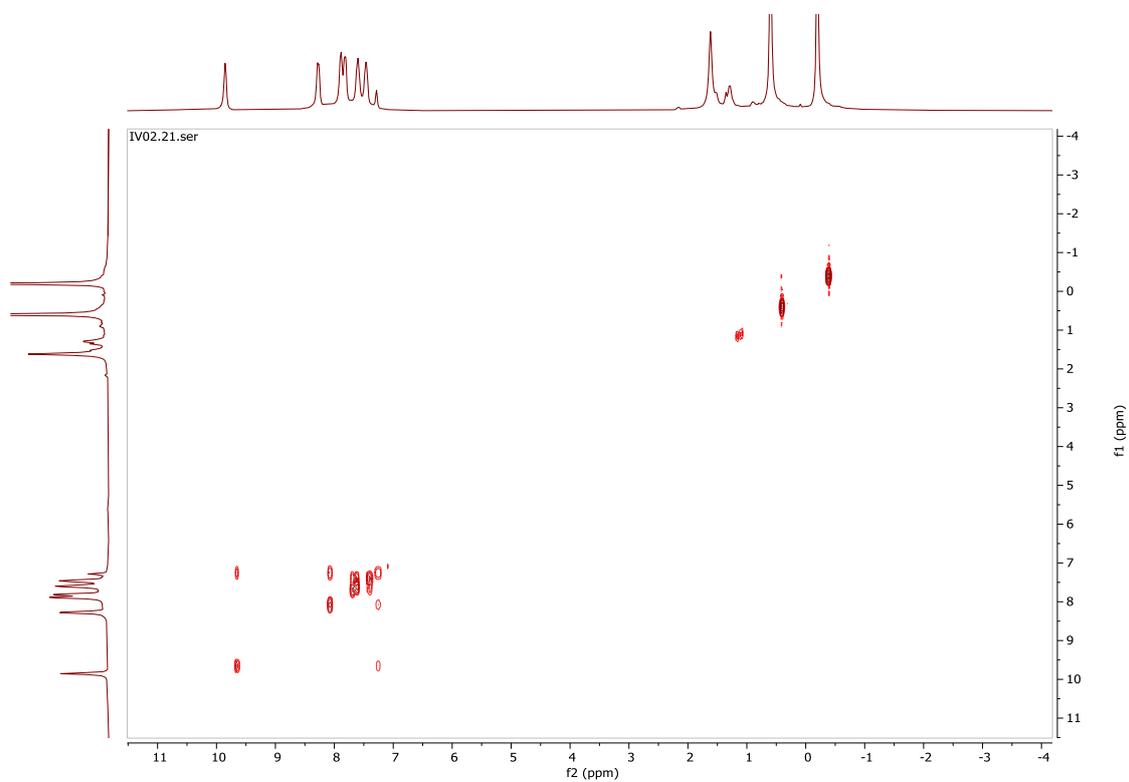


Figura 8.1.3. Espectro COSY de 1 en CDCl₃.

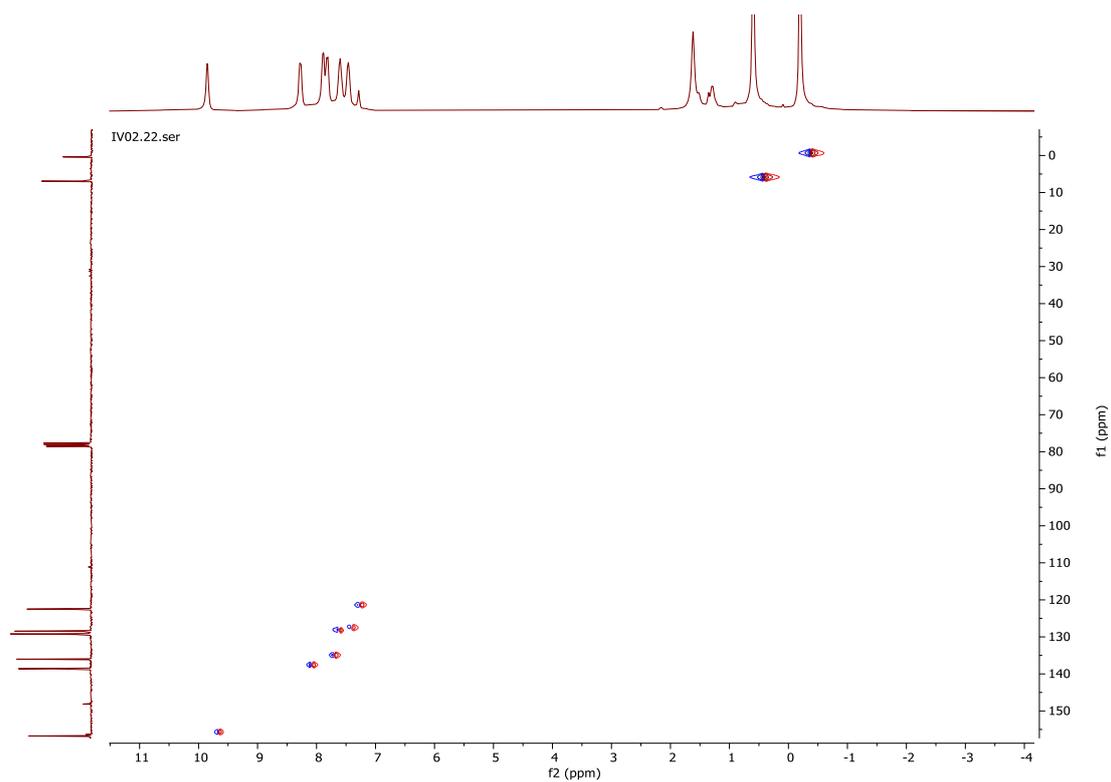


Figura 8.1.4. Espectro HSQC de 1 en CDCl_3 .

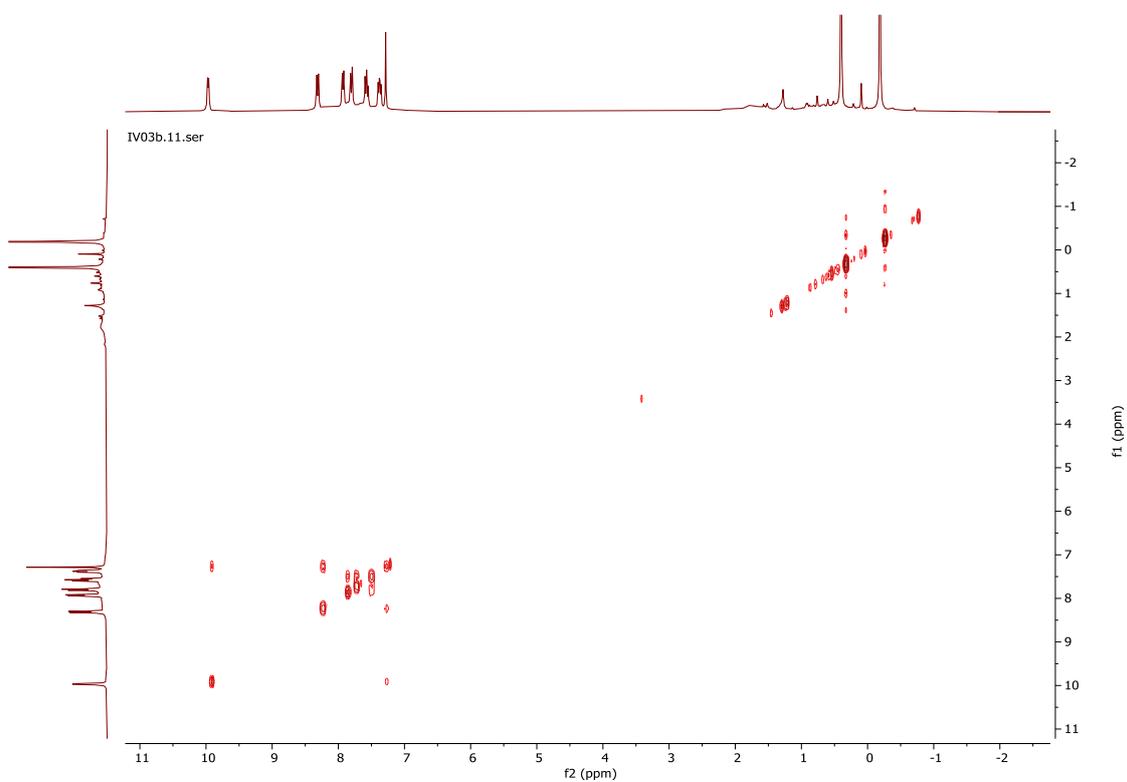


Figura 8.1.5. Espectro COSY de 2 en CDCl_3 .

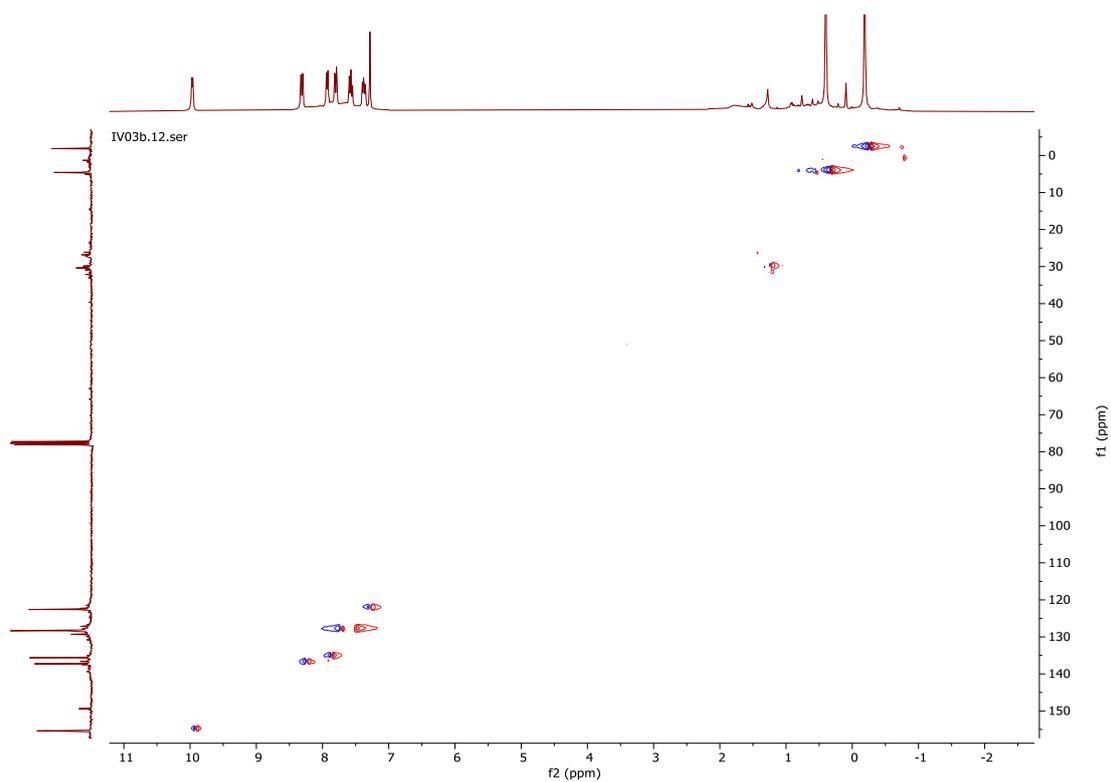


Figura 8.1.6. Espectro HSQC de 2 en CDCl₃.

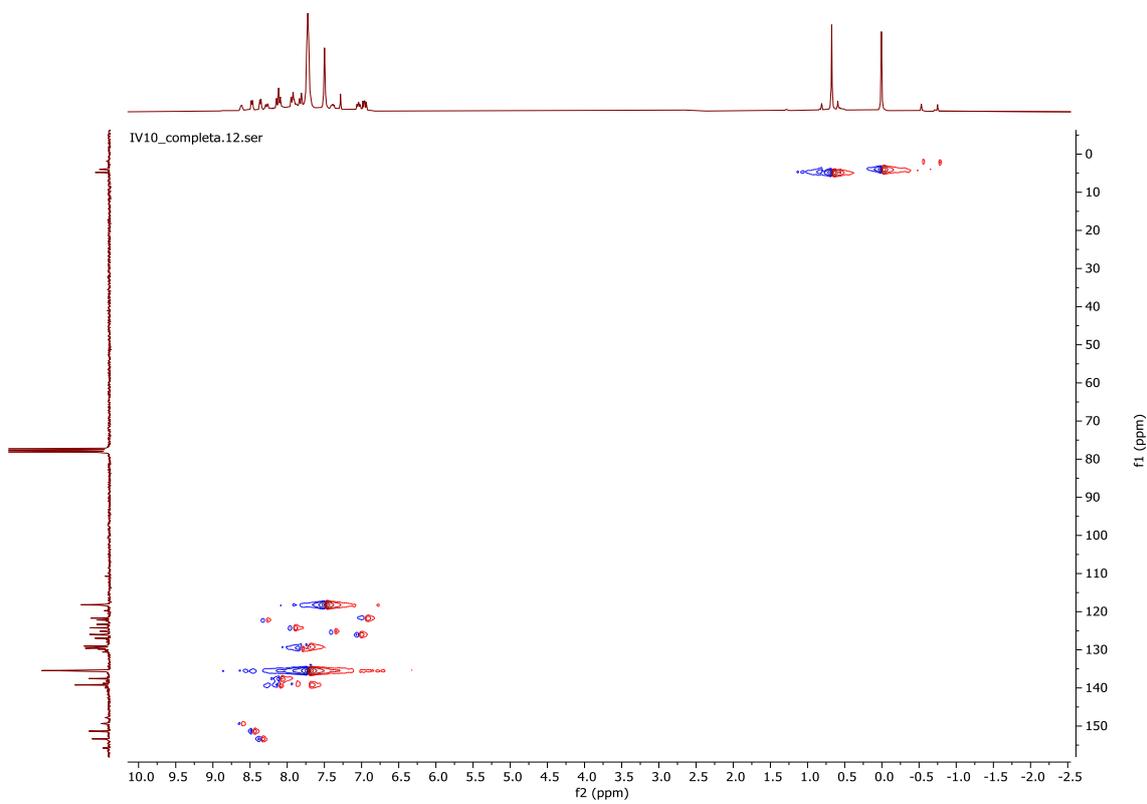


Figura 8.1.7. Espectro COSY de 3 en CDCl₃.

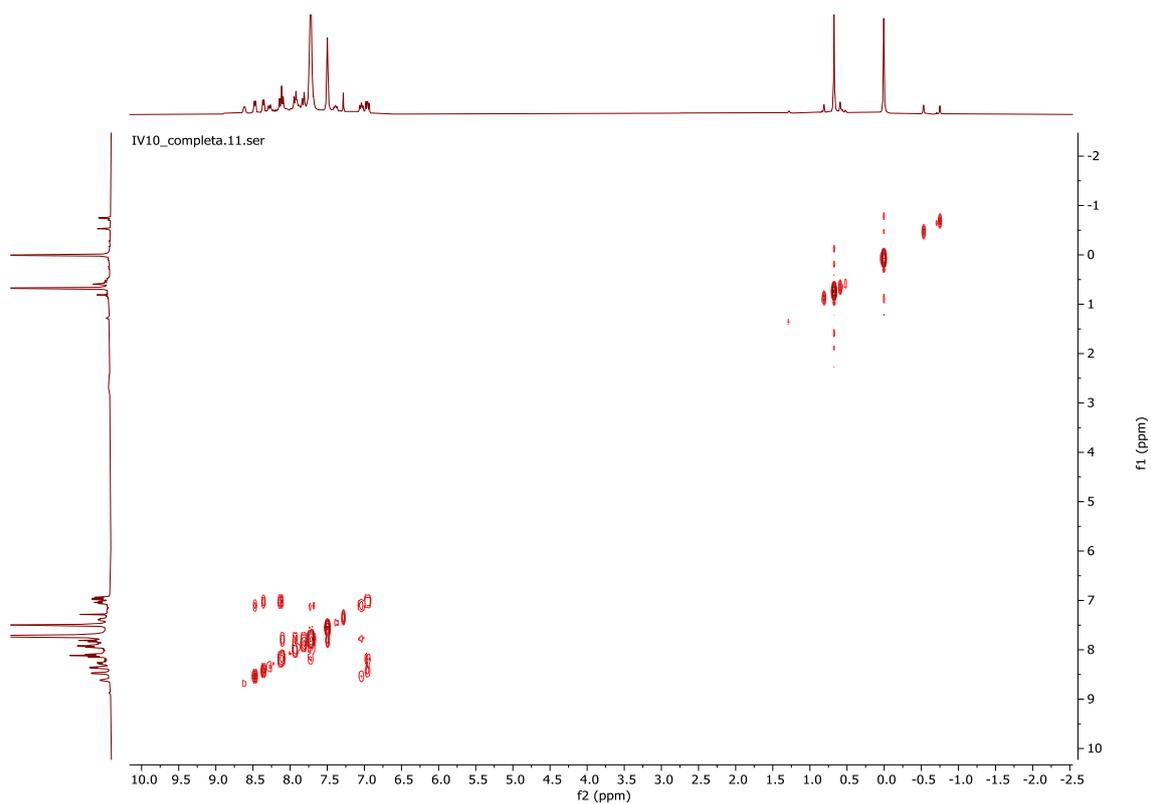


Figura 8.1.8. Espectro HSQC de 3 en CDCl₃

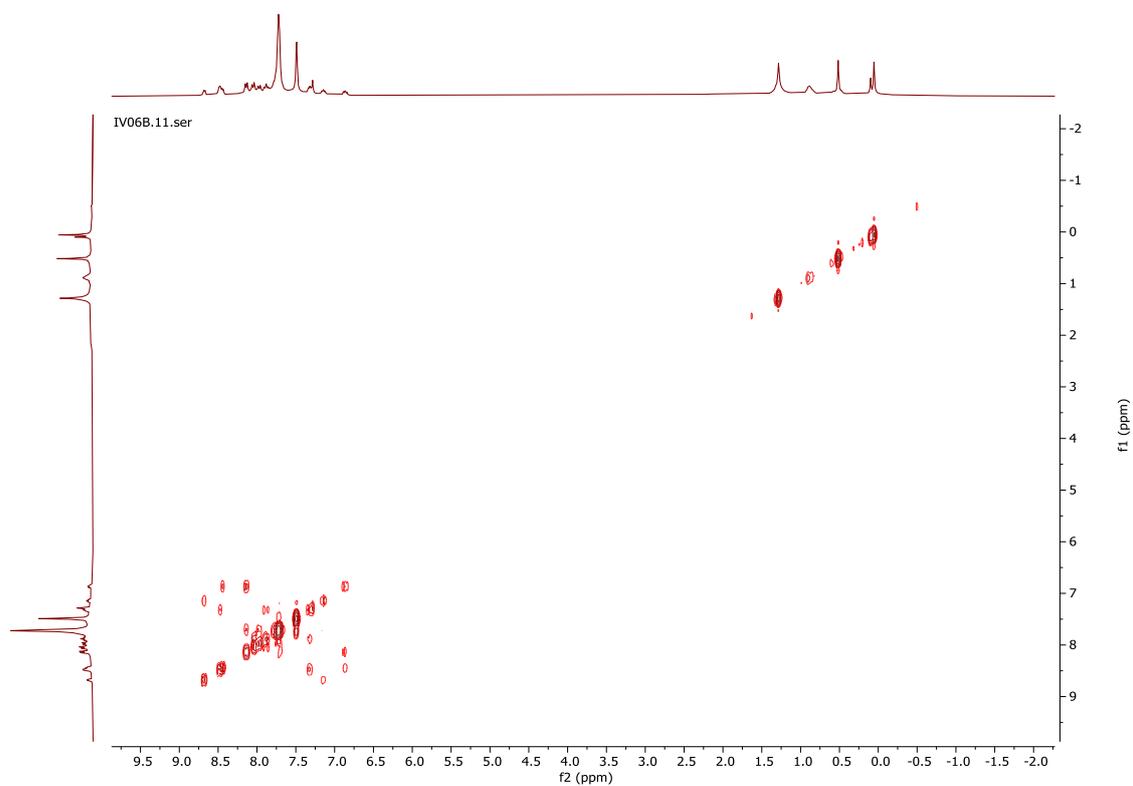


Figura 8.1.9. Espectro COSY de 4 en CDCl₃.

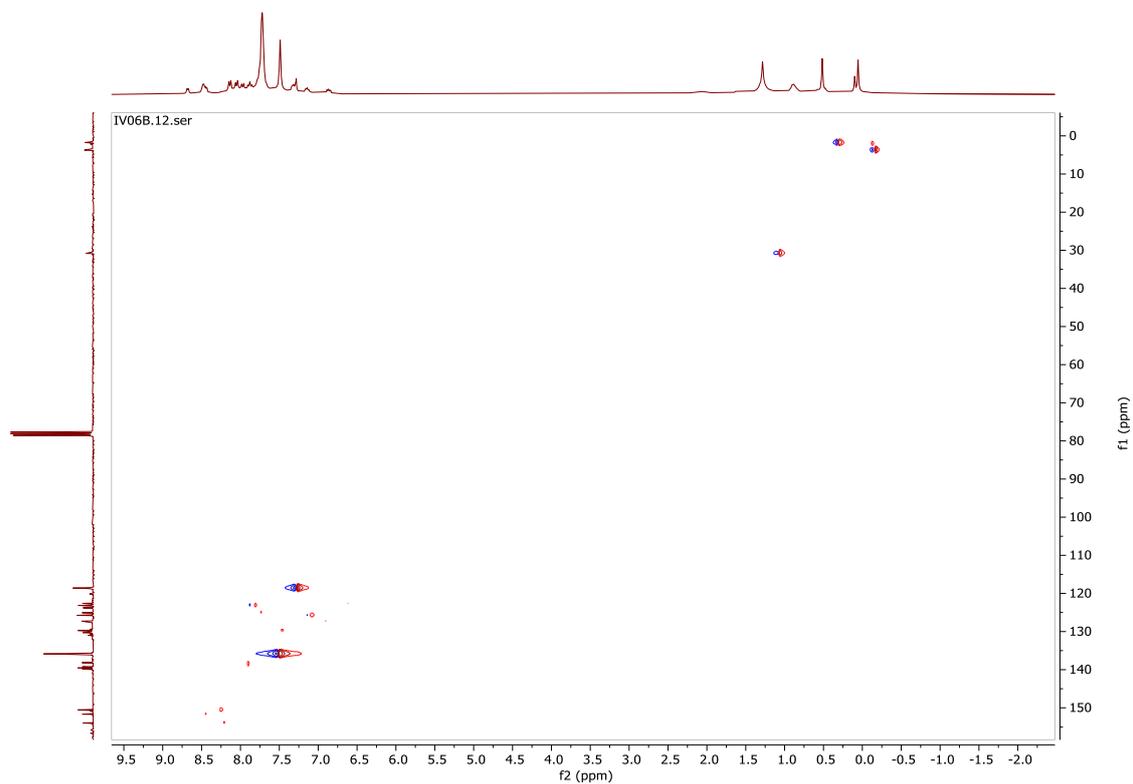


Figura 8.1.10. Espectro HSQC de 4 en CDCl₃.

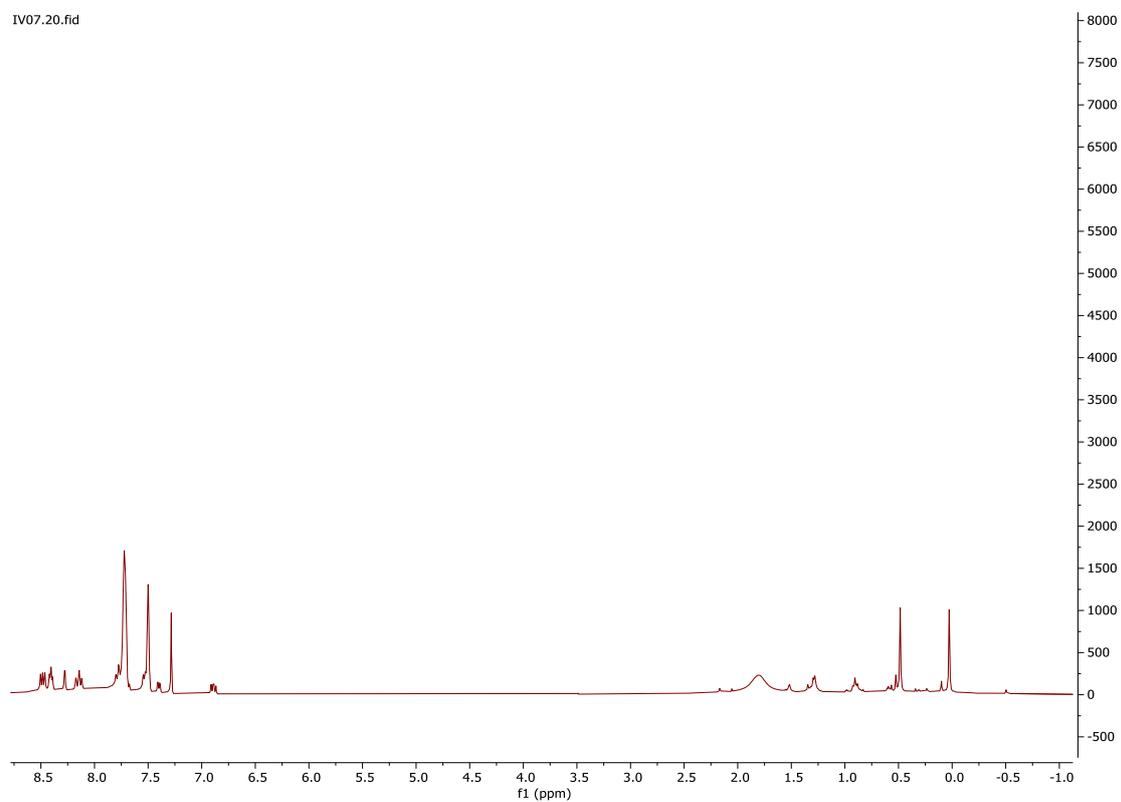


Figura 8.1.11. Espectro 1H RMN de 5 en CDCl₃.

IV07.13.fid

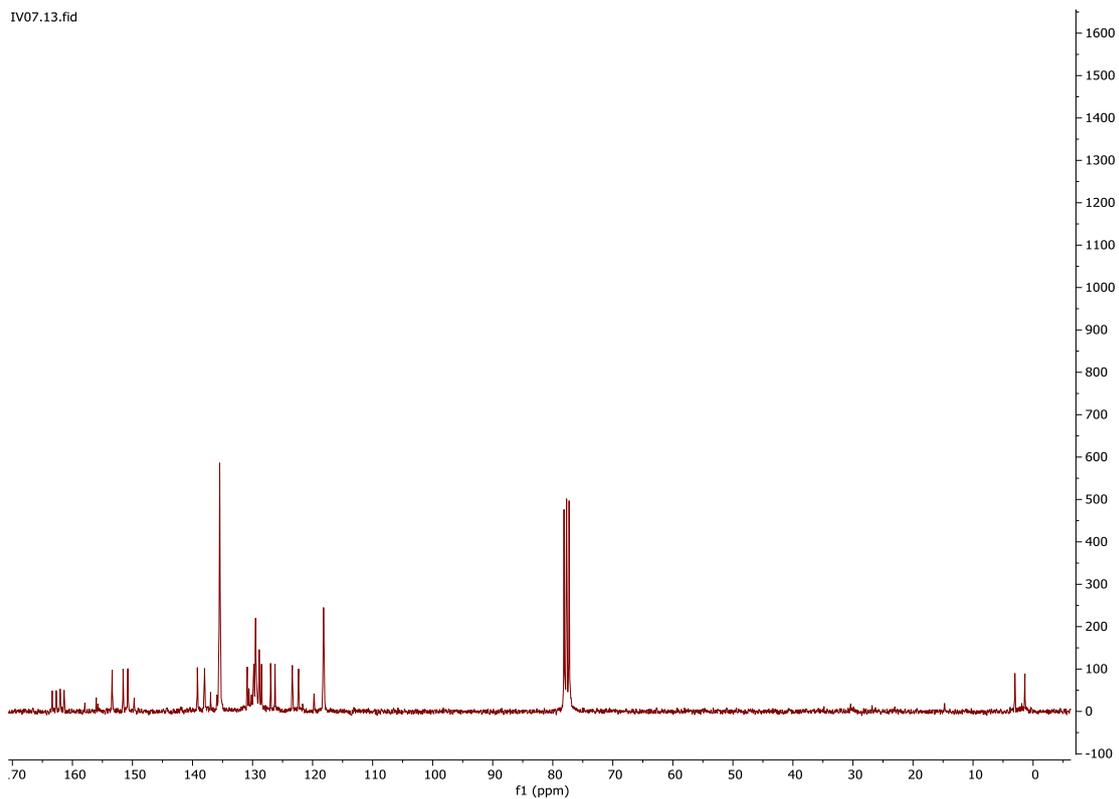


Figura 8.1.12. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de 5 en CDCl_3 .

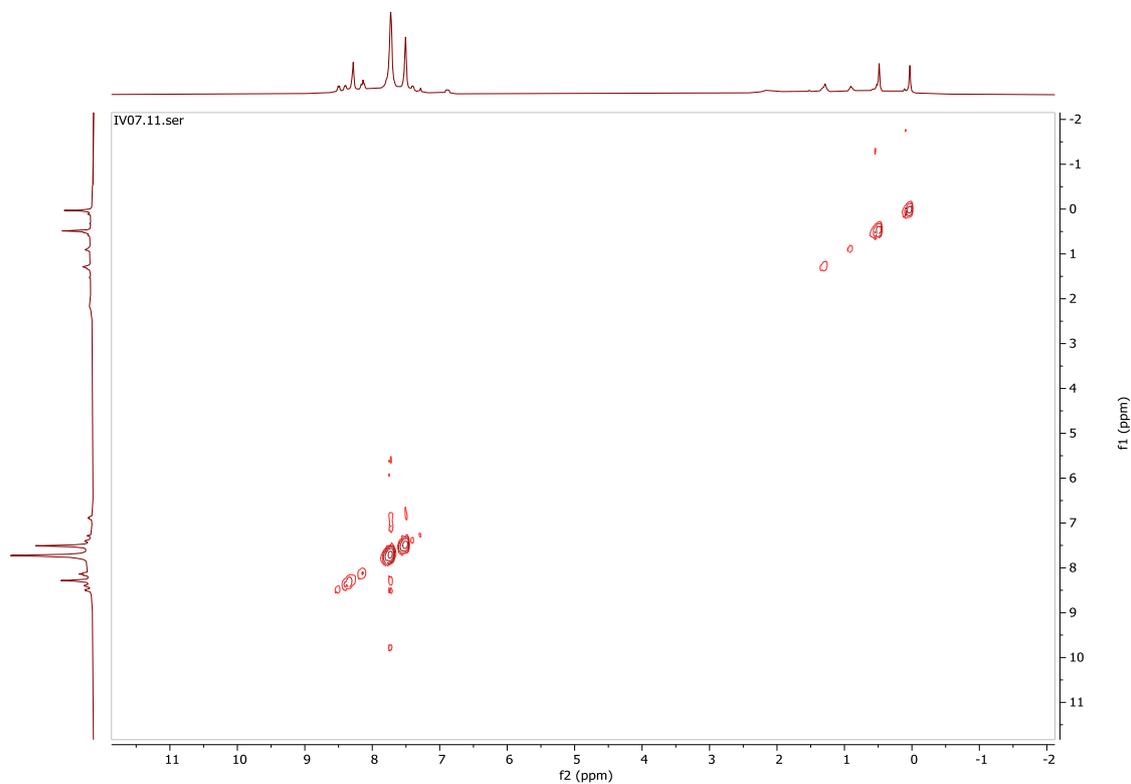


Figura 8.1.13. Espectro COSY de 5 en CDCl_3 .

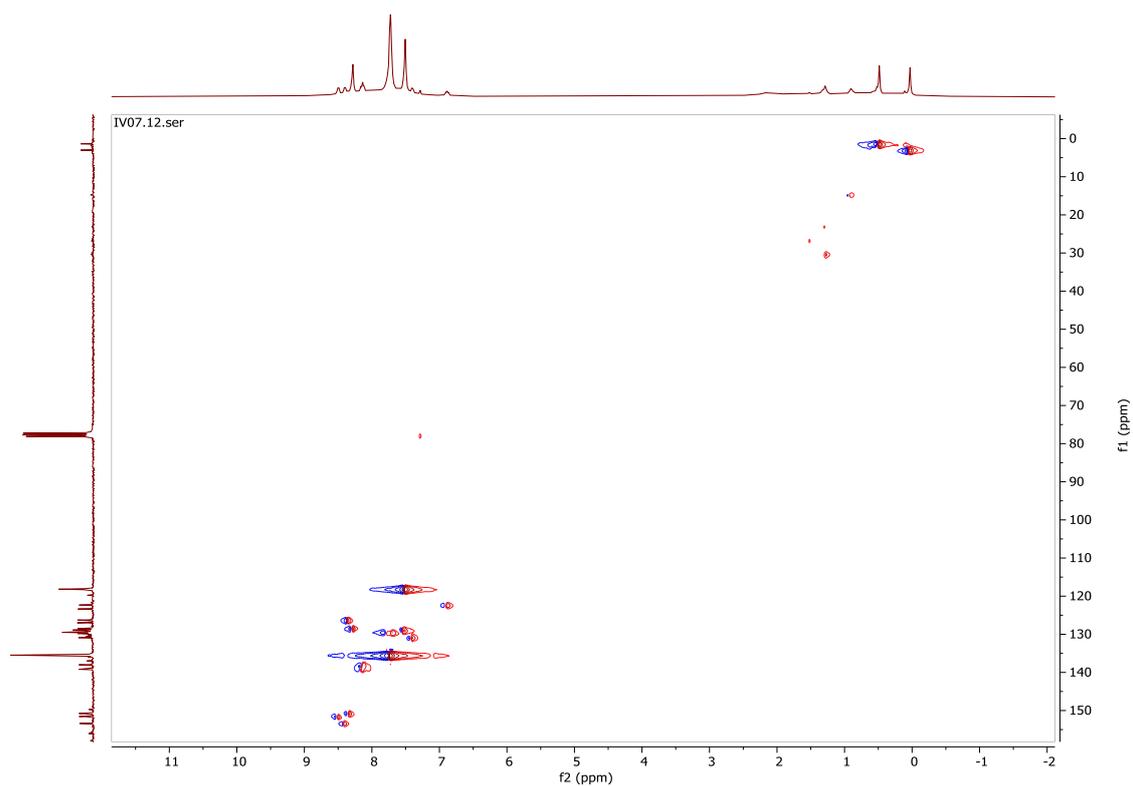


Figura 8.1.14. Espectro HSQC de 5 en CDCl₃.

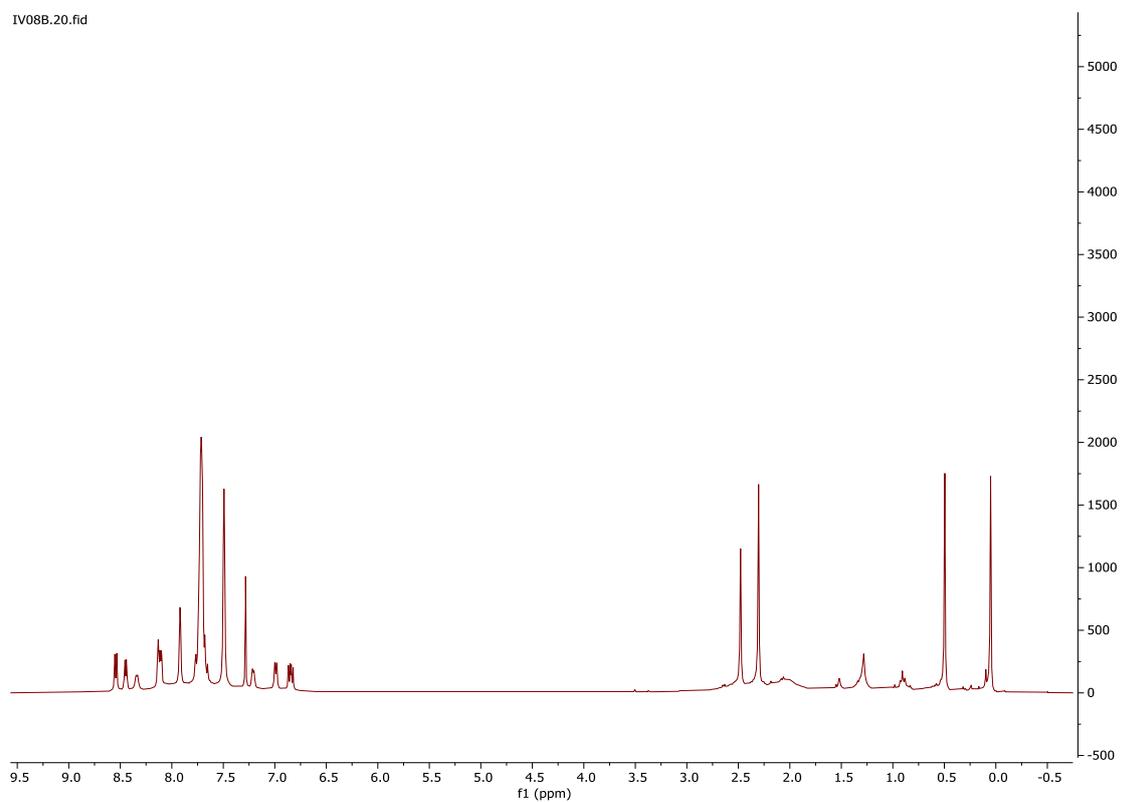


Figura 8.1.15. Espectro 1H RMN de 6 en CDCl₃.

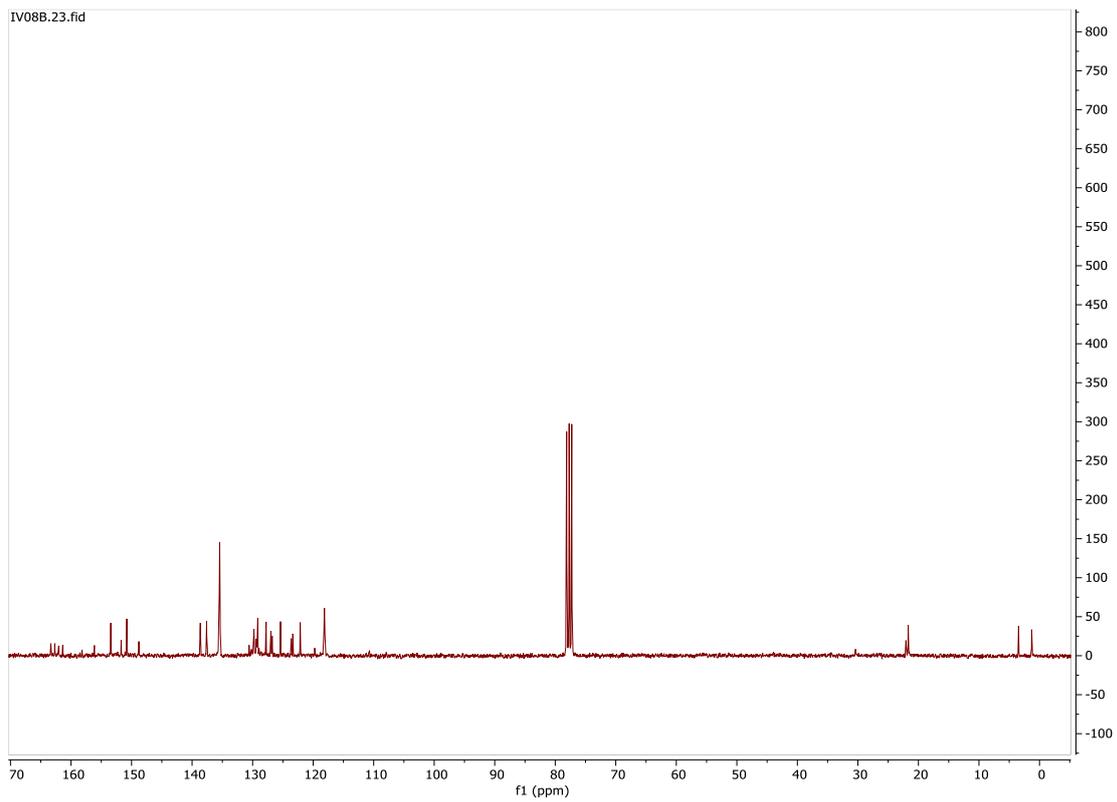


Figura 8.1.16. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de 6 en CDCl_3 .

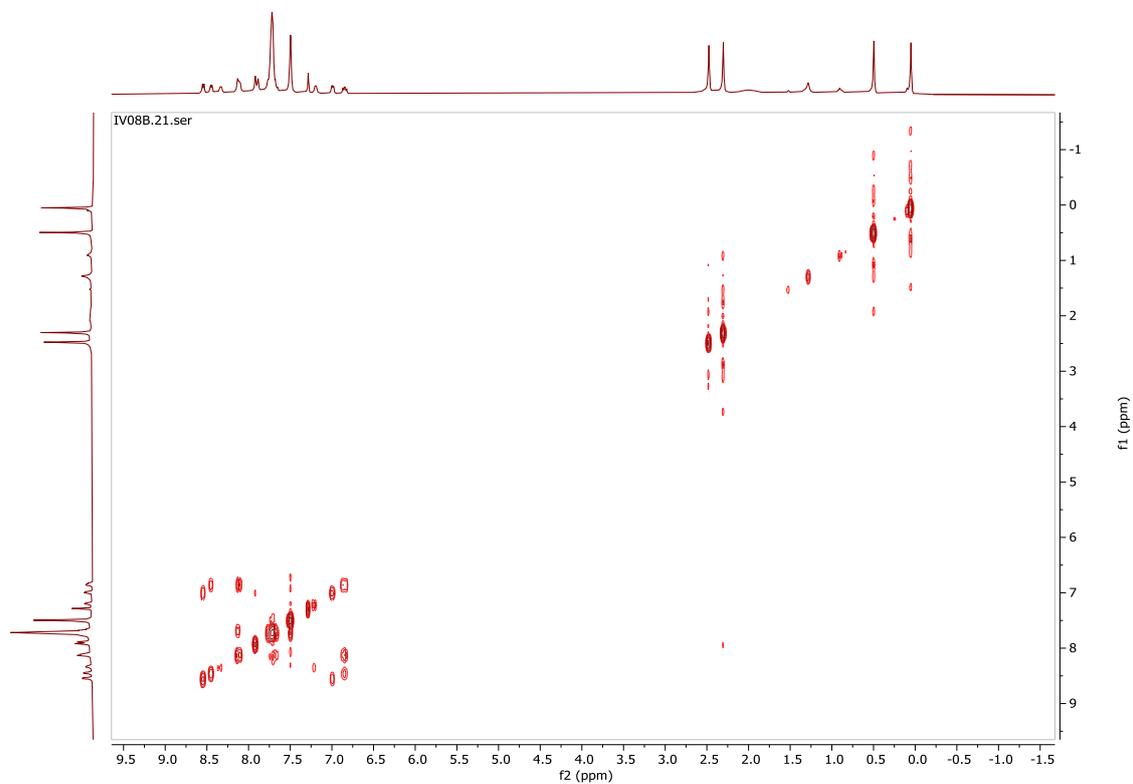


Figura 8.1.17. Espectro COSY de 6 en CDCl_3 .

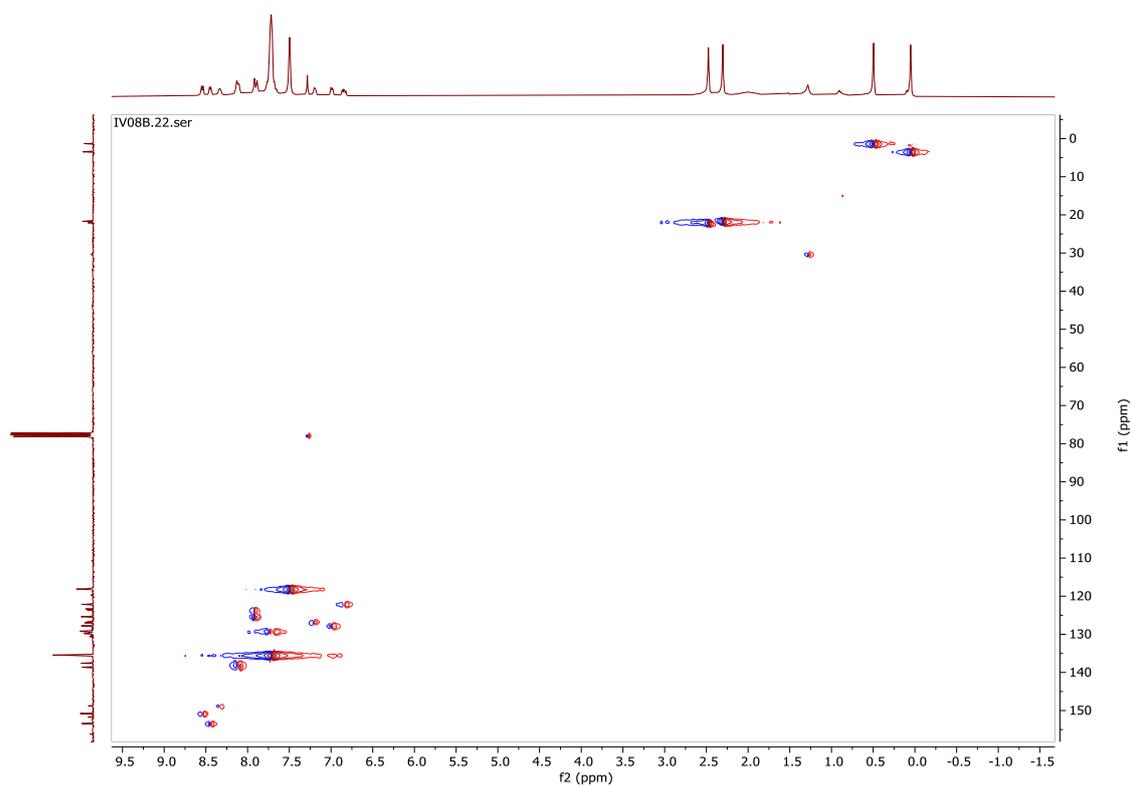


Figura 8.1.18. Espectro HSQC de 6 en CDCl_3 .

8.2. Anexo 2: Espectros UV-Vis

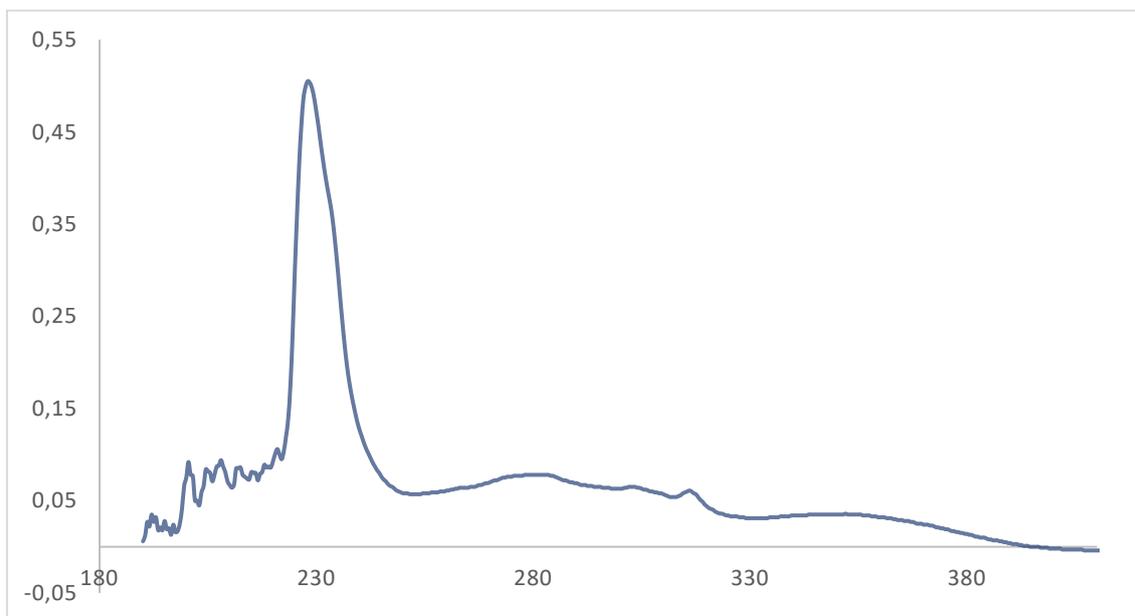


Figura 8.2.1. Espectro UV-Vis de L1 en CH_2Cl_2 .

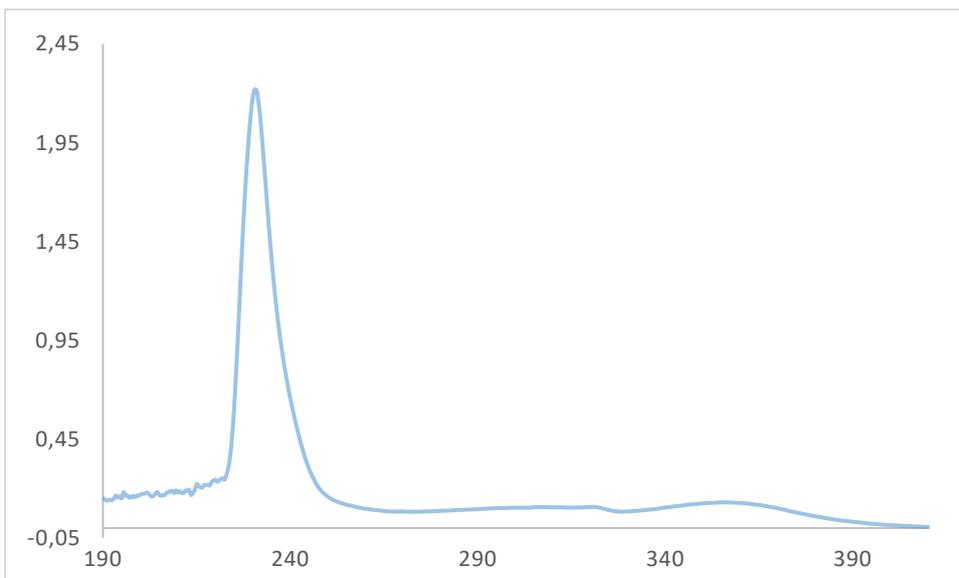


Figura 8.2.2. Espectro UV-Vis de 1 en CH₂Cl₂.

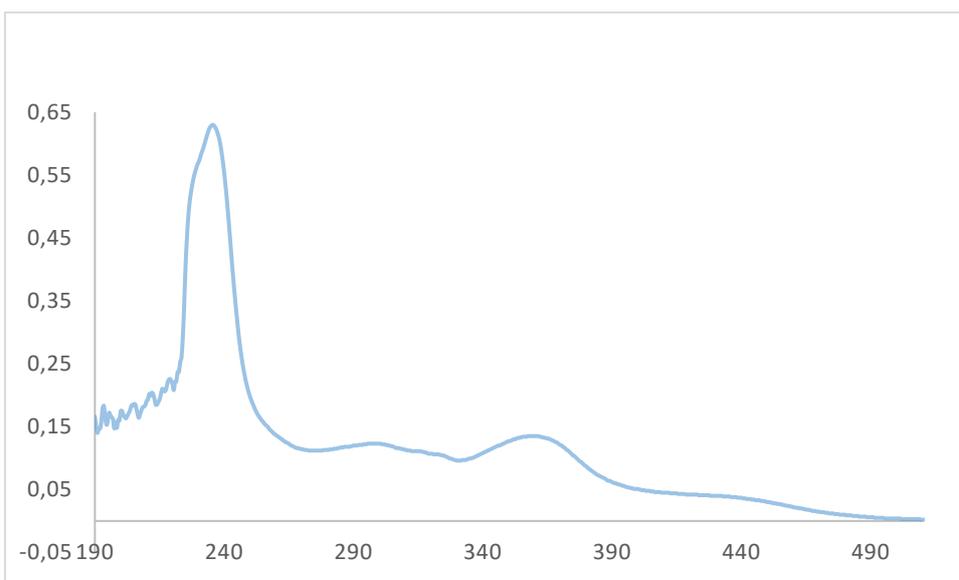


Figura 8.2.3. Espectro UV-Vis de 2 en CH₂Cl₂.

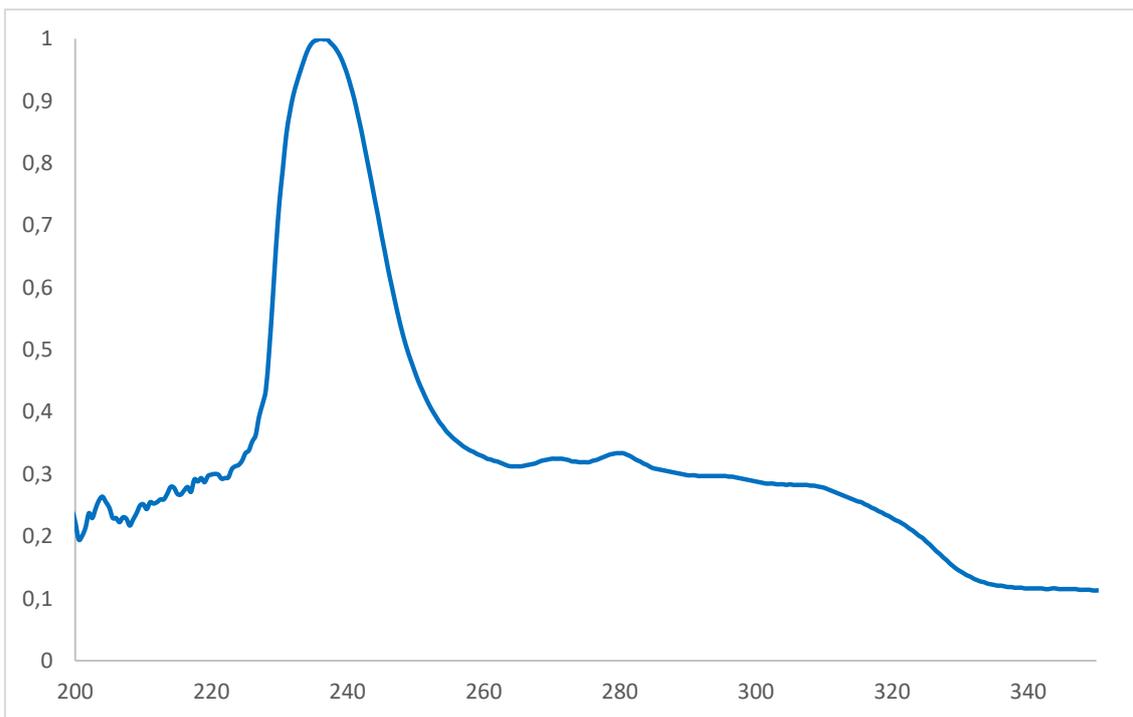


Figura 8.2.3. Espectro UV-Vis de 3 en CH₂Cl₂.

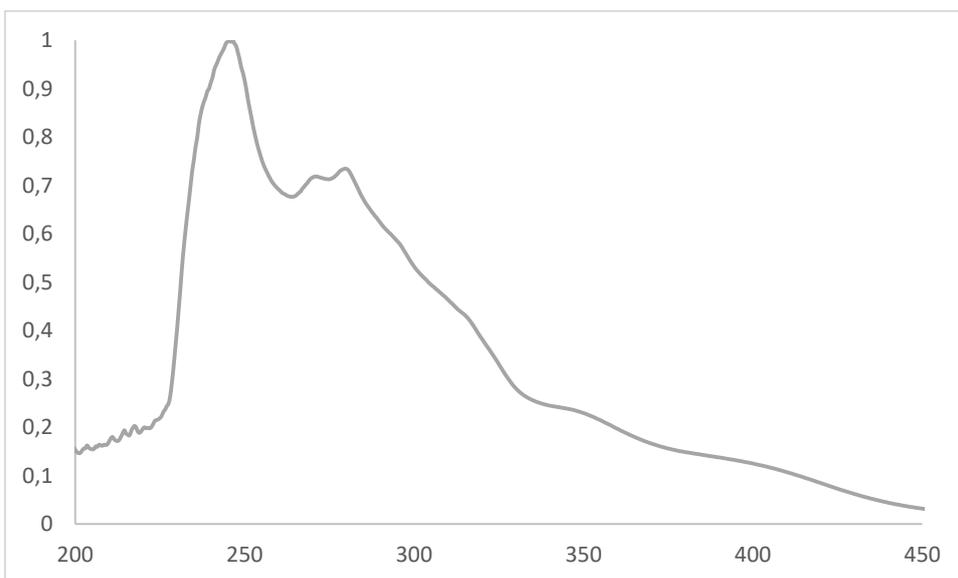


Figura 8.2.4. Espectro UV-Vis de 4 en CH₂Cl₂.

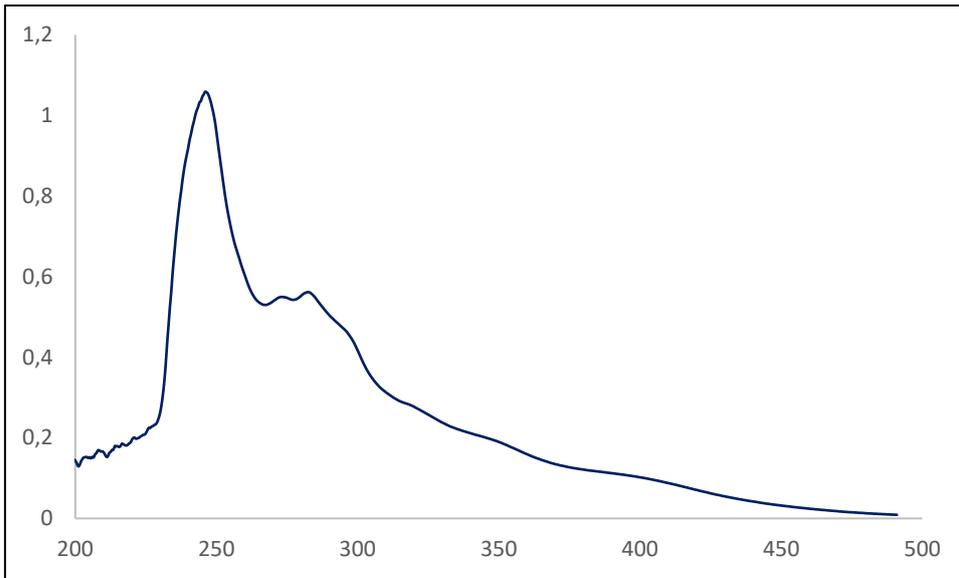


Figura 8.2.5. Espectro UV-Vis de 5 en CH₂Cl₂.

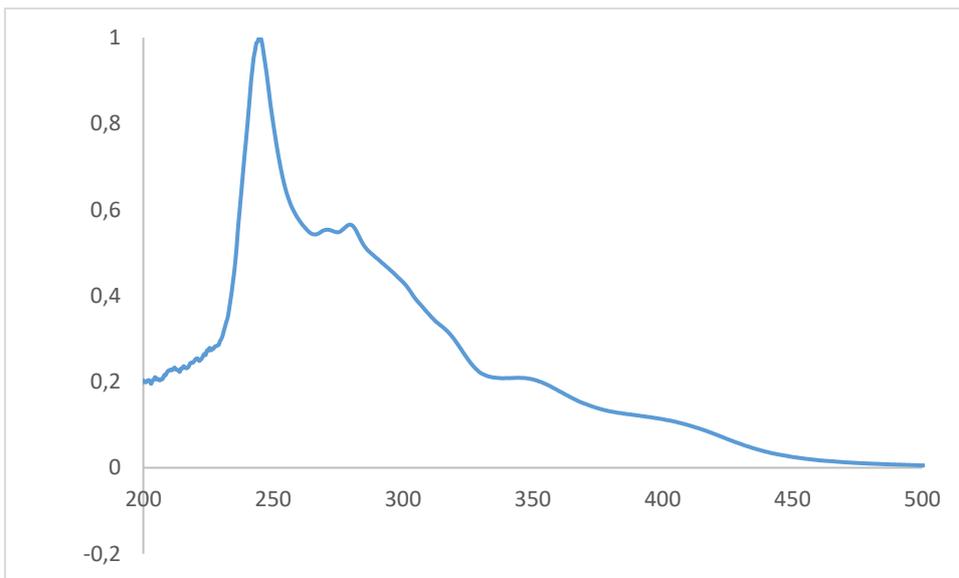


Figura 8.2.6. Espectro UV-Vis de 6 en CH₂Cl₂.

8.3. Anexo 3: Espectros de Emisión

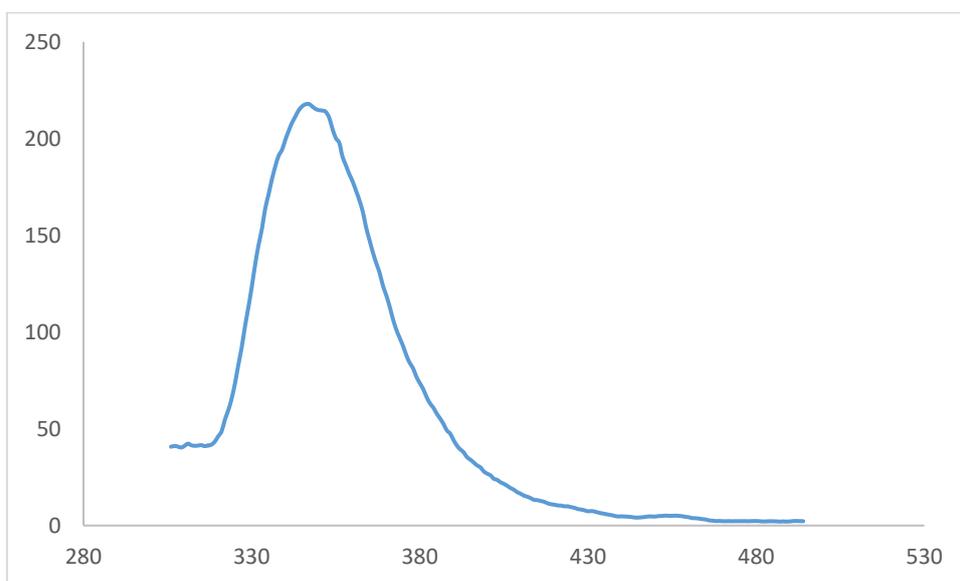


Figura 8.2.1. Espectro de emisión de L1 en CH_2Cl_2 .

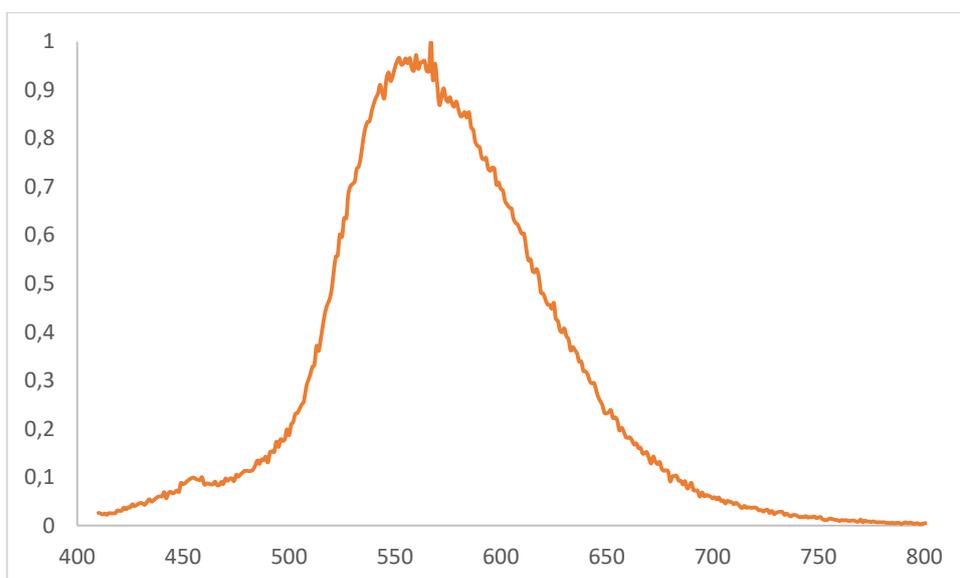


Figura 8.2.2. Espectro de emisión de 4 en CH_2Cl_2 .

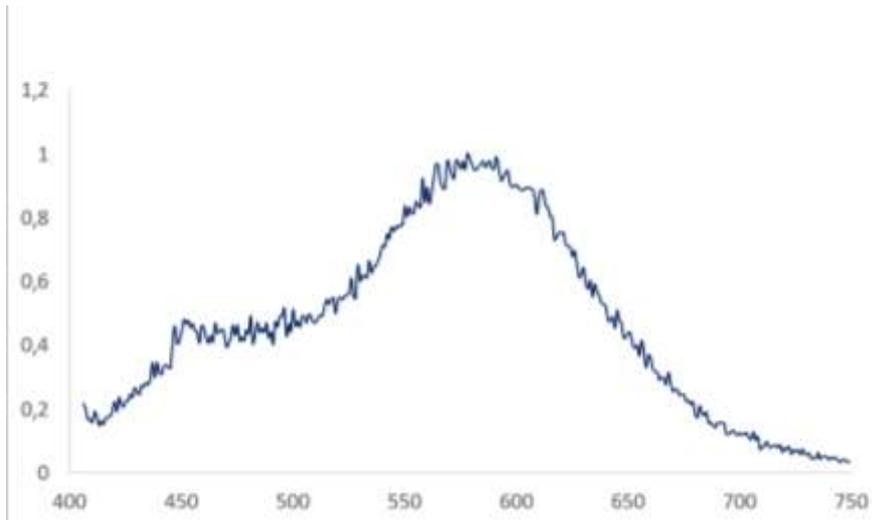


Figura 8.2.3. Espectro de emisión de 5 en CH₂Cl₂.

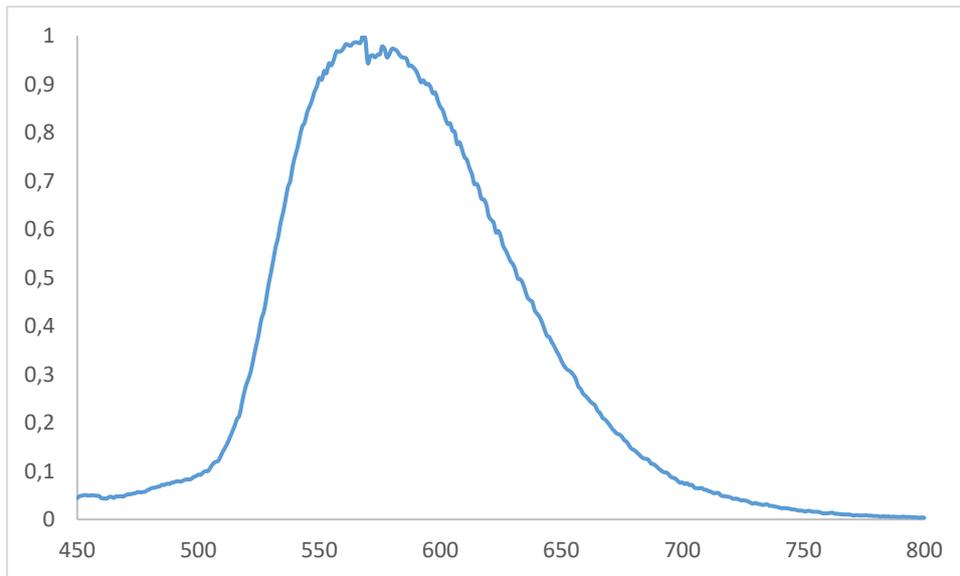


Figura 8.2.4. Espectro de emisión de 6 en CH₂Cl₂.

8.4. Anexo 4: Tablas cristalográficas

	3	4
Formula	C ₆₄ H ₄₆ BF ₂₄ N ₄ ORhSi ₂	C ₆₄ H ₄₄ BF ₂₄ N ₄ IrSi ₂
<i>M</i>	1512.95	1588.22
Crystal System	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1
<i>T</i> [K]	150	150
<i>a</i> [Å]	18.7881(7)	18.7937(8)
<i>b</i> [Å]	19.3787(7)	19.3585(9)
<i>c</i> [Å]	21.1607(9)	21.1565(9)
[deg]	64.140(4)	64.144(4)
[deg]	79.243(3)	78.913(4)
[deg]	73.038(4)	72.318(4)
<i>V</i> [Å ³]	6615.5(5)	6583.3(6)
<i>Z</i>	4	4
Density [gcm ⁻³]	1.519	1.602
[mm ⁻¹]	0.407	2.176
Observed reflections	10316	9637
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.041	0.1021
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0882	0.2898
<i>GoF</i>	0.880	1.089

