

eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

***Ba²⁺ detektatzeko iridio(III) sentsore fotoluminiszenteak:
molekula bakarra atzemateko bidean.***

Ane Izaskun Aranburu Leiva

Doktoretza tesia

Zuzendariak: Zoraida Freixa and Fernando Cossío

Donostia, 2023

EDUKIA

Akronimoak eta laburdurak	4
1. kapitulua	6
1.1 Tesiaren motibazioa	7
1.2 Kimiosentsore fotoluminiszentek	17
1.2.1 Fotoluminiszentzia	18
1.2.2 Kimiosentsoreak	22
1.3 Ba²⁺ kimiosentsoreak	40
1.3.1 NEXT	47
1.3.2 FBI	49
1.4 Iridio konplexuak	52
1.4.1 Ir(III) fotoluminiszentzia	56
1.4.2 Iridio kimiosentsoreak	63
1.5 Detekzioa egoera solidoan	77
1.6 Helburu orokorra	84
1.7 Bibliografia	85
2. kapitulua	95
2.1 Sarrera	96
2.2 G3 Ligandoak	96
2.2.1 Diseinua	96
2.2.2 Prozedura sintetikoa	99
2.2.3 Propietate fotofisikoak	120
2.3 Eredu estekatzaileak	129
2.3.1 Prozedura sintetikoa	129
2.3.2 Propietate fotofisikoak	134
2.4 Bibliografia	138
3. kapitulua	141
3.1 Sarrera	142
3.2 Sintesia	142
3.2.1 C ^N iridio(III) konplexu neutroen sintesia.	142
3.2.2 N ^N iridio(III) konplexu kationikoen sintesia.	152

3.3	Karakterizazio fotofisikoa	156
3.3.1	Absortzioa	156
3.2.3	Lotura-afinitatea	158
3.2.4	Emisioa	162
3.2.5	Selektibitatea	174
3.2.6	Denbora bereizmena duten kolore-biko sentsoreak	175
3.4	Bibliografia	179
4.	kapitulua	182
4.1	Sarrera	183
4.2	Eredu konplexuak	188
4.2.1	Funtzionalizazioa	190
4.2.2	Immobilizazioa	200
4.3	C6 konposatua	213
4.3.1	Sintesia	214
4.3.2	Karakterizazio fotofisikoa	220
4.4	Bibliografia	224

AKRONIMOAK ETA LABURDURAK

AcOEt	Etil azetatoa
APT	<i>Attached proton test</i>
Bpy	Bipiridina
COSY	<i>Correlated spectroscopy</i>
d	Dobletea
DavePhos	2-Diziklohexilfosfino-2'-(N,N-dimetilamino)bifeniloa
dba	Dibentzilidenoazetona
DFT	<i>Density functional theory</i>
DME	Dimetoxietano
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfoxidoa
DOSY	<i>Diffusion-ordered spectroscopy</i>
dppf	1,1'-Ferrozenedil-bis(difenilfosfina)
EMN	Erresonantzia Magnetiko Nuklearra
Et₃N	Trietilamina
EtOH	Etanola
HB	<i>High energy band</i>
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IC	<i>Internal Conversion</i>
ILCT	<i>Intraligand charge transfer</i>
ISC	<i>Intersystem crossing</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
J	Akoplamentu konstantea

K_a	Asoziazio konstantea
LB	<i>Low energy band</i>
LLCT	<i>Ligand to ligand charge transfer</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
m	Multipletea
MC	Metalean zentratutako karga transferentzia
MeCN	Azetonitriloa
MeOH	Metanola
MLCT	Metal ligando karga transferentzia
MW	Mikrouhina
ppy	Fenilpiridina
s	singletea
t	tripletea
THF	Tetrahidrofuranoa
UM-ikus	Ultramore ikuskorra
XPhos	2-Diziklohexilfosfino-2',4',6'-triisopropilbifenil
τ	Bizitza denbora
Φ	Errendimentu kuantikoa
ββ₀v	Neutrino gabeko beta desintegrazio bikoitza
ββ₂v	Beta desintegrazio bikoitza

1. kapituluua

Sarrera

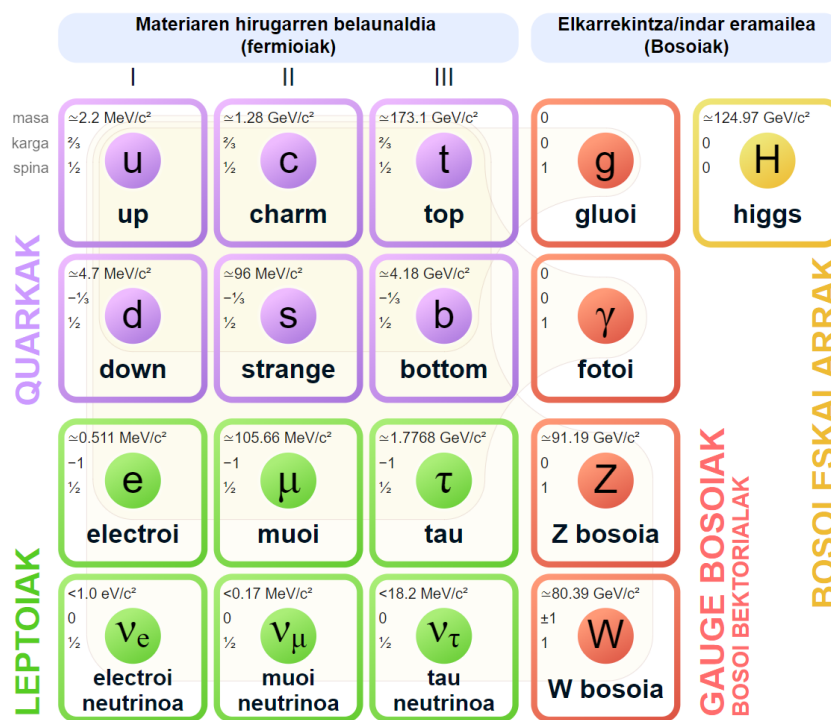
1.1 TESIAREN MOTIBAZIOA

Zientzialariek uste dute **materia eta antimateria** kopuru berean sortu zela unibertsoa sortu zenean. Hala ere, bizi garen unibertsoa erabat materiaz egina dagoela dirudi. Non amaitu zuen antimateriak?

1928an, Paul Diracek antimateriaren existentzia iragarri zuen, Einsteinen erlatibitate bereziaren teoria mekanika kuantikoarekin arrakastaz bateratu eta ebatzi zuenean. Bere ekuazioek bi irtenbide zituzten. Emaitzetako batek elektroi arrunta azaltzen zuen, eta besteak, lehenengo soluzioaren negatiboak, elektroi-antipartikula, positroia. 1932an, antimateriaren existentzia egiaztatu zen Carl Andersonek positroia aurkitu zuenean. Antimateria partikulek beren kideen materia partikulen masa bera dute, baina karga elektrikoa bezalako ezaugarriak kontrakoak dituzte. Beraz, positiboki kargaturiko positroia, negatiboki kargaturiko elektroiaren antipartikula da.

Partikula hauek, elektroi eta positroia, Dirac fermioi gisa definitu ziren, hau da, spin-erdia duten eta beren antipartikularen desberdinak diren partikulak. Fermioiak eta bosoiak partikula subatomikoen oinarritzko bi motak dira (**1.1 irudia**). Fermioiek quark eta leptoia guztiak barne hartzen dituzte, baita partikula konposatuak ere, kopuru bakoitz osatua badago. Adibidez, protoia ere fermioia da, fermioi konposatua, bi goi quark eta behe quark batez osatua, eta bere antipartikula berriz, antiprotoia da, bi goi antiquarkek eta behe batek osatua.

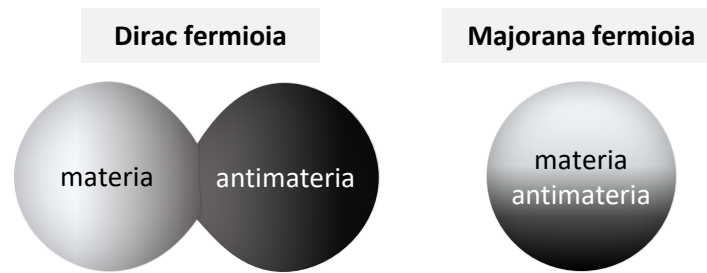
Oinarrizko Partikulen Modelo Estandarra



1.1 irudia. Partikulen Fisikaren Eredu Estandarra XX. mendearen azken erdian garatu zen. Ezagutzen diren oinarrizko partikula elemental guztiak sailkatzen ditu.

Fermioien barruan, **Dirac fermioiek** beren antipartikulen desberdinak diren partikulei egiten diete erreferentzia (**1.2 irudia**). Neutrinoak izan ezik, Eredu Estandarreko fermioi guztiak Dirac fermioi bezala jokatzeko dute. Dirac fermioi batek (elektroi batek, adibidez) bere antipartikularekin (positroi batekin, adibidez) topo egiten duen bakoitzean, elkar suntsituko dute, energia hutsa sortuz. Materia eta antimateria, partikula eta antipartikula, kopuru berean sortu eta elkarrekin bikotean suntsitzen badira, iduri luke unibertsoak energia soberakina besterik ez lukeela eduki behar.

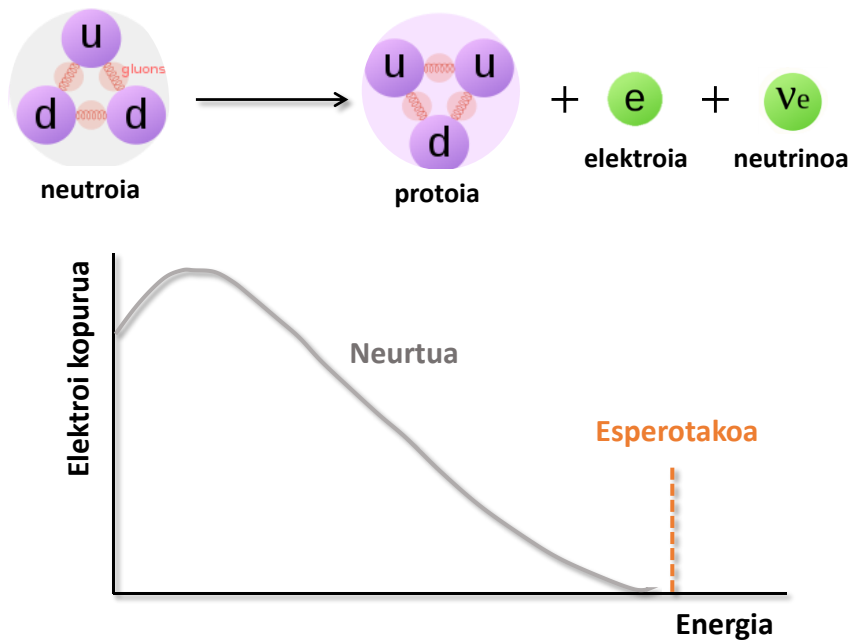
1937an ordea, fisikari italiar batek, Ettore Majoranak, beste fermioi mota baten existentzia iragarri zuen: partikula bere antipartikula propioa dena (**1.2 irudia**). Fisikariak neutrinoak —unibertsoko funtsezko partikula ugarietako bat— **Majorana fermioi** izan daitezkeenaren hipotesia dute. Neutrinoa **Majorana fermioia** izatea izan liteke gaur egun unibertsoan behatutako materiaren jatorriaren erantzuna.



1.2 irudia. Dirac eta Majorana fermioien materiaren eta antimateriaren portaeraren ilustrazio abstraktua.

Neutrinoa, ν , spin erdia duen oinarrizko partikula neutroa da, fermioi bezala sailkatua (**1.1 irudia**). Bere izenaren jatorria, jatorri elektrikoki neutrotik (neutr-) eta bere masa txikiagatik (-ino) datorkio, hain txikia, non partikulen fisikariek hasiera batean neutrinoak masarik gabeak zirela uste baitzuten. Honela, neutrinoak materia normaletik igaro ohi dira oztoporik gabe. Ugariak badira ere, neutrinoak dira detektatzeko partikula iheskorrenetako batzuk.

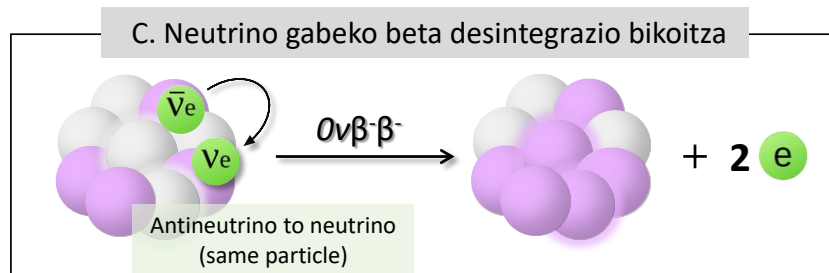
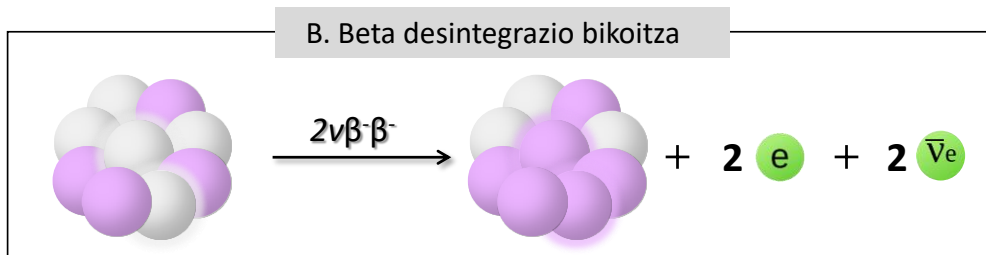
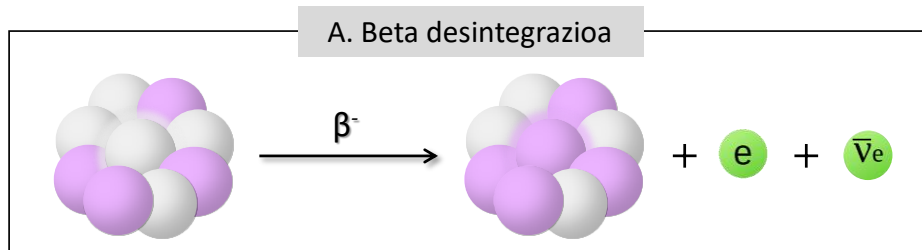
Pauli izan zen neutrinoen existentziaren jatorrizko ideia formulatu zuen lehena, beta desintegrazio problema bat ebazterakoan, neutroia elektroi eta protoi bihurtzen den prozesuan (**1.3 irudia**). Erreakzioan energia desagertu egiten zela antzeman zuen. 1930ean proposatu zuen Wolfgang Paulik soluzioa, “erremedio desesperatua” deitu zuen honetan: interakziorik gabeko partikula bat igortzen zen desintegrazio prozesuan falta zen energiarekin, neutrino bat.¹ Hamarkada batzuk geroago, 1998an, Superkamiokande detektagailuarekin lan egiten zuen zientzialari japoniar talde neutrinoek masa dutela egiaztatu zuten.² Hala ere, neutrinoen izaera oraindik ez dago guztiz finkatuta — Dirac edo Majorana fermioi izan baitaitezke.



1.3 irudia. Neutroi baten beta desintegrazioa eta esperotako eta ikusitako elektroien energia..

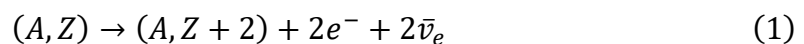
Neutrinoen izaera intrintsekoa aztertzeko, ea neutrinoa bere antipartikula den ala ez, fisikariak neutrino gabeko beta desintegrazio bikoitzaren bila ari dira, $0\nu\beta\beta$ prozesua. Hau da neutrinoen Majorana partikula izaera esperimentalki froga dezakeen orain arte ezagutzen den prozesu bakarra. Horrela, azken bi hamarkadetan, neutrino gabeko beta desintegrazio bikoitzaren ikerketa lehentasun nagusietako bat bihurtu da, neutrinoaren izaera ulertu eta materiaren jatorria argitzeko.³⁻⁶ Hurrengo paragrafoetan, neutrino gabeko beta desintegrazio bikoitza azalduko da, beta desintegrazio-prozesu sinpletik abiatuta.

Fisika nuklearrean, beta desintegrazioa desintegrazio erradioaktibo mota bat da, nukleo atomiko batetik beta partikula bat –energetiko azkarreko elektroia edo positroi bat– igortzen dena. Beta desintegrazio positiboak, protoia neutroi bihurtzen da, positroi bat eta neutrino bat eratuz. Aitzitik, beta desintegrazio negatiboan, **1.4. irudian** ikus daitekeen bezala, neutroia protoi bihurtzen da, eta prozesuan elektroia bat eta antineutrino bat sortzen dira.



1.4 irudia. Lerro hauetan azaldutako beta desintegrazioak; guztiak β^- motakoak, neutroi batetik protoi batera.

Beta desintegrazio bikoitza ($\beta^-\beta^-$). B **1.4 irudian**, desintegrazio erradioaktibo mota bat da, non bi neutroi aldi berean bi protoi bihurtzen diren, nukleo atomiko beraren barruan, bi elektroia eta bi antineutrino igorritik. Honela, 1. ekuazioan adierazten den bezala, hasierako nukleo bat (A, Z) , A nukleoi kopuru totalarekin eta Z protoi kopuruarekin, $(A, Z + 2)$ desintegratzen da:



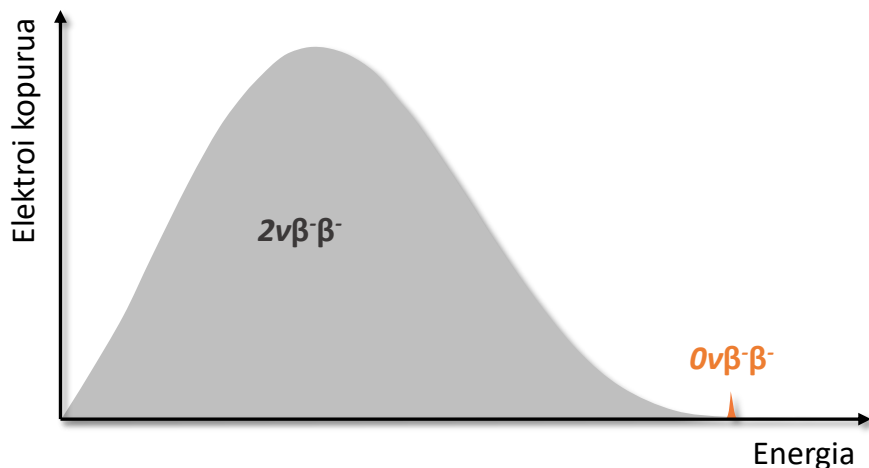
Maria Goeppert-Mayerrek 1935eko argitalpen batean aztertu zuen lehen aldiz beta desintegrazio bikoitza.⁷ Nukleo berean eta aldi berean bi neutroi bi elektroia eta bi neutrino igortzeko probabilitatea kalkulatu eta aplikatu zuen. Nukleo ezegonkorrek $2\nu\beta\beta$ jasan dezakete, β -desintegrazio sinplea energia galarazita badago. Horrek esan nahi du beta desintegrazioan $Z+1$ nukleoa $Z+2$ baino lotuago dagoen bitartean eta, horregatik, desintegrazio bakarra gertatzen den bitartean, alderantzizkoa gertatzen dela

beta desintegrazio bikoitzean. Nukleo gutxi dira beta desintegrazio bikoitzaren bidez deskonposatzeko gai, hala nola ^{48}Ca , ^{76}Ge , ^{96}Zr eta ^{136}Xe isotopoak, eta 10^{19} eta 10^{21} urteen arteko bizitza denborak dituzte.

Lehen esan bezala, beste beta desintegrazio bikoitz mota bat proposatu da, neutrino gabeko beta desintegrazio bikoitza, non elektroiak bakarrik igorriko liratekeen (C 1.4 irudian). Hipotesi hau ez da inoiz behatu, eta neutrinoa Majorana partikula bat baldin bada bakarrik gerta liteke. Prozesu honetan igorritako antineutrinoa neutrino bihurtu eta beste nukleo batek xurgatuko luke, antineutrinoa eta neutrinoa partikula bera lirateke beraz, hau da, Majorana partikula. Azken egoeran, nukleo aldatua eta bi elektroia geratuko dira bakarrik, 2. ekuazioan adierazten den bezala:



Modu honetan, elektroien energiaren batura nukleoen energia-galeraren berdina izango litzateke. Igorritako bi elektroien energia zinetikoaren batuketaren detekzioan eta neurketa zehatzean oinarritzen da bilaketa esperimentalak, eta espektro energetikoan seinale zorrotzaren presentzia da esperimentu hauetan zantzu nagusia, seinale laranja bezala ilustratua 1.5 irudian. Beraz, seinale hau agertuz gero, neutrinoaren Majorana izaera baieztatu ahal izango litzateke.



1.5 irudia. $2\nu\beta\beta$ edo $0\nu\beta\beta$ desintegrazio prozesuetan sortutako elektroien energia diferentzia.

Mende erdi baino gehiago daramate hainbat isotopotan β -desintegrazio bikoitza, $\beta\beta$, aztertzen $0\nu\beta\beta$ fenomenoaren bila, ebidentzia solidorik aurkitu gabe orain arte. Printzipioz, 35 nukleok jasan dezakete $0\nu\beta\beta$, nahiz eta errealitatean 9 bakarrik aztertzen

diren hautagai interesgarri gisa eta ikerketapean daude hainbat esperimentu lehiakorretan (**1.6 irudia**): ^{48}Ca , ^{76}Ge , ^{82}Se , ^{96}Zr , ^{100}Mo , ^{116}Cd , ^{130}Te , ^{136}Xe eta ^{150}Nd .⁸ Hauetako inork ez du frogatu esperimenturako isotopo ideala denik, duen oparotasun naturala, isotopoen aberastearen prezioa eta ondo ulertu eta kontrolatutako teknika esperimentala bezalako faktoreak batera uztartu behar baitira.

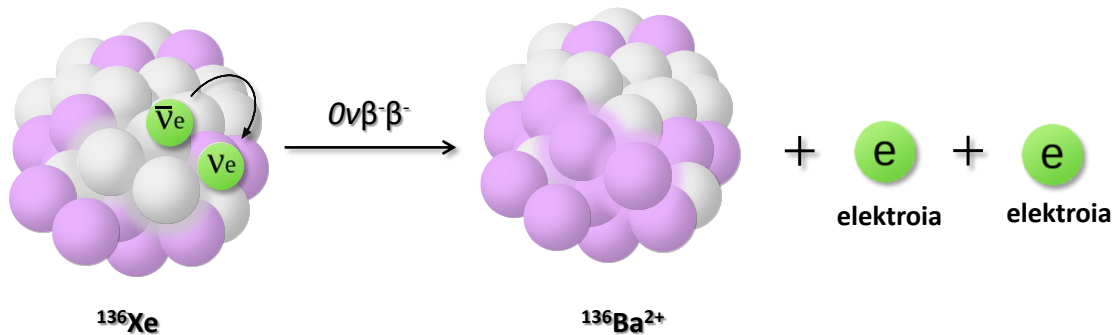
Hainbat esperimentu garatu dira $0\nu\beta\beta$ fenomenoa jarraitzeko; hauetako batzuk datuak biltzen ari dira jada, eta beste asko aurrerabidean daude etorkizuneko esperimentuak hobetzeko. Adibide batzuk aipatzearren, NEMO, Neutrino Ettore Majorana Observatory, 90eko hamarkadaren hasieran hasi zen lankidetzeta bat da ^{100}Mo eta ^{82}Se bezalako elementuekin lanean ari dena. GERDA, Germanium Detector Array, adibidez, beta desintegrazio bikoitza ^{76}Ge isotopoen ari da miazten, Gran Sassoko Laboratori Nazionali lurpeko laborategian. ^{136}Xe erabiltzen da EXO esperimentuan, Enriched Xenon Observatory behatokian, Estatu Batuetan. Kasu honetan, prototipoak xenon likidoz betetako 200 kg-ko ganbera bat du, eta horrekin antzeman zen ^{136}Xe isotopoaren beta desintegrazio bikoitzaren bizitza denbora, eta mugak jarri ziren $0\nu\beta\beta$ prozesurako. Esperimentu hauek guztiak lurpeko laborategietan ezarrita daude, espero den $0\nu\beta\beta$ gertakizunen tasa baxuaren ondorioz, kanpoko erradiazioak sor dezakeen azpiko zarata minimizatzen.

1	2											18	19				
1	2											18	19				
3	4											5	6	7	8	9	10
11	12											13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
67	68	69	104	105	106	107	108	109									
* Lanthanides		88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
+ Actinides		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		

1.6 irudia. $0\nu\beta\beta$ desintegrazioa aztertzeko erabiltzen diren hainbat elementu azpimarratuta dituen taula periodikoa.

Testuinguru honetan, NEXT esperimentua nazioarteko lankidetzan oinarritutako kolaborazioa da, neutrino gabeko beta desintegrazio bikoitzaren bilaketan dabilena

Canfranceko Lurpeko Laborategian (Huesca). NEXT esperimentuan, detekzio-kontzeptua presio altuko Xenon gasez betetako Denbora Proiekzio Ganberan oinarritzen da (HPXe-TPC), **1.8 irudian** ikus daitekeen bezala. Kasu honetan, bilatzen den fenomenoa ^{136}Xe isotopoaren neutrino gabeko beta desintegrazio bikoitza da (**1.7 irudia**), eta horrek bario dikatioia eta bi elektroi eratzea ekarriko luke.



1.7 irudia. Xenon-136 isotopoaren $0\nu\beta\beta$ desintegrazioa, Bario-136 sortzeko.

Lehen esan bezala, esperimentu mota honetarako, ^{136}Xe isotopoaren bizitza denbora handia dela eta (10^{26} urtetan ezarri zuen behe muga), oso bereizmen energetiko oneko detektagailu bat behar da, hondoko zarata oso baxua izatea eta helburuko masa handia. Oro har, bilaketa mota honetan, beta desintegrazio bikoitzean igortzen diren bi elektroiaren energia da baliatutako behaketa arruntena. Neurketa honek $0\nu\beta\beta$ eta $2\nu\beta\beta$ gertaerak bereizten ditu, hondoko zarata prozesurik arruntena, elektroiaren energia batura ezberdina baitute (**1.5 irudia**). Beraz, energia bereizmen bikaineko detektagailua erabili behar da.

Hala eta guztiz ere, ez da nahikoa hauen artean desberdintzearekin. Kanpotik datozen hondoko prozesuek, izpi kosmikoek eta detektagailuetako materialetan dauden beste isotopo erradioaktiboek sortutakoek, esperimentuaren bereizmenean oztopa dezakete. Kanpoko iturri horiek sortutako hondotik edo seinale faltsuetatik libratzeko, esperimentuak material ultrapuruz eginak daude, lurpeko laborategietan operatuak (izpi kosmikoen inpaktua arintzeko) eta ezkutu ultrapuru masiboz babestuak.

Hala ere, hondoko zarata seinalerik gabeko egoerara iristeko, arrazoizkoa dirudi prozesuan sortzen den bario katioia ere detektatzeak, xenon gas hutsean ez baita barioa sortzen duen beste prozesu erradioaktiborik ezagutze, bi elektroi igortzearekin batera. Lehen azaldu den bezala, beta desintegrazio bikoitzean nukleo gurasoa (^{136}Xe , gure kasuan) alaba nukleoa (^{136}Ba) bihurtzen da, bi elektroi eta bi antineutrino ($2\nu\beta\beta$ modu

estandarra bada) igorritz. Orduan, igorritako bi elektroiekin batera, bario nukleoa detektatu ahal izanez gero, berehala bereiziko dira hondoko gertakariak beta desintegrazio bikoitzetatik datozen elektroietatik.

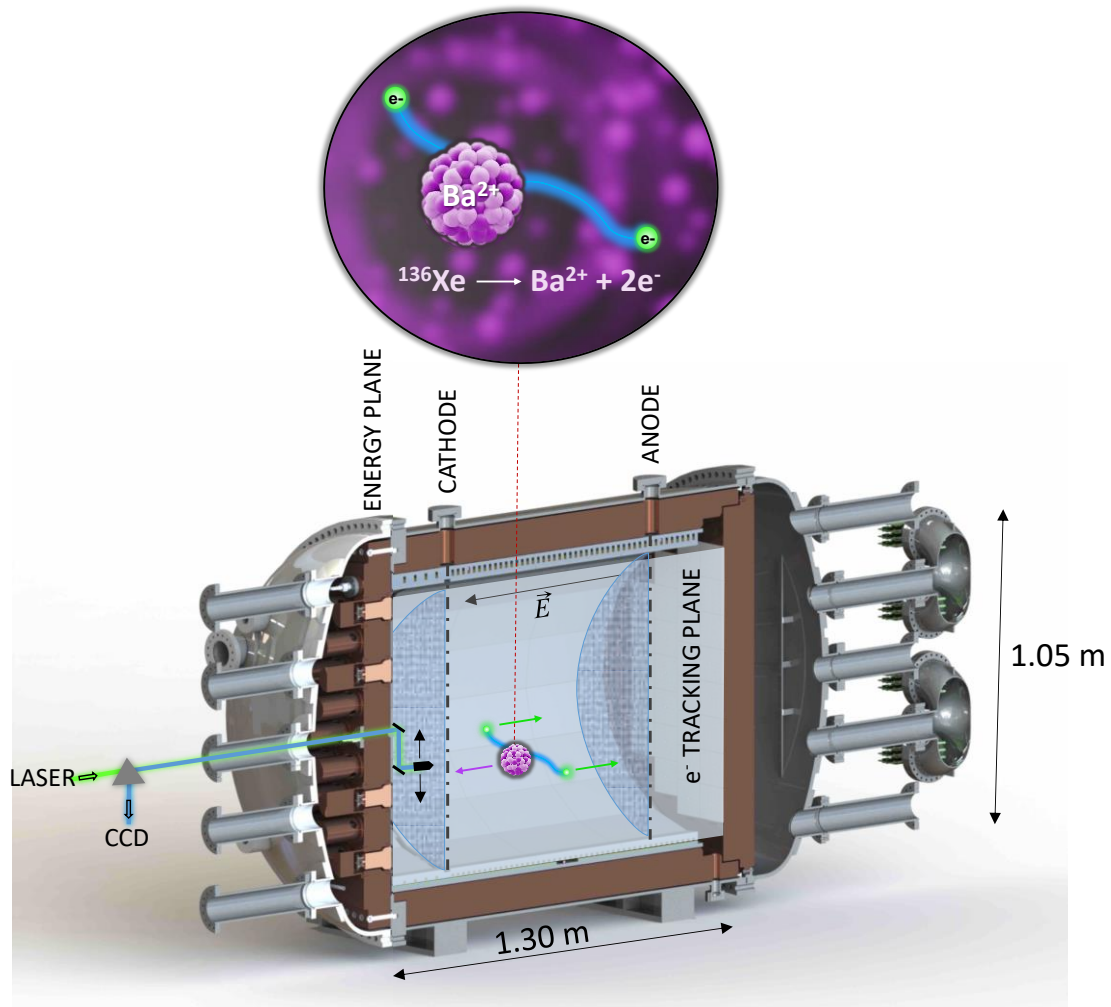
Moek proposatu zuen lehen aldiz 1991n, Xenon TPC (Xenon Time Projection Chamber) batean barioa harrapatzeko aukera:⁹

Zuzeneko kontaketa esperimentuetan ahaztu den beta desintegrazio bikoitzaren sinaduraren ezaugarri bereizgarrietako bat alabaren atomoaren agerpena da. Nukleo sortu berria, normalean egonkorra, ez da erraz atzematen. Atomo honen fisika atomikoa, ordea, askoz ere egokiagoa izan daiteke, batez ere ^{136}Ba ionizatuaren kasuan. Xenon matrizean isolatutako bario ioia detektatu daiteke bere laser fluoreszentiagatik. Ioia eta beta partikulak aldi berean hautemateak hondoko zaratarik gabeko bihur lezake esperimentua.

Proposamen honetatik, azken 20 urteetan, arlo honetako ikerketek gora egin dute. Duela gutxi, 2019an, nEXO lankidetzak bario atomo bakarren zenbaketa erabili zuen xenon matrize sendo batean.¹⁰ Egileek etiketatze-eskema bat aztertu zuten, zunda kriogeniko bat erabiliz bario atomoa xenon matrize solido batean harrapatzeko, non bario atomoa fluoreszentzia bidez detektatu zen. Xenon solidoan dauden bario atomo individualen irudiak eta zenbaketa egiten dute laser batekin eskaneatuz, zafirozko leiho batean jarritako xenon matrize solidoan zehar.

2015ean, Nygrenek sentsore molekular fluoreszente bat erabiltzea proposatu zuen Ba^{2+} detektagailu gisa.¹¹ Adierazle edo sentsore molekular fluoreszente bat estimulazio optikoari erantzuteko gai den molekula da, ioi zehatz batekin konplexu supramolekular bat eratzen duenean fluoreszentzia aldatzen duena. Nygrenen hipotesiaren arabera, adierazle molekularra presio altuko xenon gas TPC baten barruan sar daiteke, eta, molekula bakarreko fluoreszentzia irudikatze tekniken bidez (SMFI, Single Molecule Fluorescence Imaging), Ba^{2+} bati lotutako sentsore bakar baten detekzio-mugara iritsi daiteke. **1.8 irudiak** HPXe-TPC baten diseinu sinplifikatua erakusten du. Detektagailuari eremu elektromagnetiko bat aplikatuz, elektroiak modu positiboan kargatutako eremura (anodora) joango dira. Behin elektroiak kartografiatuta eta energia eta ibilbidea behar bezala egiaztatuta, Ba^{2+} katioi astunago eta motelagoaren ibilbidea aurreikusi daiteke eta katodora non iritsiko den katodiko aldera iritsi, zeinean alaba

kationikoa harrapatzeko gai den sentore fluoreszenteen geruza bat ezarriko litzatekeen.



1.8 irudia HPXe-TPC ganbara diseinuaren eskema sinplifikatua, Ba^{2+} eta elektroien bideen ilustrazioarekin.

Ba^{2+} detektatzeko adierazle molekular fluoreszentea erabiltzearen kontzeptua gehiago garatu zuen talde berak, eta horren ondoren kontzeptuaren lehen azterketa bat egin zen.^{12,13} Ikerketan, Ba^{2+} ioi indibidualak kuartzozko xafra mehe batean detektatu ziren, Ca^{2+} katioiarentzako den adierazle komertzial bat erabiliz, polibinil alkoholean (PVA) esekita, molekula konplexua immobilizatze eta irudi optikoa errazteko. Hala ere, kontzeptuaren frogapen hau sistema idealetik urrun dago. Woodruff eta kideek zerrendatu zuten bezala, barrio-sentore bat egokia izan dadin $0\nu\beta\beta$ ioia etiketatzeko, baldintza batzuk bete behar ditu:¹⁴ eszitazio eta emisio-uhin luzera handiak (> 350 nm), Ba^{2+} -sentorearen fluoreszentsia indartsua eta egoera librean dagoen sentorearen emisio isila fase lehorrean, Stokes aldaketa nahikoa kitzikapen eta emisio-argiaren

banaketa dikroikoa ahalbidetzeko, eta abar. Gainera, adierazleen azaleko dentsitateak handia izan behar du ioiak harrapatzeko eraginkortasun handiena bermatzeko.

Azken urteotan, NEXT lankidetzaren barruan, ahalegin asko egin dira adierazle molekular fotoluminiszente hauen diseinua optimizatzen eta barioa etiketatzen. Planteamendu horiek hurrengo ataletan deskribatuko dira.

Tesi hau NEXT esperimentuko I+G kimikoaren parte da, Ba²⁺ sentsorea lortzeko molekula fotoluminiszenteak erabiliz.

1.2 KIMIOSENSORE FOTOLUMINISZENTEAK

IUPAC-ek honela definitzen du sentsore kimikoa:¹⁵

Informazio kimikoa eraldatzen duen gailu bat, lagin-osagai zehatz baten kontzentrazioetik konposizio osoaren analisisira doana, analitikoki erabilgarria den seinale batera. Aipatutako informazio kimikoa analitoak jasandako erreakzio kimiko batetik edo ikertutako sistemaren propietate fisiko batetik etor daiteke.

Kimiosensoreak, aitzitik, sentsorearen beraren jatorri kimikoari egiten dio erreferentzia. Jatorri biologikoa ez duten errezeptore kimikoen sorrerari lotuta dago. Jatorri biologikoa ez duten errezeptoreak sortzeko ideiak esan nahi du, gehienetan, sintesi kimikoa erabiltzen dela errezeptore ez-naturalak sortzeko, eta, beraz, errezeptore sintetiko ere deitzen zaiela.

Bario katioi batekin interakzionatu eta detektatu daitekeen seinalea emango duen molekula zehatz bat diseinatu eta sintetizatzean, molekula adierazlea sentsore kimiko eta kimiosensore gisa definitzen da. Sentsore molekularrak edo kimiosensoreak printzipio operatiboaren arabera sailka daitezke, hala nola, sentsore optikoak, elektrokimikoak, magnetikoak edo masa-sentikorak. Sentsore optikoen artean beste banaketa bat egiten da eragiten duten propietate optikoen arabera (kimioluminiszentzia, absorbantzia, islapena eta fluoreszentzia, besteak beste). Horien artean, sentsore molekular fotoluminiszenteak neurketa kimiko eta biokimiko bizkorreko tresna analitiko sentikorak dira, oso erabiliak biomolekulak edo ioi metalikoak detektatzeko. Izan ere, sentikortasun eta espezifikotasun handia dute, argiaren sakabanatzeari immuneak eta erabilerrazak dira.¹⁶⁻¹⁸ Lehen kimiosensore

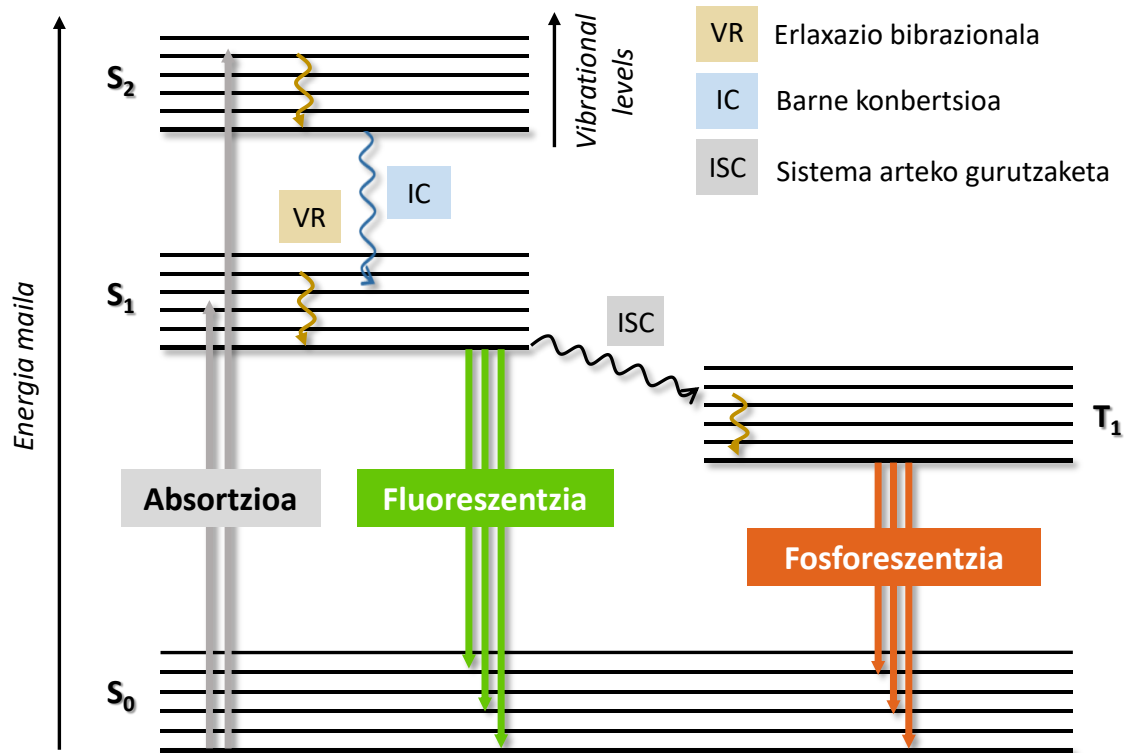
fluoreszentea F. Goppelsröderrek deskribatu zuen 1867an Al^{3+} ioiaren determinaziorako.¹⁹ Ordutik aurrera, kimiosentsore fotoluminiszenteak oso ikerketa arlo erakargarri bihurtu dira aplikazio ugariarekin ingurumen-zientzietan, kimika analitiko edo biomedikoan, bizitza errealeko egoera nahiz aplikazioetarako etorkizun oparoa erakutsita. Adibidez, ingurunea kutsatzen duten molekulak detektatzeko, gerran erabiltzen diren gas kimikoen detekziorako, fluoreszentiak gidatutako ebakuntzetarako, gorputzaren irudi diagnostikorako etab.

Hurrengo ataletan fotolumineszentzia fenomenoaren deskribapena, erantzun luminiszentea eta kimiosentsoreen funtzionamendu-mekanismoen irudi orokorra aurkezten dira. Mekanismo desberdinak deskribatuko dira literaturan katioiak detektatzeko argitaratutako sensore luminiszenteen adibide errealekin.

1.2.1 Fotoluminiszentzia

Material batek argia edo fotoia xurgatu ondoren argia igortzen duenean fotoluminiszentzia deitzen zaio. Igortzen den fotoien energia xurgatutakoa baino txikiagoa izango da, energia zati bat prozesuan berotan galduko delako. Emisio abiadurak tarte zabalean aurkitzen dira, trantsizioa espin eta simetriak baimendua edo debekatua den arabera. Lumineszentzia espin baimendutako trantsizio baten ondorio denean fluoreszentzia esaten zaio, bestela, fosforeszentzia.

Atomo batek fotoi bat xurgatzen duenean, fotoi horren energiak atomo horren elektroietako bat energia maila altuago batera kitzika dezake. Elektroia kitzikatuta dagoenean, erlaxazio-fenomeno asko gerta daitezke molekula batean. Hala ere, fluoreszentzia, fosforeszentzia eta prozesu horiekin zerikusia duten kontzeptu batzuk bakarrik azalduko dira zehatzago, gure interesekoak horiek baitira. Jablonski diagrama tresna aproposa da molekula bat fotokitzikatu ondoren gerta daitezkeen trantsizioak ikusteko. **1.9 irudian** ohiko Jablonski diagrama bat agertzen da.



1.9 irudia. Fluoreszentzia eta fosforeszentzia prozesuak eta hauen arteko prozesuak agertzen diren Jablonski diagrama.

Molekula batek fotoi bat xurgatzen duenean, elektroi bat energia maila altuago batera igotzen da eta molekula kitzikatuta dago. Molekula baten oinarrizko egoera (ia) beti singlete egoera da (S_0) eta, giro-tenperaturan, populazio bateko molekula gehienak oinarrizko egoera bibrazional baxuenean egongo dira (Boltzmannen banaketa) eta, beraz, xurgapena maila horretatik abiatzen da. Espinareen kontserbazioaren legea dela eta, fotoi baten absortzioak molekula S_0 egoeratik S_n kitzikatutako egoera singleteko maila bibrazionala batera eramango du. Jablonski diagramako trantsizio azkarrena da, 10^{-15} s-ko ordenan gertatzen da.

Kitzikatutako molekulak lehendabizi energia galduko du erlaxazio bibrazionalen bidez. Hau molekula barneko nahiz molekula arteko (adibidez, disolbatzaile molekulekin) prozesua izan daiteke eta egoera elektronikoko kitzikatuaren bibrazio-maila baxuenera iritsi arte emango da. S_2 -tik gertatzen bada, lehen egoera kitzikatura barne konbertsio bidez hel daiteke (IC, internal conversion). S_1 egoeratik oinarrizko S_0 egoerara itzultzea trantsizio baimendua da (bi estatuek multiplizitate bera baitute), eta horrek fluoreszentzia izeneko fotoluminiszentzia eragiten du, pikosegundo/nanosegundo denbora-eskalan ematen dena. Hala ere, batzuetan, sistemen arteko gurutzaketa

(ISC, intersystem crossing) S_1 -etik T_1 -era gerta daiteke, molekula kitzikatuaren izaeraren arabera. Lehen esan bezala, sistema arteko gurutzaketa hau T_1 egoera tripletera baldintza idealetan debekatutako trantsizioa da, espin baimenduaren araua hautsiko bailuke. Hala ere, molekulan atomo astun bat baldin badago, espin-orbita akoplamendua eman daiteke espinaren eta orbitalaren momentu angeluarren artean aipatutako trantsizioa nolabait baimenduz. Hau da, singlete-triplete trantsizioa gertatzea ahalbidetzen da. Kasu hauetan, emaitza T_1 -etik S_0 -ra ematen den erlaxazioa da, fosforeszentzia deitua. Fosforeszentzia energia txikiagoko erradiazioa da eta gertatzeko abiadura motelagoa da fluoreszentiarekin alderatuta (mikrosegundoetatik segundoetara).

Hainbat parametro fotoluminiszente erabiltzen dira molekula lumineszenteen errendimendua deskribatzeko. Absortzio molarren koefizientea ϵ , estintzio-koefiziente bezala ere ezagutzen dena, espezie kimiko batek uhin-luzera jakin batean argia zein indarrez xurgatzen duen neurtzen duen neurria da. Hau da, espezieak zein ongi absorbatzen duen emititzen ari zaion erradiazioaren uhin-luzera partikularra. Espeziearen berezko ezaugarria da. Beer Lambert legeak absortzioa eta absortzio molarren koefizientea erlazionatzen du, c neurtutako disoluzioaren kontzentrazio molarra eta l luzera optikoaren bidea direlarik.

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l$$

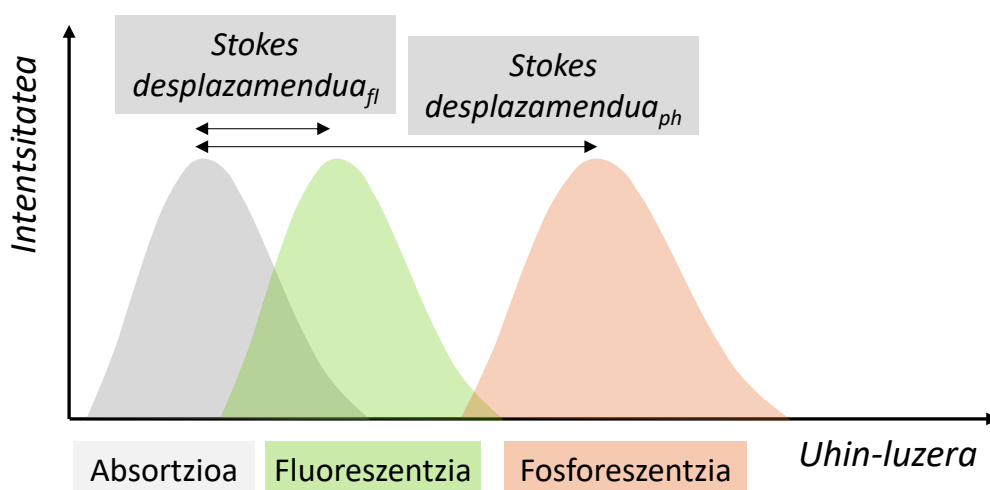
Bizitza-denbora, τ , emisioari lotutako ezaugarria da, molekula batek egoera kitzikatueta batean igarotzen duen batez besteko denbora da, hau da, fotoia xurgatu eta emisioa eman arte molekulak behar duen denbora. Molekula organikoentzat balio hauek 10^{-9} - 10^{-7} s eta 10^{-3} - 10^0 s artekoak izaten dira. Aitzitik, metalezko konplexuenak laburragoak bihurtzen dira. Adibidez, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ konplexuaren kasuan, Ru(III) ioiaren presentziagatik, debekatutako bizitza-denbora egoera kitzikatu baxuenerako $1 \mu\text{s}$ da.²⁰ Parametro honek prozesua fluoreszentzia edo fosforeszentzia gisa azpi-sailkatzeko aukera ematen digu.

Errendimendu edo etekin kuantikoak, Φ , prozesu hori jasaten duten molekula kopuruaren eta xurgatutako fotoi kopuruaren arteko proportzioa adierazten du. Horrek, emititzen duten fluoroforoen kasuan, igortzen den fotoi kopuruaren eta xurgatutako fotoi kopuruaren arteko erlazioa esan nahiko luke. Fluoroforo batek kitzikapen-argia fluoreszentzia zein efektiboki bihurtzen duen deskribatzen du.

$$\Phi_f = \frac{\text{Emititutako fotoi kopurua}}{\text{Absorbatutako fotoi kopurua}}$$

Aipagarria da errendimendu kuantikoa instrumentuen ezarpenekiko independentea dela, nahiz eta molekularen inguruneak (disolbatzaileak, esaterako) errendimendu kuantikoaren balioari eragin diezaiokeen, normalean erlaxazio ez-erradiatiboen abiaduretan gertatzen diren aldaketen ondorioz. Fluoreszentziaren etekin kuantikoa Otik 1,0rako eskalan neurtzen da, baina askotan ehuneko gisa ematen da. Prozesu batek urrats bat baino gehiago baditu, azken etekin kuantikoaren emaitza prozesu ezberdinen errendimendu kuantikoaren biderketa izango da. Normalean errendimendu kuantiko ezaguneko estandar batekin konparatuz neurtzen da, edo bestela errendimendu kuantiko absolutuko metodoarekin, non esfera integratzaile bat erabiltzen den laginak igortzen duen argi guztia atzemateko. Horrela, erreferentziako estandar baten beharra saihesten da.

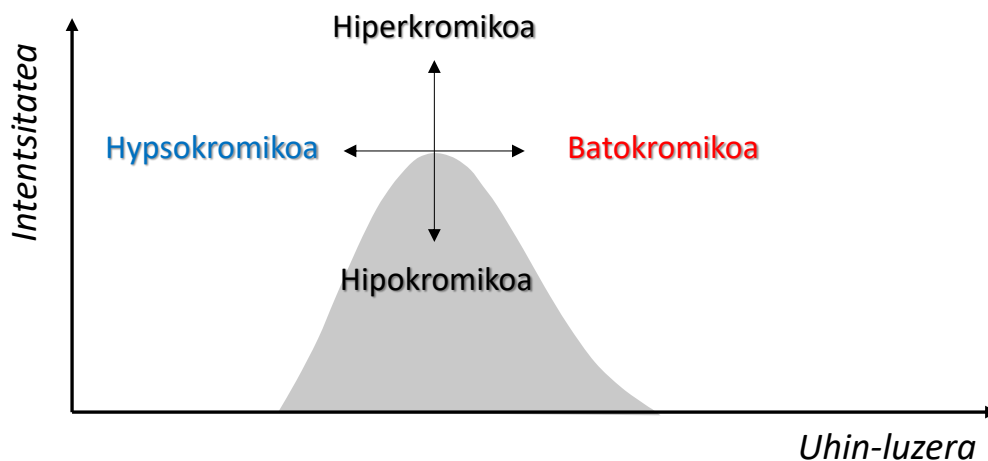
Stokes-desplazamendua energian, uhin-luzeran edo frekuentzia-unitateetan ematen da, absorzio banda-maximoaren eta trantsizio elektronikoko bereko emisio bandaren arteko aldeari dagokio (**1.10 irudia**). Molekula batek fotoi bat xurgatzen duenean, energia irabazi eta kitzikatuta geratzen da. Fotoia askatu aurretik, molekula erlaxatu egingo da eta, ondorioz, emititzen den fotoiak xurgatutako fotoiak baino energia gutxiago du, hori izanik Stokes-desplazamendua. Nagusiki bi fenomenoren emaitza da: bibrazio-erlaxazioa eta disolbatzaileen berrantolaketa.



1.10 irudia. Fluoreszentzia eta fosforeszentzia emisioen Stokes desplazamenduaren irudikapena.

Konposatu organikoen fotofisika, normalean, Stokes-desplazamendu txikiek ezaugarritzen dute, euren absorzio eta emisio profilak neurri batean gainjartzen ari direla esan nahi du horrek. Bestalde, metal-konplexu fosforeszenteen emisioek Stokes-desplazamendu handi samarra erakutsi ohi dute. Aldaketa horren sorburua honako hau da: kitzikatutako konfigurazio elektroniko bereko singletearen eta tripletearen arteko gurutzaketak egonkortze bat dakar berekin, eta horrek esan nahi du kitzikatutako egoeraren eta oinarritzkoaren arteko energia-arakala murriztu egiten dela, eta, beraz, emisio-profila gorrira lerratzen dela.

Aldaketa batokromiko edo gorrira lerratze terminoak, maximoa uhin-luzera altuagoetara igarotzeari dagozkio, hau da, energia baxuagoari (**1.11 irudia**). Aitzitik, aldaketa hipsokromikoa edo urdinera lerratua erabiltzen dira uhin-luzera baxuagoetara ematen denean desplazamendua, hots, energia altuagoetara. Banda baten intentsitatea handitu edo txikitu egin daiteke, gertakari hiperkromiko eta hipokromiko gisa definitzen dira, hurrenez hurren.



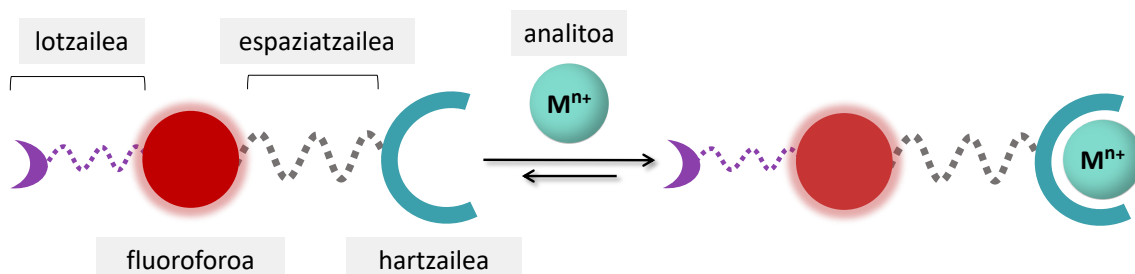
1.11 irudia. Banda espektroskopiko batek jasan ditzakeen desplazamenduak.

Sentsore kimiko fotoluminiszenteei dagokionez, atal honetan deskribatutako parametro guztiek eragina izango dute sentsorearen errendimenduan.

1.2.2 Kimiosentsoreak

Oro har, sentsore molekular hauek bi zati nagusi dituzte: errezeptore edo lotura-gune bat eta seinalea ematen duen unitate edo fluoroforo bat (**1.12 irudia**). Aukeran, lotzaile edo/eta espaziatzaile bat gehitzen zaio diseinuari. Lotzaile bat gehitzeak, sentsorea, gainazal edo biomolekula egoki batean ainguratzeko balio dezake. Hartzaile-guneak

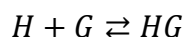
lotura azkar eta itzulgarria egiten du analitoarekin, eta metalekiko selektiboa izan behar du. Fluoroforoa da metalera lotura eman izanaren seinaleztatzeaz arduratzen den zatia. Kimika supramolekularrean, sentsorea *guest* deitu ohi da, analitoa *host* deitu ohi den bitartean. Hala, kimikan hain ezaguna den *host-guest* kontzeptua sortzen da.



1.12 irudia. Kimiosentsore baten egitura, analitoa detektatzeko erabilia seinalea emanaz.

Azken 30 urteetan, kimiosentsore lumineszenteek asko eboluzionatu dute propietate optikoetan oinarritutako modalitate eta estrategia berriak txertatzeko. Testuinguru horretan, sentsore horiek erantzun lumineszentean edo mekanismo eragilearen baitan bereiz daitezke.

Kimiosentsore baten erantzun lumineszentea, absortzio edo emisio-espektroa kasu, normalean erabiltzen da *host-guest* kimikarekin zerikusia duten beste ezaugarri batzuk ere zehazteko. Kimika supramolekularrean, interakzio intermolekularren analisi kuantitatiboa ere erabakigarria da sentipen-errendimendua deskribatzeko, gehienetan titrazio-metodo supramolekularren bidez jorratzen dena. Metodo honetan, *guest* molekula pixkanaka *host*-sistemara gehitzen da EMN espektroan erresonantzia kimiko zehatz bat monitorizatzen den bitartean edo absortzio espektroan banda bat, interakzio supramolekularrari sentikorra dena. Ondoren, lortutako informazioa konparatzen eta egokitzen da lotura modeloetara informazioa lortzeko, hala nola K_a asoziazio-konstantea eta estekiometria. Jarraian erakusten diren ekuazioak *host-guest* erreakzio baten oreka lirateke, 1:1 estekiometriari oinarrituta.



$$K_a = \frac{[HG]}{[H] \cdot [G]}$$

K_a lotura-konstantea edo asoziazio-konstantea oreka-konstante orokorren kasu berezi bat da, bi molekula edo gehiagoren arteko lotura-afinitatea orekan neurtzen duena.

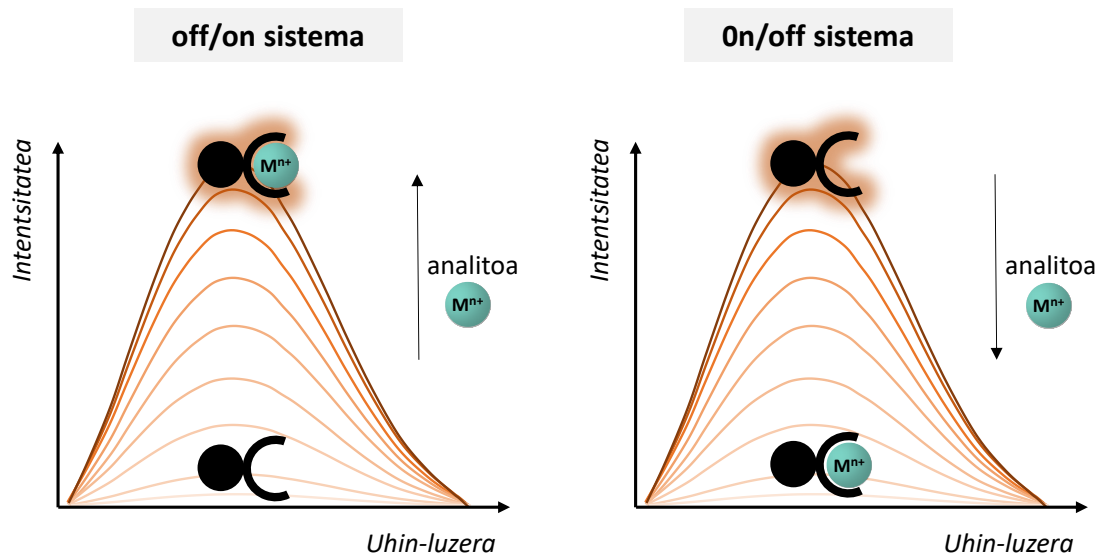
Host-guest edo sentore-analito testuinguruan, lotura-afinitatea da adierazlerik garrantzitsuenetako bat analitoa errezeptorera zenbaterainoko indartsu lotzen den ebaluatzeko. Interakzio intermolekularrek lotura ez-kobalenteak dira, hala nola hidrogeno-loturak, interakzio elektrostatikoak, hidrofoboak eta Van der Waalsen indarrak bi molekulen artean. Aipatu bezala, EMN, UM-ikus edo fluoreszentsia-espektroskopia bezalako metodoak erabiltzen dira testuinguru supramolekularrean konplexuen eraketa zeharka detektatzeko.

Titrazio-esperimentu batean lortutako puntu isosbestikoek zeharka adieraz dezakete *host-guest* sistema baten estekiometria, ondoren aldakuntza etengabeen metodoaren bidez sakonago azter daitekeena. Horretarako, *guest*-aren frakzio molarra aldatu egiten da, *host* eta *guest* kontzentrazioen batura konstante mantentzen den bitartean. *Host-guest* konplexuaren kontzentrazioa irudikatzen da frakzio molarraren aurrean maximoa duen kurba emanez. Maximaren posizioak sistemaren estekiometria determinatzen du, 1:1 den kasuan *guest* molekularen frakzio molarra 0,5ean agertzen da.

Oro har, hartzaila sintetiko baten eta analito baten, *host* eta *guest* arteko interakzio selektiboak lortzeko, afinitate lotzaileen eta espezifikotasun garrantzitsuen ezagutza behar da. Sentore on bat diseinatzeko egitura fluoreszenteen jakintza ezinbestekoa da hauek aukeratzeko, dagozkien propietate fotofisikoetan oinarrituta. Azken 30 urteetan, kimiosentore lumineszenteek eboluzionatu egin dute optikan oinarritutako modalitate eta estrategia asko txertatzeko. Testuinguru horretan, sentore horiek beren erantzun lumineszentearen edo funtzionamendu-mekanismoaren arabera sailka daitezke.

1.2.2.1 Erantzun luminiszentea

Seinaleen erantzunean oinarrituta, “off-on”, “on-off” eta sentore ratiometrikoak bereiz daitezke. Sentore fluoreszenteek analitoari modu fidagarrian erantzun behar diote helburuari lotutako baldintzetan. Katioia sentoreari lotzeak emisio intentsitatea alda dezake adibidez (**1.13 irudia**). Intentsitatea handitzen bada itzaltze efektua saihestuz, “off-on” sistema bat izango da. Aitzitik, intentsitatea gutxitzen bada itzaltze efektua ematen delako, “on-off” deritzona emango du. Normalean, “off-on” sentoreek seinalezarata proportzio altuagoak ematen dituzte “on-off” sentoreek baino.



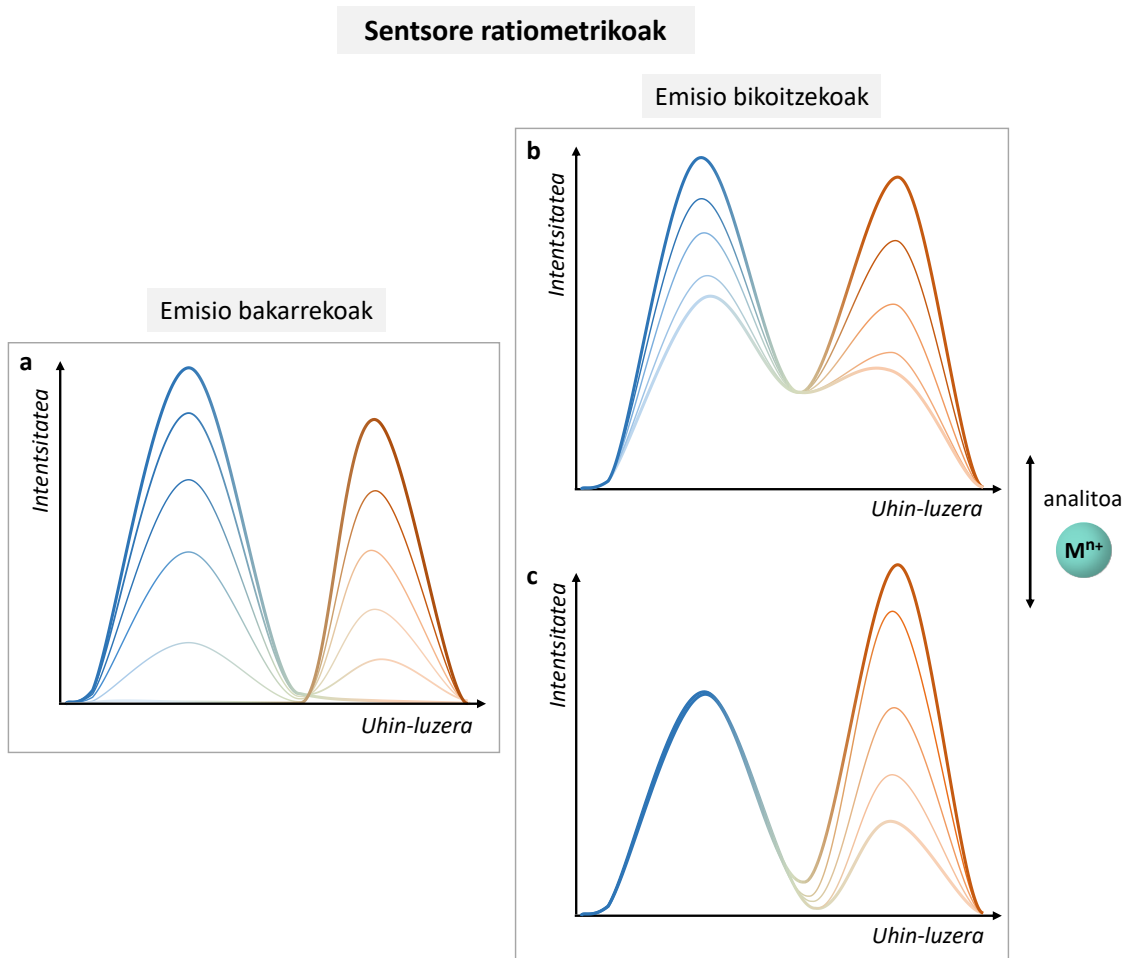
1.13 irudia. "off-on" eta on-off" sentsore molekularren emisio irudikapena.

Hala ere, analitoa kuantifikatzeko uhin-luzera bakarrean neurtutako emisio-intentsitatea bakarrik erabiltzea problematikoa izan daiteke. Batzuetan, interferentziak sor daitezke analitoari independenteak diren hainbat faktoreren ondorioz; hala nola, lagin-matrizeak eragindako argi dispertsioa, kitzikapen-iturriaren fluktuazioa, laginaren inguruko mikroingurunea eta laginaren kontzentrazio lokalaren aldakuntza. Hori guztia dela eta, sentsore mota hauentzako neurketa fidagarri bat lortzeko intentsitate-aldaketak, I_{on}/I_{off} proportzioak, altua izan behar du.

Eragozpen horiek gainditzeko, beste fluoreszentzia banda bat har daiteke kontuan, erantzun ratiometrikoa deritzona. Definizioz, sentsore fluoreszente ratiometrikoek analitoak eragindako fluoreszentiaren intentsitatea bi emisio-banda edo gehiagotatik neurtzen dute uhin-luzera desberdinetan.²¹ Beste metodo analitiko askotan erabilitako barne-erreferentziaren antzera, fluoreszentzia ratiometriko sentsoreek seinale-zarata erlazioa handitzen dute eta, horrela, kuantifikazio fidagarriagoa ematen dute.

Horregatik, erantzun ratiometriko baterako, sentsore askeak eta katioiari lotutakoak bi emisio-banda eduki behar ditu, kitzikapen uhin-luzerarekin gainjartzen ez direnak. Sistema horiek bi egoera posibleren ondorio izan daitezke, **1.14 irudian** ilustratuak: sentsore libreak emisio bakarra du eta metalari koordinatutako sentsoreak beste emisio bakar bat beste uhin-luzera batean (a); edo, sentsore libreak emisio bikoitza du, eta bi emisio horien arteko erlazioa aldatu egiten da analitoa lotu ahala (b). Hirugarren egoera bat sor daiteke emisio bikoitza duten sentsoreen artean, emisioetako baten

intentsitatea aldatzen ez bada metala koordinatuta ere (c). Sentsore ratiometrikoen kasuan, espektroko bi banden intentsitate-erlazioaren ezberdintasunek neurketaren diskriminazio-gaitasuna emango du. Beste hitzetan, energia baxuko bandaren (I_{LB}) eta energia altuko bandaren (I_{HB}) arteko intentsitate-erlazioaren aldakuntza neurtzen da.



1.14 irudia. Erantzun ratiometrikoa duten emisio irudikapena, hiru mota bereiziz: a) emisio bakarrekokoak eta b) eta c) emisio bikoitzekoak.

Sistema bakar baten emisio bikoitza mekanismo molekular ezberdinen emaitza izan daiteke. Igorle bakar bat badago, emisio ezberdinak egoera singlete kitzikatu ezberdinen emaitza izan daitezke, aldi bereko fluoreszentzia eta fosforeszentzia emisioak, Termikoki Aktibatutako Fluoreszentzia Atzeratuaren fenomeno (TADF, Thermally Activated Delayed Fluorescence), Molekula Barneko Karga Transferentzi Bihurrituak (TICT, Twisted Intramolecular Charge Transfer) eta abar. Bestalde, bi espezie independente edo erlazionatutakoek ere eman dezakete emisio bikoitza.²²

1.2.2.2 Funtzionamendu-mekanismoa

Aurretik aipatu bezala, kimiosentsoreen azpisailkapena sentsoreen funtzionamendu-mekanismoaren arabera daitezke. Adibidez, Fotoinduzitutako Elektro Transferentzia (PET, Photoinduced Electron Transfer), Fotoinduzitutako Karga Transferentzia (PCT, Photoinduced Charge Transfer) edo Föster Erresonantzia Energia Transferentzia (FRET, Föster Resonance Energy Transfer) dira tradizionalki erabilienak izan diren mekanismoak luminiforoen erantzuna ahalbidetzen dutenak sentsorea katioira lotu ondoren. Atal honetan deskribatuko dira horiek, baina baita berriki aurkitutako eszimerio emisioa edo agregazioz eragindako emisio (AIE, Aggregation-Induced Emission) mekanismo berriagoak ere. Sistemaren erantzun luminiszentea sentsorearen funtzionamenduaren arabera izango da. Katioien detekziorako, eta orain arte deskribatutako literaturan oinarrituta, mekanismo bakoitza “off/on” batean edo sistema ratiometriko batean bilakatuko da, **1.1 taulan** laburbilduta agertzen den bezala. Mekanismo bakoitzak izan ditzakeen erantzunak argitzeko, literaturan aurkitutako adibide batzuk erakutsiko dira hurrengo ataletan.

1.1 taula. Katioien detekziorako azaldutako mekanismoak eta hauen erantzun orokorra.

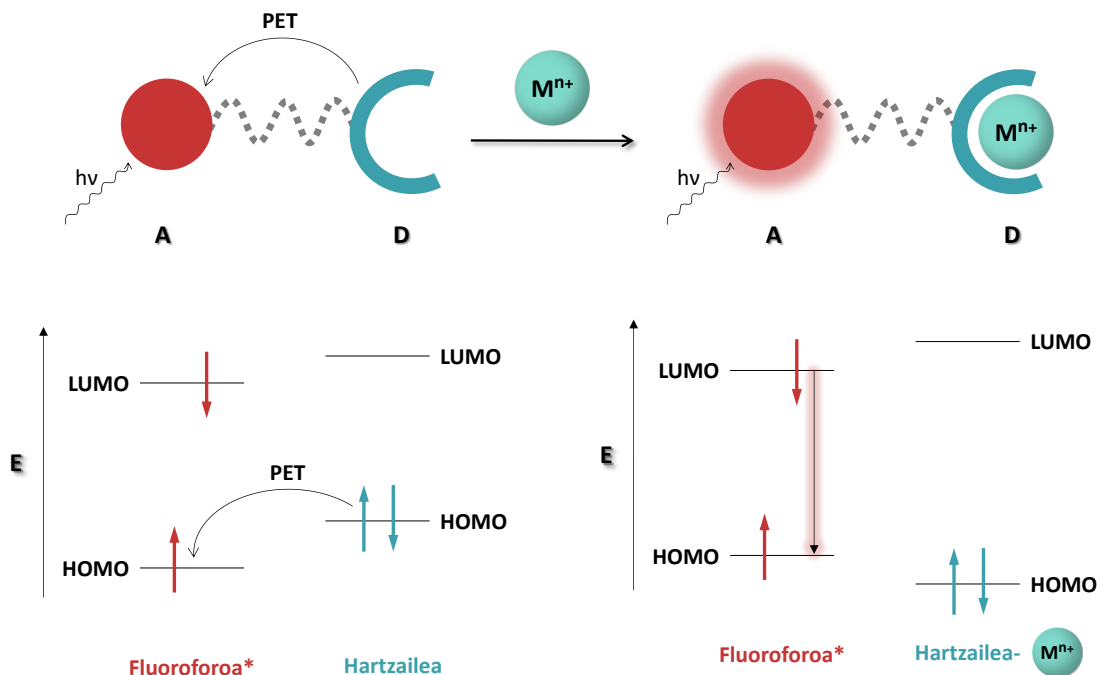
Mekanismoa	Erantzuna
PET	off/on
ICT	Ratiometrikoa
FRET	Ratiometrikoa
Excimer	Ratiometrikoa
AIE	off/on

1.2.2.2.1 Fotoinduzitutako Elektro Transferentzia PET

Emale batetik (D) hartzaile batera (A) doan fotoinduzitutako elektro transferentziak (PET) kargak banatutako egoera bat ematea eragiten du, emalea den katioi erradikala eta hartzailea den anioi erradikala sortzen diren.²³ Beste testuinguru fotokimiko batzuetan bezala, molekula arteko eta/edo molekula barneko PET efektuak lehia zuzena du sistema molekularren egoera kitzikatuetan gertatzen diren desaktibazio erradiatibo eta ez-erradiatiboko beste prozesu askorekin. Oro har, PET mekanismoak emisio-errendimendu kuantikoen eta bizitza-denboren murriztea dakar.

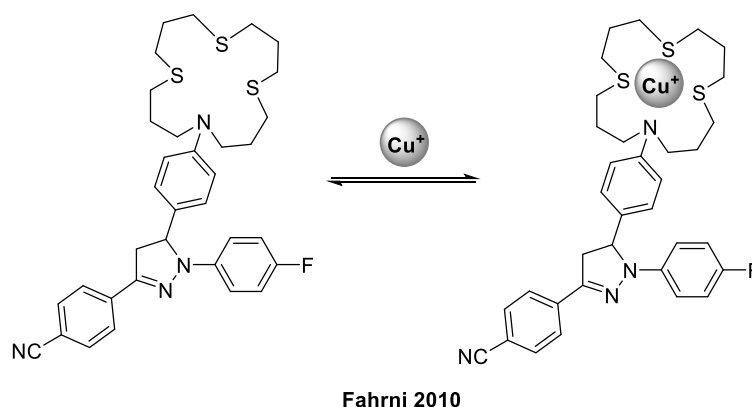
Emisio erantzunean oinarrituta aurkitu den egoerarik ohikoena sentsorearen aktibazioa da, non sentsorearen emisioa bere modu librean PETak deuseztatzen duen eta katioia koordinatu ondoren aktibatzen den (**1.15 irudia**). Kasu hauetan, lotura-gunea elektroiz emalea izaten da eta fluoroforoa, berriz, hartzailea. Horrela funtzionatzeko, hartzaileak energia altu samarreko elektroibikotea behar du lotzailea ez dena. Intramolekularki fluoroforora lotutako amina sekundario eta tertziarioak sentsore fluoreszenteetan hedatuen dauden katioi-hartzaileak dira. Elektroiz transferentzia aminaren nitrogenu atomotik fluoroforoko eskeletora gertatzen da, fluoroforoaren fluoreszentzia deuseztatzen da. Nitrogenu atomoa katioi batera lotzean, PETa inhibitu egiten da eta fluoreszentzia areagotu egiten da.

Hau da, analitikoan ezean, sentsoreak energia xurgatzen du eta elektroiz bat HOMOtik LUMOrara kitzikatzen da fluoroforoan (**1.15 irudia**). Lotura-gune askearen HOMOa fluoroforoaren HOMOa baino energia-maila altuagoan dago, eta molekula barneko elektroiz transferentzia azkarra gertatzen da hartzailearen HOMOaren eta fluoroforo kitzikatuaren HOMOaren artean, fluoreszentzia deuseztatzen da. Hartzailea analitikoari lotzen denean, lotura-gunearen HOMO energia egonkortu egiten da eta elektroiz transferentzia ematea ezinezkoa izango da, fluoreszentzia bidez erlaxatzeko bidea martxan jarritik.



1.15 irudia. Katioiari lotzean emisio fluoreszentea aktibatzen den prozesua, PET prozesua desaktibatzen da.

Askotan, fluoreszentsia deuseztatzearen erantzuleak beste mekanismo batzuk izan daitezke, adibidez, barne-konbertsioko mekanismotik (IC) eta sistemen arteko gurutzaketatik (ISC) energia-transferentziako prozesuetara pasatzen direnak. PETaren existentzia egiaztatzeko, ioi erradikalen detekzioa beharrezkoa da denboran ebatzitako espektroskopiak erabiliz.²⁴ Horregatik, ez dira asko PETaren parte-hartzea zalantzarik gabe frogatzeko behar diren azterketa mekanikoen berri ematen duten artikuluak. Esaterako, Fahrni eta egilekideek Cu(I) detektatzeko pirazolino deribatuak deskribatu zituzten, non PET mekanismoa ematen zela frogatu zuten (**1.16 irudia**).²⁵ Egiturak eraztun bat zuen 5. posizioan, fluoroforo sistematik elektronikoki berezia, zeinak 16 atomoko tritioazaziklohexadekano zikloa zuen metal-hartzaile funtzioarekin PET mekanismoa emateko. Sistema metanoletan Cu(I) ioiarekin asetzerakoan sentsoreak fluoreszentsia hobekuntza handia lortu zuen 29 aldiz areagotuz (I_{on}/I_{off}). Anilina nitrogenoa protonatzean, PET prozesua inhibitu egiten da. Denboran ebatzitako fluoreszentsia neurketek eta absortzio espektroek agerian uzten zuten proposatutako egoera kitzikatuen erlaxatzeko bidea.

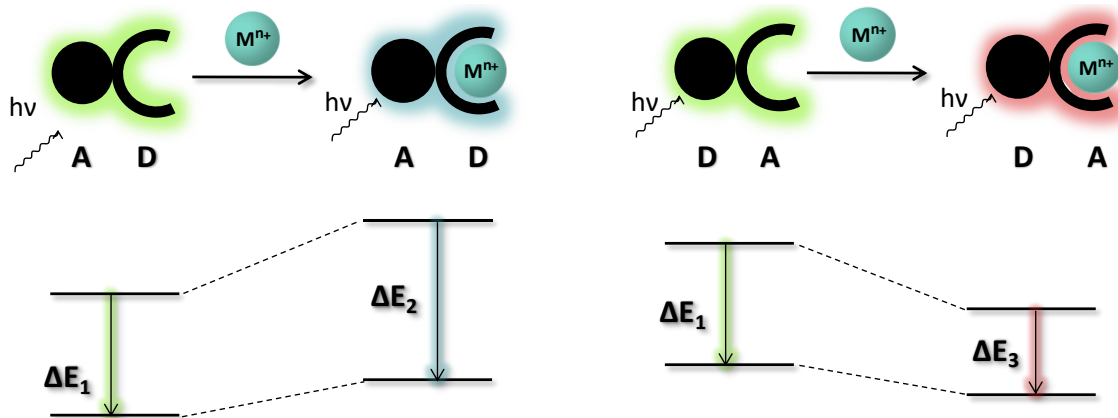


1.16 irudia. Fahrni eta kideek argitaratutako PET prozesuan oinarritutako Cu⁺ sentsorea.²⁵

1.2.2.2.2 Molekula barneko Karga Transferentzia (ICT)/Fotoinduzitutako Karga Transferentzia (PCT)

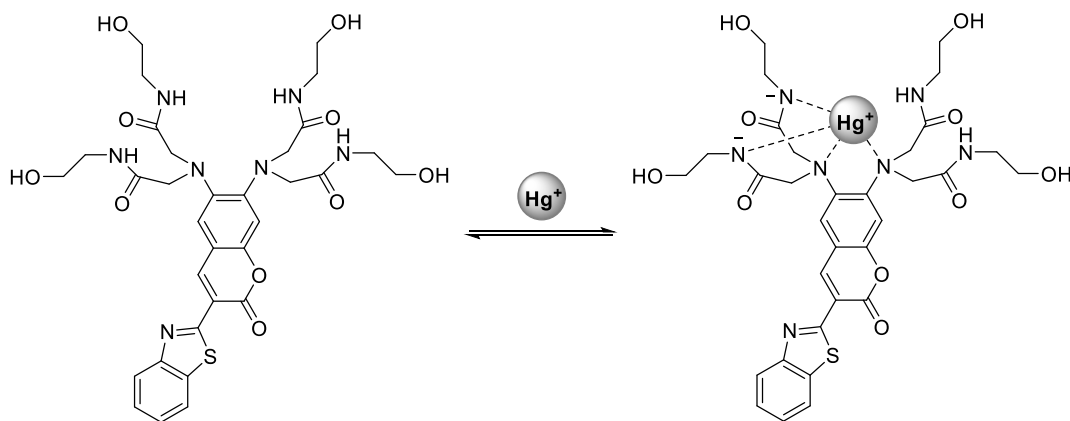
Batzuetan, molekula barneko karga transferentzia (ICT) da fluoreszentsia igorpenaren arduraduna kimiosentsoreetan, non sentsorea elektroio-emailearen eta elektroio-hartzailearen konbinazioa den konjokatutako π sistema baten bidez, fluoroforoa eta hartzailea konektatzen dituena.²⁶ Elektroien berrantolaketa bat gertatzen da elektroio-emailea den elektroio-hartzailera kitzikapena eman ondoren. Ondorioz, momentu dipolarra sortzen da molekulan.

1.17 irudian adierazten den bezala, fluoroforo bateko elektro-emaileak (D) katioiarekin interakzionatzen duenean, azken horrek murriztu egiten du talde horren izaera emalea; konjugazio murrizketa horren ondorioz, absortzio-espektroan bandaren desplazamendua urdinera espero da. Alderantziz, katioiak talde-hartzaile (A) batekin interakzionatzen duenean, honen izaera hartzailea areagotzen denez, espektroan gorrira ematen da desplazamendua.



1.17 irudia. ICT prozesuan oinarritutako sistema, erantzun ratiometrika duen emisioa duena katioiarekin interakzionatzean.

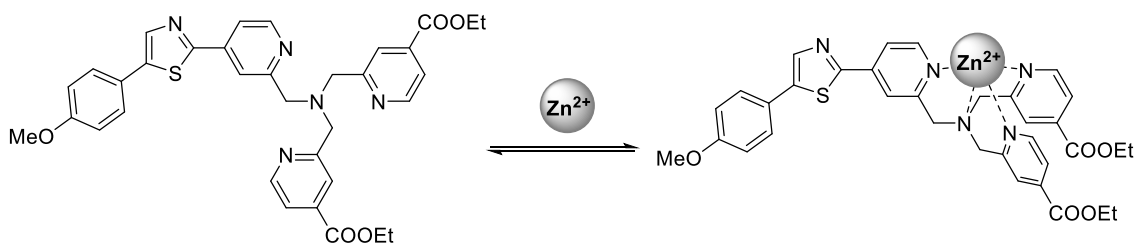
Beraz, printzipioz, ICT mekanismoan oinarritutako sentsoreak ratiometrikoak izango dira. Esaterako, Cui eta lankideek Hg²⁺ katioiaren detekzioarako kimiosentsore ratiometriko bat deskribatu zuten, non emalea errezeptorea den eta hartzailea fluoroforoa den, eta horrek urdinera lerratutako emisioa eragiten duen katioia koordinatzean (**1.18 irudia**).²⁷ Anilina taldeko nitrogenoaren ahalmena murriztu egiten da elektroien konjugazioan parte hartzeko. Hg²⁺ ioien 20 baliokide gehitzean, zazpi protoi aromatikoek esleitutako EMN seinaleak eremu nolabait baxuagoetara desplazatzen dira eta zabaldu egiten dira. Hori, kumarina fluoroforoan elektroien dentsitate murrizketa gertatzen delako da, apantailatze txikiagoa dela eta. Emisio espektroan ia 100 nm-ko desplazamendua ematen da 567 nm-tik 475 nm-ra Hg²⁺ ioien presentzian, eta I₅₆₇/I₄₇₅ fluoreszentzia-intentsitatearen erlazioa nabarmen aldatzen da 11,9tik 0,4ra.



Cui 2005

1.18 irudia. Cui eta kideek argitaratutako ICT prozesuan oinarritutako Hg^+ sentsorea.²⁷

ICT sentsore ratiometriko gehienek katioiari lotutakoan aldaketa jasaten badute ere, batzuek aldaketa batokromikoa ere jasaten dute (**1.17 irudia**). Adibidez, Fahrni eta lankideek deskribaturiko sentsoreak gorrirako desplazamendua erakusten du Zn^{2+} katioiaren lotzeak eraginda, 483tik 520 nm (**1.19 irudia**).²⁸ Integratutako fluoreszentzia intentsitateen erlazioa 510 eta 570 nm eta 440 eta 495 nm artean 0,7tik 2,6ra handitzen da Zn(II) ioiarekin asetzean; 3,7ko bariazio faktoreari dagokiona. Errezeptorea fluoroforoaren zati hartzailean aurkitzen da. Egitura mota hauetan oinarritutako hainbat sentsore ratiometriko deskribatu dira azken urteetan Zn^{2+} ioien detekziorako.²⁹⁻³¹



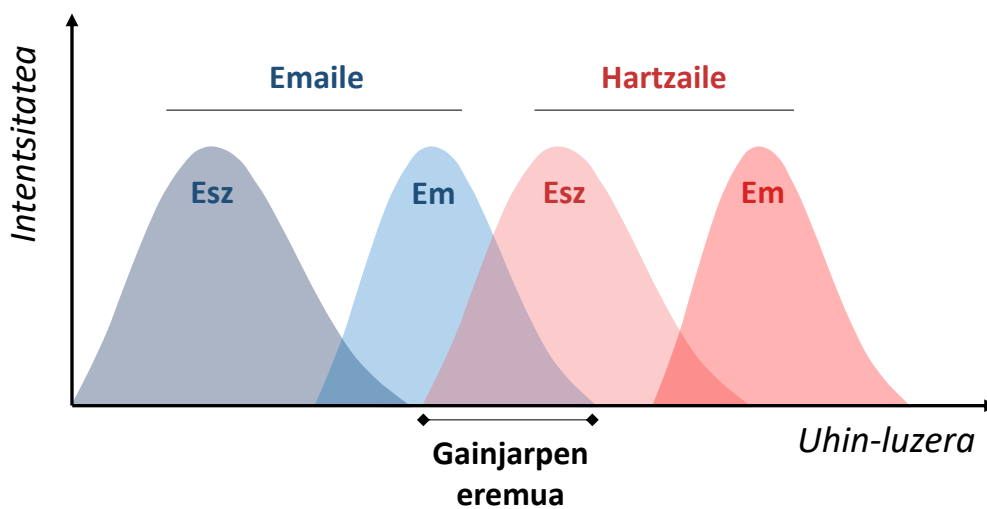
Fahrni 2018

1.19 irudia. Fahrni eta kideek argitaratutako ICT prozesuan oinarritutako Zn^{2+} sentsorea.

1.2.2.2.3 Fluoreszentzia Erresonantzia Energia Transferentzia (FRET)

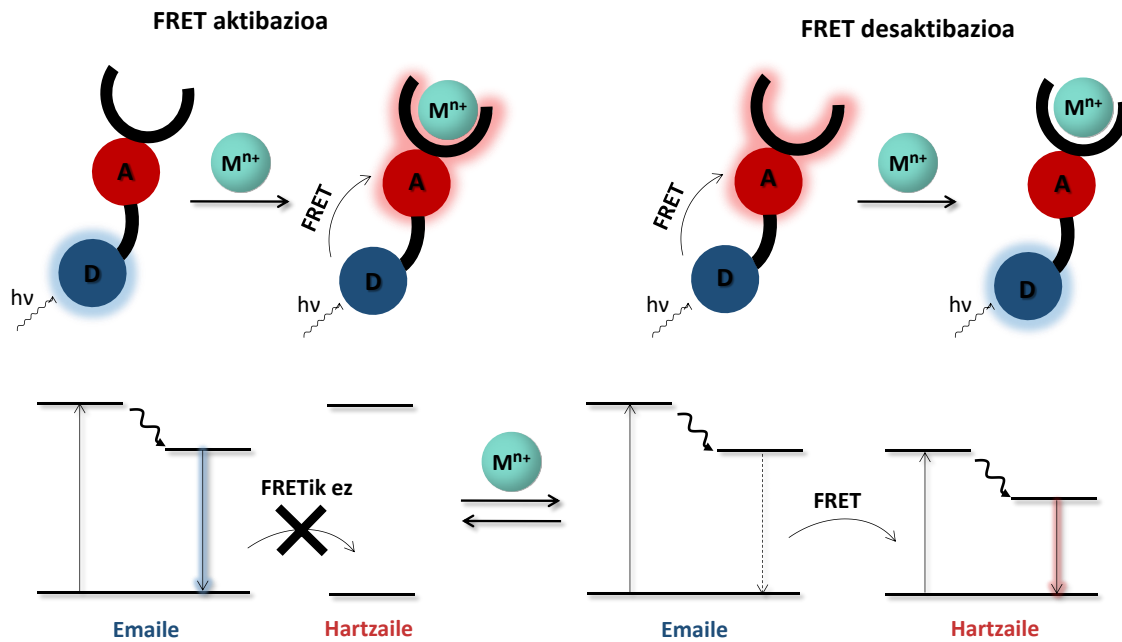
Fluoreszentzia Erresonantzia Energia Transferentzia (FRET) energia ez-erradiatiboko transferentzia-prozesu bat da, emale eta hartzailearen arteko irismen luzeko dipolo-dipolo interakzioen bidez ematen dena.³² Hau da, bi kromoforo osatutako molekula (edo sistema) gisa irudika liteke, emalearen absortzio edo kitzikapen bandan kitzikatzen dena, eta hartzailea emaleen erlaxazioaren energiarekin kitzikatzen dena, emaleak igorlea kitzikatzeko fotoi bat igorriko balu bezala, emisiorik gabeko kargaren

transferentzia izan arren. Fotoszitazioaren ondoren, emailearen kitzikapen elektronikoko energia, oinarritzko egoeran dagoen hartzaileari pasa daiteke. Molekulek FRET jasan dezaten, baldintza hauek bete behar dira: (1) emailea-hartzaile bikotea elkarrengandik hurbil kokatu behar da (normalean 10-100 Å bitartean), prozesuak distantziarekiko duen menpekotasuna eta eraginkortasuna arrazionalizatzen laguntzen duen baldintza; (2) emailearen emisio-espektroak hartzailearen absortzio-espektroekin gainjarrita egon behar du (**1.20 irudia**); (3) emailearen emisio-momentuak, hartzailearen absortzio-momentuak eta horiek bereizten dituen bektoreak elkarren aldeko orientazioa izan behar dute.



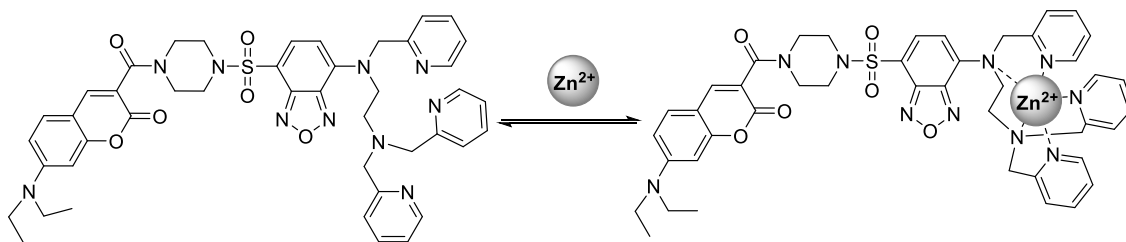
1.20 irudia. FRET sistema bateko emaile eta hartzaileen eszitazio eta emisio espektro normalizatuak.

FRET sentsoerek erantzun ratiometrikoa erakusten dute metalak detektatzeko. FRET mekanismoa aktibatzen bada metala lotzean, emisioak aldaketa batokromikoa jasaten du. Aitzitik, FRET desaktibatzen bada katioi-elkarrekintzan, emisioak aldaketa hipsokromikoa izango du, **1.21 irudian** azaltzen den bezala. Katioi sentsoerek lortzeko helburuarekin, mekanismo hau ustiatzeko, estrategia fluoroforo hartzailearen emisioa/absortzioa aldatzea da karga-transferentzia intramolekularren bidez, emailearen emisioa inhibitu edo gainjarri ahal izateko, hartzailearen kitzikatze-energiarekin.



1.21 irudia. FRET prozesuan oinarritutako sentsore ratiometrikoen irudikapena, ICT aldaketa sentsorearen hartzailearen aldean eragiten du katioiak.

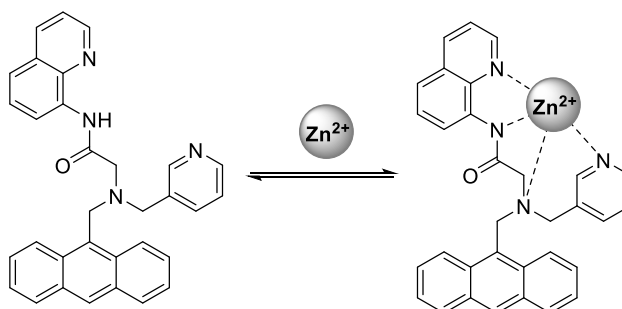
FRET desaktibazioaren adibide bat Guo eta egilekideek deskribatu zuten (**1.22 irudia**).³³ Zn^{2+} ioiaren detekzioarako kumarinan oinarritutako sentsore ratiometrikoan FRET prozesuaren desaktibazioa ematen da Zn^{2+} ioiaren koordinazioak induzituta. Banaketa ona erakutsi zuen, 80 nm-ko aldaketa urdineran Zn^{2+} kelatutakoan, 480tik 560 nm-ra, espezifikotasun eta afinitate handiarekin. I_{480}/I_{560} intentsitate-proportzioa handitu egin zen FRETen eraginkortasuna murriztearekin batera. Sistema kumarina deribatu bat (CPBT), oxadiazol bat eta errezeptore lanak egiteko tripiridil unitate (ASBD-TPEA) batekin eraiki zuten. FRET mekanismoa aktibo dago sentsorea libre dagoenean. ASBD unitatearen errezeptoreak Zn^{2+} koordinatzen duenean, 4-amino taldearen elektroizazioa murrizten da eta, aldi berean, ICT murrizten da. Horrela, ASBD-TPEAk urdineran lerrapena jasaten du emailearen (kumarinaren) emisioaren eta hartzailearen absorptzioaren espektro gainjartzea gutxituz FRET mekanismoarako. Hortaz, CPBTren FRET eraginkortasuna nabarmen txikitzen da.



Guo 2020

1.22 irudia. Guo eta kideek argitaratutako FRET prozesuan oinarritutako Zn^{2+} sentsorea.³³

Chen eta lankideek Zn^{2+} ioiaren detekziorako kinolina eta antrazeno deribatu bat sortu zuten (**1.23 irudia**).³⁴ Sentsore askeak antrazenoari esleitutako emisio sendoa du 420 nm-tan. Katioia gehitzean, emisio hau pixkanaka itzaltzen joaten da, emisio banda berri bat 500 nm-tan agertzen den bitartean. Erantzun ratiometriko hori kinolinaren barneko karga-transferentziari egotzi zitzaion, FRET aktibazioa eragiten duena, antrazenoaren emisio bandarekin gainjarritako Zn^{2+} ioiari lotutako bikinolinaren kitzikapen bandarekin. Fluoreszentzia intentsitate erlazioa (I_{497}/I_{420}) 0,6tik 7,5era igo zen.

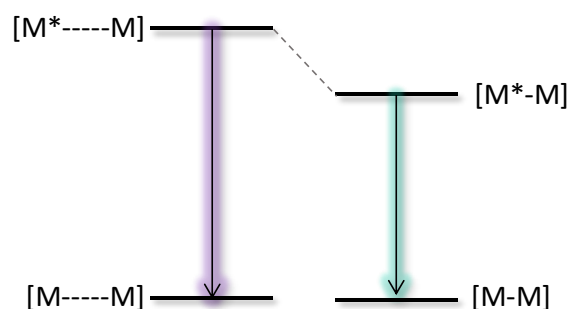


Chen 2014

1.23 irudia. Chen eta kideek argitaratutako FRET prozesuan oinarritutako Zn^{2+} sentsorea.

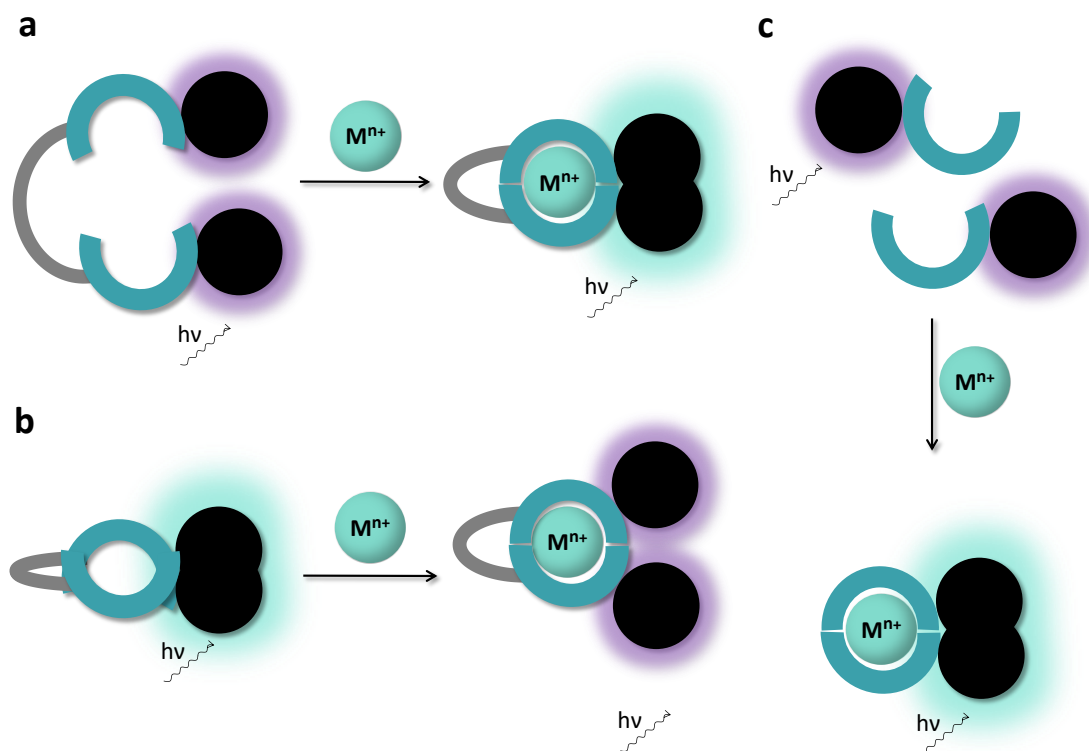
1.2.2.2.4 Eszimerro Formazioa

Eszimerroa, dimero kitzikatuaren laburdura, bizitza-denbora laburreko eta bi espezieetatik eratorritako molekula dimeriko edo heterodimerikoa da. Eszimerro terminoa 1960ko hamarkadan definitu zen, molekula kitzikatu baten eta haren oinarritzko egoerako homologoen arteko elkarrekintzaz osatutako konplexu molekularra dena.³⁵ Halako "dimero kitzikatuak" fluoreszentzia bikoitza erakusten dute, fluoroforo monomerikoari dagokiona eta gorrira lerratutako emisio zabala, eratutako konplexu kitzikatuari egotzen zaiona (**1.24 irudia**).



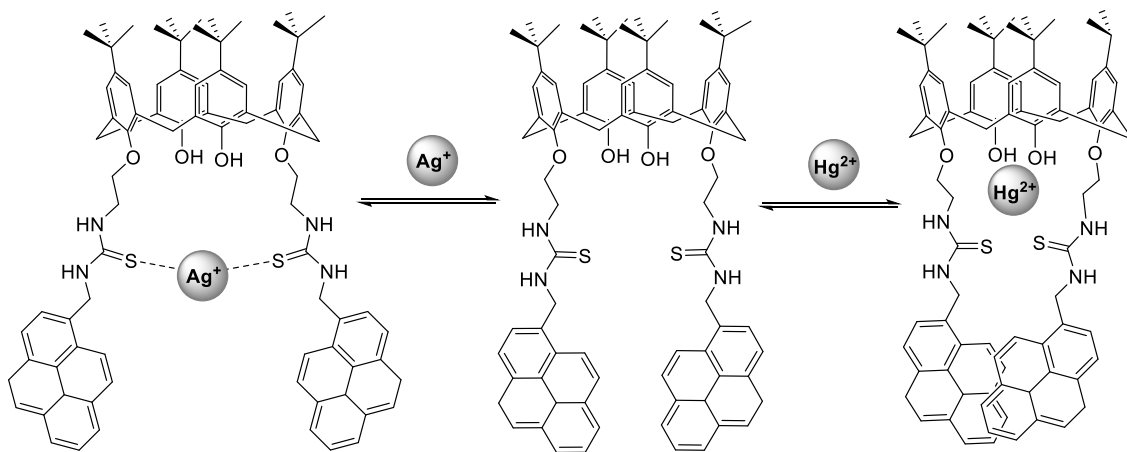
1.24 irudia. Energia diagrama, lotu gabeko monomeroen $[M-----M]$ eta eszimeren $[M^*-M]$ baten artekoa.

Emisio bikoitz honek eszimeren oinarritutako sentzore ratiometrikoak eraikitzea ahalbidetzen du. Sentzore molekular mota hau honela diseinatuta dago: analitoak sentzorearen errekonozimendu-unitatearekin duen elkarrekintzak fluoroforo-fluoroforo distantzia aldatzen du. Konplexuaren egituraren arabera, Leray eta lankideek egindako berrikusketa artikuluan, sentzore sistema hauek bost klasetan sailkatu ziren: kelatzaileak, podandoak, koroa eterrak, kriptandoak eta kalixarenoak.³⁶ Eszimeren formazioa intramolekularki eman daiteke, molekularen barnean dauden fluoroforoen artean (a **1.25 irudian**). Kasu honetan, katioia sentzoreari lotzen zaionean eszimeren formazioa ahalbidetu edo oztopa daiteke. Bigarren aukera era intermolekularrean sortutako eszimeren eraketa da, katioia lotzearen ondorioz sortua (b **1.25 irudian**).



1.25 irudia. Katioiaren presentzia eszimeroen formazioa eta deuseztatzea irudikatzen duen eskema. a) intramolekularra edo b) intermolekularra.

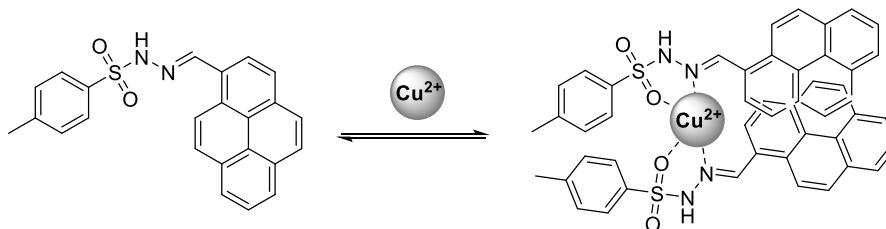
Esate baterako, Saitz eta egilekideek kalix[4]areno deribatu bat deskribatu zuten tiourea espaziatzaile eta metileno-pireno taldeekin, sentsore intramolekularra litzatekeena (**1.26 irudia**). Honek, katioiaren baitako erantzuna ematen zuen.³⁷ Hg^{2+} eta Ag^+ katioiekiko erantzun ratiometrikoa erakusten zuen sentsoreak, eszimeroen emisio intramolekularra areagotuz eta gutxituz, hurrenez hurren. DFT eta TD-DFT azterketa konputazionalak egin ziren titrazioetan ikusitako fluoreszentzia azal zezaketen koordinazio moduak ikertzeko. Kalkuluek erakusten zuten hainbat lotura-gune zeudela sentsorearen konformazioaren arabera, eta zentzuzko azalpen bat iradokitzen zuten fluoreszentiaren aldaketa ez-linealetarako, zentro metalikoaren eta konformeroaren arteko elkarrekintzaren izaera fisikoaren arabera. Ag^+ ioia modu kooperatiboan egonkortzen da Ag-S lotura bidez; Hg^{2+} , berriz, nagusiki N eta O atomoek egonkortzen dute, katioia kalix-arenoaren barrunbean egonkortuz. Bigarren kasuan, $\pi\cdots\pi$ metaketa nabarmenagoa eta egitura zurrunagoa da elkarrekintzengatik.



Saitz 2020

1.26 irudia. Saitz eta kideek argitaratutako eszimeron oinarritutako Hg²⁺ sentsorea.

Sun eta lankideek pireno taldea duen Schiff base sentsore ratiometriko fluoreszentea deskribatu zuten Cu²⁺ ioiaren detekziorako, zeinak eszimeron intermolekularraren sorrera eragiten zuen (**1.27 irudia**).³⁸ Azetonitrilo-HEPES buffer disoluzioetan, I₄₇₀/I₄₀₉ emisio intentsitate erlazioa 0,14tik 4,12ra handitu zen, 28ko aldakuntza faktorea emanaz.



Sun 2021

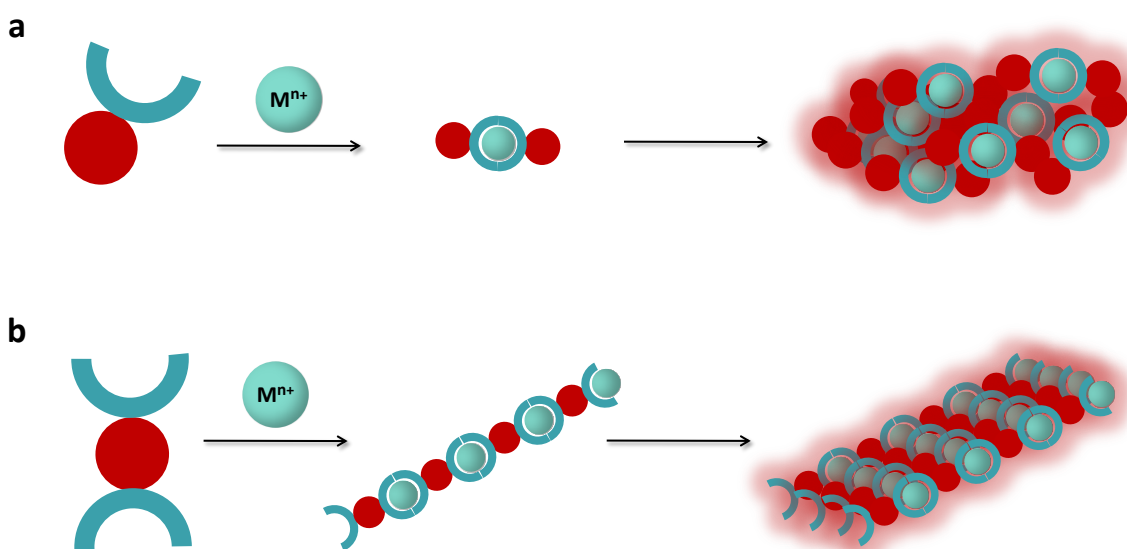
1.27 irudia. Fahrni eta kideek argitaratutako ICT prozesuan oinarritutako Zn²⁺ sentsorea.

1.2.2.2.5 Agregazioz eragindako emisioa (AIE)

Agregazioak eragindako emisioa (AIE) efektu fotofisikoari dagokio, non agregatuen lumineszentsia sakabanatutako molekularena baino indartsuagoa den. Fenomeno hau Ben Zhong Tang eta lankideek planteatu zuten duela gutxi 2001. urtean, eta ordutik AIE gertaerak eboluzionatu du fenomeno lumineszente simple batetik diziplina anitzeko ikerketa eremu batera, sentsore mekanismoetan aplikatzera barne.³⁹

AIE-n oinarritutako sentsore gehienek metalen eta estekatzailen arteko koordinazioa erabiltzen dute. AIE-n oinarritutako kimiosentsoreek analito kationikoetara lotzeko ahalmena duten estekatzailak edo talde funtzionalak dituzte, eta aldaketa estruktural

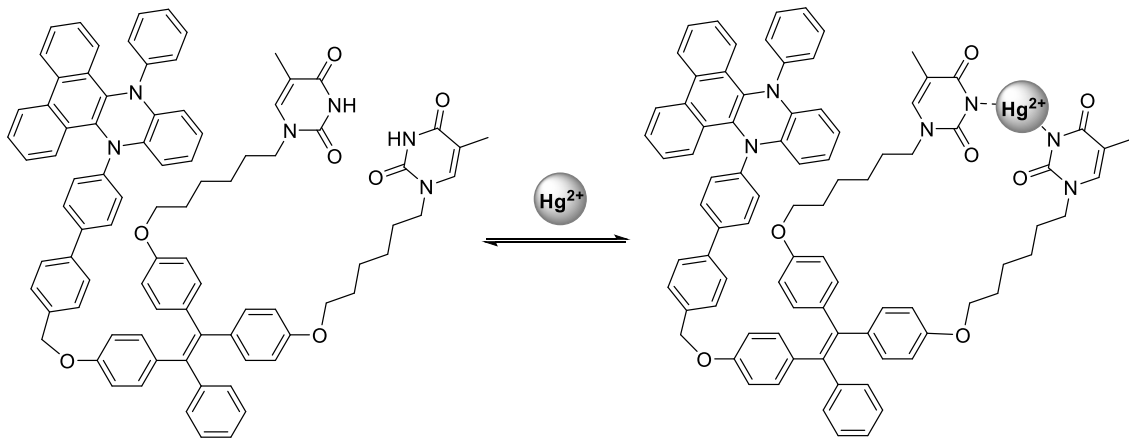
eta kimikoak eragiten dituzte, hala nola autoantolaketa edo desantolaketa, azkenean, sistemaren emisioa areagotzea edo itzaltzea eragiten dutenak. Kimiosentsore-katioi interakzioen bidez, monomero disolbagarri ez igorleak, koordinazio konplexu disolbaezinak edo agregazioa ematen duten koordinazio polimeroak sor daitezke, emisioa aktibatuko dutenak (**1.28 irudia**). Hobekuntza hori molekula barruko higiduraren murrizketari egozten zaio: RIR (Restriction of Intramolecular Rotation), errotaio intramolekularraren murrizketa, eta RIV (Restriction of Intramolecular Vibration), molekula barneko bibrazioen murrizketa barne hartzen dituen, AIE emateko mekanismo onartua.⁴⁰



1.28 irudia. AIE mekanismoan oinarritutako egiturak.

Su eta lankideek sentsore ratiometriko baten berri eman zuten, 9,14-difenil-9,14-dihidrodibentzo[a,c]fenazina (DPAC) eta tetrafeniletileno (TPE) unitateetan oinarritua (**1.29 irudia**).⁴¹ Sentsore librearen emisioak bi emisio-banda erakusten ditu, 600 nm-tan agertzen dena 475 nm-tan agertzen dena baino sendoagoa izanik. Hg^{2+} gehitzean, 600 nm-tako bandaren intentsitatea zertxobait murrizten da, eta 475 nm-takoa, berriz, izugarri areagotu. TPE unitate librearen eraztun aromatikoek biraketa askea dute erradiaziorik gabeko kanalen bidez erlaxatzeko sentsorea kitzikatzen denean, eta horregatik TPEren fluoreszentsia seinalea nolabait isila da analitorik ez dagoenean. DPAC zatiak emisio laranja-gorria du. Aitzitik, Hg^{2+} eta Ag^+ gehitzean, sentsorearen eta katioen arteko koordinazioak disolbagarritasun baxuagoko konplexuak eratzea eragiten du eta, ondorioz, agregaziora eramaten du. Agregatuen

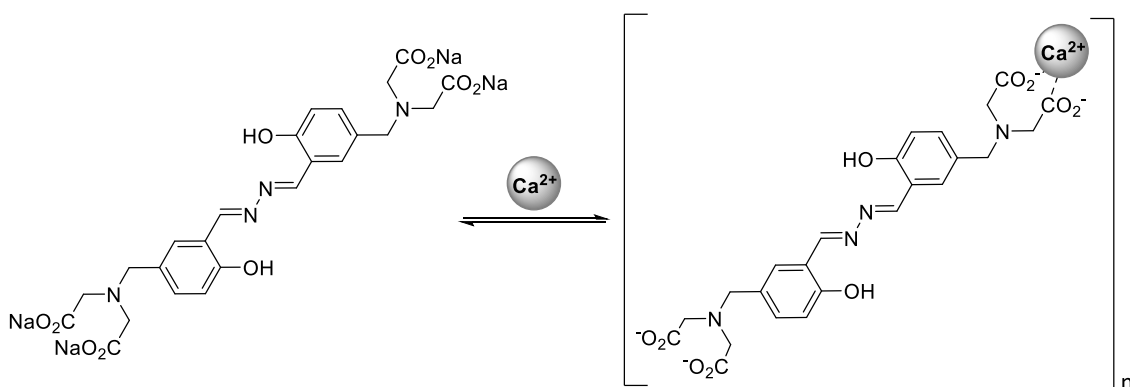
eraketak DPACen bibrazio intramolekularrak eta TPEren biraketa intramolekularrak murrizten ditu, RIM efektuaren ondorioz haien konformazioak zurrunduz. Egoera honetan, DPACak konfigurazio inklinatua hartu behar du eta emisio urdina da espektroan nagusitzen dena.



Su 2017

1.29 irudia. Su eta kideek argitaratutako AIE prozesuan oinarritutako Hg^{2+} sentsorea.

Tang eta egilekideek salziladazinan oinarrituriko sentsore bat deskribatu zuten Ca^{2+} detektatzeko, negatiboki kargatutako iminodiazetato-taldeak kelatzaile gisa gehituz (**1.30 irudia**).⁴² Ca^{2+} ioirik ezean, molekulak ondo sakabanatuta daude ur-disoluzioan, eta emisioa ia nulua da; Ca^{2+} ioiaren presentzian, berriz, zuntz agregatu oso igorleak eratzen ditu sentsoreak, iminodiazetato-talde eta Ca^{2+} ioien arteko interakzio elektrostatiko eta kelatzaileen bidez. Agregazioak 11,5 aldiz handitu zuen emisioa, maximoa 560 nm-ko uhin-luzerarekin neurtuta.



Tang 2018

1.30 irudia. Tang eta kideek argitaratutako AIE prozesuan oinarritutako Ca^{2+} sentsorea.

1.3 Ba²⁺ KIMIOSENSOREAK

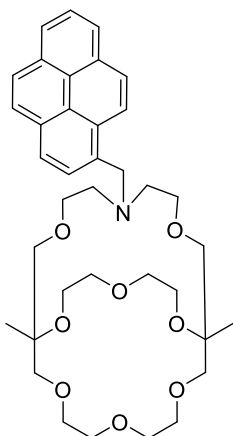
Lehen atalean deskribatu den bezala, barioaren molekula bakarrek fluoreszentsia detekzioa ikertzen da sentikortasuna eta sendotasuna lortzeko neutrino gabeko ¹³⁶Xe atomoaren beta gainbehera bikoitzaren bilaketan, zeinaren aurkikuntzak neutrinoen izaerari eta unibertsoaren hasierako historiari buruz dugun ulermena aldatuko bailuke. Garapen urrats garrantzitsu bat bario kimiosensore selektiboen sintesia da, presio altuko ¹³⁶Xe esperimentuetan sartzeko gai dena. Atal honetan, orain arte deskribatutako Ba²⁺ kimiosensore molekular guztiak kronologikoki aipatuko dira, eta ondoren NEXT kolaborazioak helburu horretarako proposatutako eta garatutako egiturak. Azkenean, FBI sentsorea, tesi honetan azaldutako 3. belaunaldiko FBIen aurreko egitura deskribatu eta eztabaidatuko da sakonki.

Ba²⁺ detektatzeko jakinarazitako lehen kimiosensorea 2004an deskribatu zuten Akashi eta egilekideek (**1.31 irudia**).^{43,44} Ba²⁺ ioiaren fluoreszentsia selektibo eta sentikorra lortu zuten metal alkalino eta lurralkalinoen artean, ingurune akuosoan. Horretarako, monoazakriptand taldea pireno talde fluoroforoarekin funtzionalizatu zuten, baina horrez gain surfaktante ez ioniko baten erabilera era beharrezkoa zen mizelak sortzeko (Triton X-100). Surfactantea gehitzeak sentsorearen disolbatzea ahalbidetzen du ingurune apolarragoa sortuz. Egoera askean, pireno eraztunaren fluoreszentsia amino taldearen PETaren ondorioz desaktibatzen da. Sentsorea katioi metalikora lotzean, nitrogenoaren elektroik bikoite ez-lotzaileak ez du jada PET prozesuan parte hartzen, fluoreszentsia berreskuratuz. Horrela, mekanismo honek intentsitatean oinarritutako sentsore bat sortzen du, katioira lotuta egoteak edo ez egoteak determinatzen duena.

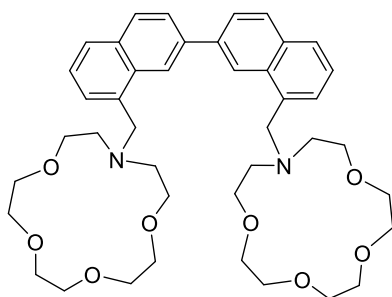
2005ean, Yano eta lankideek PET-ean oinarritutako beste Ba²⁺ sentsore baten berri eman zuten, off/on erantzunarekin (**1.31 irudia**).⁴⁵ Sentsore libreen errendimendu kuantikoa 0,0033 izan zen, PETak emisioa itzaltzen baitzuen. Katioiarekin interakzionatzean, emisio banda bat agertu zen 370 nm inguruan. Elkartze-konstantea UM-ikus eta fluoreszentsia titrazioen bidez neurtu zen, hurrenez hurren 1,6·10⁵ eta 7,7·10⁴ M⁻¹ balioak emanez. Egiturak bi hargailu dituen arren, *host-guest* estekiometria Ba²⁺ katioiarentzat 1:1 zela jakinarazi zen. Ca²⁺ eta Sr²⁺ konplexuen kasuan, 1:2 *host-guest* konplexutasuna proposatu zen.

Urte bat geroago, Poggi eta egilekideek eszimeron batean oinarritutako sentsore fluoreszente bat deskribatu zuten (**1.31 irudia**).⁴⁶ Bis-15-koroa-5-naftalenodiimida

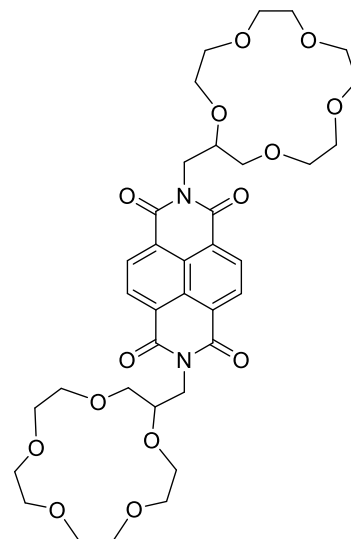
egituraren 440 nm-tako bandak fluoreszentiaren areagotze handia erakusten du Ba^{2+} ioiarekin elkarrekintzan. Hobekuntza selektibo hori fluoreszentzia areagotzen duen autoantolaketa prozesu espezifiko bati esleitu zitzaion, [2+2] espezieen eraketari esker, zeinetan eszimeru intramolekular bat eratu ahal zen. Ba^{2+} gehitu ondoren 35 aldiz erantzun fluoreszente hobea lortu zen.



Akashi 2004



Yano 2005

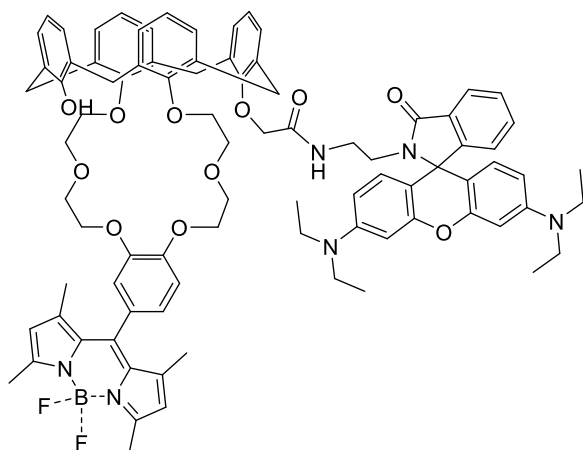


Poggi 2006

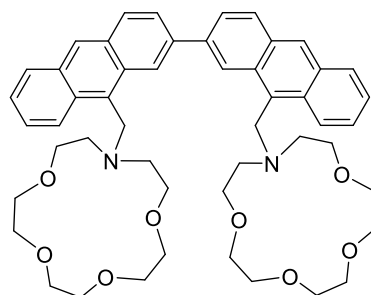
1.31 irudia. Ba^{2+} sentsoreak, Akashi eta kideek,⁴³ Yano eta kideek,⁴⁵ and Poggi eta kideek⁴⁶ argitaratuak.

2008an, sistema konplexu bat argitaratu zen: rhodamina, BODIPY eta kalix[4]areno unitateak zituen egitura bat, Ba^{2+} eta Hg^{2+} ioiak detektatzeko sentsorea (**1.32 irudia**).⁴⁷ Ba^{2+} gehituz gero, sentsorearen intentsitate fluoreszentea 15 aldiz baino gehiago handitzen da eta lerrapen batokromiko txiki bat jasaten du 507 nm-ra. Fluoreszentzia intentsitatea handitzea Ba^{2+} kelatzeari egotz dakiok, eter-koroaren oxigenoek BODIPY zatiari emateko elektroien-emaile izaera galtzen dute eta, horrela, PET prozesua partzialki desaktibatzen da eta emisioa areagotzen du.

2011n, Unno eta kideek Yanok **1.31. irudian** deskribatutakoaren oso antzeko egitura argitaratu zuten.⁴⁸ Hala ere, kasu honetan, naftalenoazko bi unitate izan beharrean, sentsorea bi antrazeno fluoroforo osatua zegoen (**1.32 irudia**). Mekanismo eragile berak fluoreszentzia 472 nm-ra igotzea eragin zuen. Lotura-konstantea $6,63 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ zen, antza, balio handiagoa lehen antzeko egiturarako lortutakoa baino.



Zhu 2008



Unno 2011

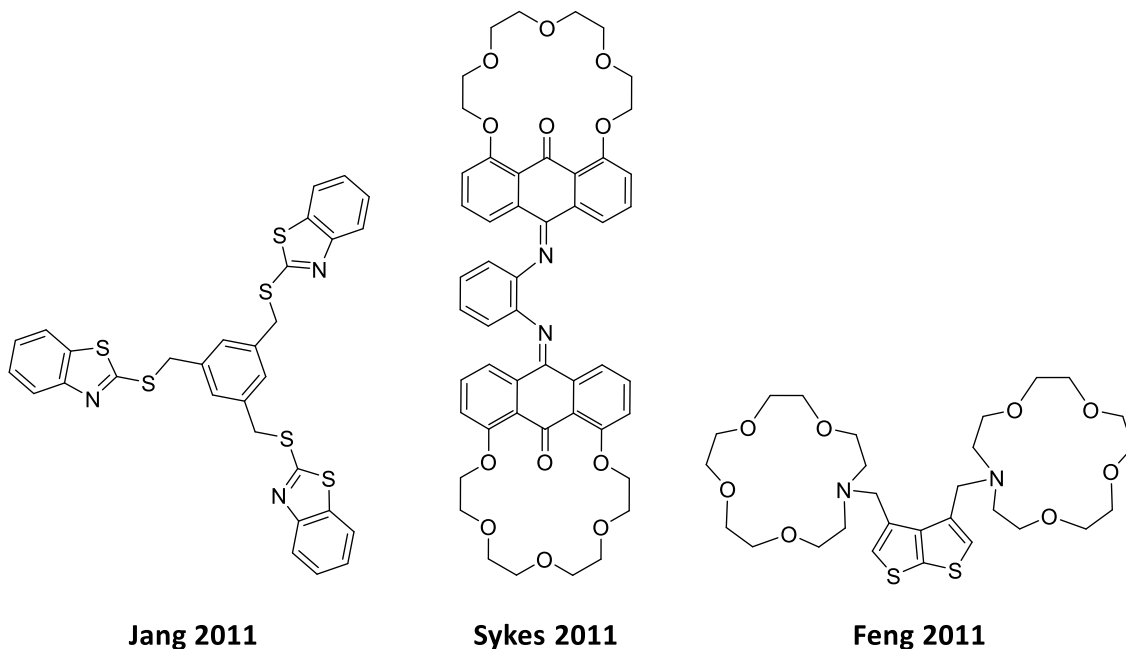
1.32 irudia. Ba^{2+} sentsoreak, Zhu eta kideek, eta Unno eta kideek argitaratuak.

2011n, 1,2-diimino estekatzailea diseinatu zuten lumineszentzia-sentsore gisa, selektibitate indartua zuena Ba^{2+} ioiaren (1.33 irudia).⁴⁹ E/Z isomerizazioak, iminetan tipikoa deank, egoera kitzikatuaren desaktibazio ez-erradiatiboa ahalbidetzen du. Hala ere, Sykes eta taldekideek deskribatutako 1,2-fenilenodiaminan oinarritutako diimindimeroak Ba^{2+} ioiaren fluoresentzia espezifikoak erakusten du azetonitrilotan 1:2 eran lotuz. Lumineszentzia imina taldeen E/Z isomerizazio blokeatuari, inguruko eterkoroen arteko interakzio ez-kobalente/koordinazio-kobalenteen bidez emandakoa, eta/edo eragin esterikoei egotzi zitzaion.

Urte berean, Jang eta taldekideek bentzotiazolean oinarritutako kimiosentsore bat deskribatu zuten, S eta N emaile mistoekin (1.33 irudia).⁵⁰ Lotura-unitateak era tripodal malgu batean ezarri ziren, eta horrek tamaina handiko metalen konplexatzea erraztu zuen, hala nola Ba^{2+} . Kimiosentsoreak THF/ H_2O disolbatzaile-nahaste batean fluoresentziaren intentsitatea areagotuz detekzio sentikorra eta selektiboa lortu zuen, nahiz eta bat balioko diskriminazio-faktorea lortu. Intentsitate areagotze txikiagoa molekularen zurruntasunari egotzi zitzaion.

Aza-koroa eterretan oinarritutako bigarren sentsore baten berri eman zen urte berean Feng eta egilekideen bitartez, 3,4-dimetiltieno[2,3-b]tiofenoan oinarritua, bi monoaza-15-koroa-5-eter taldeekin 3 eta 4 posizioetan (1.33 irudia).⁵¹ 320-410 nm arteko bandaren fluoresentzia areagotu egin zen Ba^{2+} gehikuntzan, 23 aldiz biderkatuz hain zuzen, PET prozesua blokeatzen baita nitrogeno atomoak metalera koordinatzean. Fluoresentzia erantzunaren Job irudikapenak 1:1 Ba^{2+} :estekatzaile konplexuaren

erlazioa adierazten zuen. Ba^{2+} ioiaren diametro ionikoa (2,70 Å) aza-15-koraa-5 zatiaren barrunbea (1,7–2,2 Å) baino handiagoa da, beraz, sandwich konplexu intramolekularra eratzen da.

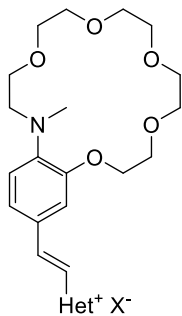


1.33 irudia. Ba^{2+} sentsoreak, Jang eta kideek, Sykes eta kideek, eta Feng eta kideek argitaratuak.

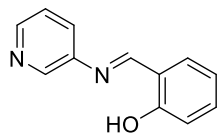
2013an, Ushakov eta lankideek sintetizatu zituzten *N*-metilbentzoaza-koraa zuten bentzotiazol, piridina eta kinolina motako molekulak, zeinak errendimendu handia erakutsi zuten metal alkalino eta lurralkalino kationentzako sentsore molekular optiko gisa (**1.34 irudia**).⁵² Katioien koordinazioak ahalbidetutako igorle gisa funtzionatzen zuten. Fluoroforoen ezaugarri hobeak bentzoaza-koraa-eterreko nitrogeno atomoaren izaera emaila handiagotari esleitu zitzaizkion, behin metalera koordinatzean, eta makrozikloaren aurre-antolaketari konplexuaren formaziorako. Emisio intentsitatea 61 aldiz areagotzea lortu zen Ba^{2+} koordinatutakoan.

2015ean, Wang eta lankideek egitura sinpleago bat deskribatu zuen Ba^{2+} sentsore gisa, *N*-salizilideno-3-aminopiridina (**1.34 irudia**).⁵³ Sentsore mota honetan fluoreszentiaren desaktibazioa C=N taldearen isomerizazioaren ondorioz ematen da eta, beraz, metal ioi bat egitura mota horiekin koordinatzeak fluoreszentzia nabarmen handitzen du C=N isomerizazioa blokeatuz. Lotura estekiometria 2:1 dela ondorioztatu zen etengabeko aldakuntza metodoen bidez, non metala sentsoreei lotuta dagoen piridinatik eta C=N taldeko nitrogeno atomotik. Fenolaren OH taldeak ez du aldaketarik jasaten.

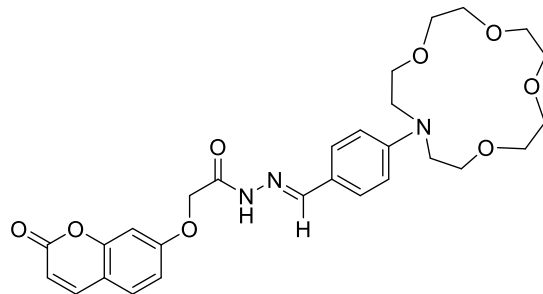
2018an, Duan eta egilekideek aza-15-koroa-5 deribatu bat deskribatu zuten kumarina eta hidrazona taldeekin osatua, zeinak Ba^{2+} katioiekiko selektibotasuna eta erantzun fluoreszentean aldaketa erakusten zuen; koordinatu ondoren fluoreszentzia seinale bikoitza emanez (**1.34 irudia**).⁵⁴ Lotura-estekiometria 1:1 zela ondorioztatu zen eta lotura-konstantearen balioa $4 \cdot 10^4$.



Ushakov 2013



Wang 2015



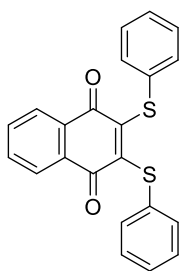
Duan 2018

1.34 irudia. Ba^{2+} sentsoreak, Ushakov eta kideek, Wang eta kideek, eta Duan eta kideek argitaratuak.

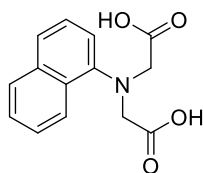
2019an, hiru Ba^{2+} sentsore berri argitaratu ziren, baina aza-koroa eterrak hartzaile gisa erabili gabe. Fenoxazinan oinarritutako kimiosentsore berri bat garatu zen, eta Ba^{2+} ioiaren detekzioarako selektibo eta sentikorra zela frogatu zen (**1.35 irudia**).⁵⁵ Kimiosentsore horrek off/on fluoreszentzia erantzuna erakutsi zuen Ba^{2+} koordinatzean, eta fluoreszentzia emisio indartsua zuen, fluoreszentiaren intentsitatea 125 aldiz areagotuz. Kimiosentsoreak karga-transferentzia intramolekular mekanismoaren bidez funtzionatzen zuen, eta hori DFT kalkuluen bitartez baieztatu zuten.

Bigarren sentsorea, naftokinonan oinarritutako sulfuro deribatua, Ba^{2+} ioien detekzio eraginkor eta selektiborako aztertu zen ingurune semi-akuosoetan (**1.35 irudia**).⁵⁶ Ba^{2+} ioiek 670 nm-tako estekatzailaren emisioa areagotzea eragiten dute, molekularen oxigeno eta sufre atomo emaileekin koordinatu eta egituraren zurruntzearen ondorioz. Horrela, 1:2 proportzioko estekiometria ematen du material honek.

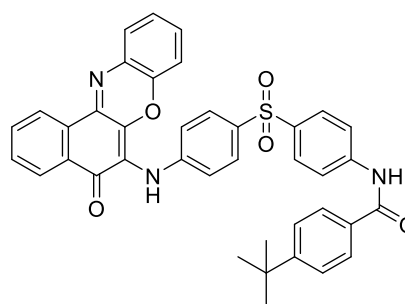
Azkenik, 2019an, Kongsriprapan eta lankideek egitura oso simple bat deskribatu zuten, naftaleno batean oinarritua, selektibitate handiko fluoreszentzia zuena Ba^{2+} detektatzeko, izan ere, katioia koordinatzean off/on moduko aktibazioa jasaten du materialak 350 nm-tan (**1.35 irudia**).⁵⁷ Katioia azido karboxilikoetatik koordinatzen da 1:1 estekiometriarekin.



Chaudhary 2019



Kongsriprapan 2019



Yoo 2019

1.34 irudia. Ba^{2+} sentsoreak, Chaudhary eta kideek, Kongsriprapan eta kideek, eta Yoo eta kideek argitaratuak.

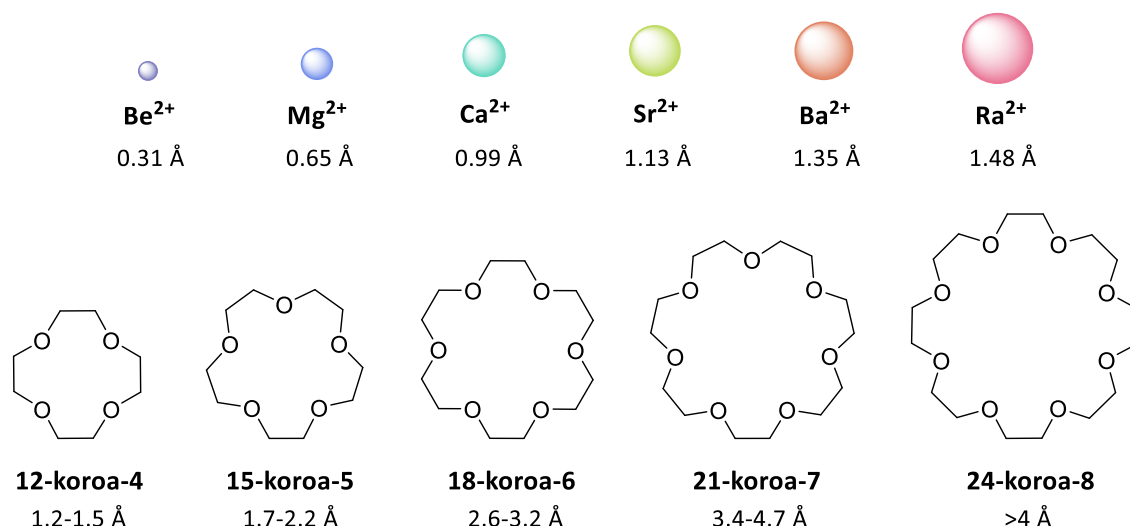
Atal honetan aipatutako sentsoreen ezaugarri garrantzitsuenak **1.2 taulan** laburbiltzen dira. Ikus daitekeenez, 2020. urtera arte jakinarazitako Ba^{2+} katioiaren sentsore guztiak OFF/ON modukoak izan dira. Gainera, Ba^{2+} detektatzeko mekanismorik ohikoena fluoroforo librearen fotoinduzitutako elektroien transferentzia desaktibatzean oinarritzen da.

Deskribatutako adibideen arabera, koroa-eterak oso erabiliak izan dira Ba^{2+} errezeptore gisa, 18-koroa-6, 15-koroa-5 edo nitrogenodun aza-koroa analogoak. Koroa-eterak *host*-molekula zikliko ezagunen kategorian daude. Dituzten eter taldeen bidez hainbat katioirako selektiboak izan daitezkeen koordinazio-barrunbe bereziki elektronegatiboak sortzen dituzte. Koordinazio-talde horien abantaila nagusia sistema aurrez antolatuta egotea da, koordinazioari lotutako galera entropikoa minimizatzeko. Arazo nagusia da, bestalde, konformazio-askatasun murriztuak ez dituela hain toleranteak egiten egiturazko aldaketekiko, nahiz eta horrek, aldi berean, selektibitate altua ekar dezakeen.

1.2 taula. Gaur arte argitaratutako Ba²⁺ sentsore organikoen laburpena.

Egilea	Erantzuna	Fluoreszentiaren igoera		Mekanismoa	K _a
		f _λ [(I-I ₀)/I ₀]	Fold [I/I ₀]		
Akashi 2004	off/on	-	-	PET	-
Yano 2005	off/on	-	-	PET	1,5·10 ⁵
Poggi 2006	off/on	-	35	Excimer	-
Zhu 2008	off/on	-	15	PET	1,68·10 ⁵
Unno 2011	off/on	-	-	PET	6,63·10 ⁵
Jang 2011	off/on	1	-	Rigidif.	4,28·10 ³
Sykes 2011	off/on	-	7	ICT/Rigidif.	1,1·10 ⁷
Feng 2011	off/on	-	23	PET	1,80·10 ⁵
Ushakov 2013	off/on	-	61	Twisted ICT	10 ⁵ - 10 ⁸
Wang 2015	off/on	0,94	-	PET	2·10 ⁶
Duan 2018	off/on	-	2	PET	4·10 ⁴
Chaudhary 2019	off/on	-	14	PET	3,29·10 ³
Kongsriprapan 2019	off/on	-	-	PET	-
Yoo 2019	off/on	-	125	ICT/exciples	1·10 ⁶

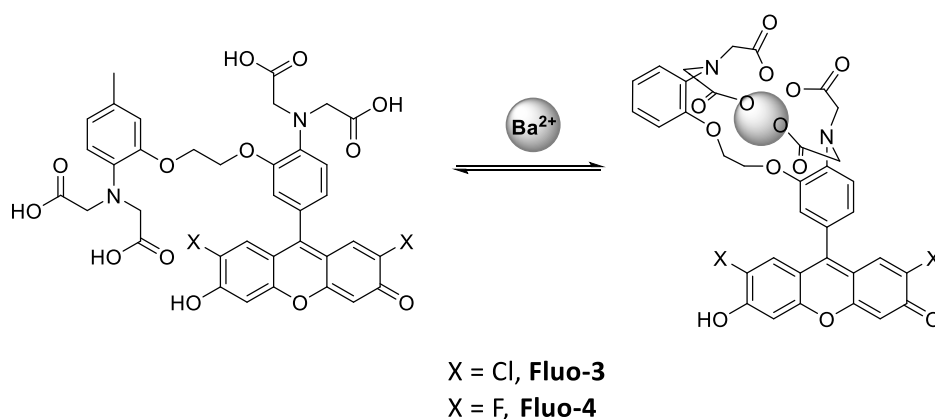
1967an, Pedersenek kasualitatez aurkitu zuen koroa horiek era selektiboan koordinatu zitzaketela metal alkalinoak.⁵⁸ Konplexuak sortzeko arrazoia koroa-eterretako oxigeno-atomoen eta metal katioien arteko koordinazio elkarrekintzak dira. Aurreko adibideetan azaltzen den bezala, beste heteroatomo batzuk ere sar daitezke, hala nola nitrogenoa edo sufrea. Koroa-eterren unitate errepikariak ingurune akuoso zein organikotan disolbagarriak diren etileno oxido anifilikoak dira, eta, beraz, bi inguruneetan erabil daitezke. Selektibitatea makrozikloaren tamainaren araberakoa da (**1.36 irudia**). Adibidez, aurretik deskribatutako sentsoreek 15-koroa-5 eta 18-koroa-6 gaitasuna erakusten dute Ba²⁺ dikatioia lotzeko.



1.36 irudia. Lurralkalino batzuen erradioaren eta hainbat eter koroaren tamainaren arteko konparaketa.

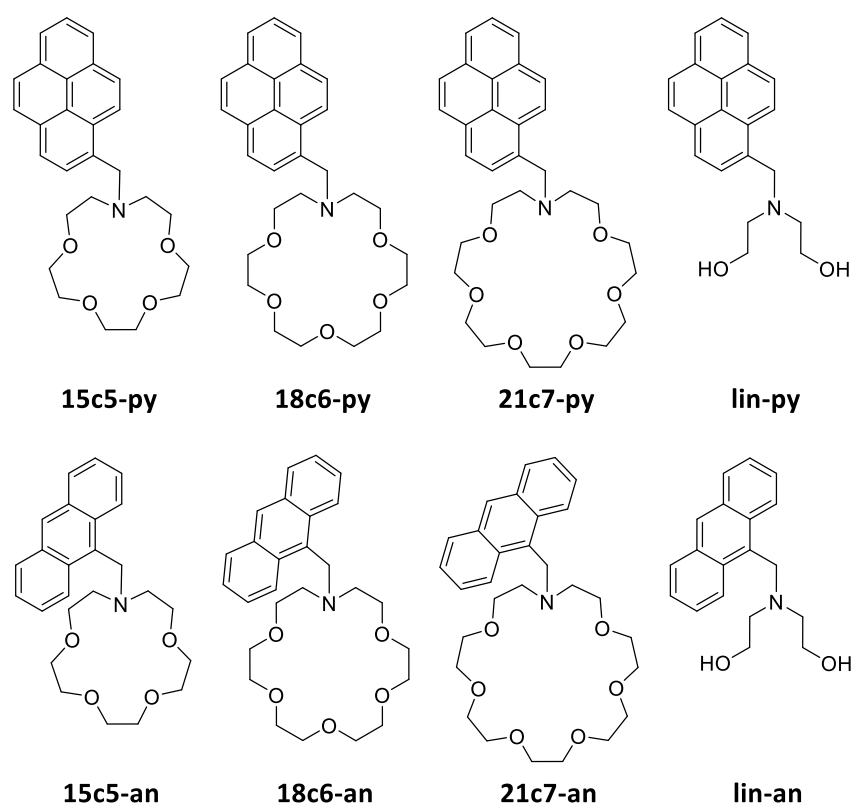
1.3.1 NEXT

NEXT proiektuaren aurretik, 2016an, Nygrenek proposatu zuen molekula bakarrean oinarritutako fluoreszentzia erabiltzea Ba²⁺ ioia detektatzeko, eta azakoroetan oinarritutako off/on sentsore fluoreszenteak erabiltzea proposatu zuen.¹¹ Ideia horri jarraituz, Ca²⁺ katioia detektatzeko optimizatutako adierazle bat erabiliz (**1.37 irudia**), sentsore bat lortu zen disoluzio akuosoetan Ba²⁺ katioiak detektatzeko. Horretarako, talde berak zuntz bidezko sistema optiko bat erabili zuen.¹² Fluoreszentiaren intentsitatea 85 aldiz areagotzen zen Ba²⁺ koordinatu ostean. Ondorioztatu zuten sentikortasun hori nahikoa zela ikerketa gehiago egiteko eta Ba²⁺ katioiek eragindako fluoreszentzia ingurune lehor nobleetan determinatzeko.



1.37 irudia. Fluo-3 eta Fluo-4 sentsore egiturak Nygrenek Ba²⁺ detektatzeko proposatuak.

2019an, Woodruff eta lankideek NEXT lankidetzaren barruan, bariora fase lehorrean detektatzeko bi kimiosentsore familia garatu zituzten presio handiko xenon gas detektagailuetan erabiltzeko (**1.38 irudia**).¹⁴ off/on sentsore familiak bi fluoroforo ezberdinez osatuak zeuden: pirenoak eta antrazenoak, metileno talde batekin metal hartzaile funtzioa duten tamaina ezberdineko hiru aza-koroa eterretara lotuak. Ez zen espero dietanolaminadun estekatzaila linealak katioia lotuko zuenik, baina kontrol-sistema gisa sartu zen ikerketa lanean. PET-etan oinarritutako sentsoreak azetonitrilo disoluzioetan aztertu ziren eta, aurretik aztertutako bere Ba²⁺ sentsoreetan geratzen zen bezala, **18c6** espezieek fluoreszentsia erantzunik sendoena erakutsi zuten. Denentzako 1:1eko estekiometria ondorioztatu zen eta **18c6-an** sentsorearentzako $6,25 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ eko K_a neurtu zen.

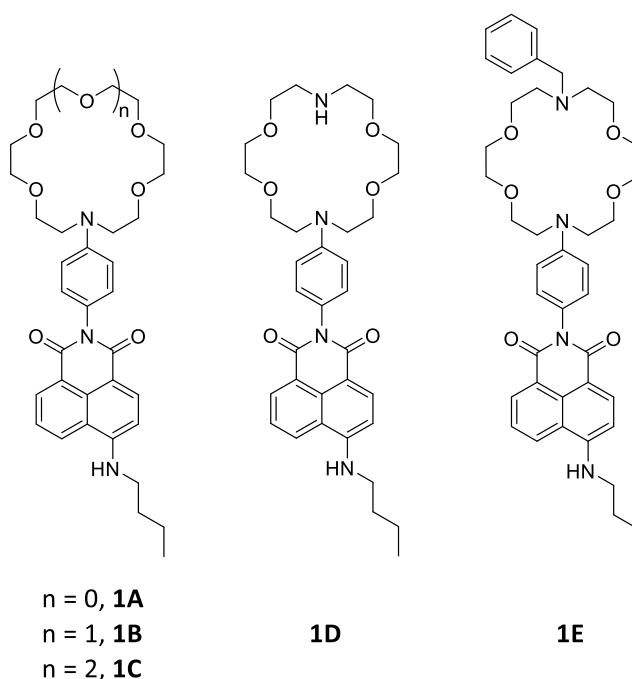


1.38 irudia. Woodruff eta kideek argitaratutako sentsore familiak Ba²⁺ detektatzeko, NEXT kolaborazioaren izenean.

Gainera, ingurune lehorrean fluoreszentsia neurketak egin ziren kelatu gabeko disoluzioekin. Laginak prestatzeko, disoluzio lagin bakoitzaren tanta batzuk lehortu ziren kristalezko plater batean, eta platera ondoren plaka berogailu batean lehortu zen. Ondorioztatu zutenenez, **18c6-an** sistemak fase lehorrean erantzun zuen, molekula askeari

zegokion ia seinale intrintsekorik gabe, eta fluoreszentsia-mikroskopiaren bidez Ba^{2+} ioiari sentikorra zela ikusi zen.

2020an eta 2021ean, talde berak beste sentsore familia baten berri eman zuen, monoazakoroa eta diazakoroa naftalimida deribatu fluoreszenteak (**1.39 irudia**).^{59,60} Berriz ere, 18-koroek emaitza hobek erakutsi zituzten 15-koroa-5 eta 21-koroa-7 zikloen aldean. Sentsoreak PET desaktibatua dute, eta Ba^{2+} gehitzean, 530 nm-ko emisio-banda bat agertzen da, beraz, off/on sentsore gisa jokatzen dute. $1,3 \cdot 10^6$ - $1,7 \cdot 10^6$ M^{-1} K_a balioak neurtu ziren **1B**, **1D** eta **1E** azetonitrilo disoluzioetarako. **1E** konposatuak disoluzio-fasean 22 aldiz emisio altuagoa erakutsi zuen Ba^{2+} katioiaren presentzian. Kasu honetan, sentsoreak zianoakrilatozko film batean txertatu ziren, beirazko xafla baten gainean, eta SMFI mikroskopia erabili zen Ba^{2+} ioiari koordinatutako fluoroforo molekula banakoak aztertzeke.



1.39 irudia. Naftalenoan oinarritutako Ba^{2+} sentsore familia Woodruff eta kideek argitaratua.

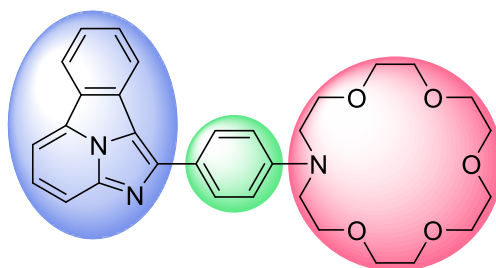
1.3.2 FBI

2020an, Cossio irakaslearen taldeak Ba^{2+} detektatzeko sentsore ratiometrikoen familia berri baten garapena argitaratu zuen, Fluorescent Bicolour Indicator izeneko, FBI gisa laburtua (**1.40 irudia**).⁶¹ FBI kontzeptua HPXe etorkizuneko esperimentu batean barioa detektatzeko sentsore baten estrategia berri baten oinarritzat hartu zen.

FBIaren diseinua fluoroforoaren egiturazko eraldaketa batean oinarritu zen, Ba^{2+} katioiarekin elkarrekintza egotean. Horrela, FBI gai izan zen kelazio bidezko kolore-emisioa barioarekin aldatzeko, Ba^{2+} sentsore ratiometriko gisa jokatuz. Gainera, aurkeztutako 61 nm-ko emisio aldaketa handiaren ondorioz, egileek adierazlea bikoloredun sentsore gisa deskribatu zuten. Lotura-konstantea $5,26 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ dela neurtu zen Azetonitrilo soluzioan, 180 diskriminazio-faktorea emanez, barioari lotutako sentsorearen emisioaren eremuan. Era berean, frogatu zuten kelazio eta desplazamendu hori barioarekin bakarrik sortzen zela, eta adierazlearen erantzunak ez zuela konplexu supramolekularrik osatzen elementu lurralkalinoetan (Be^{2+} , Ca^{2+} eta Mg^{2+} , adibidez), ezta inguruan maiz aurkitzen diren beste elementu alkalino batzuekin ere (Na^+ edo K^+).

Ingurune lehorrean, silizea euskarri fisiko gisa erabiliz, frogatu zuten FBIk $2,5 \cdot 10^4$ diskriminazio-faktorea zuela. Hau, bario perkloratoa ($\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$) sublimatuz silizezko pastilla batean jarritako FBI molekulen gainean eta mikroskopioa erabiliz frogatu zen. Haien hitzetan, “lehen aldiz frogatu zuten Ba^{2+} konplexu supramolekularraren sorrera ingurune lehor batean”.

FBIak hiru zati ditu, **1.40 irudian** ikus daitekeen bezala: Urdinez, fluoroforo-nukleoa, bentzo[a]imidazo[5,1,2-cd] indolizino bat; berdez, eraztun birakari bat, banatzaile gisa; eta, gorritz, 1-aza-18-koro-6-makroziklo bat, hartzaile unitate gisa.

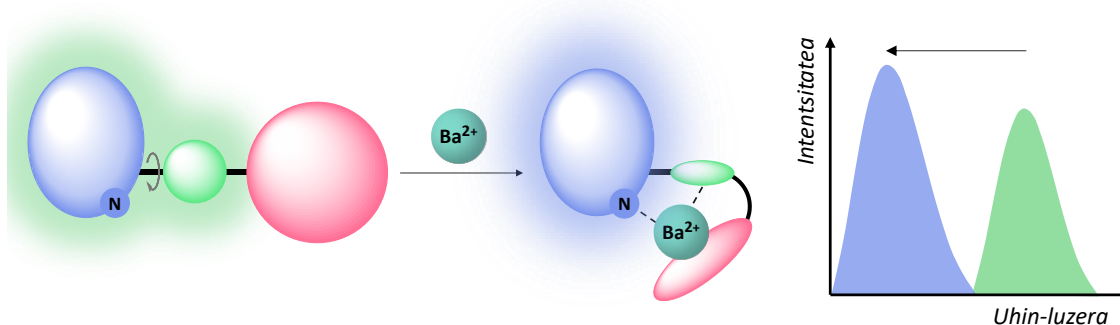


1.40 irudia. FBIaren egitura, egiturako zatiak kolorez argizatuak.

Egileek azaldu zuten bezala, egituraren funtsezko bi osagai modu kontzientean diseinatu ziren. Lehen, fluoroforoa, nitrogenoa duen poliheteroziklo aromatiko bat, non nitrogeno atomo bat dagoen Ba^{2+} elkarrekintza izateko gai dena. Bigarrena erdiko eraztunari buruzkoa da, indolizinari lotuta, Ba^{2+} ekin elkarrekintza bat eratzeko gai dena eta ondorioz biratu eta fluoroforotik deskonektatzeko gai dena lotura libre birakari

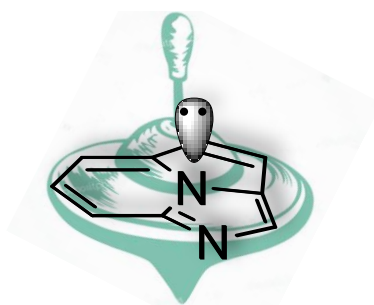
baten bidez. **1.41 irudiak** FBIren egitura Ba^{2+} loturarako aplikatutako estrategia eta emisioaren aurreikusitako aldaketa urdina laburbiltzen ditu.

Sentsorearen forma librean, hau da, barioari lotuta ez dagoenean, nukleo indolizinoa eta erdiko feniloa plano koplanarrean daude, fluoroforo konjugatua osatuz. Azetonitrilo soluzio batean, sentsore librearen emisio-banda 490 nm-tan zentratzen da. Barioarekin kelatzean, katioiak nukleoaren nitrogenoarekin, aza-korua hartzitzailearekin eta fenilozko espaziadore birakariarekin interakzionatzen du. Egitura-berrantolaketa horrek nukleo indolizinoaren eta espaziadore aromatikoaren arteko konjugazioa galtzea eragiten du, igorle fluoreszentea nukleo indolizina mugatuz. Egitura-aldaketa hauek konposatuaren emisio-espektoaren aldaketa urdina eragiten dute. Ba^{2+} -ri lotutako FBIk banda egituratua du 420-460 nm artean.



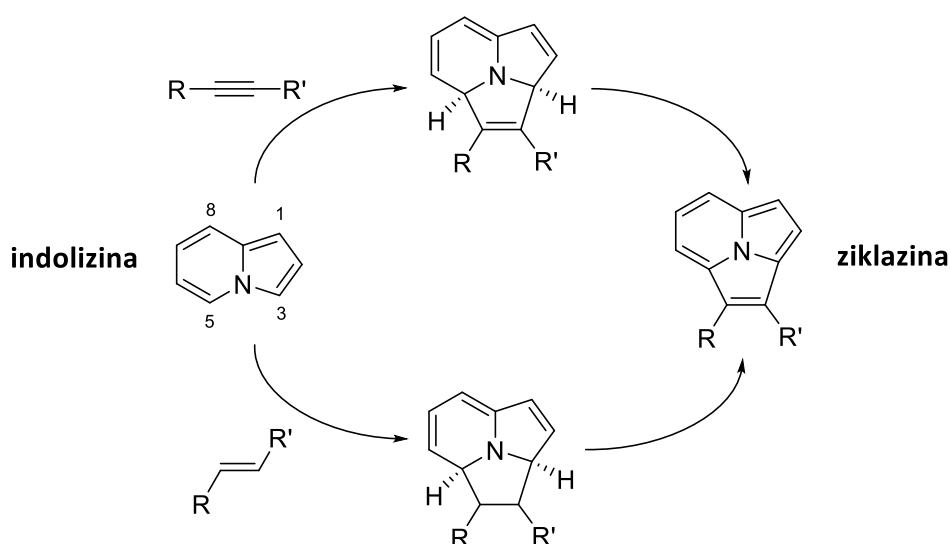
1.41 irudia. Bi zatitan egituratua dagoen sentsore luminizentearen sistema, katioi gabe eta bere presentzian, eta honek eragindako emisioa.

Egiturak duen ziklazinak, 12π elektroiez osatutako sistema elektroniko interesgarria du. Ziba jostailuaren antza du, 10π elektroidun sistema aromatiko deslokalizatuarekin eta nitrogenoaren elektroie ez lotzaile parearekin, zibaren helduleku gisa (**1.42 irudia**). Horregatik, egiturak simetria plano bat du.



1.42 irudia. Ziklazina sinple baten irudikapena nitrogenoaren elektroie ez lotzaile parearekin, eta ziba batekin konparatuta.

Duela 60 urte, Boekelheide izan zen ziklazina sintetizatzen lehena, eta erreakziorako [8+2] mekanismoa bat proposatu zuen.⁶² Erreakzio honetan, [8+2] zikloadizio deitua, indolizina zati batek dienofilo, alkeno edo azetilenok batekin erreakzionatzen du (**1.1 eskema**). Ikuspegi praktikotik, ziklazinak eta bentzo deribatuak entitate interesgarriak dira. Alde batetik, konposatu fluoreszenteak direnez, aplikazio lumineszenteak egiteko hautagaiak dira.⁶³ Beste alde batetik, jarduera biologikoa ere baduela topatu dute, eta azken urteetan estrogeno eta konposatu antiinflamatorio gisa frogatuak izan dira.^{64,65} Zati indolizinoak π -gehiagizko heteroziklo da, non elektroio populazio handiena C-3 karbono atomoaren inguruan dagoen. Honela, indolizinen kimikaren zati nagusia posizio honetan adizio eta ordezkapen elektrofiliko sinplean oinarritzen da.^{66,67}



1.1 eskema. Ziklazina baten formazioa indolizina batetik hasita, eta alkeno edo azetilenok batekin erreakzionatuz.

1.4 IRIDIO KONPLEXUAK

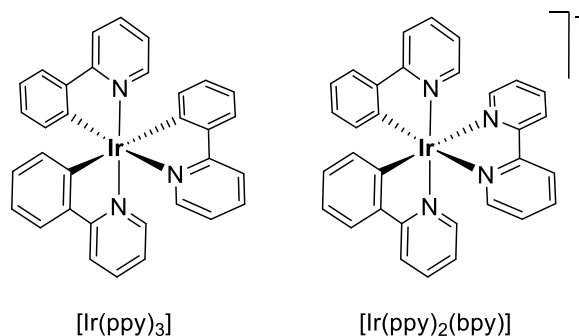
Nahiz eta orain arte, aurreko atalean zehaztu den bezala, Ba²⁺ sentsorerako jatorri organikoko konposatuen berri eman den, katioiak detektatzeko metalezko konplexuak ere asko publikatu dira. Izan ere, platino(II), rutenio(II), renio(I) eta iridio(III) metalezko konplexuak oso erabiliak izan dira anioi, ioi metaliko eta biomolekulentzako sentsore gisa.⁶⁸ Testuinguru honetan, Ir(III) fosforeszenteek interes handia piztu dute, beren abantaila estruktural eta luminiszenteak direla eta, besteak beste, egitura aldatzeko erraztasuna, ligandoen eraldaketaren bidez, edo denbora luzeko emisio fosforeszentea.

Horregatik, azken hamarkadan, hainbat iridioan oinarritutako egitura fotoluminiszente aplikatu dira katioi-sentsore gisa.

Iridioa hirugarren lerroko trantsizioko metala da, metal preziatuen taldeko kidea, 1803an Tennant kimikari ingelesak platinozko zikinkeria gisa aurkitua. Izena, Iris latin izenetik dator, ortzadar greziarren jainkosa, iridio gatz ezberdinen kolore nabarmen eta askotarikoengatik. Iridio-elementuak eskaintzen duen aniztasun kimikoa gorabehera, oxidazio-egoera askorekin (-3, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7, +8, +9), +1 eta +3 dira oxidazio-egoerarik ohikoenak.

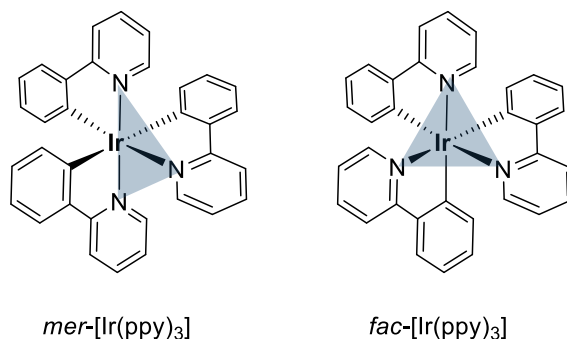
Ir(I)-ak $5d^8$ elektro-sistema du, eta tetra- eta penta-koordinatu konplexuak osatzen ditu, zeinen geometria molekularra plano-karratua edo bipiramidal-trigonala den, hurrenez hurren. Ir(III) oxidazio egoeran, iridioa $5d^6$ zentro bat da, hexa-koordinatu eta egitura oktaedrikozko iridio konplexuak sortzen dituena. Ir(III) konplexu oktaedrikoen azken familia hauek, konplexu fosforeszente ezagunenetakoak dira. Iridio oktaedriko familia konplexuak, C^N estekatzaille ziklometalatuarekin, propietate fotofisiko harrigarriak ditu, eta, ondorioz, konposatu hauek oso desiragarriak dira hainbat aplikazio argidunetan. Molekula organikoen emisio fluoresentearekin alderatuta, Ir(III) konplexu ziklometalatu horiek, oro har, bizitza-denbora luzeko fosforeszentzia erakusten dute, Stokes aldaketa handiak, errendimendu kuantiko handiko emisioak eta abar erakusten dituzte.

Iridio oktaedriko $5d^6$ konplexu luminiszente erabilienak bis- eta tris-ziklometalatuak dira, eta horrek potentzialki eskuragarri dauden egituren sorta zabaltzen du, konplexu ionikoak edo neutroak sortuz. Arketipo konplexuak, fenilpiridina eta bipiridina estekatzailleekin Ir(III) bis- eta tris-ziklometalatuak, $[Ir(ppy)_3]$ eta $[Ir(ppy)_2(bpy)]^+$, **1.43 irudian** erakusten dira. Ir(III) ziklometalatuak heteroleptiko gisa kategoriza daitezke, iridiak estekatzaille desberdinak dituenean (adibidez, bis-ziklometalatuak) edo homoleptikoak, hiru estekatzaille berdin dituenean.



1.43 irudia. Iridio(II) konplexu kationiko eta neutro arketipoen egitura estereokimikoen diagramak.

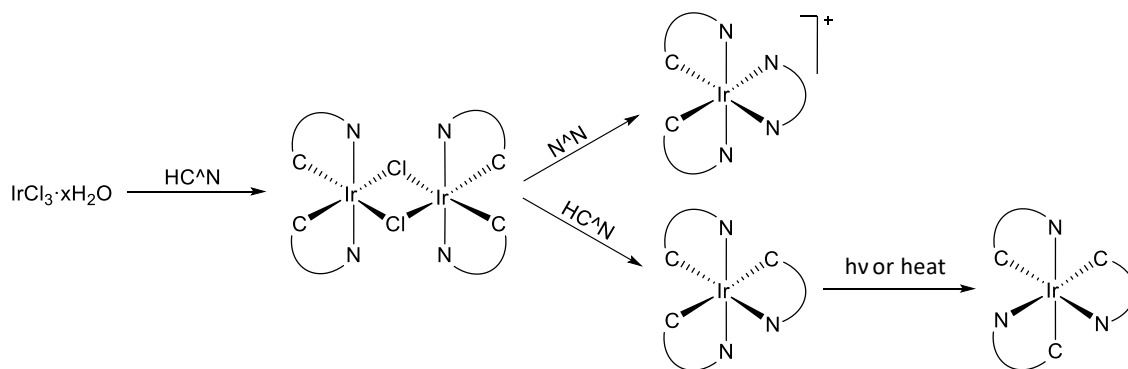
Gainera, Ir(III) konplexuek egitura oktaedriko bat dute, isomero optiko ezberdinak sortuz estekatzaileen koordinatzen diren moduaren arabera. Konplexu homoleptiko ziklometalatuen kasuan, isomero geometriko fazialak eta meridionalak aurkezten dira (**1.44 irudia**). Isomero faziala produktu termodinamikoa da, batez ere karbono emaleak eragiten duen trans efektu indartsuagatik sortzen baita. Isomero meridionala produktu zinetikoa da. Bi isomeroek propietate fotofisiko ezberdinak dituzte, eta isomero fazialak, isomero meridionalarekin alderatuz, magnitude-ordena bat handiago du emisioaren errendimendu kuantikoa. Gainera, konplexu oktaedriko hauek kiralak dira metalean, (Λ eta Δ), baina kasu gehienetan hauen nahasketa gisa lortu eta erabiltzen dira.



1.44 irudia. Ir(ppy)₃ meridional eta fazialaren diagrama estereokimikoak.

1.2 eskeman ikus daitekeenez, Ir(III) ziklometalatuen bi konplexu motak, kationikoa eta neutroa, bi urratsen bidez sintetizatzen dira: lehenik, Ir(III) dikloro-zubidun dimeroaren eraketarekin [Ir(C[^]N)₂(μ -Cl)]₂ estekatzaile zikometalatazailearen (HC[^]N) eta IrCl₃ hidratatuaren arteko erreakziotik. Bis- eta tris-deribatu ziklometalatuak kloro-zubidun dimeroa ebakiz lortzen dira normalean, halogenatu baten bidez eta ondoren hirugarren estekatzailearekin erreakzionatuz (base baten laguntzaz, behar izanez gero). Lehen esan bezala, honela, Ir(III) konposatuetan Λ eta Δ enantiomeroak nahaste gisa lortzen dira, baina nahi izanez gero, bi enantiomero horiek metodologia ezberdinen bidez bereiz

daitezke.⁶⁹⁻⁷¹ Lehen esan bezala, konplexu tris-ziklometalatueterako, bi isomero posible daude, faziala eta meridionala, azken hau baldintza moderatuetan sintetizatuz eta, beroak edo argiak eraginda fazialera bihur daitezke. Askotan, literaturan, aurrizkia alde batera uzten da, eta suposatzen da isomero fazialari buruz eztabaidatzen ari direla, normalean meridionala baino askoz ere fluoroforo hobeak direlako.



1.2 eskema. Iridio(III) konplexu oktaedriko kationiko eta neutroen sintesi eskema.

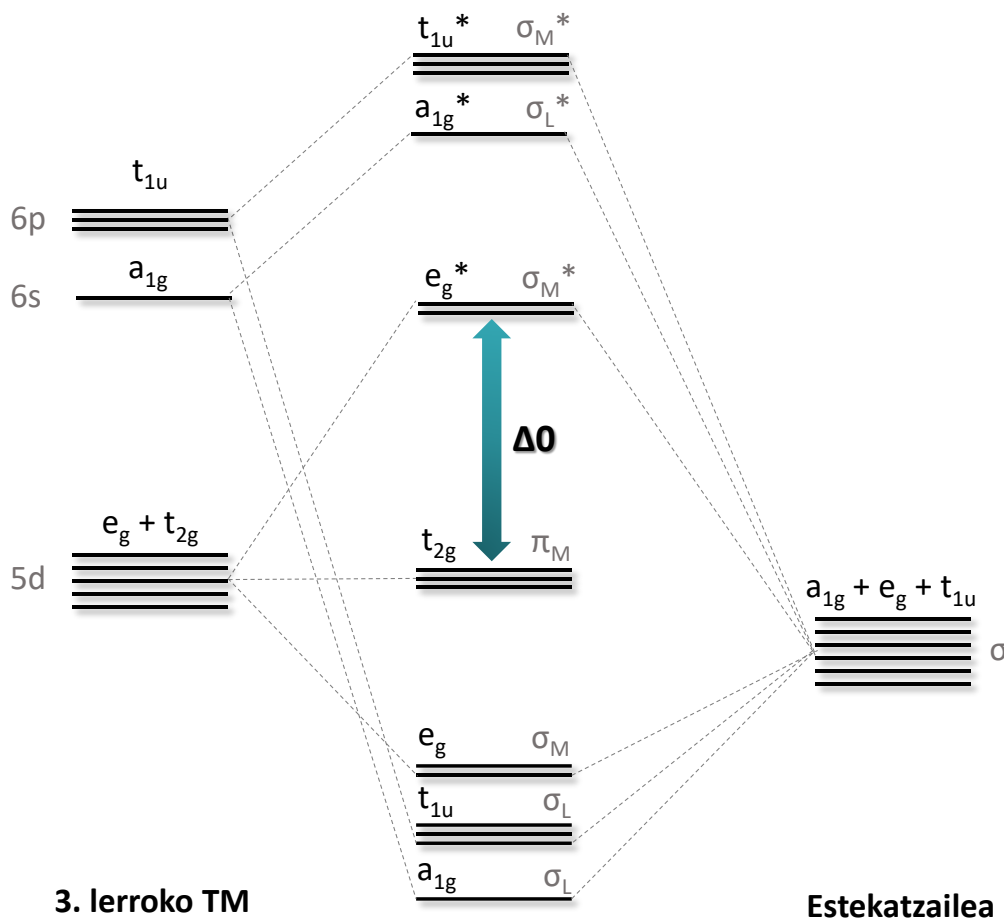
Konplexu neutro tris-zikometalatuak eragozpen garrantzitsu batzuk dituzte, hala nola, produktuan bi isomeroak egotea, sintesirako maiz behar izaten diren baldintza gogorak, edota arazketa-prozesuetan aurkitzen diren zailtasunak. Aldiz, baldintza arinagoak erabiltzen dira konplexu kationikoak lortzeko $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ estekatzaile neutroarekin eta emaitza onak izaten dituzte. Gainera, haien izaera kationikoa lagungarria da arazketa prozesurako. Adibidez, iridio bis-ziklometalatu(III) kationiko, bi fenilpiridina eta 2,2'-bipiridina edo 1,10'-fenantrolina dituzten konplexuak, argia igortzen duten gailu ezberdinetan asko aplikatu dira. Konplexu hauek fosforeszentzia handia erakusten dute giro-tenperaturan, eta asko ikertu dira energia gutxi kontsumitzen duten gailuak eraikitzeko, hala nola, argia igortzen duten diodo organikoak (OLED) eta argia igortzen duten zelula elektrokimikoak (LEC).^{72,73} Gainera, beren prozedura sintetiko sinpleek aukera ematen dute beren propietate fotofisikoak aldatzeko estekatzaileak moldatuz.

Ir(III) konplexu bis- eta tris-ziklotometalatuak dituzten propietate fotoluminiszenteen jatorria eta ezaugarriak hurrengo atalean zehaztuko dira. Ondoren, Ir(III) egitura oktaedriko hauetan oinarritutako katioi kimiosentsore fotoluminiszenteak aipatuko dira.

1.4.1 Ir(III) fotoluminiszentzia

1.45 irudian, egitura oktaedrikoa duen trantsizio metal konplexuaren orbital molekular orokorrak (MO) agertzen dira. Simetria eta energia konparagarria duten estekatzailerak eta metalen orbital atomikoen arteko gainjarpenak osatzen ditu orbital molekularrak. Orbital atomikoen uhin funtzioak konbinatzen direnean, lotura eta antilotura orbital kopuru bera sortzen dute. Orbitalak a_{1g} , t_{1u} , e_g eta t_{2g} bezala izendatzen dira, non izenak orbitalen degenerazio eta simetria adierazten duten.

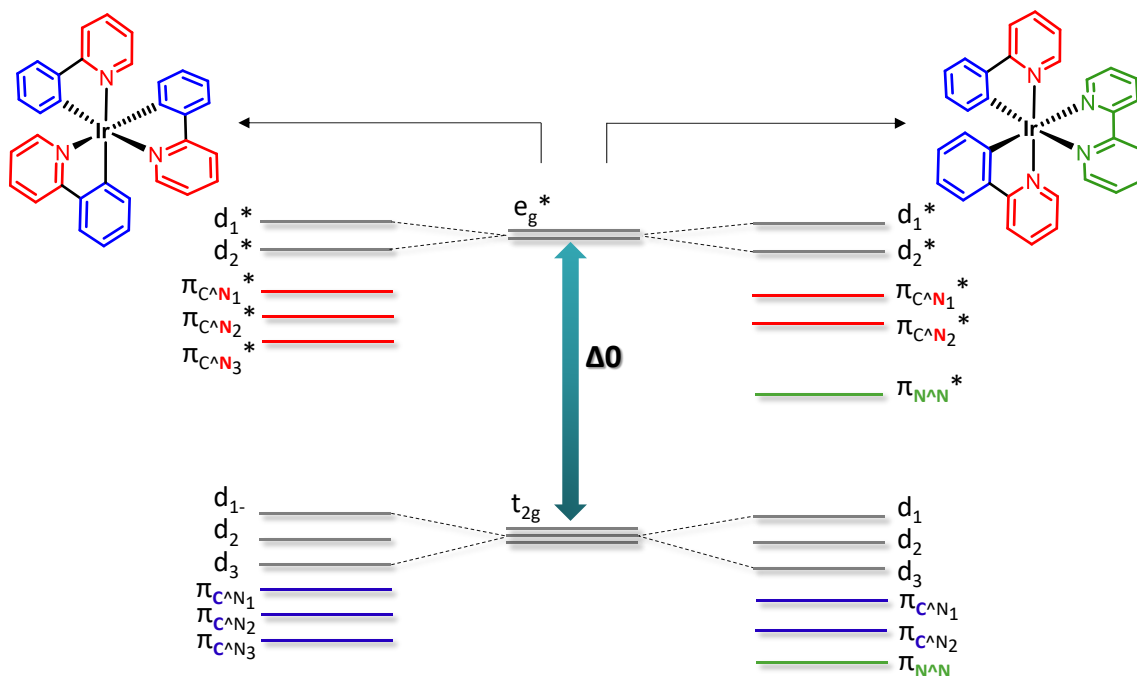
d^6 konplexu oktaedriko batean, ligando eremu oktaedrikoko d-orbital degeneratuak ezegonkortu eta banatzen ditu Δ_0 energiak. Hiru t_{2g} orbitalen eta bi e_g orbitalen arteko energia, metalen oxidazio egoeraren, zenbaki atomikoaren eta ligandoa eremuaren indarraren arabera da. Iridio oktaedriko konplexuek, metalaren oxidazio egoera altuaren eta bere 5d orbitalen tamainaren ondorioz, Δ_0 balio handiak erakusten dituzte. Gainera, ligando aromatikoz metalatuek lotura sendoak sortzen dituzte trantsizio metalekin, eta horrek energia-arrakala areagotzen du.



1.45 irudia. Trantsizio-metal konplexu oktaedriko baten Orbital Molekular diagrama.

d^n ioi metaliko baten konplexu oktaedriko baten oinarrizko konfigurazio elektronikoan, a_{1g} , t_{1u} eta e_g motako orbital molekularrak erabat betetzen dira, n elektroiak t_{2g} eta e_g^* motako orbitaletan geratzen diren bitartean. Oinarrizko egoeran, d^6 iridio konplexu batean, hiru t_{2g} orbitalak beteta eta e_g orbitalak hutsik egongo dira.

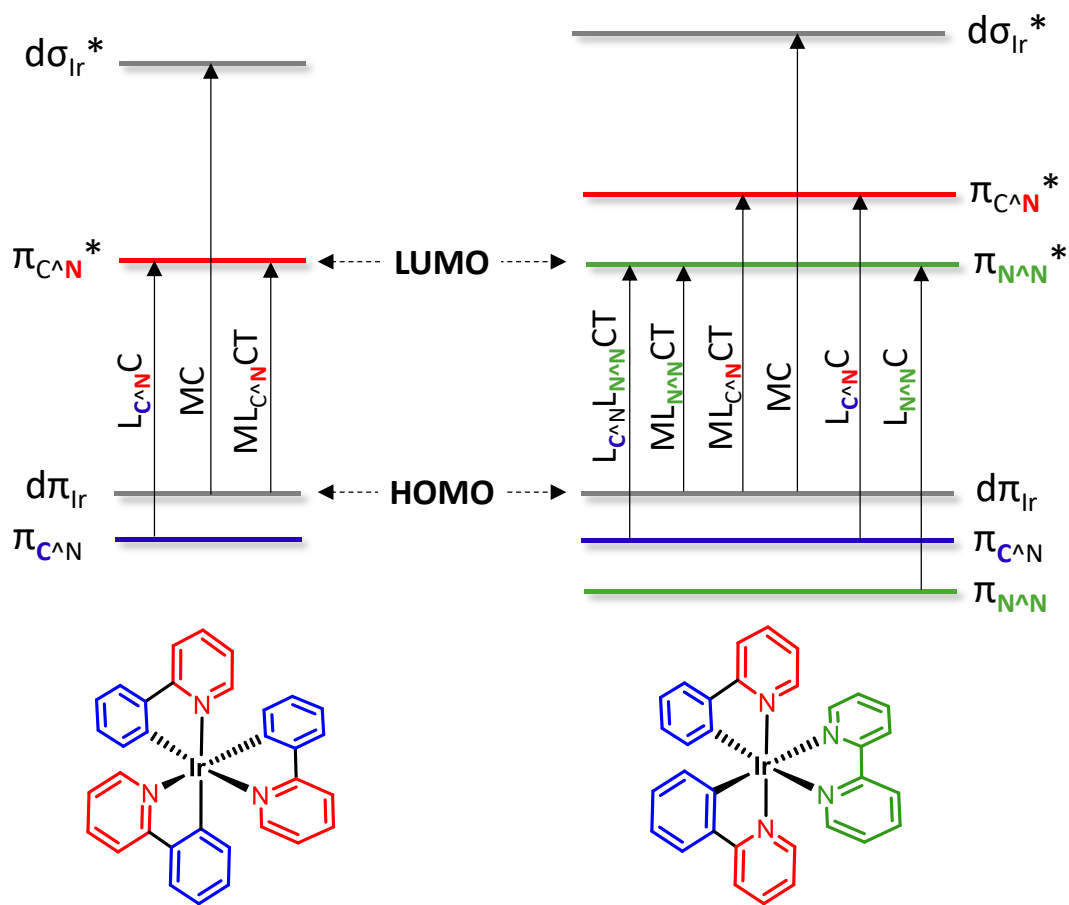
1.45 irudian agertzen den diagramak simetria oktaedrikoa duen konplexu homoleptiko idealean oinarritutako orbital molekularra erakusten du, eta ligando σ emaileak besterik ez ditu barne hartzen; beraz, t_{2g} metalaren eraginpean dago. Hala ere, konplexu oktaedriko gehienek C_3 baino simetria baxuagoa dute. Ondorioz, t_{2g} eta e_g orbitalak jada ez daude endekatuak eta d_n eta d_n^* orbitaletan banatzen dira, nahiz eta oraindik energia antzekoa izango duten. Gainera, π elkarrekintzak presente daudenean, energia are gehiago aldatzen da, ligandoaren π -emaile edo π -hartzaille izaeraren arabera. Ez hori bakarrik, ligandoetan, ppy eta bpy, zentratutako orbitalak ere eskuragarri egongo dira. Azkenean, $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ arketipo neutroarentzat eta $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ kationiko konplexuarentzat, **1.46 irudian** agertzen diren diagramak irudika litezke, banatutako d_n eta d_n^* orbitalak grisez, fenilpiridinen orbitalak urdinez eta gorritz, eta bipyridinarenak berdez.



1.46 irudia. Orbital Molekularren energia mailaren irudikapena.

Diagrama orbital molekular sinplifikatu hauek kontuan hartuta, konposatu hauen orbital molekular ez-okupatuak baxuenak, LUMOk, π^* izaera izango du, $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ -ren

kasuan, fenilpiridinarene piridinan eta $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ -ren kasuan bipiridinan. Molekula kitzikatzean, honako trantsizio elektroniko hauek bereiz daitezke, orbital hauen lokalizazioaren eta izaeraren arabera (**1.47 irudia**): metalean zentratua (MC), ligandoan zentratua (LC), metal-ligando karga transferentzia (MLCT), ligando-metal karga transferentzia (LMCT) eta ligando-ligando karga transferentzia (LLCT). Kontuan izan deskribapen hau gehiegizko sinpletzea dela, konposatu organometaliko hauetan metal eta ligando orbitalen arteko bereizketarik egin ezin baitaiteke. MOren batek natura mistoa izango du, eta hobeto deskribatuta daude $d\pi_{\text{Ir}}$ eta $d\sigma_{\text{Ir}}^*$ bezala.



1.47 irudia. Trantsizio elektroniko posibleen energia diagrama.

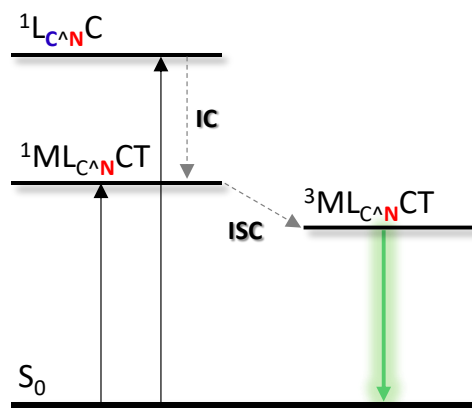
Konplexu hauetan dagoen ligando eremuaren estabilizazio energiaren (LFSE) egonkortze energiagatik, metalaren karga ioniko altuagoagatik eta d orbitalen tamaina handiagatik, MC ez igorleak diren estatuak ez dira termikoki eskuragarriak. Zehazki, trantsizio metalen bigarren lerroko Ru(II) batetik hirugarren lerroko Ir(III) batera igarotzean, LFSEa are gehiago indartzen da, ioi metalikoaren karga elektriko handiagoari eta Ir(III)

zentroekin erabili ohi diren lokailu anionikoen presentziari esker. Horrela, ez igorlea den MC trantsizioa saihesten da.

Espinak araututako trantsizioez gain, Ir(III) zentroak duen SOC indartsuak aukera ematen du singletetik tripleterako trantsizio gertatzeko aukera ematen du. Iridioaren espinaren eta orbitalaren arteko akoplamendu konstantea (4430 cm^{-1}) handiagoa baita rutenioarena baino (990 cm^{-1}).⁷⁴

1.47 irudian agertzen den energia-diagraman adierazten den bezala, energia gehieneko orbital molekular okupatua, HOMO, batez ere, zentro metalikoan dago, eta, aldiz, okupatu gabeko orbital molekular baxuena, LUMO, ligandoen piridina eraztunetan dago batez ere. Fotoi bat xurgatzen denean, elektroia bat HOMOtik LUMOrat igarotzen da. HOMO eta LUMO orbitalen izaera dela eta, $^1\text{MLCT}$ eta ^1LC trantsizioak bereizten dira.

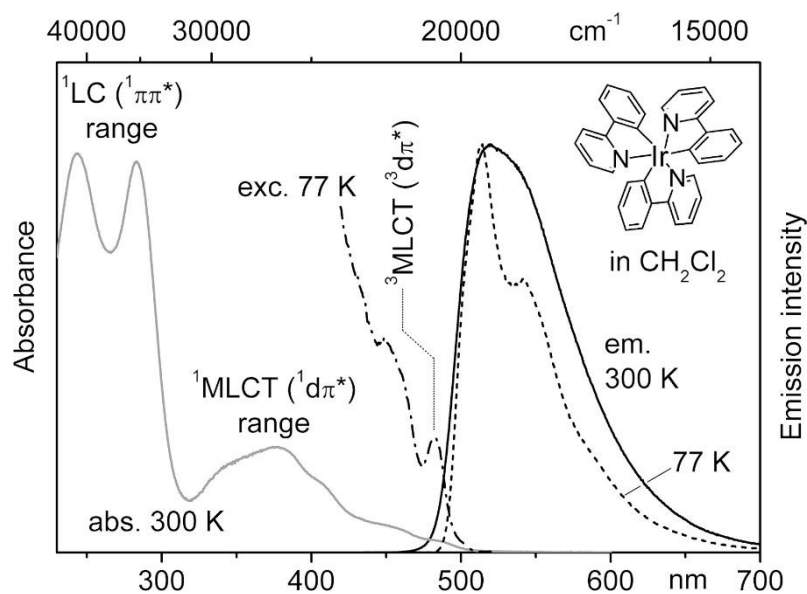
Hau **1.48 irudian** irudikatzen da, $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ konplexu arketipiko neutroaren Jablonski diagrama sinplifikatua. Espin-orbital akoplamendu handia dela eta, erlaxazio azkarra gertatzen da singletetik beheargoko $^3\text{MLCT}$ egoerara. Lehen esan bezala, fosforeszentzia beti gertatzen da $^3\text{MLCT}$ edo ^3LC triplete egoeretatik. $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ arketipoaren kasuan $^3\text{MLCT}$ egoerari dagokio.⁷⁵ Azkenik, oinarrizko egoerara (S_0) lasaitzen denean, debekatuta dagoen trantsizioa denez, argi fosforeszentea igortzen da.



1.48 irudia. *fac-[Ir(ppy)₃]* konplexuaren Jablonski diagrama sinplifikatua.

Honen ondorioz **1.48 irudian** agertzen den absortzio eta emisio espektroak erakusten ditu *fac*-Ir(ppy)₃ konplexuak.⁷⁶ Giro-tenperaturako absortzioan energia baxuetan $^1\text{MLCT}$ banda erakusten du eta 300 nm-tik gorako uhin-luzeretan berriz ^1LC dagozkion bandak. Absortzio espektroa tenperatura baxuetan erregistratzen bada, $^3\text{MLCT}$ aren esitazio

banda defini daiteke. Triplete-egoera batera zuzenean kitzikatzeak espinak debekatutako trantsizioa ere badakar; ez da hain gertagarria molekulak erradiazioa xurgatzen duenean triplete-egoera bat sortzea. Hala ere, egoera desberdinen arteko nahasketak, konfigurazio-elkarrekintzaren edo espin-orbita akoplamenduaren bidez, esanguratsuak izan daitezke, energia estatuen dentsitatea handia delako. Giro-tenperaturan dagoen emisio-espeketroak banda zabala erakusten du 520 nm inguruan, tenperatura baxuetan izaera bikoitza erakusten duena, $^3\text{MLCT}$ egoera bibronikoetatik datorrena.

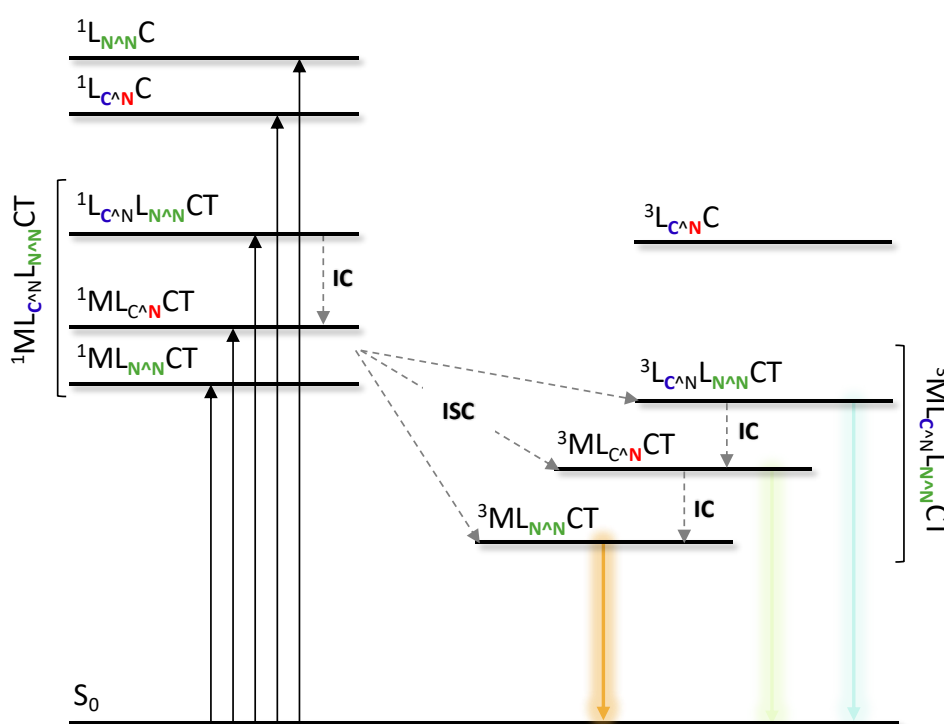


1.49 irudia. *fac*-[Ir(ppy)₃] konplexuaren absortzio, eszitazio eta emisio espeketroak CH₂Cl₂ disolbatzailean.

Isomero meridional tris-ziklometalatuek analogoen fazialekin alderatuz gero ezaugarri fotofisiko ezberdinak dituzte. Adibidez, $^1\text{MLCT}$ trantsizioei dagokien banden formak isomero meridionalean ez daude hain definituak eta orokorrean estintzio koefiziente baxuagoa dute isomero fazialek baino. Emisioan jokaera ezberdinagoa dute. Isomero fazialek emisio oso egituratuak dituzte, *mer* isomeroek aldiz, banda zabalagoak eta emisio gorriagoak dituzte.⁷⁷

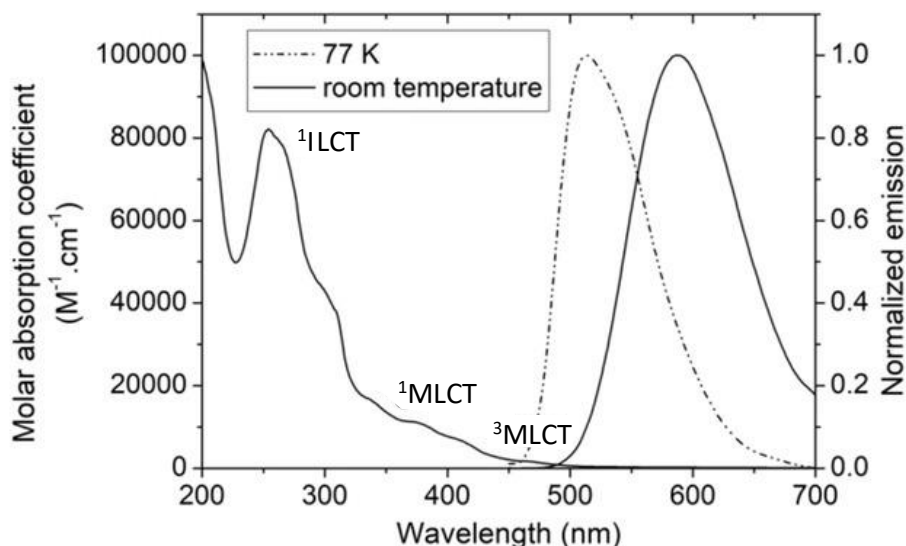
[Ir(ppy)₂(bpy)]⁺ arketipiko kationikoaren kasuan, diagrama konplexuagoa da *fac*-Ir(ppy)₃ neutroaren aldean, **1.50 irudia**. Eszitazioaren ondoren, $^1\text{LLCTra}$ eszitatuz gero, azkar lasaitzen da $^3\text{LLCT}$ eta $^3\text{MLCT}$ egoera baxuagoetan dauden tripleteetara, agian zeharka $^1\text{MLCT}$ egoeren bidez. Zati bat $^3\text{LLCT}$ egoerara erlaxatuko da, emisio urdinaren arduraduna. Beste zati bat $^3\text{MLCT}$ egoerara, energia baxuagoetan etzanda, emisio berde eta laranja erantzulea.⁷⁸

Askotan, $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ konplexuak deskribatzeko, diagrama hau sinplifikatu egiten da ${}^1\text{ML}_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}\text{L}_{\text{N}^{\wedge}\text{N}}\text{CT}$ eta ${}^3\text{ML}_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}\text{L}_{\text{N}^{\wedge}\text{N}}\text{CT}$ egoerak definituz, metal/ligando-ligando karga transferentzia kitzikatuko egoera gisa. Beraz, energia gutxien duen absortzioa honela defini liteke: metal-ligandotik ligandorako karga transferentzia, ${}^1\text{MLLCT}$, ${}^1\text{MLCT}$ eta ${}^1\text{LLCT}$ nahastea.⁷⁹ Ondorioz, sistemen arteko gurutzaketa eraginkor baten ondorioz (ISC), emisioa ${}^3\text{MLLCT}$ egoeratik gertatzen da. Horrela, HOMO Ir d orbitalen eta fenilpiridinen π arteko nahasketa bat da eta, LUMOK, aldiz, nagusiki bipyridinan dago kokatua. Konplexu kationiko arketipikoaren kasuan, ${}^3\text{LC}$ energetiko altuak ez du emisioan parte hartzen.



1.50 irudia. *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ konplexuaren sinplifikatutako Jablonski diagrama.

Trantsizio elektroniko hauek **1.51 irudian** agertzen diren absortzio eta emisio espektroak eragiten dituzte. Energia altuetan ${}^1\text{ILCT}$ trantsizioak ppy eta bpyetan zentratuta eta MLLCT singletari eta tripletari esleitutako 300-500 nm energia gutxiagoko eskualdean banda ez hain intentsuak agertzen dira. ${}^3\text{MLCT}$ batetik sortu emisioa, giro tenperaturan 600 nm-tan, 500 nm-ra aldatzen da 77 K-etan.⁷⁸



1.51 irudia. $[Ir(ppy)_2(bpy)]^+$ konplexuaren absorzioa eta emisioa temperatura ezberdinetan.⁸⁰

Azken finean, emisioaren kolorea konplexuen HOMO eta LUMO orbitalen arteko energia-arrakalarekin erlazionatua dago, beraz, orbital hauen egonkortzeak edo ezegonkortzeak kolorean aldaketak eragiten ditu. Arau orokor gisa, $Ir(C^{\wedge}N)_2(N^{\wedge}N)^+$ konposatuentzat, fenil-eraztunetan dauden ordezkatzailleek batez ere HOMO orbitalean eragingo dute, eta N-eraztunetan dauden ordezkatzailleek, berriz, LUMO orbitalean.⁸¹ Adibidez, elektro-emaileen taldeak $N^{\wedge}N$ ligandoan ezartzen badira, HOMOa ezegonkortu egingo da eta HOMO-LUMO arrakala handitu. Ordezkatzaille taldea elektro-emaile indartsua bada, egoera ezohiko bat gerta daiteke, non bipyridina ligandoaren π orbitala desegonkortu egiten den, diimina barneko karga transferentziaren trantsizio-energia jaitsiz.⁸²

$Ir(III)$ ziklometalizatuen konplexuek interes handia piztu dute fluoroforo organikoen aldean dituzten abantaila ugariengatik. Sintesi ez-organikoaren izaera modularrak konplexu metaliko hauen izaera aldatzea ahalbidetzen du.⁸³ Gainera, metalezko konplexuen egoera kitzikatuak oso sentikorrek dira metalezko zentroaren izaerari eta bai ligandoen izaerari. Arrazoi horiengatik, haien egiturazko propietateen diseinua eta lumineszentziaren optimizazioa oso eskuragarria bihurtzen da.

Lehen esan bezala, espezie organometaliko lumineszenteen bizitza denbora luzeagoa izan ohi da fluoroforo organikoen aldean. Trantsiziozko konplexu metalikoak ehunka nanosegundo eta mikrosegundoen arteko bizitza denbora izaten dute normalean, espezie organikoen espinak onartutako fluoreszentzia, berriz, normalean nanosegundo gutxitan gertatzen da. Testuinguru honetan, konplexu hauen fosforeszentzia luzea

hondoko zarata fluoreszente batetik bereizteko baliagarria izan liteke, denboran ebatzitako emisio espektroskopia (TRES, Time resolved emission spectroscopy) erabiliz. Metodo hau eszitazioaren eta datu jasotzearen artean denbora-ate bat ezartzean datza, fluoreszentiaren erlaxazioa guztiz gertatzeko eta iraupen luzeko seinale fosforeszenteak bakarrik erregistratzeko. Teknika honen erabilera hurrengo ataleko adibide batzuetan agertuko da.

1.4.2 Iridio kimiosentsoreak

Azken hamarkadetan, trantsizioko metalezko konplexuek gero eta interes handiagoa izan dute hainbat arlotan, hala nola optoelektronikan, fotokimikan, bio irudigintzan eta abarretan.⁸⁴ Azken urteotan, gainera, kimiosentsore gisa ere erabili izan dira hainbat helburuko analitotarako, besteak beste, katioi metalikoentzat. Metalentzako ioi-hargailu espezifikoak txertatuz, iridio(III) sensore konplexuak garatu dira, hainbat mekanismotan oinarrituta.

Metal astuntzako kimiosentsoreen berrikuspen batzuk argitaratu dira azken urteetan.⁸⁵⁻⁸⁷ Trantsizioko metaliko konplexuan oinarritutako sensorean, zentro metalikoak seinaleztapen-unitate gisa funtzionatzen du, hau da, lumineszentzia-iturri gisa, eta ligando batek edo gehiagok, berriz, hargailu selektiboaren sistema izango dute katigamendua lotzeko.

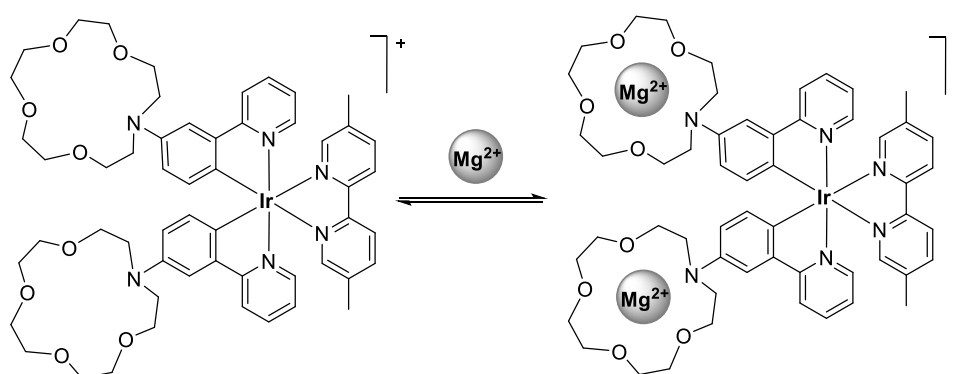
Tesi honen testuinguruan, hurrengo atalean, katioiei zuzendutako iridioan oinarritutako sensore fotoluminiszenteak eztabaidatuko dira. Azaldutako egiturak iridiozko konplexu kationiko eta neutroetan banatzen dira, off/on, on/off eta ratiometrika erantzunekin. Literaturan aurkitzen diren egitura gehienak izaki kationikoak dira, piridina eta eterokoroan oinarritutako hartzaileak dituztenak. Literaturan aurkitutako analito kationikoentzako sensoreak, taula periodikoan **1.52 irudian** nabarmentzen dira.

IA																	VIIA	
1	2											13	14	15	16	17	18	
H	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	4											13	14	15	16	17	18	
Na	Mg ²⁺											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
K	Ca ²⁺	Sc	Ti	V	Cr ²⁺	Mn	Fe	Co	Ni	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag ²⁺	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg ²⁺	Tl	Pb ²⁺	Bi	Po	At	Rn	
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										
		* Lanthanides																
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		+ Actinides																
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

1.52 irudia. Hurrengo lerroetan azalduko diren analito kationikoak taula periodikoan azpimarratuta.

1.4.2.1 Kationikoak

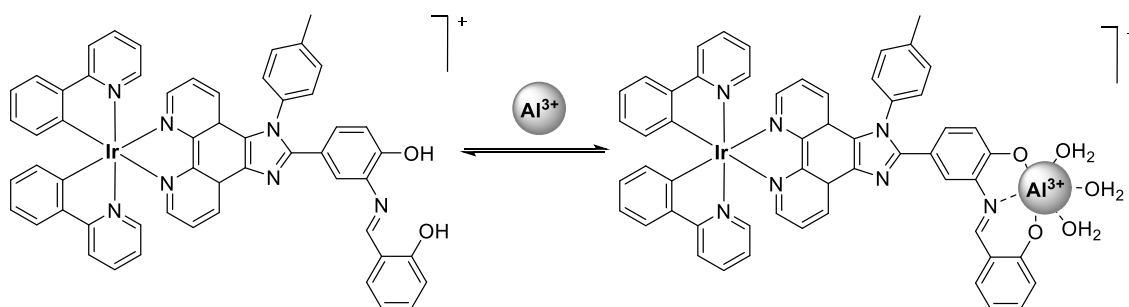
Nahiz eta iridioan oinarritutako sentsore gehienek hartzailearen unitatea hirugarren N^N ligandoan daramaten, Nabeshima eta kideek Mg²⁺ detektatzeko iridio sentsore baten berri eman zuten, bi aza-15-korua-5 eter fenilpiridinetan erantsiak dituena (**1.53 irudia**).⁸⁸ Konplexu askea ez da igorlea, aza-korua eterraren nitrogenu atomotik iridio zentroraino doan PETaren ondorioz. Eskualde urdin-berdean igorle bihurtzen da katioari lotzen zaionean. Emisioa, iridiozko arketipo kationiko orokorre bezala, ³IL eta ³MLCT trantsizioen egoera misto bati egotzi zitzaion. Mg²⁺-lotutako aza-korua eterrak, fenilpiridinarene feniloari gehituak, elektroierakarle gisa jokatzen dute, HOMOaren egonkortzea eraginez eta 51 nm-ko desplazamendu urdin bat sortuz, egitura librearekin alderatuz. Ostatu-gonbidatuen sistemaren estekiometria 1:2 gisa balioztatu zen.



Nabeshima 2010

1.53 irudia. Ir(III) egitura kationikoa Mg²⁺ detektatzeko, Nabeshima eta kideek argitaratua.⁸⁸

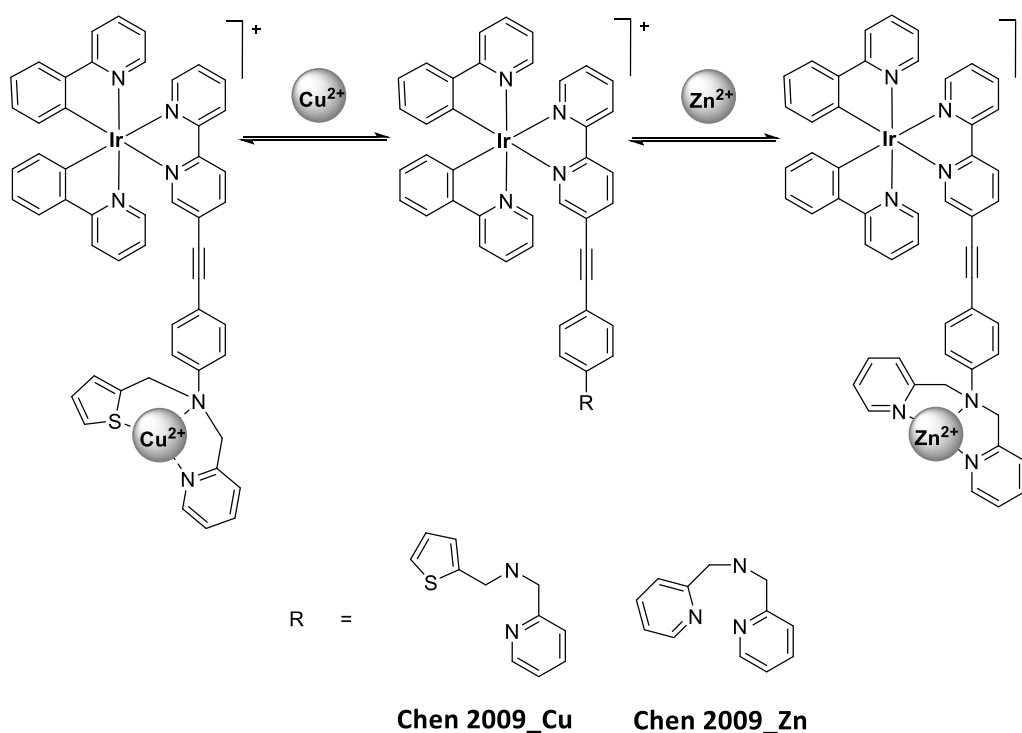
2016an, Ma eta bere taldeak Al^{3+} ioiaren detekzioarako off/on iridio sentsore bat deskribatu zuen (**1.54 irudia**).⁸⁹ Egiturak bi fenilpiridina eta N^N-ko estekatzailer bati lotutako o-fenolsalzililina hartzaile bat zuen. Al^{3+} ioien aurrean, 13,5 aldiz handitzen da emisioa 573 nm-tan. Ligando osagarrian kokatzen den LUMOk eragina izan zuen hartzailearen katioi-elkarrekintzan, zeinak fosforeszentzia emisioa aktibatu zuen mikrosegunduko bizitza denboran. Konplexuaren lumineszentziaren bizitza-denbora TRES neurketen bidez ustiatu zen eta lagin biologiko autofluoreszente indartsu batean potentzialki erabili zitekeela ondorioztatu zuten.



Ma 2016

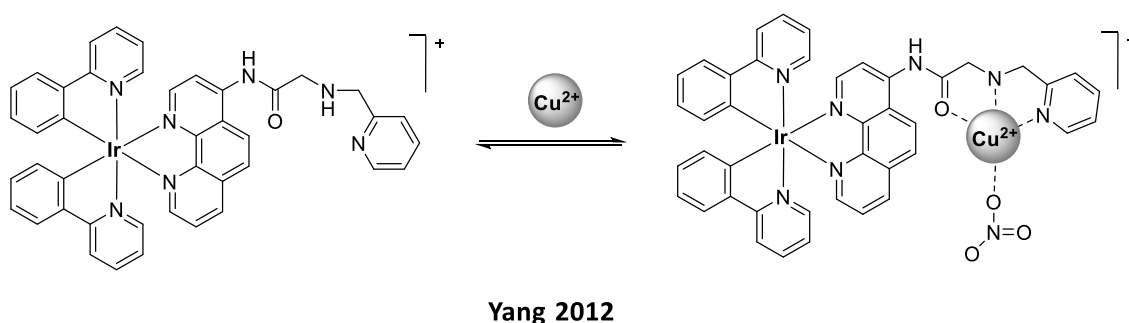
1.54 irudia. Ir(III) kationikoa Al^{3+} detektatzeko, Ma eta kideek argitaratua.⁸⁹

Chen eta kideek. artikuluan berean lau egitura kationiko argitaratu zituzten, Zn^{2+} eta Cu^{2+} detektatzeko gai zirenak (**1.55 irudia**).⁹⁰ Konplexu libreek energia gutxiko absorzio banda bat erakusten dute, 410-430 nm-ko maximoarekin, hartzailean kokatutako π orbitaletik (HOMO) bipiridinan kokatutako LUMO orbitalera doan ligando barruko karga transferentziari (ILCT) egotzi zitzaion. Horrela, konplexuak erlaxatu egiten dira $^3\text{ILCT}$ trantsizioeko energia ez-igorle edo emisio baxua duen batetik beren egoera librean. Hartzaileak ioi metaliko espezifikoari lotuta daudenean berriz, HOMOa fenilpiridinara eta zentro metalikora aldatzen da, eta oso lumineszenteak diren energia gutxien duten egoerak, $^3\text{LLCT}$ eta $^3\text{MLCT}$, populatzen dira, lumineszentzia areagotzea eragitez. Bereziki lotura konstante bereziki altuak jakinarazi ziren konplexu hauetarako: $1.5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}$ Zn^{2+} sentsorerako eta $1.7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$ Cu^{2+} sentsorerako. Zn^{2+} eta Cu^{2+} sentsoreen emisioak 30 eta 20 aldiz hobetu ziren, hurrenez hurren.



1.55 irudia. Ir(III) konplexu kationiko Cu^{2+} eta Zn^{2+} detektatzeko, Chen eta kideek argitaratua.⁹⁰

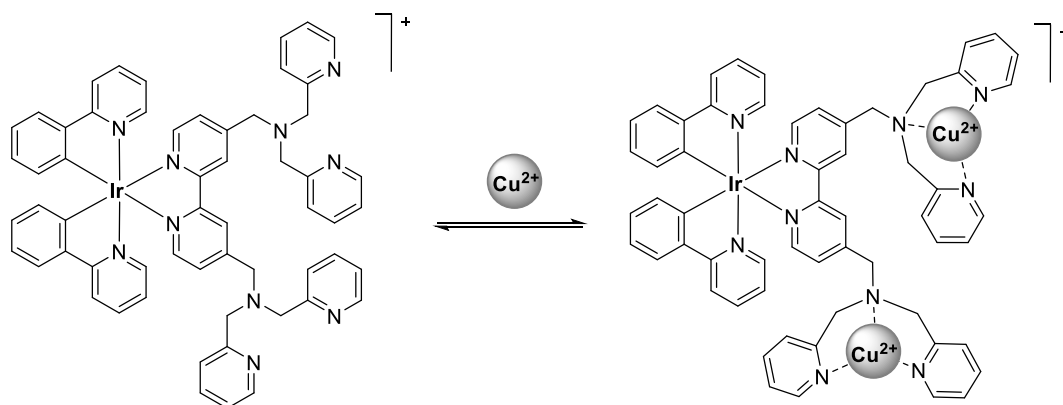
Orain arte, Cu^{2+} ren detekzioa, Zn^{2+} rekin batera, iridio kimiosentsore kationikoen artean ezagunena izan da. Literaturan aurkitutako iridio kationikoan oinarritutako on/off egitura guztiak Cu^{2+} detekziorako deskribatu dira. Hurrengo adibideetan ikus daitekeenez, hainbat piridil unitate dituzten hartzaileak diseinatu dituzte Cu^{2+} lotzeko. 2012an, Yang eta kideek, fenantrolina zuen sentsorea aurkeztu zuen Cu^{2+} detektatzeko (**1.56 irudia**).⁹¹ 600 nm-an zentratutako lumineszentzia, eremu laranja, $^3\text{MLCT}$ emisio-egoerari egotzia, dikatioia lotzarekin batera itzali zen. 1:1 estekiometria eta nitrato koordinatuarekin lotura proposamena HRMSk baieztatu zuen.



1.56 irudia. Ir(III) sistema kationikoa Cu^{2+} detektatzeko, Yang eta kideek argitaratua.⁹¹

2013an, Hyun eta kideek antzeko egitura bat deskribatu zuen, bi posizio hartzaile dituen bipyridina batean oinarritua (**1.57 irudia**).⁹² Emisio espektroak 589 nm-an maximoa

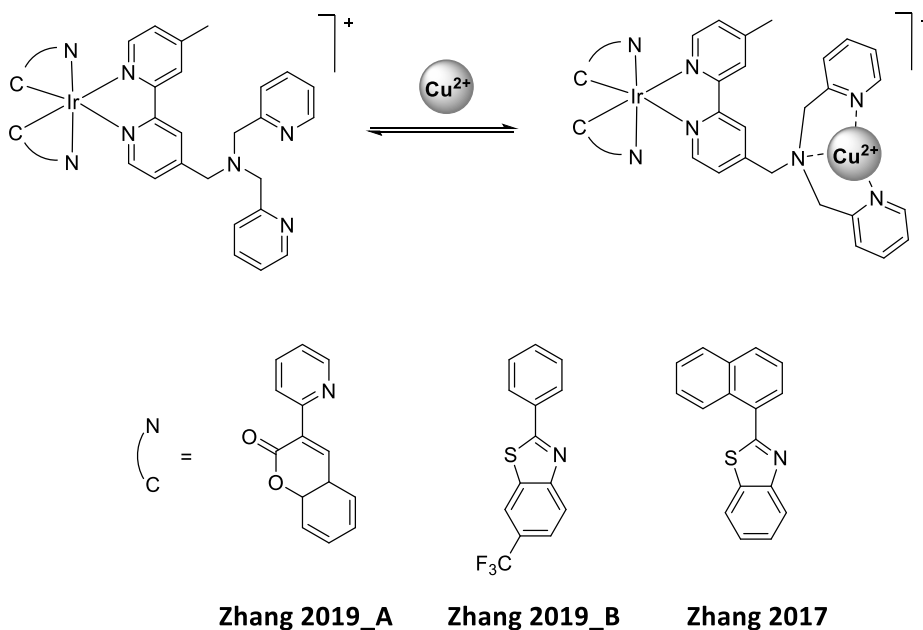
erakutsi zuen, %50eko Azetonitrilo zuen uretan, ³MLCT trantsizioari egotzitako emisioa. 17,9 balioa lortu zuten Cu(II) detektatzearen emisio intentsitate erlatiboarentzat, I₀/I, eta emisio espektroan oinarrituta eta Job Plot neurketa erabiliz *host-guest* estekiometria 1:2 zela neurtu zen.



Hyun 2013

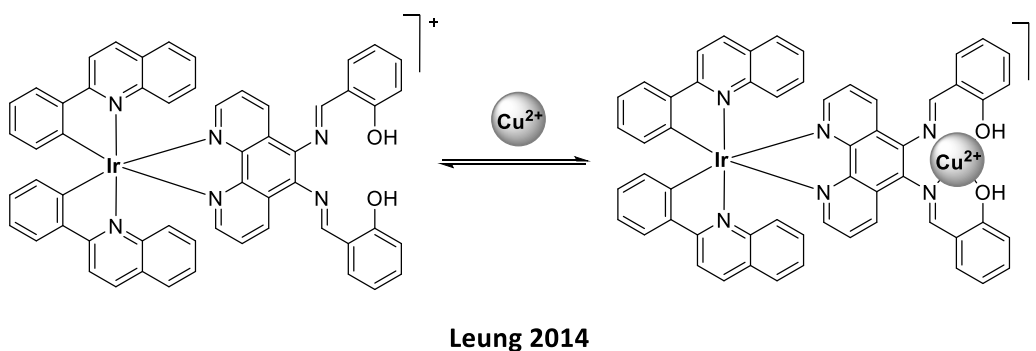
1.57 irudia. Ir(III) sistema kationikoa Cu²⁺ detektatzeko, Hyun eta kideek argitaratua.⁹²

Hartzaile berarekin, Zhang eta kideek. bi iridio konplexu diseinatu zituen, ligando zikometalatzaile ezberdinekin, kumarina eta bentzotiazoletan oinarritutako ligandoak erabiliz (**1.58 irudia**).⁹³ Konplexuek emisio berdea erakutsi zuten, banda nagusia 529 nm-an eta sorbalda banda txikiarekin 567 nm-an, metanoletan eta giro-tenperaturan, 0,06 eta 0,3 nm-ko errendimendu kuantikoekin, eta 1,8 eta 1,1 mm-ko bizitza denborarekin, hurrenez hurren. Cu²⁺ ioiari lotzean itzaltzen zen fosforeszentzia itzulgarria zela frogatu zen, EDTA disodio ur disoluzio batekin probatuz. 2017an, egile berberak beste artikulu bat argitaratu zuten antzeko egitura batean oinarrituta, emaitza konparagarriekin.⁹⁴



1.58 irudia. Ir(III) sistema kationikoa Cu^{2+} detekziorako, Zhang eta kideek argitaratua.

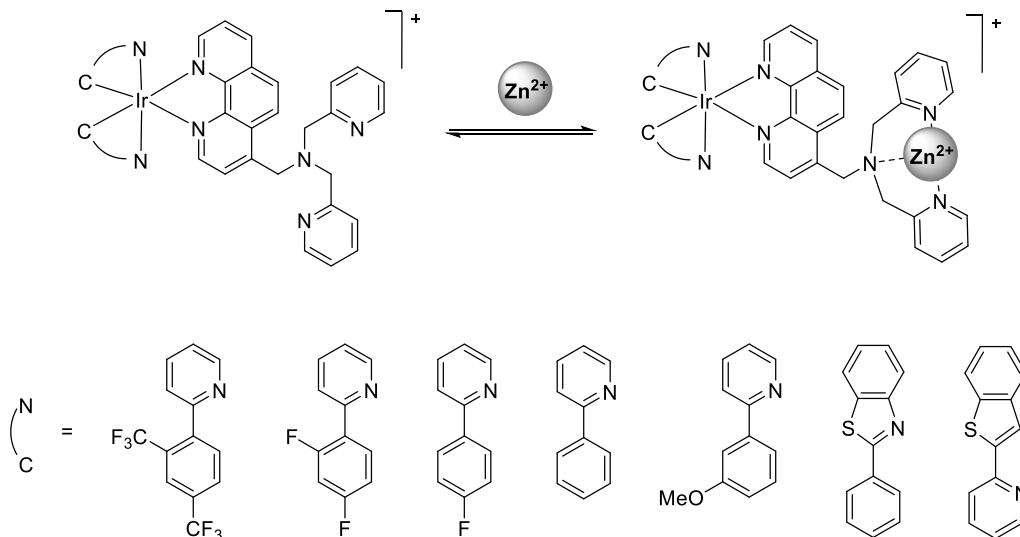
Azken on/off sentsorea Leung eta kideek. ek publikatu zuten, Cu^{2+} detektatzeko 5,6-bis (salzilideneimino)-1,10-fenantrolina ligando hartzailea duen iridio konplexua (**1.59 irudia**).⁹⁵ Sentsore librearen ³MLCTri egotzitako emisio 560 nm-an itzali egin zen katioari lotzean, kolore aldaketa oso sentikorra eta selektiboa ikusten zen bitartean, kolorgetik kolore horira. Konplexu libreak 0,39ko errendimendu kuantiko eraginkorra eta 4,8 μ -eko bizitza denbora luzea erakutsi zituen.



1.59 irudia. Ir(III) sistema kationikoa Cu^{2+} detektatzeko, Leung eta kideek argitaratua.

Bestalde, iridio ratiometriko sentsore gehienak Zn^{2+} detekziorako deskribatu dira. 2011n, Lippard eta kideek. iridio sentsore bat deskribatu zuen, zinka hartzeko fenantrolinazko ligandoan di-(2-pikolil) amina-unitate hartzaile batez osatua, eta bi 2-(2,4-difluorofenilo)piridina ligandoz osatua (**1.60 irudia**).⁹⁶ Honen ondorioz, sentsore libreak emisio dual txiki ia itzali bat du espektroaren zati urdin eta horietan, eta zinkari

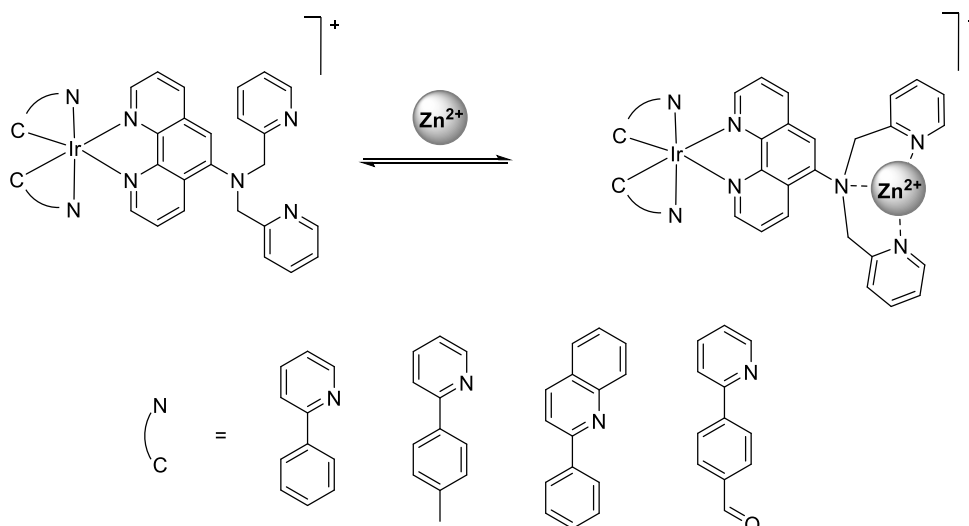
lotutako konplexuak, berriz, aktibazio selektibo bat eragin zuen, fosforeszentzia horiaren seinalean. Errendimendu kuantikoa 0,02tik 0,58ra igo zen. Konplexu librean, PET mekanismoari ezarri zitzaion fosforeszentziaren itzaltzea. Zinkak aminaren nitrogenoaren elektroio ez lotzaile parearekin elkar eragitean, mekanismo hau ez da eraginkorra eta $^3\text{MLCT}$ aktibatzen da. 2013an, talde berak konplexu horien eta antzekoen PET mekanismoa ikertu zuen.⁹⁷



Lippard 2013

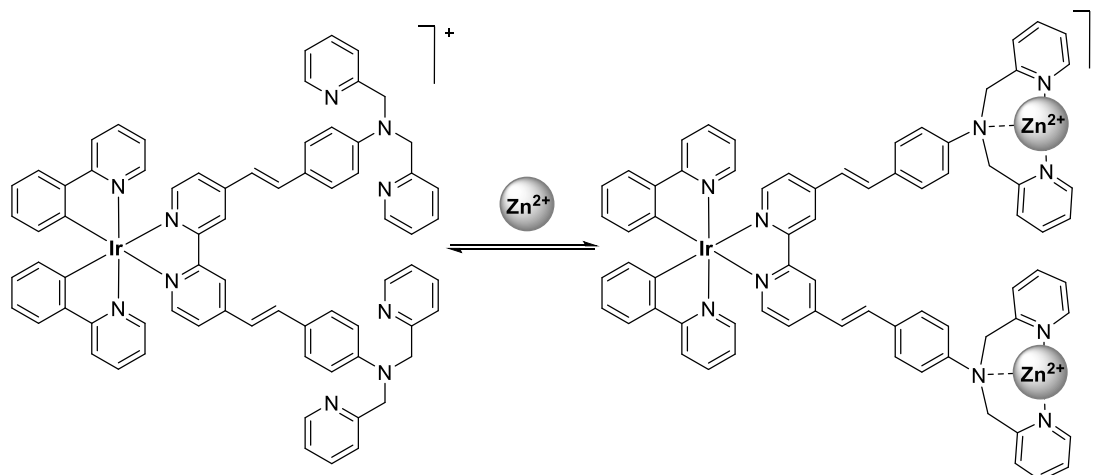
1.60 irudia. Ir(III) konplexu sistema Zn^{2+} detektatzeko, Lippard eta kideek argitaratua.

Funtsean konparagarriak diren egiturak deskribatu izan dira Zn^{2+} detektatzeko, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ konplexuan oinarrituta eta antzeko hargailu-unitatea duten sistemetan oinarrituta. Adibidez, Lo eta kideek. k argitaratutako konplexuetan, unitate di-2-pikolilamina hartzailea zuzenean fenantrolina baten 5 posizioari erantsita dago (**1.61 irudia**).⁹⁸ Konplexuaren emisioa $^3\text{MLCT}$ bezala deskribatzen da, $^3\text{ILCT}$ ($n-\pi^*$) zati batekin nahastuta, metal-perturbatutako ^3IL gisa ikus daitekeena. Zinkarekin lotuz gero, $^3\text{ILCT}$ izaera nabarmen ezabatzen dela iradokitzen dute, eta, beraz, $^3\text{MLCT}$ emisioaren izaera gailentzea, erantzun ratiometrika sortuz.



1.61 irudia. Ir(III) sistema kationikoa Zn^{2+} detektatzeko, Lo eta kideek argitaratua.

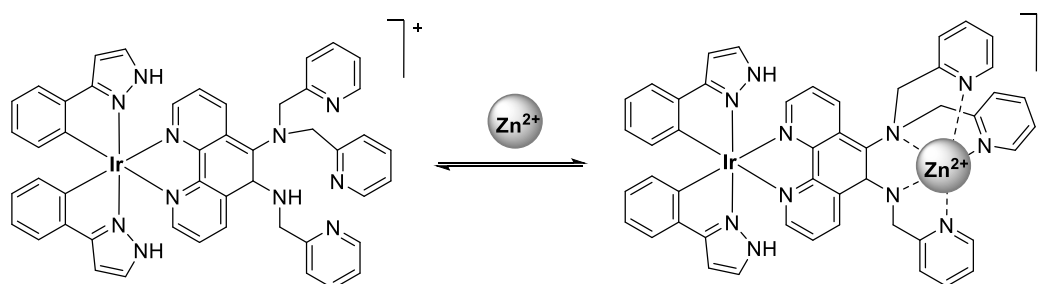
Guerchais eta kideek ek argitaratutako konplexuan hartzailea bipyridina ligandoan dago sistema konjugatu batez lotua (**1.62 irudia**).⁹⁹ Fenomeno bera ikusten da. Konplexu libreak giro tenperaturan portaera ez igorlea erakusten du. Hala ere, emisioa 77 K-ean erregistratzean, konplexuak asko emititzen du, eta oso espektro egituratua erakusten du eremu gorrian. 67 μ -ko bizitza denbora oso luzea du, eta horrek esan nahi du erradiazio-abiadura konstantea oso baxua dela. Emisioa ³ILCT izaerari esleitu zitzaion, estiriloa duen bipyridinan kokatua, metalaren parte-hartze erlatiboki baxuarekin; kitzikatutako triplete egoerek, non metalak rol txiki bat baino ez duen betetzen, bizitza erradiatibo luzeagoak izatea espero da, eraginkortasun gutxiagoko ISC bideak direla eta. Tripletearen abiadura erradiatiboaren konstantea hain zen baxua, non, giro tenperaturan, kitzikatutako egoera, funtsean, erabat desaktibatuta zegoen estilbenoaren emisiorik gabeko E – Z isomerizazio prozesu azkarragoaren ondorioz. 77 K-etan, agertzen den emisioak, konplexua Zn^{2+} katioiari lotzean, desplazamendu urdina erakusten du.



Guerschais 2010

1.62 irudia. Ir(III) sistema kationikoa Zn^{2+} detektatzeko, Guerschais eta kideek argitaratua.⁹⁹

Wong eta kideek. ek erantzun ratiometriko bisuala duen iridio kationiko sentsore bat deskribatu zuten (**1.63 irudia**).¹⁰⁰ Konplexuaren disoluzioari Zn^{2+} ioiak gehitzean, emisio kolore aldaketa nabarmena ikusi zen urdinetik berdera, 60 nm-ko desplazamendu gorria eginez, katioiari lotzerakoan PETa ezabatzeari egotzi zitzaiona. DFT kalkuluen bidez, espezie librearen 425 nm-tako emisio-banda, $n(\text{amina}) \rightarrow (\text{fenantrolina})$ eta $d\pi(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{fenantrolina})$ kargaren transferentzia-trantsizioen nahaste bati esleitu zitzaion, eta Zn^{2+} ren loturaren 475 nm-ko emisio-banda, berriz, $d\pi(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{fenantrolina})$ karga transferitzeko trantsizioari. Gainera, emisioa 6 aldiz handiagoa da katioia duen konplexuaren kasuan. *Danio rerio* arrainean Zn^{2+} ioiak irudikatzen konplexuaren aplikazio praktikoa arrakastaz frogatu zen.

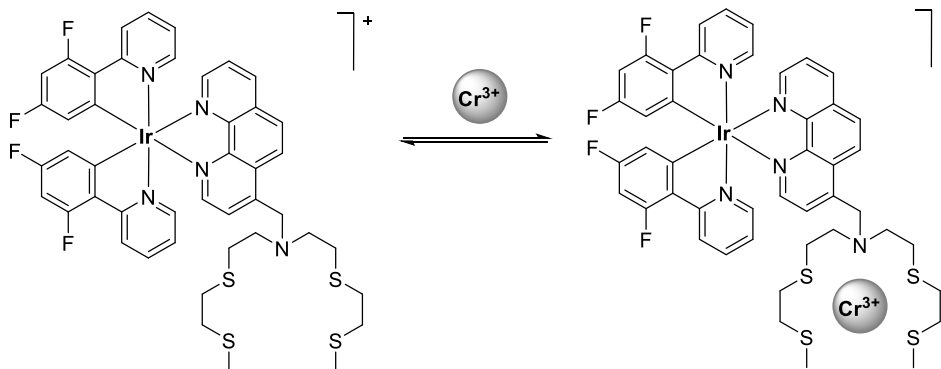


Wong 2014

1.63 irudia. Ir(III) sistema kationikoa Zn^{2+} detektatzeko, Wong eta kideek argitaratua.¹⁰⁰

Egitura kationikoa duten sentsore ratiometrikoen berri ere eman da, Cr^{3+} edo Al^{3+} bezalako katioiak detektatzeko. 2012an, kromo ioirako lehen sentsore fosforeszentea garatu zuen Nam eta kideek, Ir(III) ziklometalatu batean oinarrituta, bi

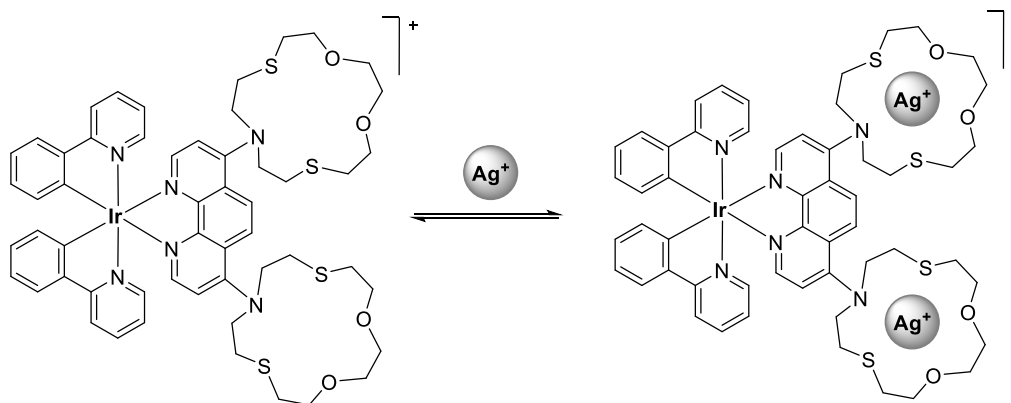
2-(2,4-difluorofenilo)piridina eta 1,10-fenanbolina zeramana (**1.64 irudia**).¹⁰¹ Cr³⁺ ioi bis (2-(2-(metiltio)etiltio)etil) amino hartzailea fenantrolina ligandoaren 5. posizioan ezarri zuten. Katioiaren eta hartzailearen arteko elkarrekintzak bi etapatako fosforeszentzia ratiometrikoa eragin zuten Azetonitriloan. Lehen fasean berdetik laranja fosforeszentzia aldaketa azkar eta itzulgarria oinarritzen da, 515 nm-tik 557 nm-ra, PET mekanismoaren modulazioa eta MLCT trantsizio-egoera barne hartzen dituen lehen fosforeszentzia itzulgarria. Errendimendu kuantikoak 0,016tik 0,13ra igo zen. Bigarren urrats batean, kromoari lotutako egoeran, Cr(III) zentroak oxidazio biomimetikoaren erreakzio bat imitatzen du, oxigeno molekularra aktibatuz eta [Cr (BTTA)] ionoforo hautsiz. Ebaketa oxidatzaile biomimetiko honek bigarren erantzun fosforeszentzia ratiometrikoa eragin zuten.



Nam 2012

1.64 irudia. Ir(III) sistema kationikoa Cr³⁺ detektatzeko, Nam eta kideek argitaratua.

Lin eta kideek aza-ditio-dioxo eter koroa duen iridio(III) konplexu baten berri eman zuten Ag⁺ detektatzeko (**1.65 irudia**).¹⁰² Emisioaren pixkanakako indartze bat eta emisioaren maximoaren aldaketa gorri bat ikusi ziren katioiaren gehikuntzan. Konplexu libreak forma bikoitzeko maximo bat erakusten zuten, ³LC eta ³MLCT egoera kitzikatuei egotzia, batez ere ³LCk menderatua. Konplexuaren emisioaren indartzea, eter koroaren nitrogenoaren ahalmen emailearen ahultze batekin arrazionalizatu zuten, bere propietate fotofisikoak aldatuz. Emisioaren energia txikiagoa, LUMO energia-mailaren egonkortzearekin azaldu zuten. Bitxia bada ere, titrazioak agerian utzi zuten nola forma bikoitzeko maximoa pixkanaka maximo bakar batean elkartzen zen, zeina honela deskribatzen baitzen: ³LC egoerak menderatzen duen emisioa, konplexuaren forma libreak, ³MLCT egoerak menderatzen duen emisiora, katioiari lotutako konplexuan.



Lin 2007

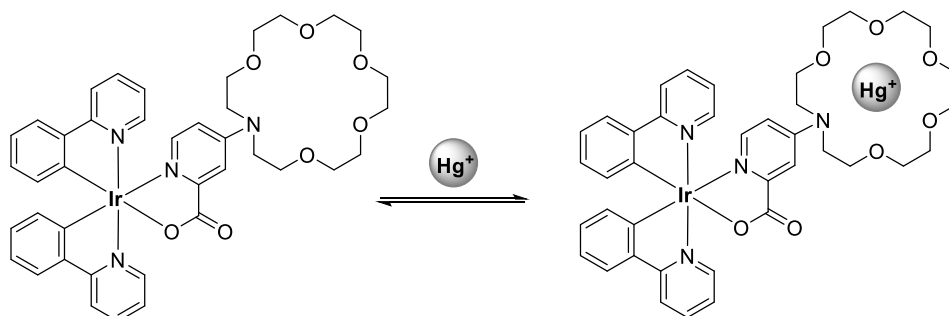
1.65 irudia. Ir(III) sistema kationikoa Ag^+ detektatzeko, Lin eta kideek argitaratua.

Iridio kationikoko egiturei dagokien azken egitura honek **1.53 irudian** agertzen den lehen adibidearen antza du. Hala ere, kasu honetan koroa-hartzaileak N^N ligando osagarrian erantsita daude. Horrela, katioien arteko elkarrekintzan, LUMO egoeraren aldaketa eragiten da, eta azaldutako lehen adibidean, berriz, HOMOari eragiten dio konplexua katioiari lotzen zaionean.

1.4.2.2 Neutroak

Nahiz eta orain arte jakinarazitako iridioan oinarritutako katioi sentsore gehienak egitura kationikoak izan, zenbait konplexu neutro ere deskribatu izan dira literaturan.

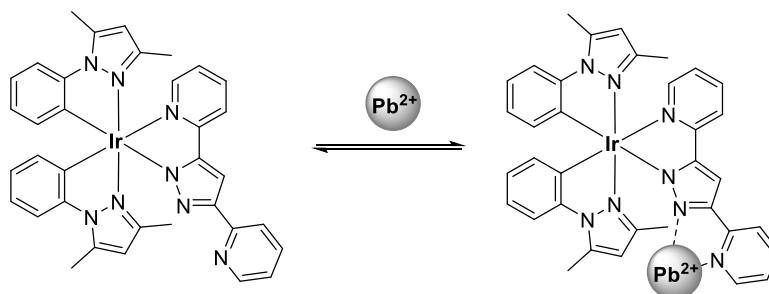
Hyun eta kideek Ir(III) konplexu heteroleptiko fosforeszente konplexu bat deskribatu zuten, bi ppy eta 4-aza-koroa-pikolinatoa duen ligando osagarri batekin, on/off erantzuna duena (**1.66 irudia**).¹⁰³ Ir(III) konplexuan aza-koroa eter unitateko amino tertziarioaren elektro-emailearen ahalmenak fosforeszentzia indartzea eragiten du Azetonitrilo/ H_2O disoluzioan. Hg^{2+} katioiaren presentzian iridio sentsorearen fosforeszentiaren beherakada ikusgarria gertatzen da, eta hau, aza-koroa-eterreko amino-taldearen elektro emaile izaeraren gutxitzeari egotzi zitzaion, baita Hg^+ atomoak eragindako balizko atomo astunaren efektuagatik ere.



Hyun 2011

1.66 irudia. Ir(III) sistema neutroa Hg^+ detektatzeko, Hyun eta kideek argitaratua.

2007an, beste on/off sistema baten berri eman zuen Chi eta kideek, iridioan oinarritutako Pb^{2+} sentsore bakarra (**1.67 irudia**).¹⁰⁴ 3,5-di(piridil)pirazola Ir (III) heteroleptiko konplexuari lotzen zaio, konplexua neutro bihurtuz eta, horrela, teorikoki, katioi analitoarekin lotura hobetuz. Bere egoera librean, HOMO eta LUMO ligando pirazolean kokatzen dira nagusiki. Ondorioztatu zuten emisioa itzaltzearen erruduna Pb^{2+} rekin zuzenean lotuta dagoen pirazolatoarena dela, eta inter sistema gurutzaketaren ondorioz energia baxuagoko triplete igarotzea eragiten duela, spin-orbitaren akoplamendu hobe baten bidez. Ondorioz, emisio intentsitatea itzali liteke $T_1 - S_0$ energia arrakala txikiago baten ondorioz.

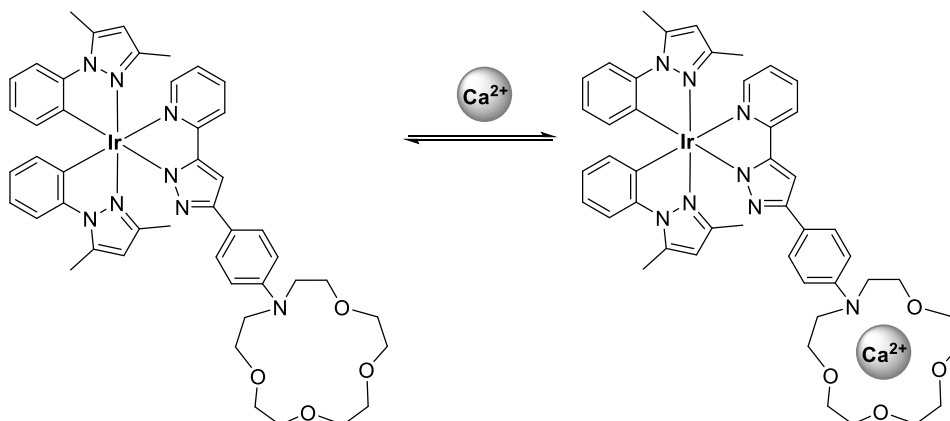


Chi 2007

1.67 irudia. Ir(III) sistema neutroa Pb^{2+} detektatzeko, Chi eta kideek argitaratua.

Oso antzeko egitura bat, koroa-hartzailea zuena, sentsore ratiometriko gisa deskribatu zen. Chou eta kideek Ir(III) elementu zentrala eta 1-aza-15-koroa-5-eter piridil pirazoltoa hartzailea duen katioi sentsore konplexua aurkeztu zuten (**1.68 irudia**).¹⁰⁵ Emisio hori-berdea zuen, 560 nm-tan zentratua, bai soluzioan eta baita egoera solidoan ere, giro-tenperaturan. Desplazamendu urdina eta emisioa handitzea ikusi zen espektro propietateetan Ca^{2+} metalari lotzean, 560 nm-tik 520 nm-ra. Konplexuak 0,22ko

errendimendu kuantiko balioa eman zuen, eta ez zen aldatu katioiari lotzean. Emisioaren bizitza denbora 8,2 μs izatetik 0,6 μs izatera jaitsi zen.



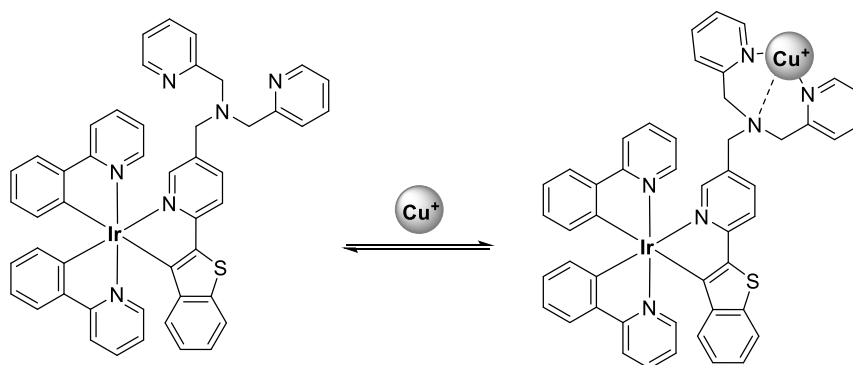
Chou 2016

1.68 irudia. *Ir(III) sistema neutroa Ca^{2+} detektatzeko Chow eta kideel argitaratua.*

Mekanismoa DFTren kalkuluen bidez argitu zen, bertsio analogo batean oinarrituta eta H^+ erabiliz analito gisa. Energia gutxieneko tripleteak, nagusiki, $^3\text{ILCT}$ izaera erakusten zuen, non HOMO eta LUMOak, fenil pirazolatoan eta piridil kromoforoan kokatzen diren, hurrenez hurren. Protonatzean, ordea, trantsizioa guztiz aldatu zen $^3\text{LLCTra}$, fenilo pirazolato ligandotik p-dialkilamino-fenilo pirazolera. Koroarik gabeko konplexuaren eta H^+ aren arteko portaera aldeak deskribatutako konplexuari aplikatu dakizkiokeela suposatuta liteke. Horrela absorzio eta emisio espektroen aldaketak Ca^{2+} titrazioan zehar, konplexuan $^3\text{ILCT}$ tik $^3\text{LLCTra}$ ko trantsizio aldaketaren bidez arrazionalizatu ziren. Bitxia bada ere, egitura bera probatu zen Ba^{2+} , Mg^{2+} eta besteentzat. Konplexuak elkartze-konstante bat eman zuen: $4,2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ eta $1,6 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ Ba}^{2+}$. Errendimendu kuantikoa, bizitza denbora eta emisio balioak Ba^{2+} eta Ca^{2+} lotzearen parekoak ziren. Hala ere, egitura Ca^{2+} sentzorarako bakarrik deskribatu zen.

Sentsorearen eraginkortasuna egoera solidoan ere aztertu zen. Silizean oinarritutako TLC plaka bat erabili zen euskarri solido gisa eta sentsorea zuen Azetonitrilo soluzio batean busti zen. Gero TLC xafila Ca^{2+} zuen ur disoluzioan busti eta hutsean lehortu zen. Emisioa sentsore librearen horia izatetik Ca^{2+} loturiko konplexuaren emisio berdea izatera pasa zen.

2011n, You eta kideek Ir(III) konplexu bat deskribatu zuten kobrea(II) modu itzulkor eta selektiboan detektatzeko gai zen ur disoluzioetan (**1.69 irudia**).¹⁰⁶ Iridio(III) multikromoforiko konplexu batean oinarritutako sentsore fosforeszenteak aldaketa konkomitanteak erakutsi zituen bere fosforeszentzia intentsitate eta bizitza denboran, kobreakin lotzean. Iridio konplexua emisio bikoitzeko fosforeszente gisa deskribatu zen. 600 nm-ko emisioa, 2-(20-bentzo[tienilo]piridina) ligandoan zentratua, kobreakin lotzean itzali zen, eta 500 nm-ko emisio berdeak, berriz, ligando fenilpiridinetan zentratua, ez zuen aldaketarik jasan. Horrela, emisio bikoitzean oinarritutako seinale ratiometrikoa lortu zen, erreferentzia eta helburuko seinaleei zegozkien banda berde eta gorriekin, hurrenez hurren. Gainera, emisio gorriaren fosforeszentzia murriztu egin zen, 4,6tik 2,5 μ s-ra laburtu zena, eta emisioaren bizitza denbora 500 nm-tan 0,5 μ -tan mantendu zen.



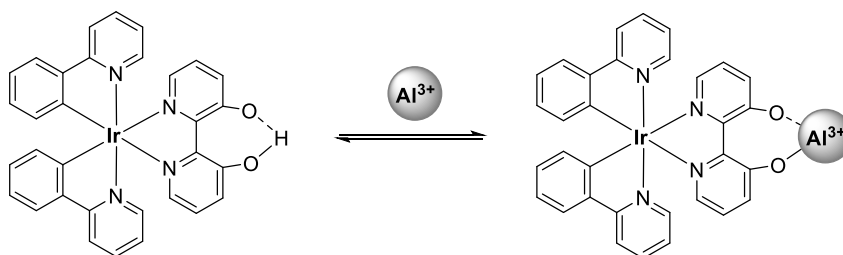
You 2011

1.69 irudia. Ir(III) sistema neutroa Cu^{2+} detektatzeko, You eta kideek argitaratua.

2019an, Suzuki eta kideek bi iridio konplexu deskribatu zituen, Al^{3+} detektatzeko gai direnak, fenilpiridina eta fenantrolina ligandoetan oinarritua (**1.70 irudia**).¹⁰⁷ Hirugarren ligandoa bipyridina unitate bat den arren, egituraren karga orokorra neutroa da, oxigeno fenoliko baten deprotonazioaren ondorioz. Fenilpiridinan oinarritutako egituraren emisioa 775 aldiz handiagoa zen Al^{3+} katioari lotzearen ondorioz. Gainera, emisioak urdinerako desplazamendua jasan zuen, laranja berdera, 75 nm-ko desplazamenduarekin. Ir(III) konplexu hauek Al^{3+} lotzean, konplexu zurrundu eta errendimendu kuantikoak 10 aldiz handitu ziren, 0,40 ko errendimendu kuantikoa lortuz. Katioari lotu aurretik eta ondoren, aztertutako lumineszentiak 7 eta 12 μ s bitarteko bizitza denbora erakusten du, hurrenez hurren, fosforeszentearekin korrelazioa duena. Modu librean, HOMO-LUMO trantsizioa bipyridinan zentratutako

${}^3\pi-\pi^*$ ILCT eta bipyridinatik fenilpiridina doan 3 LLCT arteko nahasketa bati dagokio. Aldiz, Al^{3+} -koordinatutako konplexuaren emisioa 3 MLCTri esleitu zitzaion iridiotik fenilpiridinara eta fenilpiridinatik bipyridinara doan trantsizioei.

Lortutako selektibitate altua, 2,2'-bipyridina-3,3'-diol atomoen oxigeno atomoen ioi metaliko gogorretarako afinitate altuei egotzi zitzaion, eta sortutako eraztunaren tentsio handiagoari, Ir(III) zentroaren loturaren koordinazioari esker, non eraztunetik kanpo utzi zituen ioi metaliko handiagoak. Zurruntasuna da errendimendu kuantiko fosforeszenteak gehitzeko erabilitako metodoetako bat.¹⁰⁸



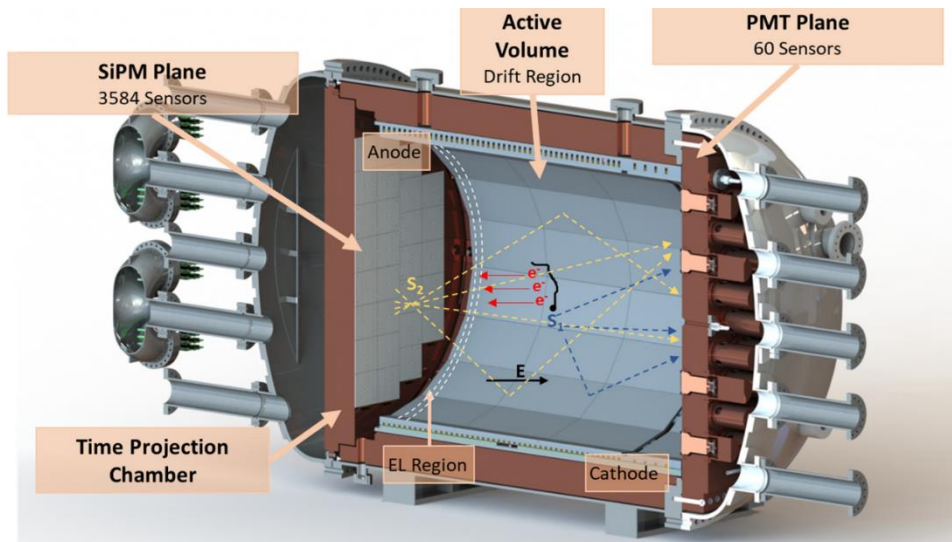
Suzuki 2019

1.70 irudia. Ir(III) sistema neutroa Al^{3+} detektatzeko, Suzuki eta kideek argitaratua.

1.5 DETEKZIOA EGOERA SOLIDOAN

Barioaren detekzioaren atalean azaldu den bezala, bariora detektatzea proposatu zen NEXT esperimenterako hondoko zarata seinalea jaisteko neutrinorik gabeko beta desintegrazio bikoitzaren bilaketarako. Desintegrazio honetan, sortutako elektroiek energia galduko dute beste Xe atomo batzuekin talka eginez eta ganberaren alde anodikoan, segimendu planoan (ETD), siliziozko fotomultiplikadoreak (SiPMs) energia galera honen topologiaren jarraipena egingo du (**1.71 irudia**). Beste aldean, katodo gardenaren atzean, elektroien energia fotomultiplikadoreek (PMT) neurtuko dute plano energetikoa deiturikoan. Denbora-proiekzioko ganbera (TPC) honetan, igortzen diren bi elektroiak anodo detektagailurantz bidaltzen dituen eremu elektrikoak Ba^{2+} dikatioia katodorantz mugitzea eragingo du.

Proposatutako eskeman, katodo garden horretan, sentzore fluoreszenteen monogerruza bat egongo litzateke Ba^{2+} atzemateko gai dena.



1.71 irudia. Denbora proiektzioaren ganbera,¹⁰⁹ erreferentziatik hartua.

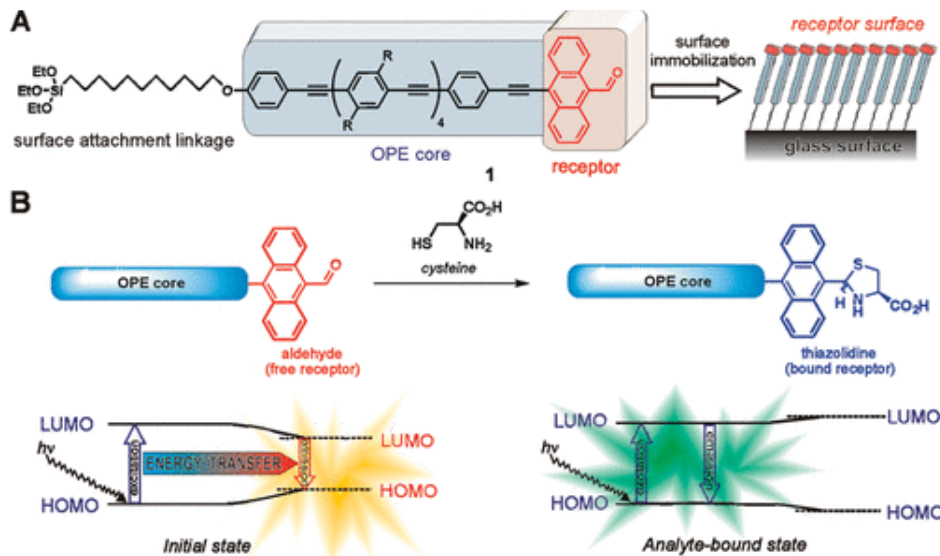
Nygrenen hasierako proposamena 2015ean, HPXe-TPC baten katodoan txertatutako Ba^{2+} sentore molekular fluoreszentean oinarritutako sentore bat erabiltzeari buruzkoa, NEXT taldeak garatu zuen hurrengo artikuluetan zehar.^{11,12} 2018an, lehen ikerketa kontzeptual bat argitaratu zen, Ba^{2+} ioi indibidualak ur ingurunean identifikatuz Fluo-3 zuen, adierazle komertzial bat, kuartzo mehe garden batean, polibinilozko alkoholean esekita (PVA).¹³

2019an, Nygren eta kideek Ba^{2+} detektatzeko egokia den bario kimiosentore baten eskakizunak zerrendatu zituen. Azken bi puntuak honela deskribatu ziren: ioiak lotzeko gaitasuna gas-solido interfasean eta bere egonkortasuna gas noble lehor ingurunean. Baldintza hauek azken estalduraren formaren arabekoak dira, zeina gainazal garden mehe baten gainean autoantolatutako eta kobalenteki lotutako sentore luminiszenteen monogezuza gisa bistaratu eta proposatu baitzen.

Eta honek erronka konplexua izaten jarraitzen du, literaturan azaltzen diren sentore gehienak soluzioan edo interfaze solido likidoetan probatzen eta deskribatzen baitira. Testuinguru honetan, SAM kuartzozko edo kristalezko gainazaletara ainguratutako kimiosentore gutxi jakinarazi dira, atal honetan aipatuko direnak.

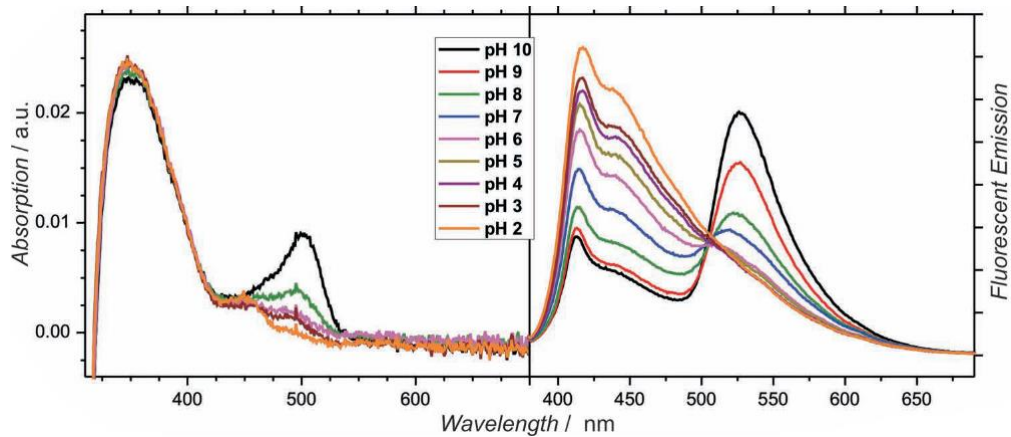
Nesterov eta kidekorain arte deskribatutako autoantolatutako geruza bakarreko sentore ratiometriko fluoreszente bakarrak jakinarazi dituzte.¹¹⁰ Kimiodosimetroan oinarritzen dira (analitoak sentorean eraldaketa kimiko bat eragiten duenean). Hiru sistemek antzeko egitura dute, energia-arrakala txikiagoko talde batekin amaitzen diren

oligo(*p*-fenileno etinilenoa)-k (OPEak), gainazal batean modu kobalentean immobilizatuta monogerruza lortzeko. 2009an, zisteina analitoa detektatzeko, antrazeno deribatu bat erabili zen hartzaile gisa (**1.72 irudia**).¹¹⁰ OPE katetik antrazena energia transferentzia eraginkorra da zisteinaren erreakzioa baino lehen, antrazeno zatia unitate emisorea izanik. Antrazenoaren eta zisteinaren arteko erreakzioa gertatzean, HOMO-LUMO arrakala handitu egin zen, eta emisioa aldatu egin zen OPEtik sortutako emisioetara, uhin-luzera handiagoetara.



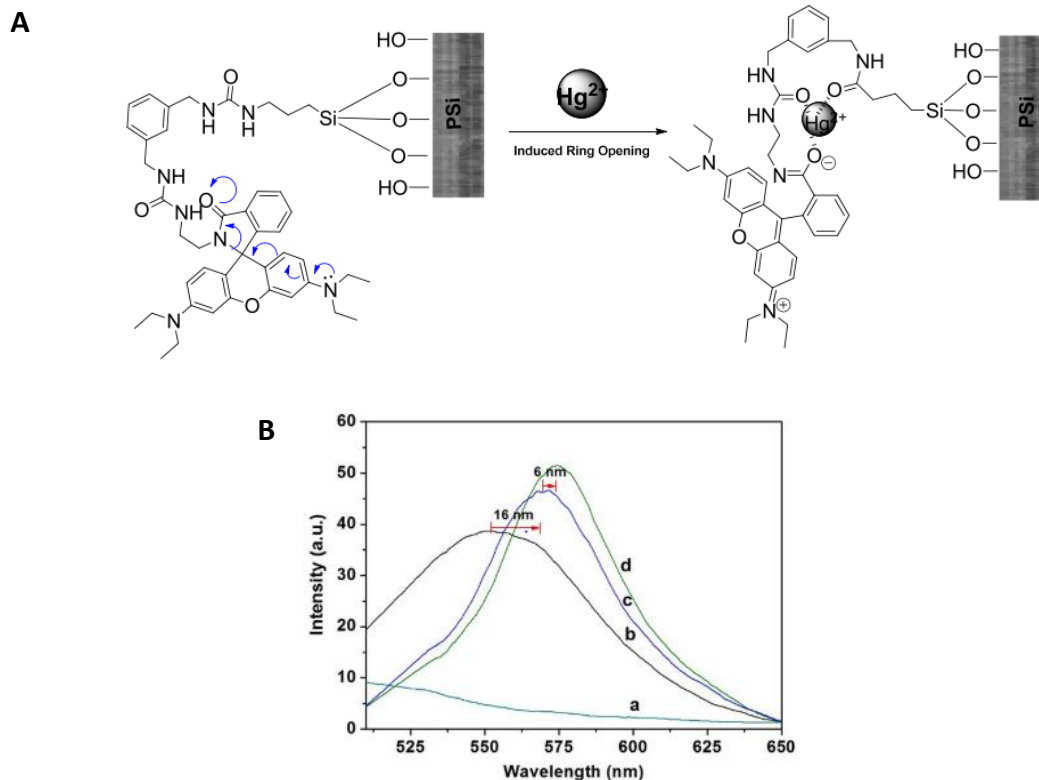
1.72 irudia. Nesterov eta kideek erabilitako estrategia kimidosimetroa beira sustratu batean immobilizatzeke.¹¹⁰

2013an, egitura bera deskribatu zen pH eta fluor-anioiaren sentzore gisa, OPEren SAM bat, fluoreszeina hartzaile talde batekin.^{111,112} Mekanismo bera aurkeztu zen fluor-anioia aurkitzean. OPEren eta fluoreszeinaren arteko akoplamendu elektronikoa oso indartsua ez denez, sistemak bi emisio-banda ezberdin erakusten ditu. Bi emisio-banden intentsitate erlatiboa kontrolatu daiteke fluoreszeinaren barruko energia transferentziaren eraginkortasuna aldatuz, fluoreszeinaren osagaietako baten moldaketa kimikoaren bidez (**1.73 irudia**). Horrela, pH baxuetan, fluoreszeina forma neutroan dago, HOMO-LUMO arrakala handiago du eta, beraz, emisio fluoreszentea OPEtik sortuko da nagusiki. pH-a handitzeak fluoreszeina isomero anioniko eta dianioniko deslokalizatuago bihurtzea dakar, HOMO-LUMO arrakala txikiagotuz, fluoreszeina hartzaileari energia transferitzea erraztuz, eta fluoreszeinaren emisioaren intentsitatea igotzen du, energia OPEaren emisioaren gutxitze konkomitantearekin batera.



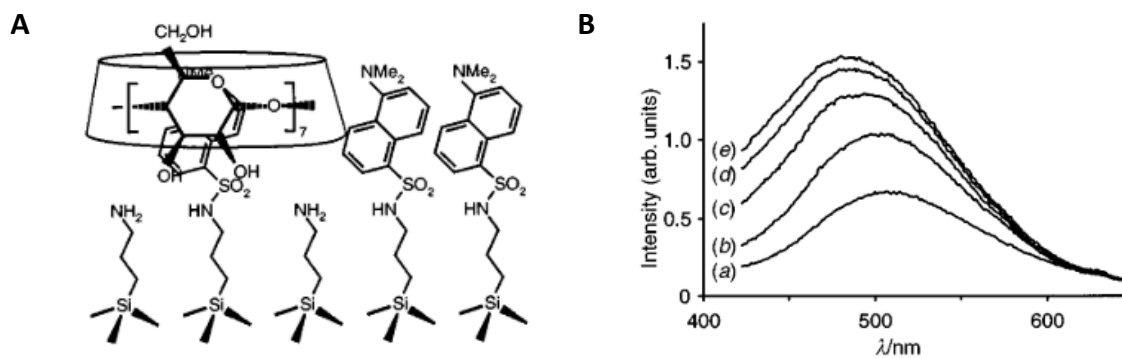
1.73 irudia. Absortzio eta emisio ratiometrikoa.¹¹²

2014an, Palestino eta kideek delakoak Hg^{2+} detektatzeko kimidosimetro euskarri baten berri eman zuten.¹¹³ **1.74 irudian**, A atalean, azaltzen den bezala, euskarri gisa, siliziozko mikro porotsu bat erabili zen (PSiMc), eta Hg^{2+} gehituz gero, metalarekin koordinazio loturak eratzeak sortutako emisioaren desplazamendu txikia eta intentsitatea handitzea ekarri zuen, espirolaktam eraztuna irekitzera bultzatzen baitu. Sistemak aldaketa txiki bat eragin zuen emisioan (B **1.73 irudian**)



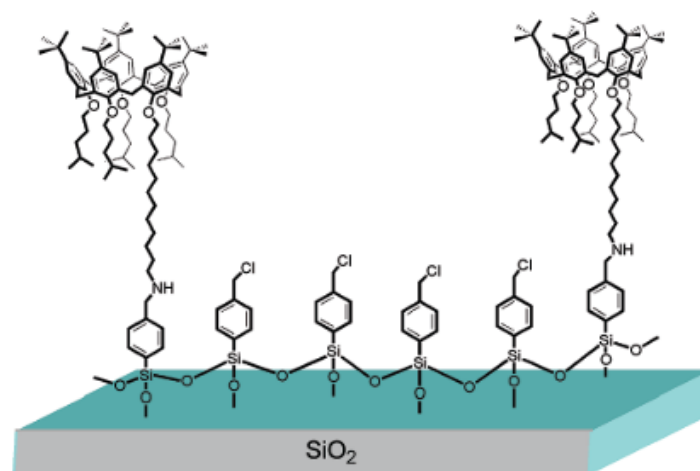
1.74 irudia. A) Palestino eta kideek argitaratutako kimidosimetria estrategia. B) Erantzun ratiometrikoa: b, hasierako materiala; c eta d, Hg^{2+} kontzentrazio ezberdinetan.¹¹³

Kimiodosimetroak alde batera utzita, SAM-ean oinarritutako beste kimiosentsore fluoreszente batzuen berri eman da, on/off eta off/on erantzunekin. 1999an, Reinhoudt-ek B-ziklodextrinaren lotura selektiboa deskribatu zuen, kuartzozko eta oxidatutako siliziozko xafla gainean autoantolatutako dansil monogeruzen bidez eta fluoreszentzia espektroskopiaren bidez hautemanak (**1.75 irudia**).¹¹⁴ Emisio espektroan hautemandako aldaketa, intentsitate aldaketa arin bat, molekulen errekonozimenduaren ondorio izan ziren, oligosakarido ziklikoekin berariazko lotura bat baino gehiago.



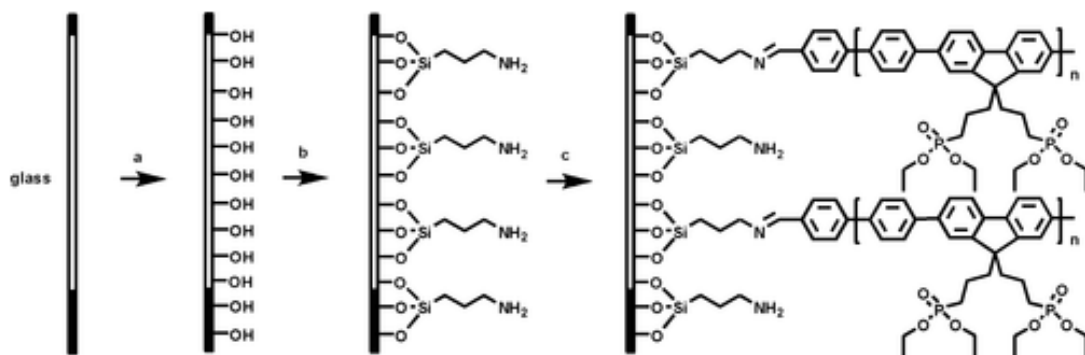
1.75 irudia. A) "off/on" zikloestrina sentsorea. B) off/on erantzuna ¹¹⁴

Errekonozimendu sistema hau beranduago ere erabili zen kalix[5]arena bat azalera batean ainguratuz n-alkil substratuak detektatzeko, Gulino eta kideek argitaratu zuten bezala (**1.76 irudia**). Silizezko gainazal bat erabiliz XPS, UM-ikus eta fluoreszentzia ikusi zen detekzioa, eta 1,5-pentanodiamina gehitzean emisio hobekuntza bat detektatu zen, adibidez.



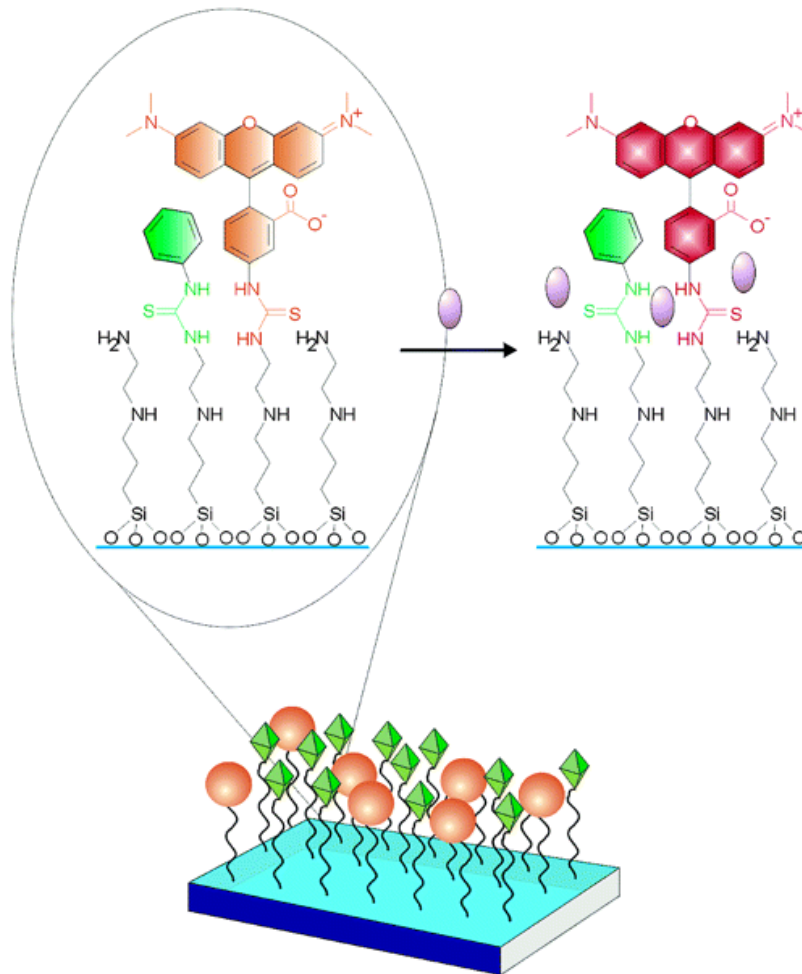
1.76 irudia. Kalix[5]arenan oinarritutako detekzio sistema, Gulino eta kideek argitaratuta ^{115,116}

Era berean, katioi kimiosentsoreak gainazalean ainguratuen berri ere eman da. Adibidez, Wang eta kideek beirazko gainazal bat erabili zuen polimero konjugatuzko film bat immobilizatzen, fosfonatoz funtzionalizatutako polifluorenekin, Fe^{3+} detektatzeko (**1.77 irudia**).¹¹⁷ Emisioa katioiari lotzean itzali zen, polimero konjugatuaren barruko filmean sartzeagatik. THF soluzioan eta zentrifugazio bidezko filmean polifluoreno beraren fluoreszentzia itzaltzeko propietateekin alderatuta, bai itzaltze konstantea, bai immobilizatutako filmaren detekzio-muga, magnitude-ordena bat hobetu ziren, eta horrek frogatu zuen SAM moduan sortutako film immobilizatuaren sentsore fluoreszentiaren abantaila.



1.77 irudia. Polifluorenoz funtzionalizatutako sentsore sistema, Wang eta kideek argitaratuta.¹¹⁷

2004an, beiraren gainean sortutako autoantolatutako monogeruzen sistema erabili zen fluoroforo eta molekula txikiak plataforma gisa antolatzen eta ioiak detektatzeko (**1.78 irudia**).¹¹⁸ Sentsore lumineszenteen liburutegi bat sartu zen, eta hainbat katioi eta anion detekzioa aztertu zen ikuspegi konbinatorial batekin. Ikuspegi hori erabiliz, katioiak eragindako eszimeroen formazioan oinarrituta, baztertu egin zen hartzaileen diseinu konplexuagoen beharra.



1.78 irudia. Greco-Colama eta kideek erabilitako estrategia ioiak detektatzeko.¹¹⁸ Beheko eskeman, oktaedro bidezko eta esfera laranjen bidezko talde fluoreszenteak ageri dira. Goiko eskeman ikusten denez, analito batek (obalo moreak) geruzarekin elkarreraginean jardun dezake bere koordinazio-propietateengatik, eta interakzioa fluoroforoak jakinarazten du.

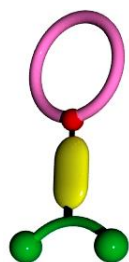
Gainazaleko sentsoeren adibideak egon arren, azken adibideekin erakusten den bezala, guztiek interfaze solido likido batean funtzionatzen dute eta, gehienak, kimidosimetroetan oinarritzen dira. Dakigunez, ez dago gas solidoko sentsoeren adibiderik, oxigenorako sentsoerak alde batera utzita, tripletearen emisioaren itzaltze sinplean oinarritua, baita gas toxikoentzako sentsoere batzuk ere, hala nola NH_3 , HCl , NO , beste konposatu organiko lurrinkor batzuk.¹¹⁹⁻¹²¹

Horrela, sentsoere baten disoluzioan erakutsitako propietateak solido-hutsune edo solido-gas noble sistema batera aldatzea, Ba^{2+} detekziorako NEXT proiektuan behar den bezala, ez da batere hutsala eta I+G asko beharko du oraindik etorkizunean.

1.6 HELBURU OROKORRA

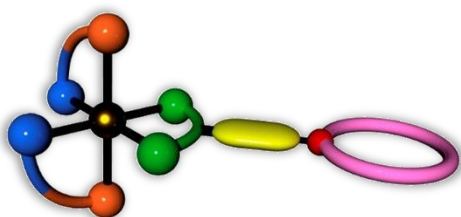
Tesi honen helburu nagusia sentsore berrien sintesia da, iridio oktaedriko bati lotutako **FBI**aren egituran oinarritutako ligandoz osatua. Azkenean, hautagai onenaren autoantolatutako monogeruzaren (SAM) eraketa optimizatuko da, eta sentsorearen jarrera gainazalean aztertuko da. Helburu horrekin, tesia hiru kapitulutan banatuta eta kronologikoki antolatuta dago.

Chapter 2: Ligandoak



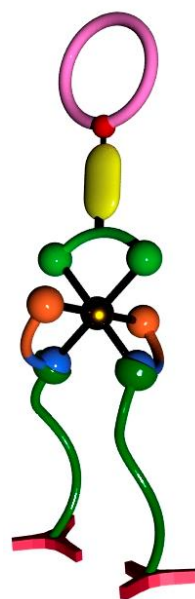
FBI egituran oinarritutako estekatzaileak garatzea Ir(III) metalari koordinatzeko. Hauen sintesia optimizatu eta beraien propietate luminiszentek neurtzea. Bipiridinan oinarritutako Ba²⁺ detektatzeko estekatzaileak egitea, eredu gisa, hurrengo helburuak optimizatzeko.

Chapter 3: Iridio konplexuak



G3-FBI estekatzaileak iridioari koordinatzea Ir(III) konplexu sinpleak lortzeko. Hauen sintesia optimizatu eta propietate luminiszentek neurtzea. Eredu estekatzaileak iridioari lotu eta bere propietate fotofisikoak neurtzea.

Chapter 4: Funtzionalizazioa eta immobilizatzea



Iridio eta rutenio konplexuen funtzionalizazioa lortzea, eredu luminiscente gisa erabiliz, gainazalean ainguratze prozedurak optimizatu eta gainazaleko luminiszentzia aztertzeko. Hautatutako iridio sensore konplexuaren funtzionalizazioa burutzea eta immobilizatzea. Sustratu funtzionalizatu hauen luminiszentzia neurtzea.

1.7 BIBLIOGRAFIA

- 1 N. G. Cooper, *Los Alamos Science, Number 25 -- 1997: Celebrating the neutrino*, Los Alamos, NM, 1997.
- 2 Y. Fukuda, T. Hayakawa, E. Ichihara, K. Inoue, K. Ishihara, H. Ishino, Y. Itow, T. Kajita, J. Kameda, S. Kasuga, K. Kobayashi, Y. Kobayashi, Y. Koshio, M. Miura, M.

- Nakahata, S. Nakayama, A. Okada, K. Okumura, N. Sakurai, M. Shiozawa, Y. Suzuki, Y. Takeuchi, Y. Totsuka, S. Yamada, M. Earl, A. Habig, E. Kearns, M. D. Messier, K. Scholberg, J. L. Stone, L. R. Sulak, C. W. Walter, M. Goldhaber, T. Barszczak, D. Casper, W. Gajewski, P. G. Halverson, J. Hsu, W. R. Kropp, L. R. Price, F. Reines, M. Smy, H. W. Sobel, M. R. Vagins, K. S. Ganezer, W. E. Keig, R. W. Ellsworth, S. Tasaka, J. W. Flanagan, A. Kibayashi, J. G. Learned, S. Matsuno, V. J. Stenger, D. Takemori, T. Ishii, J. Kanzaki, T. Kobayashi, S. Mine, K. Nakamura, K. Nishikawa, Y. Oyama, A. Sakai, M. Sakuda, O. Sasaki, S. Echigo, M. Kohama, A. T. Suzuki, T. J. Haines, E. Blaufuss, B. K. Kim, R. Sanford, R. Svoboda, M. L. Chen, Z. Conner, J. A. Goodman, G. W. Sullivan, J. Hill, C. K. Jung, K. Martens, C. Mauger, C. Mc Grew, E. Sharkey, B. Viren, C. Yanagisawa, W. Doki, K. Miyano, H. Okazawa, C. Saji, M. Takahata, Y. Nagashima, M. Takita, T. Yamaguchi, M. Yoshida, S. B. Kim, M. Etoh, K. Fujita, A. Hasegawa, T. Hasegawa, S. Hatakeyama, T. Iwamoto, M. Koga, T. Maruyama, H. Ogawa, J. Shirai, A. Suzuki, F. Tsushima, M. Koshihara, M. Nemoto, K. Nishijima, T. Futagami, Y. Hayato, Y. Kanaya, K. Kaneyuki, Y. Watanabe, D. Kielczewska, R. A. Doyle, J. S. George, A. L. Stachyra, L. L. Wai, R. J. Wilkes and K. K. Young, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**, 1562–1567.
- 3 M. Agostini, G. R. Araujo, A. M. Bakalyarov, M. Balata, I. Barabanov, L. Baudis, C. Bauer, E. Bellotti, S. Belogurov, A. Bettini, L. Bezrukov, V. Biancacci, D. Borowicz, E. Bossio, V. Bothe, V. Brudanin, R. Brugnera, A. Caldwell, C. Cattadori, A. Chernogorov, T. Comellato, V. D’Andrea, E. V. Demidova, N. Di Marco, E. Doroshkevich, F. Fischer, M. Fomina, A. Gangapshev, A. Garfagnini, C. Gooch, P. Grabmayr, V. Gurentsov, K. Gusev, J. Hakenmüller, S. Hemmer, R. Hiller, W. Hofmann, J. Huang, M. Hult, L. V. Inzhechik, J. Janicskó Csáthy, J. Jochum, M. Junker, V. Kazalov, Y. Kermaidic, H. Khushbakht, T. Kihm, I. V. Kirpichnikov, A. Klimenko, R. Kneißl, K. T. Knöpfle, O. Kochetov, V. N. Kornoukhov, P. Krause, V. V. Kuzminov, M. Laubenstein, A. Lazzaro, M. Lindner, I. Lippi, A. Lubashevskiy, B. Lubsandorzhiev, G. Lutter, C. MacOlinio, B. Majorovits, W. Maneschg, L. Manzanillas, M. Miloradovic, R. Mingazheva, M. Misiaszek, P. Moseev, Y. Müller, I. Nemchenok, K. Panas, L. Pandola, K. Pelczar, L. Pertoldi, P. Piseri, A. Pullia, C. Ransom, L. Rauscher, S. Riboldi, N. Rumyantseva, C. Sada, F. Salamida, S. Schönert, J. Schreiner, M. Schütt, A. K. Schütz, O. Schulz, M. Schwarz, B. Schwingenheuer, O. Selivanenko, E. Shevchik, M. Shirchenko, L. Shtembari, H. Simgen, A. Smolnikov, D. Stukov, A. A. Vasenko, A. Veresnikova, C. Vignoli, K. Von Sturm, T. Wester, C. Wiesinger, M. Wojcik, E. Yanovich, B. Zatschler, I. Zhitnikov, S. V. Zhukov, D. Zinatulina, A. Zschocke, A. J. Zsigmond, K. Zuber and G. Zuzel, *Phys. Rev. Lett.*, 2020, **125**, 252502.
- 4 O. Azzolini, J. W. Beeman, F. Bellini, M. Beretta, M. Biassoni, C. Brofferio, C. Bucci, S. Capelli, V. Caracciolo, L. Cardani, P. Carniti, N. Casali, D. Chiesa, M. Clemenza, I. Colantoni, O. Cremonesi, A. Cruciani, A. D’Addabbo, I. Dafinei, F. De Dominicis, S. Di Domizio, F. Ferroni, L. Gironi, A. Giuliani, P. Gorla, C. Gotti, G. Keppel, M. Martinez, S. Nagorny, M. Nastasi, S. Nisi, C. Nones, D. Orlandi, L. Pagnanini, M. Pallavicini, L. Pattavina, M. Pavan, G. Pessina, V. Pettinacci, S. Pirro, S. Pozzi, E. Previtalli, A. Puiu, C. Rusconi, K. Schöffner, C. Tomei, M. Vignati and A. S. Zolotarova, *Phys. Rev. Lett.*, 2022, **129**, 111801.

- 5 G. Anton, I. Badhrees, P. S. Barbeau, D. Beck, V. Belov, T. Bhatta, M. Breidenbach, T. Brunner, G. F. Cao, W. R. Cen, C. Chambers, B. Cleveland, M. Coon, A. Craycraft, T. Daniels, M. Danilov, L. Darroch, S. J. Daugherty, J. Davis, S. Delaquis, A. Der Mesrobian-Kabakian, R. Devoe, J. Dilling, A. Dolgolenko, M. J. Dolinski, J. Echevers, W. Fairbank, D. Fairbank, J. Farine, S. Feyzbakhsh, P. Fierlinger, D. Fudenberg, P. Gautam, R. Gornea, G. Gratta, C. Hall, E. V. Hansen, J. Hoessl, P. Hufschmidt, M. Hughes, A. Iverson, A. Jamil, C. Jessiman, M. J. Jewell, A. Johnson, A. Karelin, L. J. Kaufman, T. Koffas, R. Krücken, A. Kuchenkov, K. S. Kumar, Y. Lan, A. Larson, B. G. Lenardo, D. S. Leonard, G. S. Li, S. Li, Z. Li, C. Licciardi, Y. H. Lin, R. MacLellan, T. McElroy, T. Michel, B. Mong, D. C. Moore, K. Murray, O. Njaya, O. Nusair, A. Odian, I. Ostrovskiy, A. Piepke, A. Pocar, F. Retière, A. L. Robinson, P. C. Rowson, D. Ruddell, J. Runge, S. Schmidt, D. Sinclair, A. K. Soma, V. Stekhanov, M. Tarka, J. Todd, T. Tolba, T. I. Totev, B. Veenstra, V. Veeraraghavan, P. Vogel, J. L. Vuilleumier, M. Wagenpfeil, J. Watkins, M. Weber, L. J. Wen, U. Wichoski, G. Wrede, S. X. Wu, Q. Xia, D. R. Yahne, L. Yang, Y. R. Yen, O. Y. Zeldovich and T. Ziegler, *Phys. Rev. Lett.*, 2019, **123**, 161802.
- 6 A. Gando, Y. Gando, T. Hachiya, A. Hayashi, S. Hayashida, H. Ikeda, K. Inoue, K. Ishidoshiro, Y. Karino, M. Koga, S. Matsuda, T. Mitsui, K. Nakamura, S. Obara, T. Oura, H. Ozaki, I. Shimizu, Y. Shirahata, J. Shirai, A. Suzuki, T. Takai, K. Tamae, Y. Teraoka, K. Ueshima, H. Watanabe, A. Kozlov, Y. Takemoto, S. Yoshida, K. Fushimi, T. I. Banks, B. E. Berger, B. K. Fujikawa, T. O'Donnell, L. A. Winslow, Y. Efremenko, H. J. Karwowski, D. M. Markoff, W. Tornow, J. A. Detwiler, S. Enomoto and M. P. Decowski, *Phys. Rev. Lett.*, 2016, **117**, 082503.
- 7 M. Goeppert-Mayer, *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 512–516.
- 8 W. Rodejohann, *Int. J. Mod. Phys. E*, 2011, **20**, 1833–1930.
- 9 M. K. Moe, *Phys. Rev. C*, 1991, **44**, R931.
- 10 C. Chambers, T. Walton, D. Fairbank, A. Craycraft, D. R. Yahne, J. Todd, A. Iverson, W. Fairbank, A. Alamre, J. B. Albert, G. Anton, I. J. Arnuist, I. Badhrees, P. S. Barbeau, D. Beck, V. Belov, T. Bhatta, F. Bourque, J. P. Brodsky, E. Brown, T. Brunner, A. Burenkov, G. F. Cao, L. Cao, W. R. Cen, S. A. Charlebois, M. Chiu, B. Cleveland, M. Coon, M. Côté, W. Cree, J. Dalmasson, T. Daniels, L. Darroch, S. J. Daugherty, J. Daughhetee, S. Delaquis, A. Der Mesrobian-Kabakian, R. DeVoe, J. Dilling, Y. Y. Ding, M. J. Dolinski, A. Dragone, J. Echevers, L. Fabris, J. Farine, S. Feyzbakhsh, R. Fontaine, D. Fudenberg, G. Gallina, G. Giacomini, R. Gornea, G. Gratta, E. V. Hansen, M. Heffner, E. W. Hoppe, J. Hößl, A. House, P. Hufschmidt, M. Hughes, Y. Ito, A. Jamil, C. Jessiman, M. J. Jewell, X. S. Jiang, A. Karelin, L. J. Kaufman, D. Kodroff, T. Koffas, S. Kravitz, R. Krücken, A. Kuchenkov, K. S. Kumar, Y. Lan, A. Larson, D. S. Leonard, G. Li, S. Li, Z. Li, C. Licciardi, Y. H. Lin, P. Lv, R. MacLellan, T. Michel, B. Mong, D. C. Moore, K. Murray, R. J. Newby, Z. Ning, O. Njaya, F. Nolet, O. Nusair, K. Odgers, A. Odian, M. Oriunno, J. L. Orrell, G. S. Ortega, I. Ostrovskiy, C. T. Overman, S. Parent, A. Piepke, A. Pocar, J. F. Pratte, D. Qiu, V. Radeka, E. Raguzin, T. Rao, S. Rescia, F. Retière, A. Robinson, T. Rossignol, P. C. Rowson, N. Roy, R. Saldanha, S. Sangiorgio, S. Schmidt, J. Schneider, A.

- Schubert, K. Skarpaas, A. K. Soma, G. St-Hilaire, V. Stekhanov, T. Stiegler, X. L. Sun, M. Tarka, T. Tolba, T. I. Totev, R. Tsang, T. Tsang, F. Vachon, B. Veenstra, V. Veeraraghavan, G. Visser, J. L. Vuilleumier, M. Wagenpfeil, Q. Wang, J. Watkins, M. Weber, W. Wei, L. J. Wen, U. Wichoski, G. Wrede, S. X. Wu, W. H. Wu, Q. Xia, L. Yang, Y. R. Yen, O. Zeldovich, X. Zhang, J. Zhao, Y. Zhou and T. Ziegler, *Nature*, 2019, **569**, 203–207.
- 11 D. R. Nygren, in *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2015, vol. 650, p. 012002.
- 12 B. J. P. Jones, A. D. McDonald and D. R. Nygren, *J. Instrum.*, , DOI:10.1088/1748-0221/11/12/P12011.
- 13 A. D. McDonald, B. J. P. Jones, D. R. Nygren, C. Adams, V. Álvarez, C. D. R. Azevedo, J. M. Benlloch-Rodríguez, F. I. G. M. Borges, A. Botas, S. Cárcel, J. V Carrión, S. Cebrián, C. A. N. Conde, J. Díaz, M. Diesburg, J. Escada, R. Esteve, R. Felkai, L. M. P. Fernandes, P. Ferrario, A. L. Ferreira, E. D. C. Freitas, A. Goldschmidt, J. J. Gómez-Cadenas, D. González-Díaz, R. M. Gutiérrez, R. Guenette, K. Hafidi, J. Hauptman, C. A. O. Henriques, A. I. Hernandez, J. A. Hernando Morata, V. Herrero, S. Johnston, L. Labarga, A. Laing, P. Lebrun, I. Liubarsky, N. López-March, M. Losada, J. Martín-Albo, G. Martínez-Lema, A. Martínez, F. Monrabal, C. M. B. Monteiro, F. J. Mora, L. M. Moutinho, J. Muñoz Vidal, M. Musti, M. Nebot-Guinot, P. Novella, B. Palmeiro, A. Para, J. Pérez, M. Querol, J. Repond, J. Renner, S. Riordan, L. Ripoll, J. Rodríguez, L. Rogers, F. P. Santos, J. M. F. Dos Santos, A. Simón, C. Sofka, M. Sorel, T. Stiegler, J. F. Toledo, J. Torrent, Z. Tsamalaidze, J. F. C. A. Veloso, R. Webb, J. T. White and N. Yahlali, *Phys. Rev. Lett.*, , DOI:10.1103/PhysRevLett.120.132504.
- 14 P. Thapa, I. Arnquist, N. Byrnes, A. A. Denisenko, F. W. Foss, B. J. P. Jones, A. D. McDonald, D. R. Nygren and K. Woodruff, *Sci. Rep.*, 2019, **9**, 1–13.
- 15 A. Hulanicki, S. Glab and F. Ingman, *INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY ANALYTICAL CHEMISTRY DIVISION COMMISSION ON GENERAL ASPECTS OF ANALYTICAL CHEMISTRY"? CHEMICAL SENSORS DEFINITIONS AND CLASSIFICATION*, 1991, vol. 63.
- 16 K.-C. Yan, A. Steinbrueck, A. C. Sedgwick and T. D. James, *Front. Sensors*, 2021, **2**, 9.
- 17 P. R. Dongare and A. H. Gore, *ChemistrySelect*, 2021, **6**, 5657–5669.
- 18 D. Wu, A. C. Sedgwick, T. Gunnlaugsson, E. U. Akkaya, J. Yoon and T. D. James, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 7105–7123.
- 19 A. W. Czarnik, in *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*, 1991, vol. 87, pp. 1–9.
- 20 M. Montalti, A. Credi, L. Prodi and M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, CRC Press, 2006.

- 21 A. P. Demchenko, *J. Fluoresc.*, 2010, 20, 1099–1128.
- 22 S. K. Behera, S. Y. Park and J. Gierschner, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2021, 60, 22624–22638.
- 23 A. P. De Silva, T. S. Moody and G. D. Wright, *Analyst*, 2009, 134, 2385–2393.
- 24 D. Escudero, *Acc. Chem. Res.*, 2016, 49, 1816–1824.
- 25 A. F. Chaudhry, M. Verma, M. Thomas Morgan, M. M. Henary, N. Siegel, J. M. Hales, J. W. Perry and C. J. Fahrni, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 737–747.
- 26 R. Misra and S. P. Bhattacharyya, *Intramolecular Charge Transfer*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018.
- 27 J. Wang, X. Qian and J. Cui, *J. Org. Chem.*, 2006, 71, 4308–4311.
- 28 D. Bourassa, C. M. Elitt, A. M. McCallum, S. Sumalekshmy, R. L. McRae, M. T. Morgan, N. Siegel, J. W. Perry, P. A. Rosenberg and C. J. Fahrni, *ACS Sensors*, 2018, 3, 458–467.
- 29 P. Ning, J. Jiang, L. Li, S. Wang, H. Yu, Y. Feng, M. Zhu, B. Zhang, H. Yin, Q. Guo and X. Meng, *Biosens. Bioelectron.*, 2016, 77, 921–927.
- 30 X. Meng, S. Wang, Y. Li, M. Zhu and Q. Guo, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 4196–4198.
- 31 W. Li, Z. Liu, B. Fang, M. Jin and Y. Tian, *Biosens. Bioelectron.*, 2020, 148, 111666.
- 32 L. Wu, C. Huang, B. P. Emery, A. C. Sedgwick, S. D. Bull, X. P. He, H. Tian, J. Yoon, J. L. Sessler and T. D. James, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49, 5110–5139.
- 33 H. Xu, C. Zhu, Y. Chen, Y. Bai, Z. Han, S. Yao, Y. Jiao, H. Yuan, W. He and Z. Guo, *Chem. Sci.*, 2020, 11, 11037–11041.
- 34 X. Chen, Y. Ma, H. Chen, F. Wang, S. Kambam, Y. Wang and C. Mao, *Dye. Pigment.*, 2014, 102, 301–307.
- 35 G. v. Büнау, *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, 1970, 74, 1294–1295.
- 36 B. Valeur and I. Leray, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, 205, 3–40.
- 37 J. Rodríguez-Lavado, A. Lorente, E. Flores, A. Ochoa, F. Godoy, P. Jaque and C. Saitz, *RSC Adv.*, 2020, 10, 21963–21973.
- 38 L. J. Ma, Q. Liang, R. Feng, Z. Lv, F. Cui, L. Li, L. Yang, H. Liu and F. Sun, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, , DOI:10.1016/j.jphotochem.2020.113086.
- 39 J. Luo, Z. Xie, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 2001, 18, 1740–1741.

- 40 M. H. Chua, H. Zhou, Q. Zhu, B. Z. Tang and J. W. Xu, *Mater. Chem. Front.*, 2021, **5**, 659–708.
- 41 Y. Li, Y. Liu, H. Zhou, W. Chen, J. Mei and J. Su, *Chem. - A Eur. J.*, 2017, **23**, 9280–9287.
- 42 M. Gao, Y. Li, X. Chen, S. Li, L. Ren and B. Z. Tang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 14410–14417.
- 43 Y. Nakahara, T. Kida, Y. Nakatsuji and M. Akashi, *Chem. Commun.*, 2004, **4**, 224–225.
- 44 Y. Nakahara, T. Kida, Y. Nakatsuji and M. Akashi, *Org. Biomol. Chem.*, 2005, **3**, 1787–1794.
- 45 S. I. Kondo, T. Kinjo and Y. Yano, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 3183–3186.
- 46 M. Licchelli, A. O. Biroli and A. Poggi, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 915–918.
- 47 M. Yuan, W. Zhou, X. Liu, M. Zhu, J. Li, X. Yin, H. Zheng, Z. Zuo, C. Ouyang, H. Liu, Y. Li and D. Zhu, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 5008–5014.
- 48 S. I. Kondo, T. Takahashi, Y. Takiguchi and M. Unno, *Tetrahedron Lett.*, 2011, **52**, 453–457.
- 49 P. Saluja, N. Kaur, N. Singh and D. O. Jang, *Tetrahedron Lett.*, 2011, **52**, 6705–6708.
- 50 P. N. Basa, A. Bhowmick, M. M. Schulz and A. G. Sykes, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 7866–7871.
- 51 Y. X. Wu, J. Cao, H. Y. Deng and J. X. Feng, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2011, **82**, 340–344.
- 52 S. P. Gromov, S. N. Dmitrieva, A. I. Vedernikov, N. A. Kurchavov, L. G. Kuz'Mina, S. K. Sazonov, Y. A. Strelenko, M. V. Alfimov, J. A. K. Howard and E. N. Ushakov, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 9834–9847.
- 53 L. Zhao, D. Sui and Y. Wang, *J. Lumin.*, 2015, **162**, 81–86.
- 54 Q. Zhang and K. Duan, *Heterocycl. Commun.*, 2018, **24**, 141–145.
- 55 A. K. K. Bhasin, P. Chauhan and S. Chaudhary, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2019, **294**, 116–122.
- 56 K. Chaichana, N. Phutlaprungrueang, L. Chaicharoenwimolkul, M. Promkatkaew and S. Kongsriprapan, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2019, **207**, 118–122.
- 57 P. Ravichandiran, S. A. Subramaniyan, A. P. Bella, P. M. Johnson, A. R. Kim, K. S.

- Shim and D. J. Yoo, *Anal. Chem.*, 2019, **91**, 10095–10101.
- 58 C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2495–2496.
- 59 P. Thapa, N. K. Byrnes, A. A. Denisenko, F. W. Foss, B. J. P. Jones, J. X. Mao, K. Nam, C. A. Newhouse, D. R. Nygren, A. D. McDonald, T. T. Vuong and K. Woodruff, .
- 60 P. Thapa, N. K. Byrnes, A. A. Denisenko, J. X. Mao, A. D. McDonald, C. A. Newhouse, T. T. Vuong, K. Woodruff, K. Nam, D. R. Nygren, B. J. P. Jones and F. W. Foss, *ACS Sensors*, 2021, **6**, 192–202.
- 61 I. Rivilla, B. Aparicio, J. M. Bueno, D. Casanova, C. Tonnelé, Z. Freixa, P. Herrero, C. Rogero, J. I. Miranda, R. M. Martínez-Ojeda, F. Monrabal, B. Olave, T. Schäfer, P. Artal, D. Nygren, F. P. Cossío and J. J. Gómez-Cadenas, *Nature*, 2020, **583**, 48–54.
- 62 V. Boekelheide and R. J. Windgassen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 2020.
- 63 É. Lévesque, W. S. Bechara, L. Constantineau-Forget, G. Pelletier, N. M. Rachel, J. N. Pelletier and A. B. Charette, *J. Org. Chem.*, 2017, **82**, 5046–5067.
- 64 S. Sanivarapu, N. Vaddiraju and L. Velide, *Med. Chem. Res.*, 2019, **28**, 1461–1470.
- 65 A. S. Jorgensen, P. Jacobsen, L. B. Christiansen, P. S. Bury, A. Kanstrup, S. M. Thorpe, L. Narum and K. Wassermann, *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, 2000, **10**, 2383–2386.
- 66 M. Aginagalde, Y. Vara, A. Arrieta, R. Zangi, V. L. Cebolla, A. Delgado-Camón and F. P. Cossío, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 2776–2784.
- 67 E. V. Babaev and I. A. Shadrin, *Molecules*, 2021, **26**, 2050.
- 68 M. Alfonso, E. Garrido, F. Sancenón and R. Martínez-Máñez, in *Comprehensive Coordination Chemistry III*, Elsevier, 2021, vol. 1–9, pp. 181–203.
- 69 M. Chavarot, S. Ménage, O. Hamelin, F. Charnay, J. Pécaut and M. Fontecave, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 4810–4816.
- 70 J. Ma, X. Zhang, X. Huang, S. Luo and E. Meggers, *Nat. Protoc.*, 2018, **13**, 605–632.
- 71 E. Meggers, *Chem. - A Eur. J.*, 2010, **16**, 752–758.
- 72 C. Sahin, I. Oner and C. Varlikli, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 46831–46839.
- 73 I. González, P. Dreyse, D. Cortés-Arriagada, M. Sundararajan, C. Morgado, I. Brito, C. Roldán-Carmona, H. J. Bolink and B. Loeb, *Dalt. Trans.*, 2015, **44**, 14771–14781.
- 74 K. Nozaki, *J. Chinese Chem. Soc.*, 2006, **53**, 101–112.

- 75 T. Hofbeck and H. Yersin, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 9290–9299.
- 76 T. Hofbeck and H. Yersin, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 9290–9299.
- 77 A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 7377–7387.
- 78 S. H. Wu, J. W. Ling, S. H. Lai, M. J. Huang, C. H. Cheng and I. C. Chen, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 10339–10344.
- 79 F. Monti, A. Baschieri, L. Sambri and N. Armaroli, *Acc. Chem. Res.*, 2021, **54**, 1492–1505.
- 80 R. Bevernaegie, S. A. M. Wehlin, B. Elias and L. Troian-Gautier, *ChemPhotoChem*, 2021, **5**, 217–234.
- 81 M. S. Lowry and S. Bernhard, *Chem. - A Eur. J.*, 2006, **12**, 7970–7977.
- 82 S. Ladouceur, D. Fortin and E. Zysman-Colman, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 5625–5641.
- 83 K. Hasan, A. K. Bansal, I. D. W. Samuel, C. Roldán-Carmona, H. J. Bolink and E. Zysman-Colman, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 1–16.
- 84 *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications*, Wiley, 2017.
- 85 D. L. Ma, S. Lin, W. Wang, C. Yang and C. H. Leung, *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 878–889.
- 86 V. Guerchais and J. L. Fillaut, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2448–2457.
- 87 D. L. Ma, S. Y. Wong, T. S. Kang, H. P. Ng, Q. Bin Han and C. H. Leung, *Methods*, 2019, **168**, 3–17.
- 88 J. Brandel, M. Sairenji, K. Ichikawa and T. Nabeshima, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3958–3960.
- 89 W. Wang, Z. Mao, M. Wang, L. J. Liu, D. W. J. Kwong, C. H. Leung and D. L. Ma, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 3611–3614.
- 90 N. Zhao, Y. H. Wu, H. M. Wen, X. Zhang and Z. N. Chen, *Organometallics*, 2009, **28**, 5603–5611.
- 91 H. Yang, Y. Zhu, L. Li, Z. Zhou and S. Yang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2012, **16**, 1–3.
- 92 Y. W. Chin, K. D. Yoon and J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2013, **34**, 653–656.
- 93 T. Yu, Y. Wang, Z. Zhu, Y. Li, Y. Zhao, X. Liu and H. Zhang, *Dye. Pigment.*, 2019, **161**, 252–260.
- 94 T. Yu, Q. Yang, Z. Zhu, Y. Zhao, X. Liu, C. Wei and H. Zhang, *J. Organomet. Chem.*, 2017, **853**, 42–48.

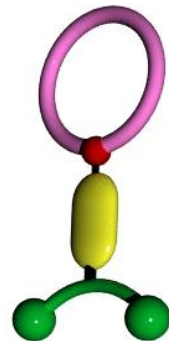
- 95 D. L. Ma, H. Z. He, D. S. H. Chan, C. Y. Wong and C. H. Leung, *PLoS One*, 2014, **9**, e99930.
- 96 Y. You, S. Lee, T. Kim, K. Ohkubo, W. S. Chae, S. Fukuzumi, G. J. Jhon, W. Nam and S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 18328–18342.
- 97 H. Woo, S. Cho, Y. Han, W. S. Chae, D. R. Ahn, Y. You and W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 4771–4787.
- 98 P. K. Lee, W. H. T. Law, H. W. Liu and K. K. W. Lo, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 8570–8579.
- 99 J. C. Araya, J. Gajardo, S. A. Moya, P. Aguirre, L. Toupet, J. A. G. Williams, M. Escadeillas, H. Le Bozec and V. Guerschais, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 21–24.
- 100 D. L. Ma, H. Z. He, H. J. Zhong, S. Lin, D. S. H. Chan, L. Wang, S. M. Y. Lee, C. H. Leung and C. Y. Wong, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 14008–14015.
- 101 Y. Han, Y. You, Y. M. Lee and W. Nam, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 2748–2754.
- 102 M. Schmittel and H. Lin, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 9139–9145.
- 103 Y. Li, U. C. Yoon and M. H. Hyun, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2011, **32**, 122–126.
- 104 M. L. Ho, Y. M. Cheng, L. C. Wu, P. T. Chou, G. H. Lee, F. C. Hsu and Y. Chi, *Polyhedron*, 2007, **26**, 4886–4892.
- 105 M. L. Ho, F. M. Hwang, P. N. Chen, Y. H. Hu, Y. M. Cheng, K. S. Chen, G. H. Lee, Y. Chi and P. T. Chou, *Org. Biomol. Chem.*, 2006, **4**, 98–103.
- 106 Y. You, Y. Han, Y. M. Lee, S. Y. Park, W. Nam and S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11488–11491.
- 107 Y. Suzuki, I. Mizuno, Y. Tabei, Y. Fujioka, K. Shinozaki, T. Sugaya and K. Ishihara, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 9663–9671.
- 108 Y. You and S. Y. Park, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2009, 1267–1282.
- 109 R. Esteve Bosch, J. Rodríguez Ponce, A. Simón Estévez, J. M. Benlloch Rodríguez, V. Herrero Bosch and J. F. Toledo Alarcón, *Sensors*, 2022, **22**, 5197.
- 110 J. R. Acharya, H. Zhang, X. Li and E. E. Nesterov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 880–881.
- 111 B. G. Imsick, J. R. Acharya and E. E. Nesterov, *Adv. Mater.*, 2013, **49**, 7043–7045.
- 112 B. G. Imsick, J. R. Acharya and E. E. Nesterov, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 120–124.
- 113 M. De la Cruz-Guzman, A. Aguilar-Aguilar, L. Hernandez-Adame, A. Bañuelos-Frias, F. J. Medellín-Rodríguez and G. Palestino, *Nanoscale Res. Lett.*, 2014, **9**, 1–9.

- 114 S. Flink, F. C. J. M. Van Veggel and D. N. Reinhoudt, *Chem. Commun.*, 1999, 2229–2230.
- 115 F. Lupo, C. Capici, G. Gattuso, A. Notti, M. F. Parisi, A. Pappalardo, S. Pappalardo and A. Gulino, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 2829–2834.
- 116 D. A. Cristaldi, I. Fragalà, A. Pappalardo, R. M. Toscano, F. P. Ballistreri, G. A. Tomaselli and A. Gulino, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 675–683.
- 117 X. Wu, B. Xu, H. Tong and L. Wang, *Macromolecules*, 2010, **43**, 8917–8923.
- 118 L. Basabe-Desmonts, J. Beld, R. S. Zimmerman, J. Hernando, P. Mela, M. F. García Parajó, N. F. Van Hulst, A. Van Den Berg, D. N. Reinhoudt and M. Crego-Calama, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 7293–7299.
- 119 M. Singh, N. Kaur, G. Drera, A. Casotto, L. Sangaletti and E. Comini, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**, 2003217.
- 120 A. M. Andringa, M. J. Spijkman, E. C. P. Smits, S. G. J. Mathijssen, P. A. van Halbeek, S. Setayesh, N. P. Willard, O. V. Borshchev, S. A. Ponomarenko, P. W. M. Blom and D. M. de Leeuw, *Org. Electron.*, 2010, **11**, 895–898.
- 121 Y. Chang, N. Tang, H. Qu, J. Liu, D. Zhang, H. Zhang, W. Pang and X. Duan, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 1–12.

2. Kapitulu

G3 FBI eta biperidinan oinarritutako ligandoak

Kapitulu honetan 3. belaunaldiko **FBI**ak eta biperidinean oinarritutako ligandoak azalduko dira. Haien garapen sintetiko eta karakterizazio fotofisiko, Ba^{2+} sentzore gisa.



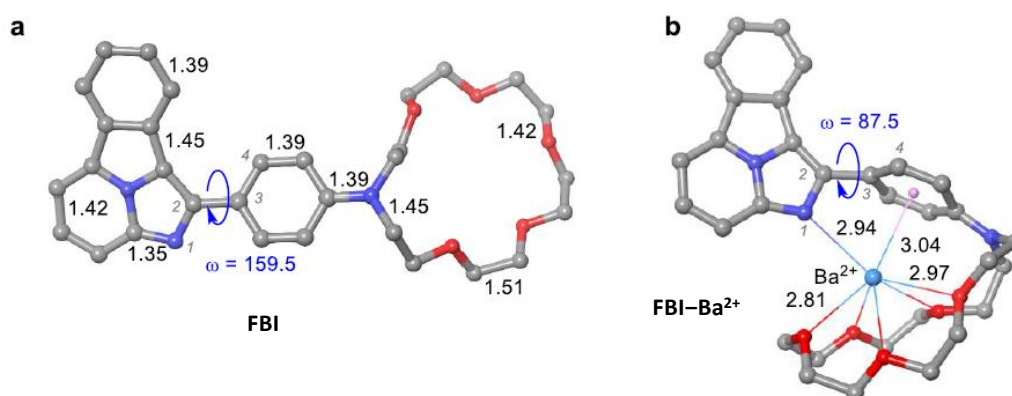
2.1 SARRERA

Sarrera orokorrean aipatzen den bezala, NEXTren proiektu estrategiko anbiziotsuak euskarri solido garden bati atxikitako adierazle oso sentikor bat eskatzen du, xenon gasaren presio-depositu batean (100 Kg ^{136}Xe dituena) bario katioi bakarra detektatzeko gai dena. Orain arte, **G1 FBI** frogatu du sentore organiko egokia dela Ba^{2+} ioiarentzat, eta emaitza itxaropentsuak erakutsi ditu ingurune lehorrean. Hala ere, konposatuak erakutsi beharreko sentikortasun baldintza zorrotzak direla eta, funtsezkoa da bario sentore berriak bilatzen eta aztertzen jarraitzea. Testuinguru honetan, zentuzkoa dirudi **FBI**ren egitura eta interakzio-modu bereizgarrian oinarritutako konposatuak diseinatzea.

2.2 G3 LIGANDOAK

2.2.1 Diseinua

Sarreran deskribatu den bezala, lehen belaunaldiko bi koloreko sentore fluoreszenteak (**G1 FBI**) modu espezifikoan interakzionatzen du bario $^{2+}$ katioiarekin, non arilo birakariak eta indazolaren nitrogenu atomoak funtsezko zeregina duten, **2.1 irudiko** DFT kalkuluek adierazten duten bezala.¹

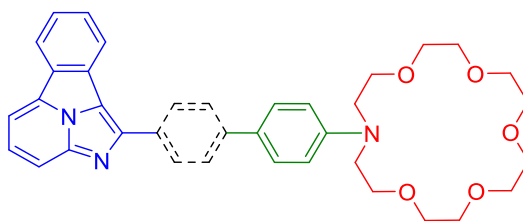


2.1 irudia. Lehen belaunaldiko **FBI**ren egitura espaziala forma libre eta barioari lotua.¹

Jatorrizko ideia zen **G1 FBI** molekula zikometalizatzea iridio zentro batera bisziklometalatutako $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]^+$ zentro baten (Hppy = fenilpiridina) hirugarren estekatzailea izanik, eta ikertzea nola eragin dezakeen koordinazioak sentoreak Ba^{2+} ioiari ematen dion erantzunean. Ir(III) ioirako ziklometalazio hau indolizina zatiko kanpo nitrogenu eta arilo unitate birakariaren ziklometalazioaren bidez gertatuko litzateke,

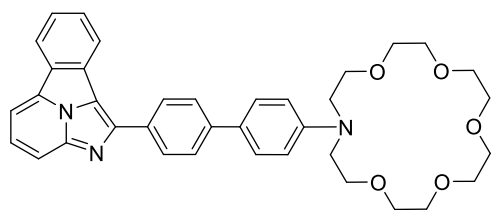
indolizinarekiko orto-posizioan dauden karbono-atomoetako baten bidez. Koordinazio eredu honek **FBI**ren ezaugarri bereizgarriak galtzea eragingo luke, izan ere, indazolaren nitrogenoaren eta barrio ioiaren arteko elkarrekintza potentziala eta aril taldearen errotazioa blokeatuko lituzke. Ondorioz, Ba^{2+} ioiarekiko espero den bi koloreko erantzuna galduko litzateke.

Testuinguru honetan, **FBI**ren 3. belaunaldia diseinatu zen. Hala, helburua **G1 FBI**ren jatorrizko ezaugarriak mantendu eta metalera koordinatzea zen (**2.2 irudia**). Aurrekoaren antzera, indolizino nukleo fluoreszentea (urdinez) eta aza-koroa eterra (gorria) dute fenilo unitate bati konektatua (berdea), Ba^{2+} errezeptore eta arilo birakari gisa funtzionatzeko, hurrenez hurren. Hala ere, beste espaziatzaile aromatiko bat sartu zen (lerro etenez) azken bi osagai horien artean, zentro metalikora koordinatu ahal izateko. Horrela, azken helburua **FBI**an oinarritutako estekatzaile berrien sintesia eta karakterizazioa izan zen, baita horien iridio-konplexuena ere, azterketa fotofisikoekin batera.

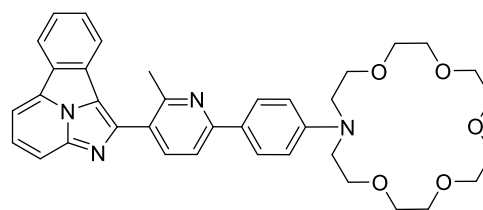


2.2 irudia. *G3 FBI familiaren oinarrizko egitura.*

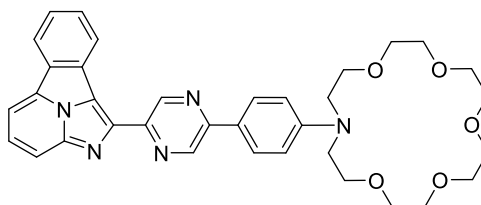
Horregatik, tesi honetan ikertu diren 3. belaunaldiko Bi koloreko Adierazle Fluoreszenteak (**G3 FBI**) eta haien portaera fotokromikoaren azterketa kapitulu honetan aurkezten dira. Hiru molekula hauek, **G3a**, **G3b** eta **G3c** deituak (**2.3 irudia**), sintetizatuak eta sakonki karakterizatuak izan dira.



G3a



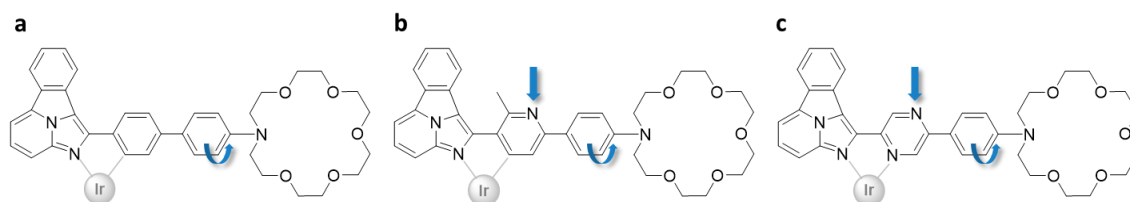
G3b



G3c

2.1 irudia. Proiektu honetan sintetizatutako 3. belaunaldiko **FBI** egiturak.

Hurrengo irudian (**2.4 irudian**) hiru molekula horien osagai bereizgarriak azpimarratzen dira, Ir(III) zentrora lotzeko proposatutako koordinazio/ziklometalazio puntuekin batera.

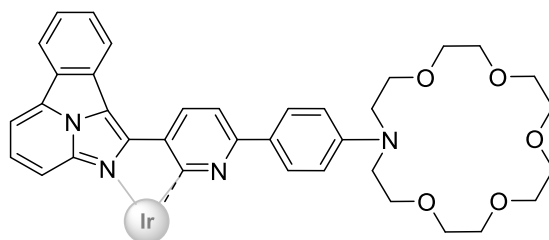


2.4 irudia. **G3 FBI**en egitura eta espero den irudioa lotzeko modua eta egiturazko ezaugarri nagusiak.

G3a apropos diseinatu zen bigarren fenilo talde bat izateko indazolaren eta arilo unitate birakariaren artean (a **2.4 irudian**). Horrenbestez, fenilo-koroa multzoak errotazio askea izango luke, eta fenilo osagarria, berriz, iridora ziklometalizatuko litzateke. Kasu honetan, konposatuak ez luke izango kanpo nitrogenorik Ba^{2+} katioiarekin interakzionatzeko.

G3b-n (b **2.4 irudian**) metilpiridina bat sartu da indazolaren eta arilo unitate birakariaren artean. Horrela, konposatuak arilo unitate birakari askea mantendu ahal izango luke, **G3a**-n jada badagoena, eta, ziklometalazioaren ondoren, piridina taldeko nitrogenuak **G1 FBI**ko imidazolaren kanpo nitrogenua imitatuko luke. Gainera, **G3b**ren piridina taldeak metilo-talde bat dauka nitrogenuarekiko orto posizioan. Metilo hau ez zen nahita sartu konposatu orginalaren diseinuan, baina komertzialki eskuragarri zegoen erreaktiboak bazuenez, azken produktuak irudiko egitura hartzen du. Hala eta guztiz ere, printzipioz ez luke Ba^{2+} ioaren detekzioa oztopatu beharko eta, gainera, posizio

horretatik ziklometalatzeari ekidindu luke. Hori positiboa da, izan ere, lehen belaunaldiko molekuletan ikusi da nitrogenu horrek duen garrantzia (**2.5 irudia**).



2.5 irudia. Metil taldeak iridioaren ziklometalaziorako sortzen duen oztopoaren irudikapena.

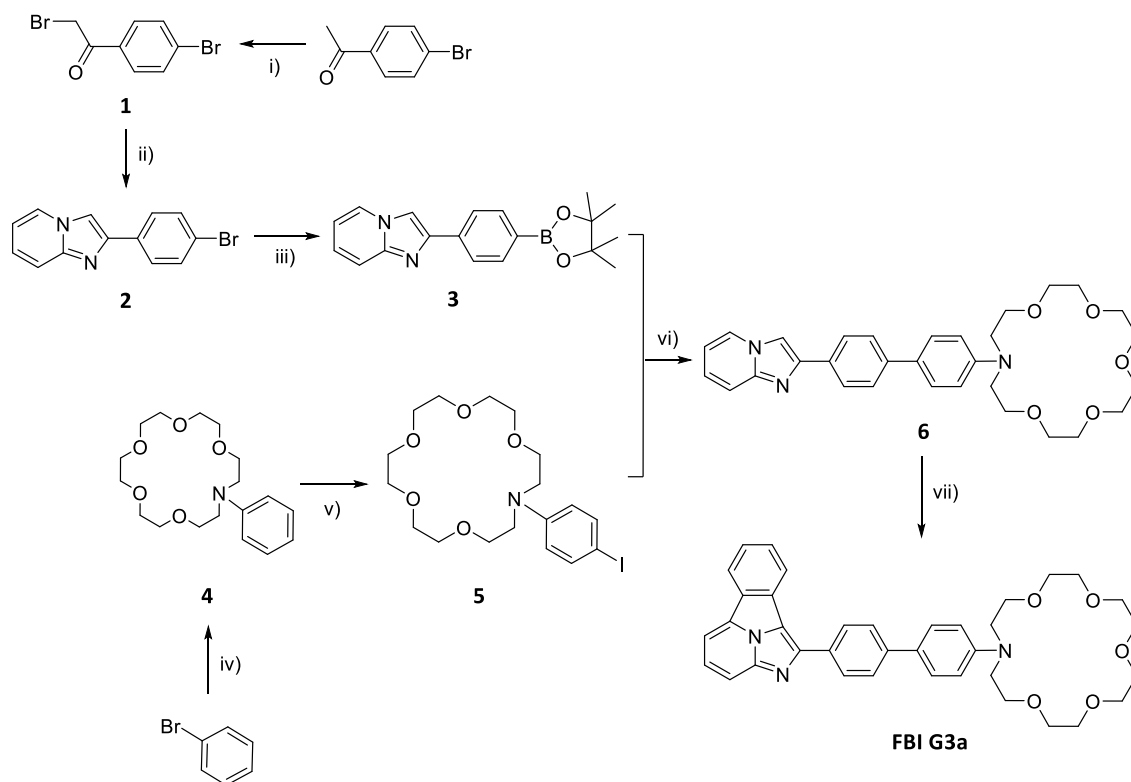
G3c estekatzaileak (c **2.4 irudian**), arilo birakaria eta Ba^{2+} -rekin interakzionatzeko kanpo nitrogenua edukitzea ez ezik (**G3b** estekatzaileak dituen bezala), koordinazio modua aldatzea ere lortu nahi izan da. **G3c** diseinatu izan da N-N kelato neutroa izateko. Horrela, batzuetan zaila izaten den iridio C–N ziklometalazioa N–N koordinazioarekin ordezkatzeari izan da helburu, normalean baldintza leunagoak behar dituen.

Laburbilduz, hiru **G3 FBI** estekatzaile berri sintetizatu dira: horietako bi C–N lotura monoanikoekin iridioara lotzeko (**G3a** eta **G3b**), eta bestea N–N bihurtzeko neutro gisa (**G3c**). Lehenengoetan, koordinazioa indolizino zatiaren kanpo N atomo eta alboko eraztun aromatiko hurbilaren ziklometalazioaren bidez gertatuko litzateke, indolizinoarekiko orto posizioan dagoen C atomotik; eta bigarrenetan indolizinareneko N atomoaren bidez, eta heteroziklo aromatiko espaziatzailearen N atomoaren bidez.

2.2.2 Prozedura sintetiko

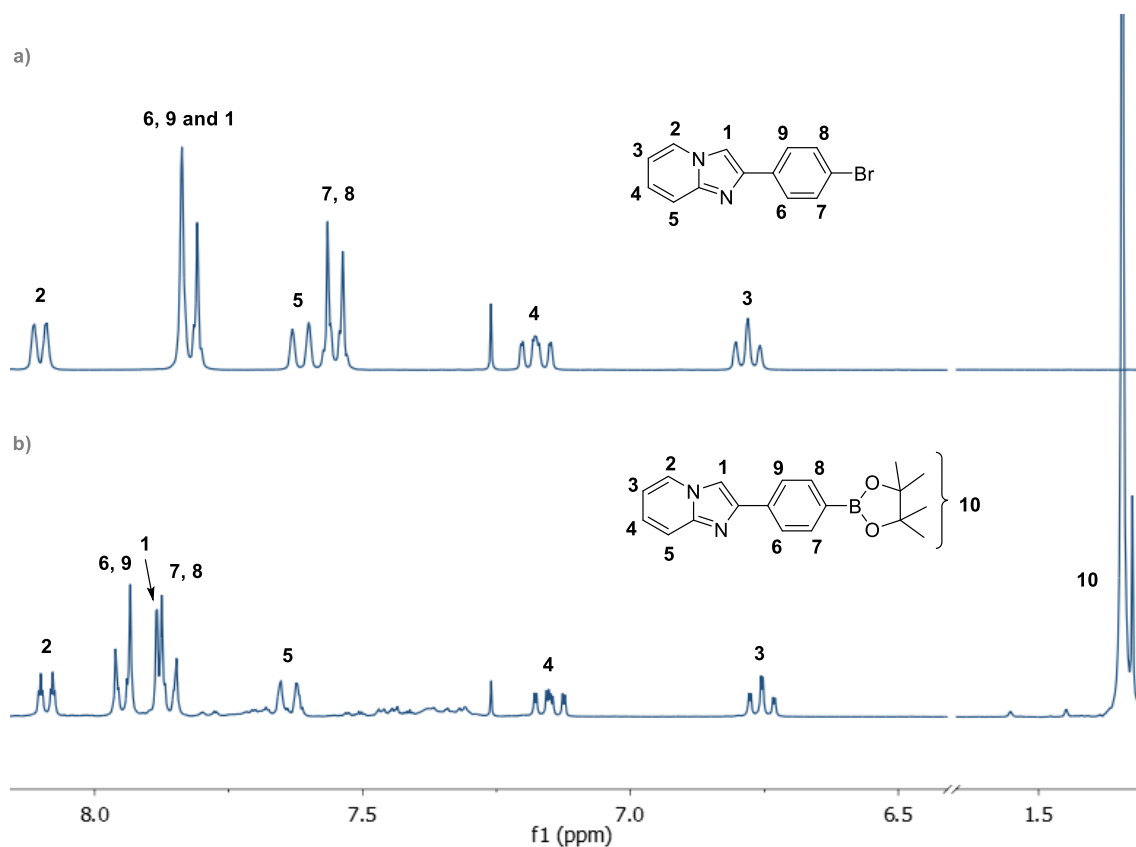
2.2.2.1 *G3a*

G3a konposatuaren sintesirako eginiko lehen hurbilketak zazpi urratseko ibilbidea du, **2.1 eskeman** deskribatua. Eskema honetan, zati boronikoa duen **3** konposatua eta zati halogenatua duen **5** molekula planteatzen dira, horiekin Suzuki Miyaura C–C akoplamenduaz baliatuz **6** artekaria emateko. Azkenik, artekariak 8+2 zikloadizio-erreakzio baten bidez **G3a** eman beharko luke.



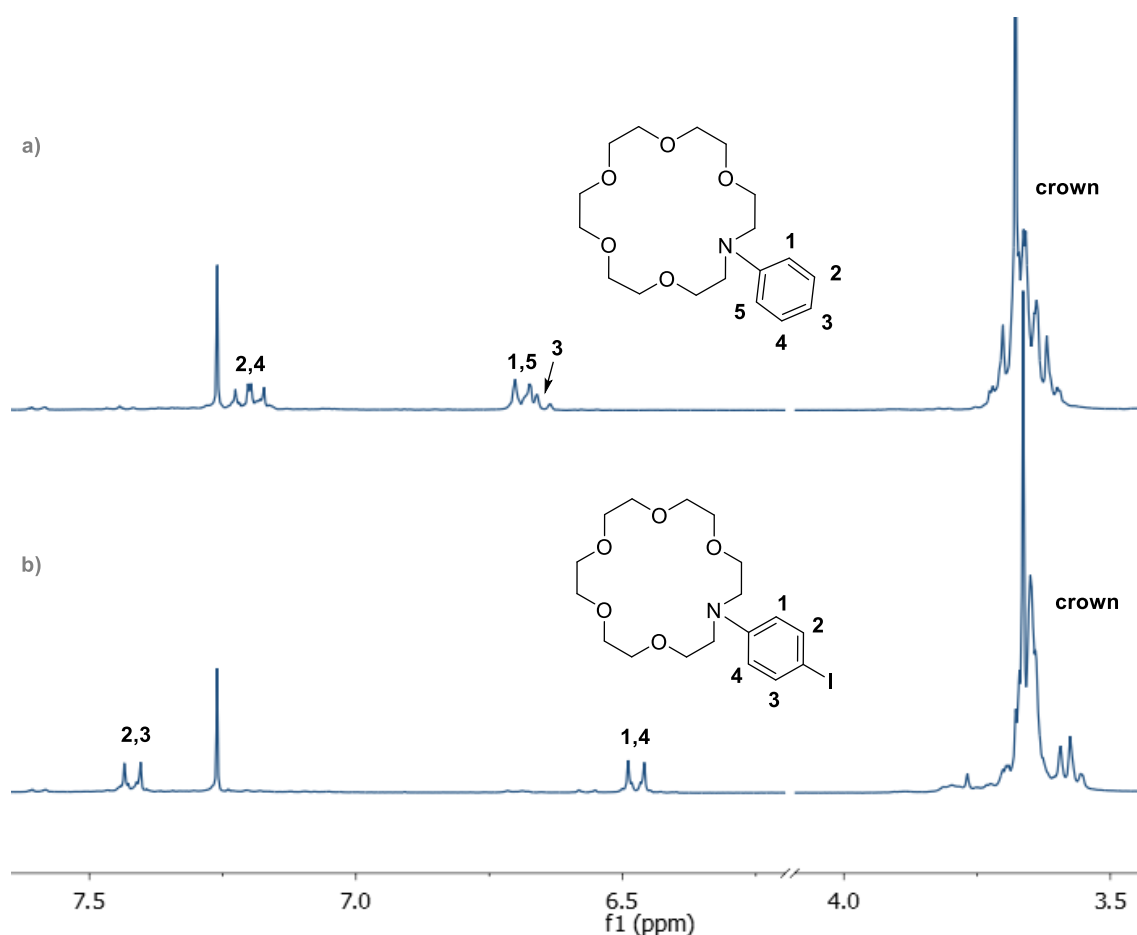
2.1 eskema. G3a ligandoaren ibilbide sintetikoa. i) Br_2 (1 baliokide), $CHCl_3$. ii) 2-aminopiridina (1,1 baliokide), EtOH, 82 °C. iii) $(Bpin)_2$ (1,5 baliokide), $Pd(PPh_3)_4$ (%5 mol), NaOAc (5 baliokide), DMSO, 80 °C. iv) 1-aza-18-koro-6 (1 baliokide), $Pd_2(dba)_3$ (%2 mol), DavePhos (%6 mol), $tBuONa$ (1,5 baliokide), toluenoa, 110 °C. v) NIS (1,05 baliokide), NH_4OAc (0,1 baliokide), MeCN. vi) $Pd(PPh_3)_4$ (%5 mol), Na_2CO_3 (5 baliokide), DME/ H_2O (3:1, v/v), 80 °C. vii) $Pd(OAc)_2$, XPhos, *o*-dibromuro bentzenoa, K_2CO_3 , DMF, 160 °C.

Komertzialki eskuragarria den 4-bromoazetofenona (**2**) bi urratsetan sintetizatua izan da, Rivillak eta egilekideek **G1 FBI**ren eraketarako deskribatutako prozedura erabiliz.¹ Boroniko taldea duen **3** konposatua **2** artekaria bis(pinakolato)diboroarekin erreakzionatuz lortu da Pd(0)-rekin katalizatuta DMSOtan eta NaOAc basea erabiliz.² Produktuaren formazioa 1H EMN bidez konfirmatu da: singlete alifatikoa ageri da 1,34 ppm-tan eta eremu baxuetara lerratutako *para*-ordezkatutako sistema aromatikoa **2** konposatuaren 1H EMN espektroarekin alderatuz (**2.6 irudia**). Produktua isolatzeko, ura gehitu eta prezipitatutako produktua iragazten da. Produktu gordina hurrengo urratsean erabili da beste inolako purifikazio prozesurik jarraitu gabe



2.6 irudia. ¹H EMN espektroa a) **2** eta b) **3** eta hauen egiturak (CDCl₃, 300 MHz).

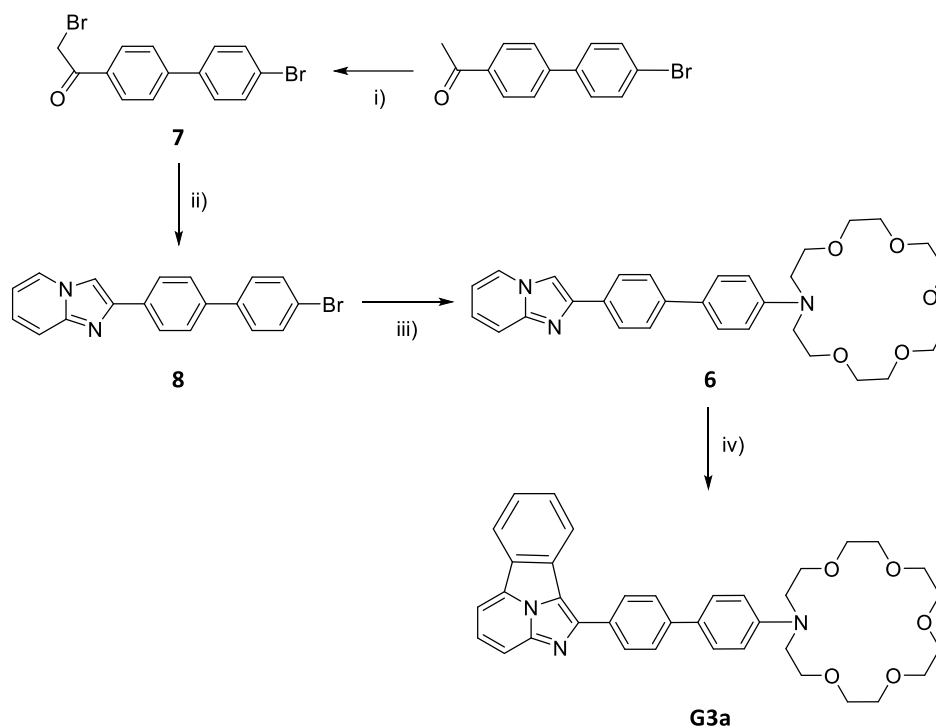
4 konposatua lortzeko, bromobentzenoa 1-aza-18-koroa-6 eta **3** konposatua lotu dira erreakzioa toluenotan eginda. Akoplamendu gurutzatu erreakzio hau emateko Pd₂(dba)₃/DavePhos katalizatzaile eta ^tBuONa basea erabili dira.³ Erreakzioa 110 °C-tan ematen da, eta, erreakzioa amaitu ondoren, nahastea iragazten da. Iragaziaren disolbatzailea lurrunduz olio marroi bat lortzen da eta beste purifikazio prozesurik egin gabe erabiltzen da hurrengo urratsean. **4** konposatua iodatu da ondoren, giro-temperaturan eta azetonitrilotan, **5** konposatua eratzeko Reddy eta egilekideek deskribatutako prozedura jarraituta.⁴ Iodo deribatua era kuantitatiboan lortzen da eta purifikazio prozesurik gabe erabiltzen da. ¹H EMN espektroak (**2.7 irudia**) honako aldaketa nabarmenak aurkezten ditu: eskualde aromatikoan **4** molekulak dituen doblete eta bi tripletetik AA'BB' espin sistema izatera pasa da eta, bestalde, aza-koroaren seinale alifatikoak ikusten dira.



2.7 irudia. ¹H EMN spektroa a) **2** eta b) **3** eta hauen egiturak (CDCl₃, 300 MHz).

Konposatu boronikoaren (**3**) eta halogenatuaren (**5**) Suzuki–Miyaura akoplamendua **6** konposatua lortzeko baldintza estandarretan egin da: DME/H₂O (3:1 v/v) disolbatzaile nahastea 80 °C-tan, Pd(PPh₃)₄ katalizatzailea eta ingurune basikoa. Helburu den **6** molekularen formazioa ¹H EMN espektroskopia bidez konfirmatu da, erreakzio nahastearen alikuota bat erabilita. Hala ere, espektrotik ondorioztatutako errendimendu baxua dela eta, ez da produktua purifikatu. Horren ordez, beste bide sintetiko bat planteatu da konposatu berera heltzeko. Hasiera batean, bide alternatibo hau **G3b**-ren sintesirako proposatu zen, C–C akoplamendu gurutzatua saihesteko, **G3b**-ren sintesirako piridina artekariaren kasuan problematikoa izango zela espero zena. Izan ere, piridina deribatuek erreaktibotasun falta dute Suzuki–Miyaura akoplamenduetan ester boronikoak sortzeko baldintza estandarretan. Horretaz gain, sortutako produktuen egonkortasun falta literaturan ongi dokumentatua dago. Askotan erreakzio baldintza eta katalizatzaile espezifikoak behar izaten dira piridina substratu bakoitzaerako.^{5,6}

Kasu honetan, estrategiaren funtsa honakoa da: abiaturuko materialak arilo-fenilo zati fusionatua du, indolizino nukleoaren eta koroaren artekoa. Bide sintetiko hau erabiltzeak **6** konposatuaren errendimendua hobetzea zuen helburu. Izan ere, C–C akoplamendua saihesten du eta erreakzio kopurua seitik hirura murrizten da. Horrela, bigarren bide alternatiboari ekin zitzaien, **2.2 eskema** irudikatzen den bezala.

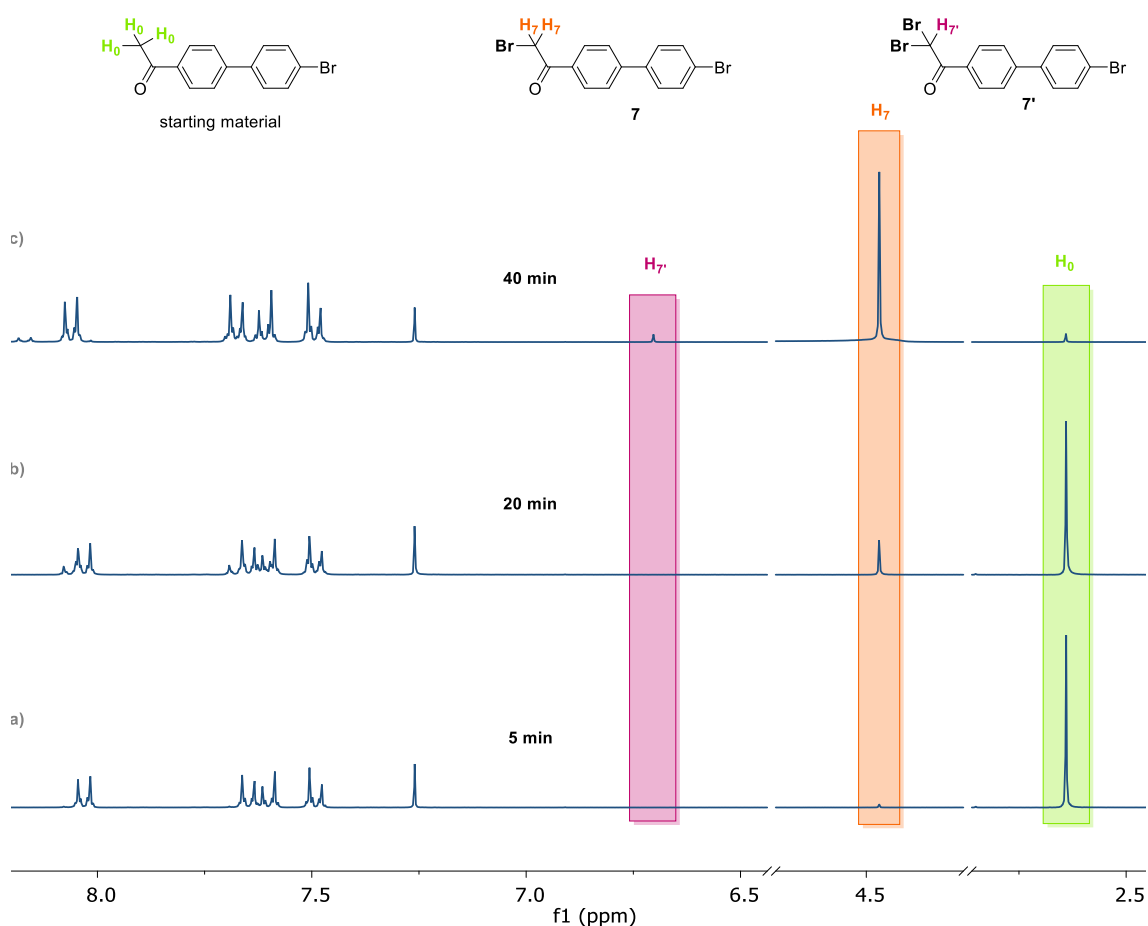


2.2 eskema. Bide sintetiko alternatiboa **G3a** ligandoarentzat. i) Br_2 (1 baliokide), CHCl_3 . ii) 2-aminopiridina (1,1 baliokide), NaHCO_3 (1,5 baliokide), EtOH , 80°C . iii) 1-aza-18-koro-6 (1 baliokide), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (%4 mol), DavePhos (%12 mol), $^t\text{BuONa}$ (1,5 baliokide), toluenoa, 115°C . iv) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, XPhos , o -dibromuro bentzenoa, K_2CO_3 , DMF , 160°C .

Ibilbide sintetikoa 1-(4'-bromo-[1,1'-bifenil]-4-il)etan-1-ona produktu komertzialaren bromazioarekin hasten da **7** konposatua lortzeko. Bibliografian azaldu bezala, erreakzioa CHCl_3 -tan ematen da eta etekin kuantitatiboa lortzen da.⁷

Erreakzioaren aurrerapena erreakzio-nahasteko alikuoten ^1H EMN analisi bidez egin zen, **2.8 irudian** erakutsia. Erreaktiboen azetil-taldearen $-\text{CH}_3$ zatiaren eta **7** konposatuaren metileno hidrogenoen integrazio erlatiboak neurtu ziren, 2,6 (berdez nabarmenduta) eta 4,5 ppm-tan (laranjaz nabarmenduta), hurrenez hurren. 40 minuturen buruan (c **2.8 irudian**), 6,7 ppm-tan beste seinale bat hauteman zen (arrosaz nabarmendua) **7**'-ri esleitu zitzaiena, azetil taldean bromazio bikoitz baten ondorioz.

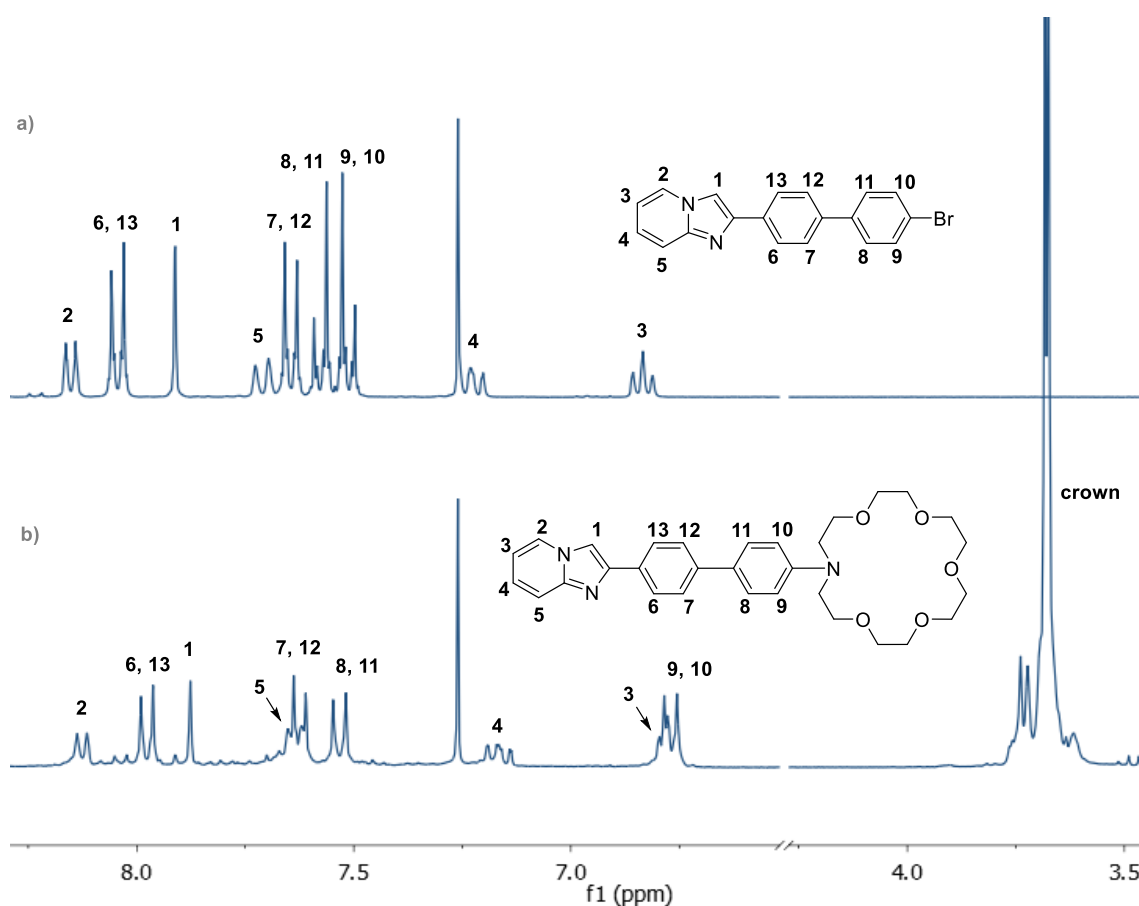
7' azpiproduktuaren formazioa minimizatu egin zen erreakzio-denbora kontrolatuz, hots 40 minutu gainditu gabe 5 g-ko eskalan. Aldiz, CH₂Cl₂ disolbatzaile gisa erabili zenean, prozesuaren toxikotasuna eta kostu esperimentalak murrizteko, ezin izan zen **7'**-ren eraketa kontrolatu. Nahiz eta azpiproduktu hau egon, errendimendu orokorra jaisten duena, hurrengo urratsa purifikazio gehiagorik gabe egin zen, zeren bi aldiz bromatutako **7'** produktuak ez luke hurrengo erreakzioan esku hartu behar.



2.8 irudia. a) ¹H EMN espektroa **7** konposatuarena 5 minutu ondoren, b) ¹H EMN espektroa **7** konposatuarena 20 minutu ondoren, eta c) ¹H EMN espektroa **40** konposatuarena 5 minutu ondoren (CDCl₃, 300 MHz).

2-aminopiridina eta **7** konposatuen kondentsazioak **8** konposatua eman zuen. Erreakzioa EtOH-ean eta errefluxupean eman zen, hasiera batean inolako baserik gehitu gabe %30-40ko errendimendua lortuz. Sodio bikarbonatoa gehituta, errendimendua %80 hobetu zen. Lortutako konposatua garbitzeko, hasierako saiakeretan beharrezkoa zen kromatografia-zutabea saihestu zen erreakzioa 2-aminopiridina soberakinarekin eginda. Prozedura honen bidez, **8** lortu zen erreakzio nahasketaren filtrazio bidez. Lortutako solido zuria urez garbitu eta hutsune bidez lehortu zen.

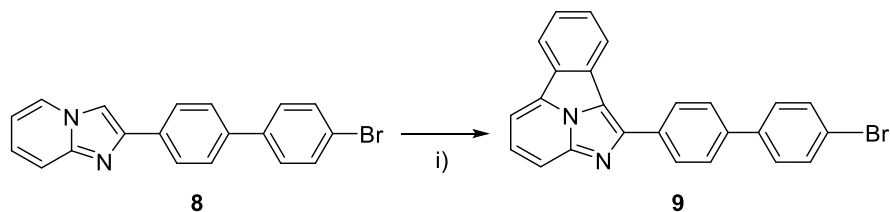
6 konposatua honela sintetizatu zen: 1-aza-18-koroa-6 eta **8** konposatua toluenotan erreazionaraziz, Pd(0)-k katalizatua, eta sodio *tert*-butoxido basea erabiliz, **4**rako deskribatutako prozedura berari jarraituz. Erreakzioaren gordina zelitazko filtro batetik iragazi zen eta disolbatzailea lurrundu. Ondoren, dietil eterrarekin tratatu zen, erreaktionatu gabeko edozein erreaktibo baztertzeko, %60ko errendimendua emanez. Produktuaren formazioa eta purutasuna ^1H EMN espektro bidez baieztatu ziren (**2.9 irudia**). Aza-koroa eterraren txertaketa konfirmatzen da **8** konposatuak 7,51 ppm-tan duen dobletearen desplazamendua ikusita, 6,76 ppm-tara desplazatzen baita. Seinale hau *para*-ordezkaturiko eraztun aromatikoaren bi protoiri dagokio, zuzenean aza-eter koroari lotuta dagoena. Aza-eter koroaren protoi alifatikoei dagozkien seinaleak 3,45 ppm-tan agertzen dira.



2.9 irudia. ^1H EMN espektroa **8** (a) eta **6** (b) konposatuenak, beraien egiturekin (CDCl_3 , 300 MHz).

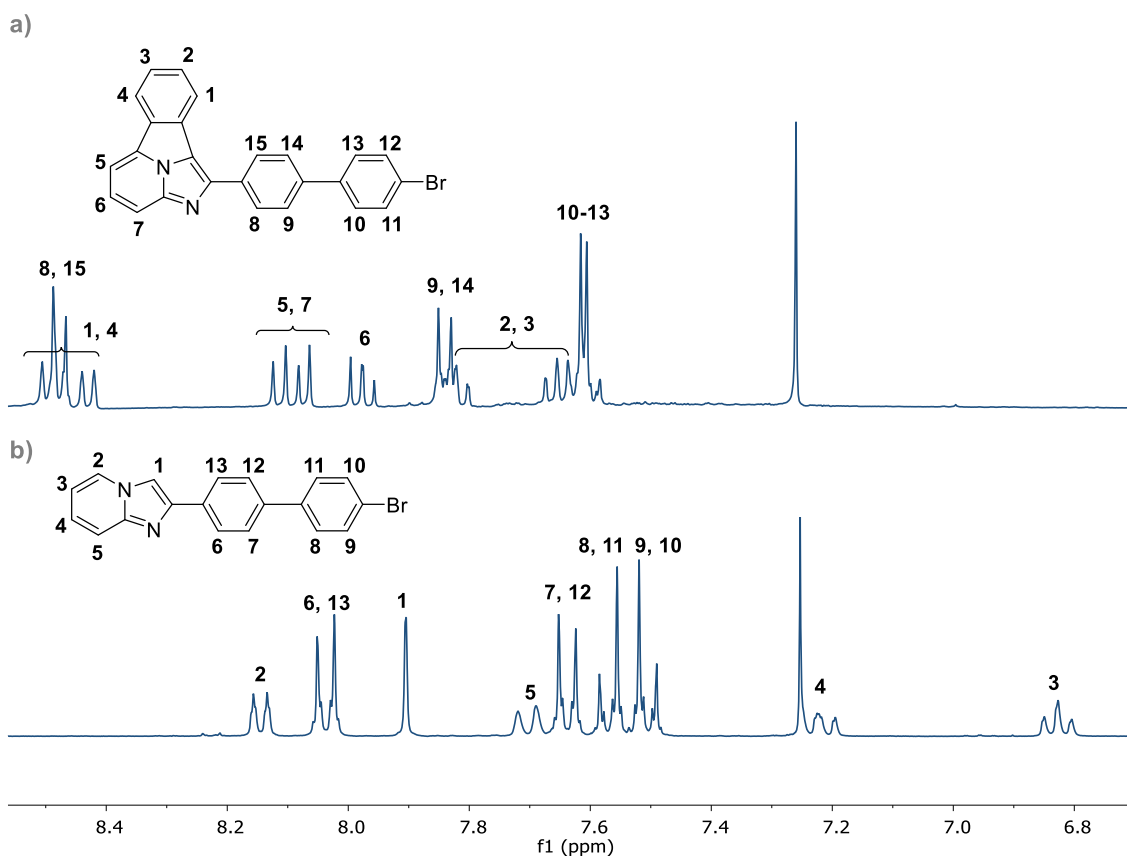
G3a lortzeko azken urratsa sarreran deskribatutako [8+2] zikloadizioan oinarritzen da. Azaldu den bezala, 8+2 erreakzioa bentzoziklazina eratzeko erabiltzen da, **FB**iren fluoroforo-nukleoa osatzeko. Hala ere, behin betiko **G3a** lortzeko **6** konposatuarekin [8+2] erreakzioari ekin aurretik, **8** konposatuarekin probatu zen lehenengo. Horrela,

produktuaren bideragarritasuna baieztatu zen eta ondoren konparaketarako erabiliko den ^1H EMN espektro bat lortu zen (**2.3 eskema**). Erreakzioa mikrouhin irradiaziopean egin zen, 2-(trimetilsilil)fenil triflatoarekin bentzino aitzindari gisa, CsF, eta 18-koroa-6.⁸



2.3 eskema. 8 konposatua lortzeko mikrouhin sintesia. i) MW, 30 min, 100W, 220 °C max, CsF, 18-koro-6, 2-(trimetilsilil)fenil triflatoa.

Produktu gordina zutabe kromatografiko bidez garbitu zen hexanoaren:EtOAc (1:1) nahastea erabiliz. Purifikatutako produktuaren ^1H EMN espektroa, seinaleen behin-behineko esleipenarekin (abiaburuko produktuarekin konparatuta), **2.10 irudian** agertzen da.



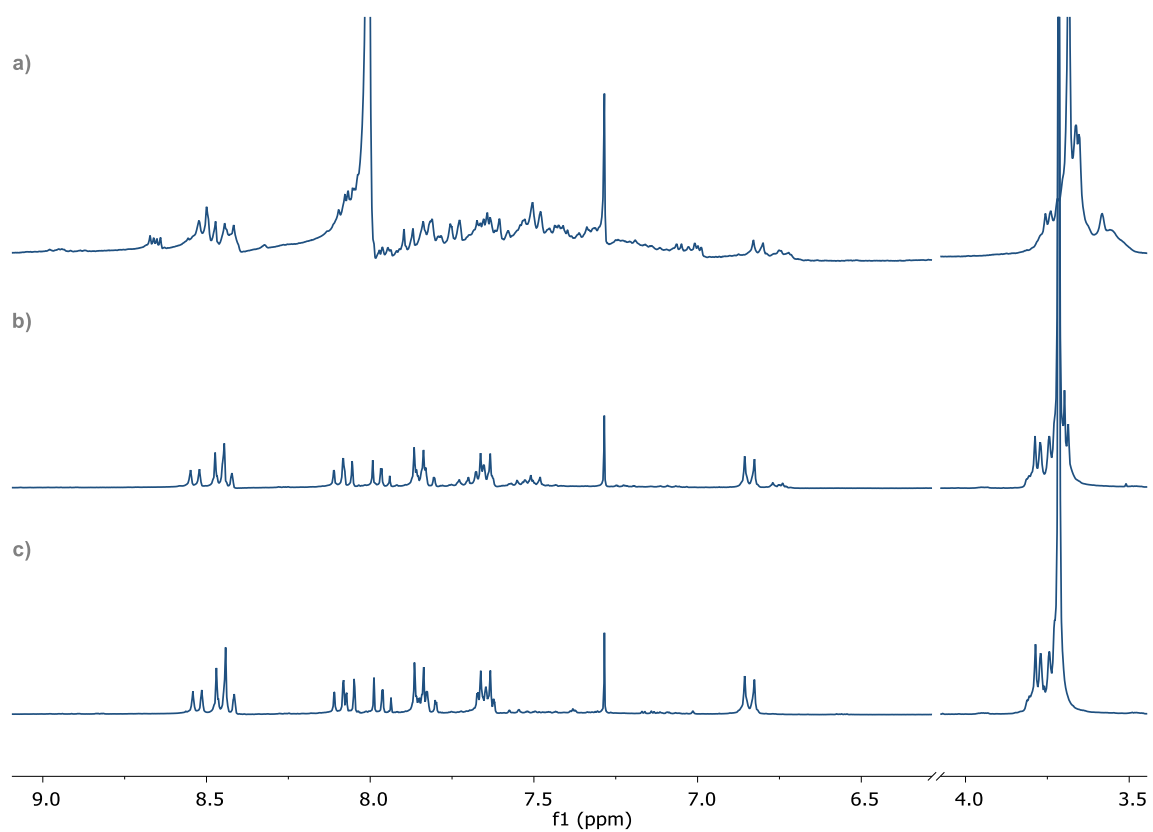
2.2 irudia. ^1H EMN espektroa a) 9 eta b) 8 konposatuena, eta beraien egiturak (CDCl_3 , 300 MHz).

Behin **9** produktuaren bideragarritasuna ikusita eta ^1H EMN espektroa edukita konparaziorako, **G3a** lortzeko saiakera egin zen **6** konposatuari [8+2] zikloadizioa eginez. Kasu honetan, erreakzioa DMF-tan eta errefluxuan (160 °C) egin zen, K_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, XPhos eta o-bentzeno dibromuroa (bentzenoaren aitzindari gisa) erabilia. Literaturan deskribatzen den bezala, erreakzioa tenperatura altuetan katalizatzen denean, ziklazinare formazio errendimenduak altuagoak dira, MW sintesiaren baldintzekin konparatuta.⁹ Erreakzioan 30 minutu eman ondoren, erreakzio nahasteak UM-irradiaziopean kolore horia emititzen zuen (hasiera batean nahasteak kolore urdinean emititzen zuen), fluoroforoaren eraketaren adierazle garbia izan zena. Erreakzioa amaitu zenean, disolbatzailea hutsean lurrundu zen, produktu marroi trinko eta lirdingatsua emanez. Produktu gordinaren ^1H EMN espektroak espero zen konposatuari esleidi dakizkiokeen seinale batzuk erakutsi zituen (a **2.11 irudian**). Adibidez, 8,4-8,5 ppm-tako seinaleen behaketa, **9** konposatukoaren antzekoa, zikloadizioa gertatu izanaren frogatzat hartu zen.

Gordinen purifikazio prozesua hasteko zutabe kromatografiko bat egin zen, AcOEt eta hexanoa arteko nahasketa erabiliz fase mugikor gisa. Horrela, purutasun handiagoko konposatua lortu zen, **2.11 irudiko b** atalean ikusten den bezala. ^1H EMN espektroak **G3a** konposatuarentzako esperotako patroia espektroskopikoa erakusten du. Hots, **9** konposatuarentzat hautemandakoaren antzekoa zen, Br edo koroaren ondoko feniloari dagokion dobletearen seinaleetan ezberdintzen dena, hau da, 7,61 ppm eta 6,82 ppm-tan agertzen dira seinaleak **9** eta **G3a**-rentzat, hurrenez hurren. Era berean, aldaketa hau **6** sistemarentzat detektatu zen lehenago **2.9 irudian**.

Hala ere, lortutako frakzioak **G3a** erabat karakterizatzea oztopa zezaketen ezpurutasun batzuk zituen oraindik. Beraz, produktua geruza fineko kromatografia zentrifugo bidez purifikatu zen: kasu honetan, CH_2Cl_2 eta MeOH disolbatzaileak erabiliz. Purifikazio-metodo horretatik lortutako espektroa **2.11 irudiko c** atalean agertzen da, **G3a**-ren purutasuna berresten duena. **G3a** puruaren izaera eta karakterizazioa ^{13}C EMN, COSY, HSQC eta HR-MS espektroskopiekin osatu zen. Zoritxarrez, garbiketa prozedura sakonaren ondorioz, **G3a** konposatuaren errendimendu orokorra %5 izan zen.

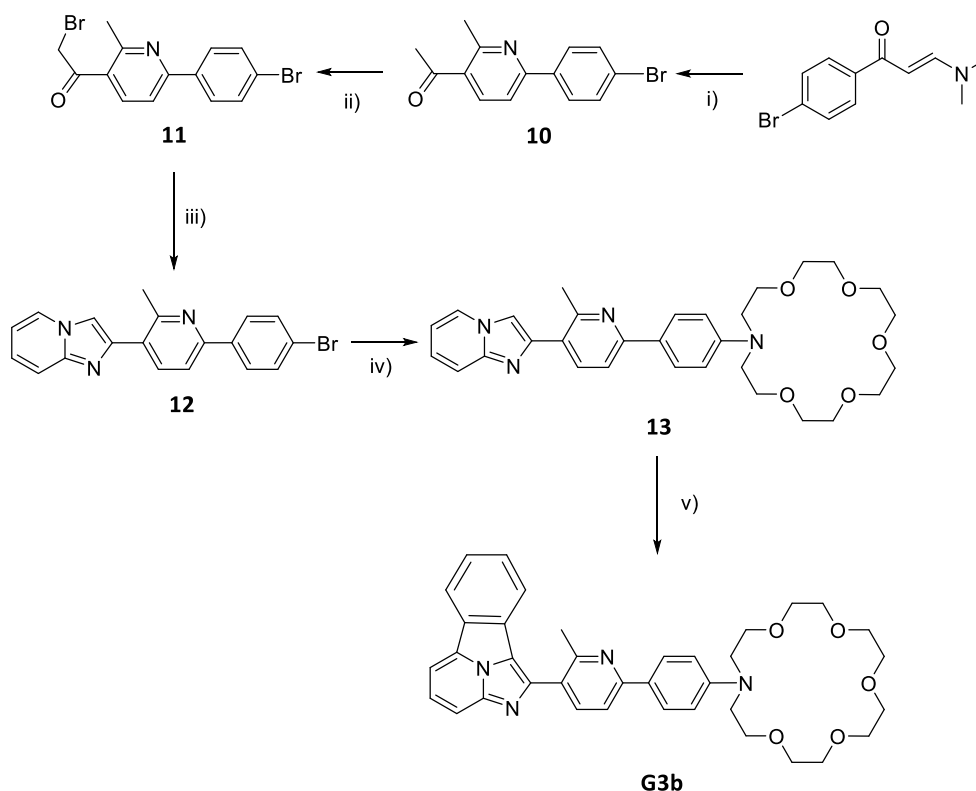
Behin **G3a** egitura lortuta eta ondo karakterizatuta, haren propietate fotofisikoak aztertu ziren, zeina Propietate fotofisikoak atalean eztabaidatu diren.



2.11 irudia. ^1H EMN espektroa **G3a** sintetizatzeke. a) lehen alikuota, b) lehen zutabe kromatografikoko produktua, eta c) **G3a** purua (CDCl_3 , 300 MHz).

2.2.2.2 **G3b**

G3a nola sintetizatu jakinda, prozedura sintetiko antzekoa jarraitu zen **G3b** lortu ahal izateko (2.4 eskema).



2.4 eskema. G3b sintetizatzen jarraitutako ibilbide sintetikoa. i) azetil azetona (1,1 baliokide), NH_4OAc (6 baliokide), AcOH glaziala, $120\text{ }^\circ\text{C}$. ii) Br_2 (1 baliokide), HBr (1 baliokide), AcOH glaziala, $75\text{ }^\circ\text{C}$. iii) 2-aminopiridina (1,1 baliokide), NaHCO_3 (1,5 baliokide), EtOH , $80\text{ }^\circ\text{C}$. iv) 1-aza-18-koro-6 (1 baliokide), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (%4 mol), DavePhos (%12 mol), $^t\text{BuONa}$ (%1,5 baliokide), toluenoa, $115\text{ }^\circ\text{C}$. v) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, XPhos , *o*-dibromuro bentzenoa, K_2CO_3 , DMF , $160\text{ }^\circ\text{C}$.

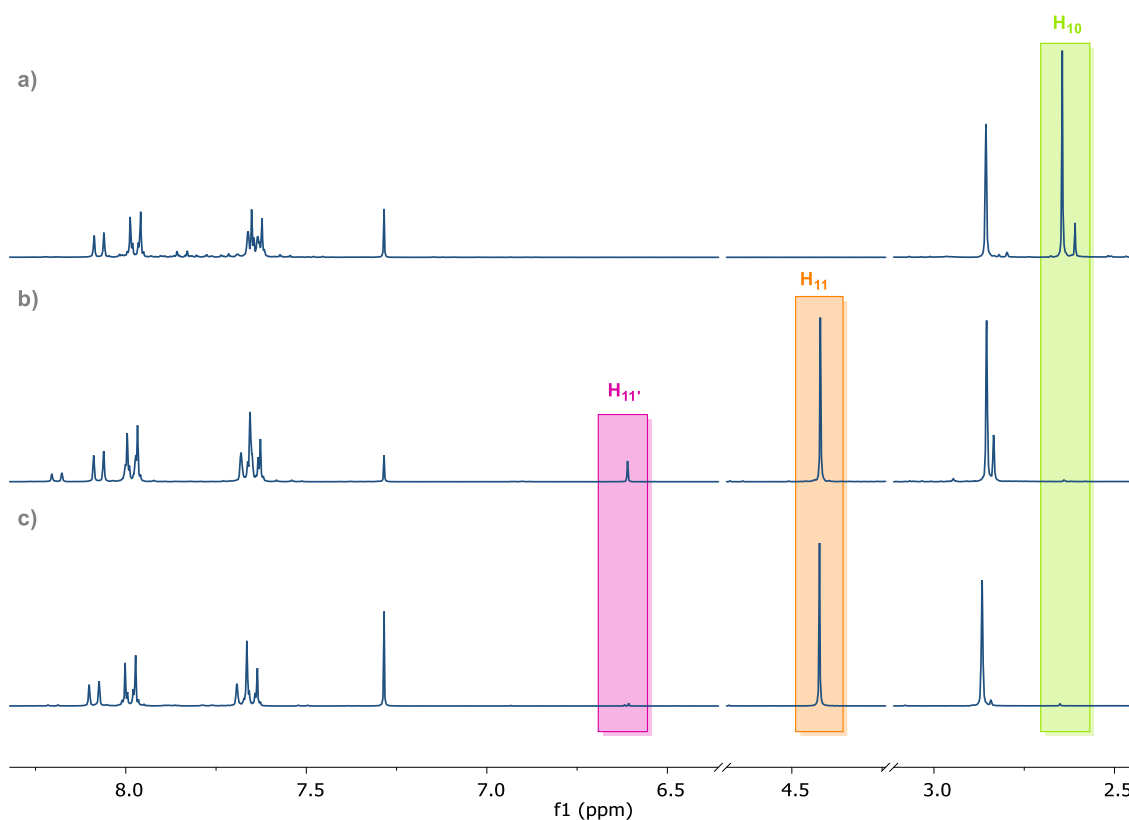
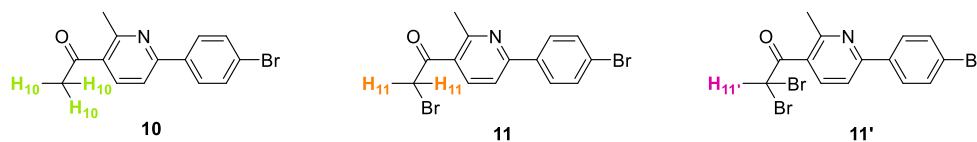
Kasu honetan, (E)-1-(4-bromofenil)-3-(dimetilamino)prop-2-en-1-ona aitzindaria erabili zen, izan ere, **10** produktu komertzialaren aldean askoz merkeagoa da.

10 konposatua lortzeko, hasierako produktua azetil azetonarekin eta NH_4OAc -rekin erreakzionatu zen azido azetiko glazialean, Kumar eta egilekideek deskribatutako prozedurari jarrituta.¹⁰ Erreakzioa $120\text{ }^\circ\text{C}$ -tan berotu zen lau orduz eta lortutako nahastea izotzez hoztutako ur hotzetara bota zen, non prezipitazio bat sortu zen. Prezipitatu iragaziz lortzen da **10** konposatu horia, %70eko etekinean. ^1H EMN espektroa bat zetorren literaturan jakinarazitako datuekin, eta, produktuaren purutasuna ikusita, hurrengo urratsean erabiltzea erabaki zen.

10 konposatua bromatuz lortu zen **11**. Hasieran, erreakzio hau CHCl_3 -an saiatu zen, lehen **G3a** bromatzeko deskribatu den bezala. Hala ere, abiaburuko materialaren disolbagarritasun falta dela eta, erreakzioak ez zuen aurrera egiten. Beraz, prozedura alternatibo bat probatu zen Bavetsias-en taldeak deskribatua, azido azetiko glazialean %48-ko HBr akuosoa erabiliz.¹¹ Br_2 gehitu zitzaion $90\text{ }^\circ\text{C}$ -tan HBr /azido azetiko glazial

disoluzioan. Erreakzioa ordubetez nahastu zen giro tenperaturan eta beste 90 minutuz 75 °C-tan. Erreakzio-denbora amaitu zenean, THF gehitu zitzaion nahasteari gau osoan zehar nahasten uzteko prezipitatu bat sortu bitartean. Produktua nahastetik erauzi zen ingurunea NaHCO₃-rekin batifikatuz eta EtOAc fase organikoa erabiliz. Erreakzioaren etekina ia kuantitatiboa izan zen.

Produktu gordinaren ¹H EMN espektroak **11** konposatuarentzat esperotako patroiz espektroskopikoa azaltzen zuen (b **2.12 irudian**). Bromatutako azetil taldearen protoiei esleitutako seinale bereizgarria 4,42 ppm-tan hauteman zen (laranjez nabarmendua). Era berean, **7** konposatua eratzeko erreakzioan ikusita bezala, bi aldiz bromatutako **11'** espezieari esleitutako beste seinalea ikusi zen 6,61 ppm-tan (arrosaz nabarmenduta). **11** konposatu purua lor liteke THF gehikuntzaren ondoren lortutako hauspeakina filtratuta neutralizazioa eta erauzketa burutu beharrean. Lan-metodo honek **11** espezie purua eman zuen, ¹H EMN espektroskopiak baieztatu zuen bezala (c **2.12 irudian**), %70eko errendimenduarekin.

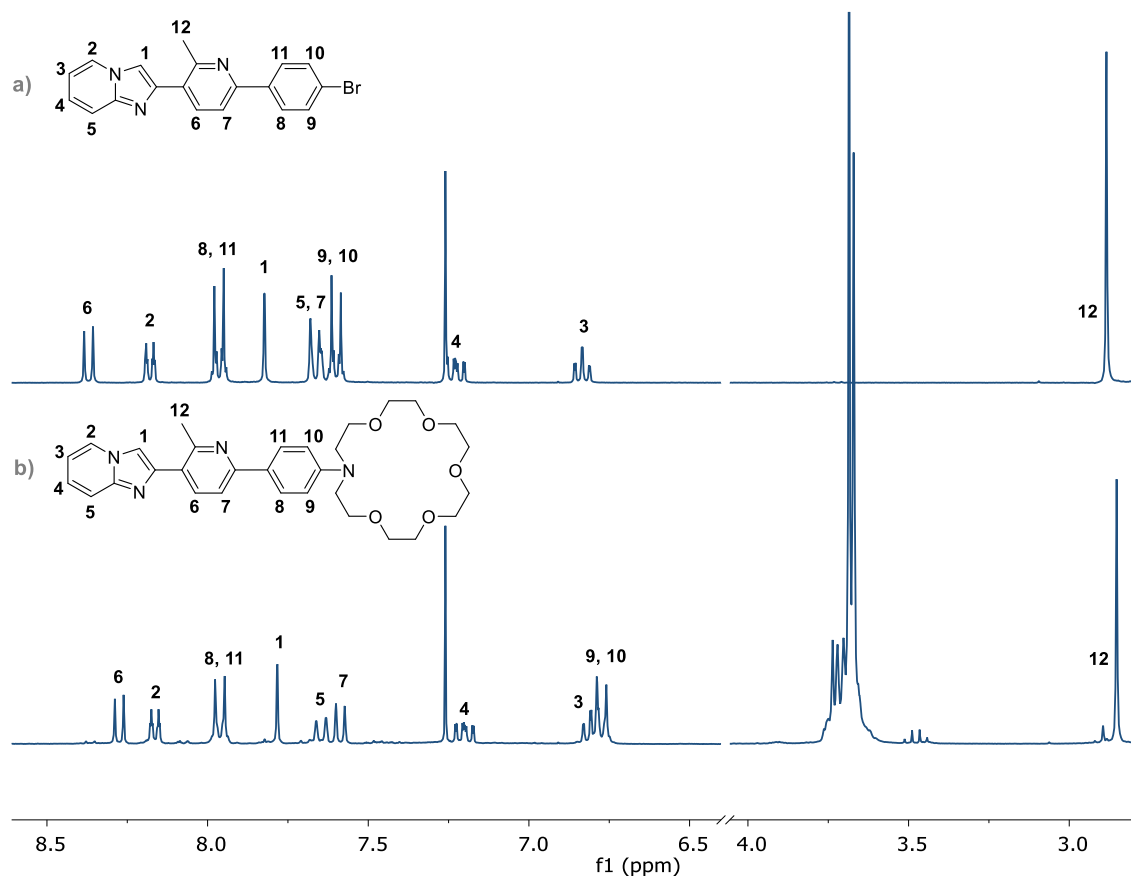


2.12 irudia. **10**, **11** eta **11'** konposatuaren egiturak. ^1H EMN espektroak a) **10**, b) **11** lortzeko erreakzioko produktu gordina eta c) **11** konposatu purua, seinale alifatikoak markatuz (CDCl_3 , 300 MHz).

2-aminopiridina eta **11** espezieen arteko kondentsazioak EtOH errefluxuan NaHCO_3 basearekin **12** konposatua eman zuen. Erreakzioa amaitzean, hoztu eta sortutako hauspeakina iragazi eta urez garbitu zen produktu purua emanez ^1H EMN espektroskopiak (a **2.13 irudian**) baieztatu bezala. Kasu honetan, errendimendua %60-80 bitartekoa izan zen.

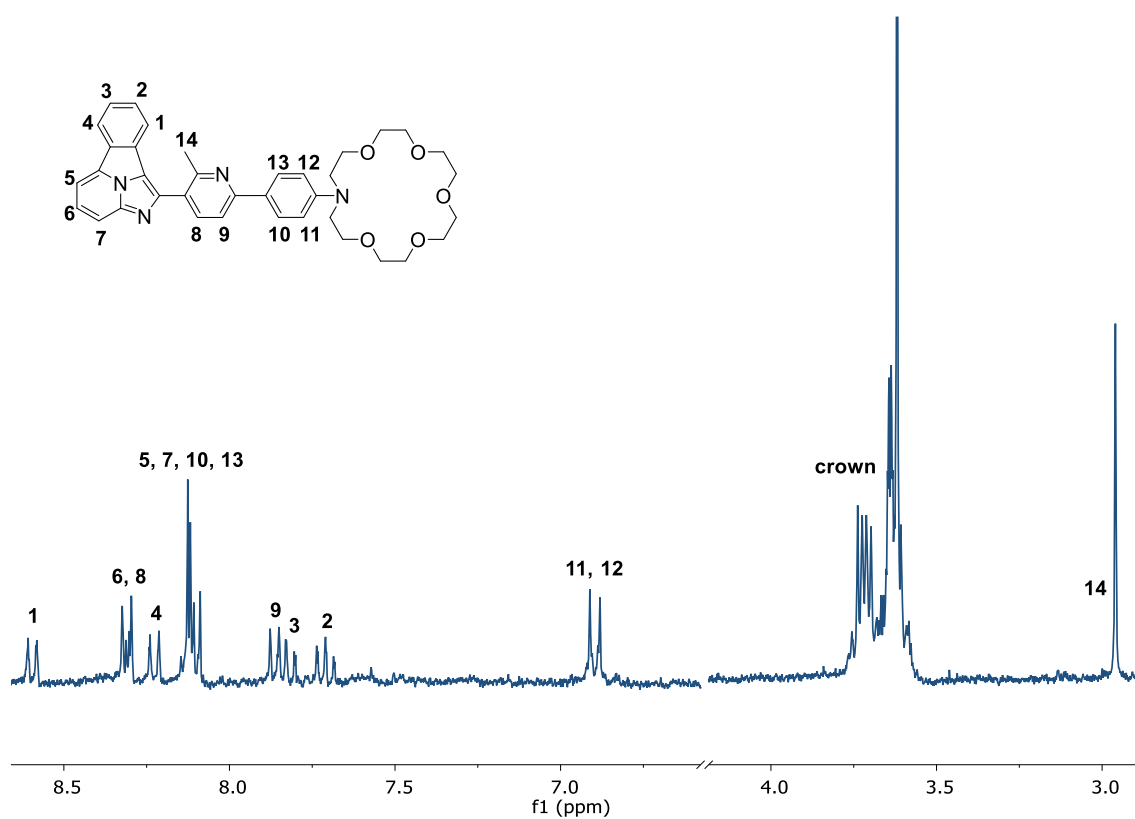
Aza-eter-korodun **13** lortzeko, aurretik **6** espeziearekin erabilitako erreakzio baldintza berdinak erabili ziren. Toluenotan, **12** molekulari 1-aza-18-koroo-6 gehitu zitzaion **13**. konposatua emanez. Akoplamendu gurutzatua $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{DavePhos}$ katalizatzailea eta $^t\text{BuONa}$ basearekin egin zen. Hala ere, kasu honetan erreakzio denbora luzeagoa behar zen (72 h). Denbora hori igaro ondoren, nahastea zelitazko filtro batean iragazi zen eta iragazia lurrundu eta dietil-eterarekin tratatu zen. Produktua ^1H EMN espektroskopiaz aztertu zuen bere izaera eta purutasuna baieztatzeko (b **2.13 irudian**). Aurretik **6** deribatuarentzat deskribatu den bezala, seinale aromatikoa bat 7,60 ppm-tik 6,77 ppm-ra

igarotzea eta aza-eter-koroaren hidrogeno alifatikoen presentzia aza-eter-koroaren gehikuntzaren frogatzat hartu ziren. Erreakzio-denbora 16 h-tik 72 h-ra luzatzeak errendimendua %75era heltzea ahalbidetu zuen.



2.13 irudia. ¹H EMN espektroa a) **12** eta b) **13** konposatuena, eta beraien egiturak (CDCl₃, 300 MHz).

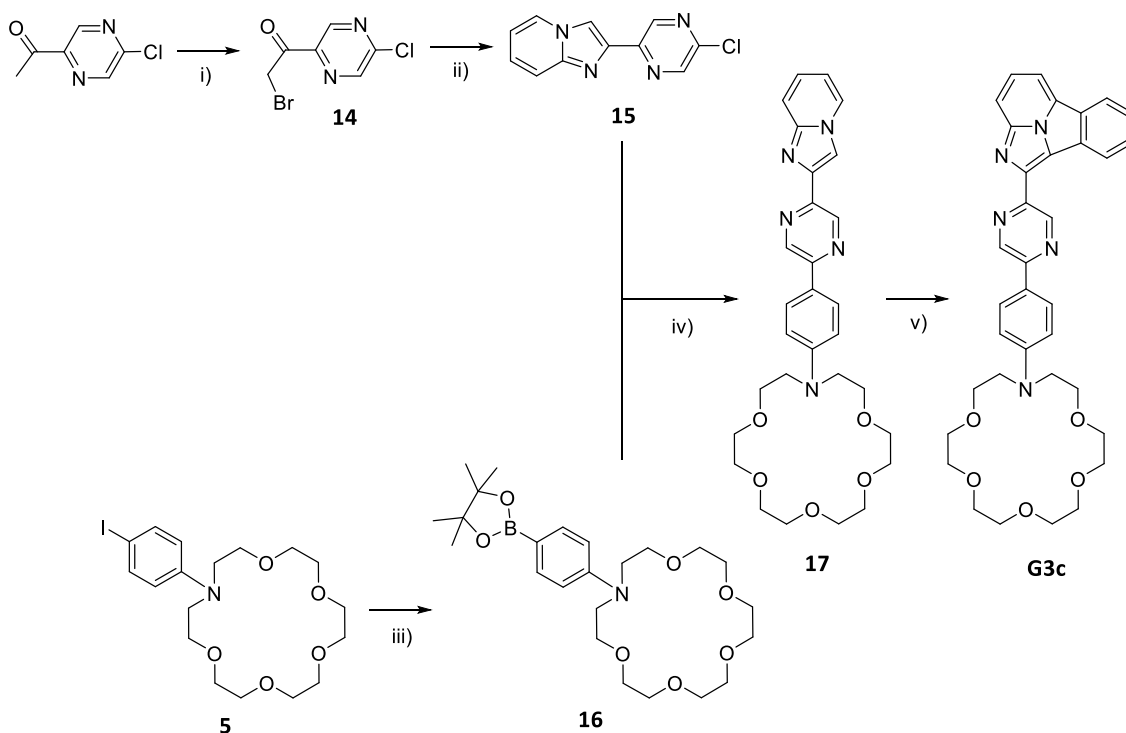
G3a lortzeko erabilitako [8+2] zikloadizio baldintzak errepikatu ziren **G3b**-ren sintesiaren azken urratserako. Erreakzioa 160 ° C-tako DMF errefluxuan gertatu zen, K₂CO₃, Pd(OAc)₂, XPhos eta *o*-dibromobentzenoa bentzino aitzindari gisa. Erreakzioa amaitu ondoren, DMF hutsean kendu zen, eta gordina ondorengo bi geruza fineko kromatografia zentrifugo bidez purifikatu zen: lehenengo bat CH₂Cl₂-rekin hasi eta CH₂Cl₂-n %10 MeOH zuen disolbatzailera pasata, eta, bigarrena, polartasun gutxiagokoa, CH₂Cl₂-rekin hasi eta CH₂Cl₂-n %1 MeOH izan arte. Era honetan, **G3b** lortzen da %3-ko etekinarekin. **2.14 irudian G3b** konposatu puruaren ¹H EMN espektroa agertzen da. **G3b** puruaren izaera eta karakterizazioa ¹³C EMN, COSY, HSQC eta HR-MS espektroskopiekin osatu zen.



2.14 irudia. **G3b** ligandoaren ^1H EMN espektroa eta bere egitura (CDCl_3 , 300 MHz).

2.2.2.3 G3c

Kronologikoki sintetizatutako azken deribatua **G3c** izan zen. Kontuan izanik 4-bromofenil pirazina deribatua komertzialki eskuragarri ez zegoela, metodologia alternatibo bat garatu zen Suzuki–Miyaura akoplamenduan oinarritua. Horretarako, kloropirazina deribatu baten eta aza-eter-koroaren 4-pinakolboronikoaren esterra akoplatu ziren **17** lortzeko (garai hartan Cossio irakaslearen laborategian garatutako metodologia). Ibilbide sintetiko guztia **2.5 eskeman** deskribatzen da.

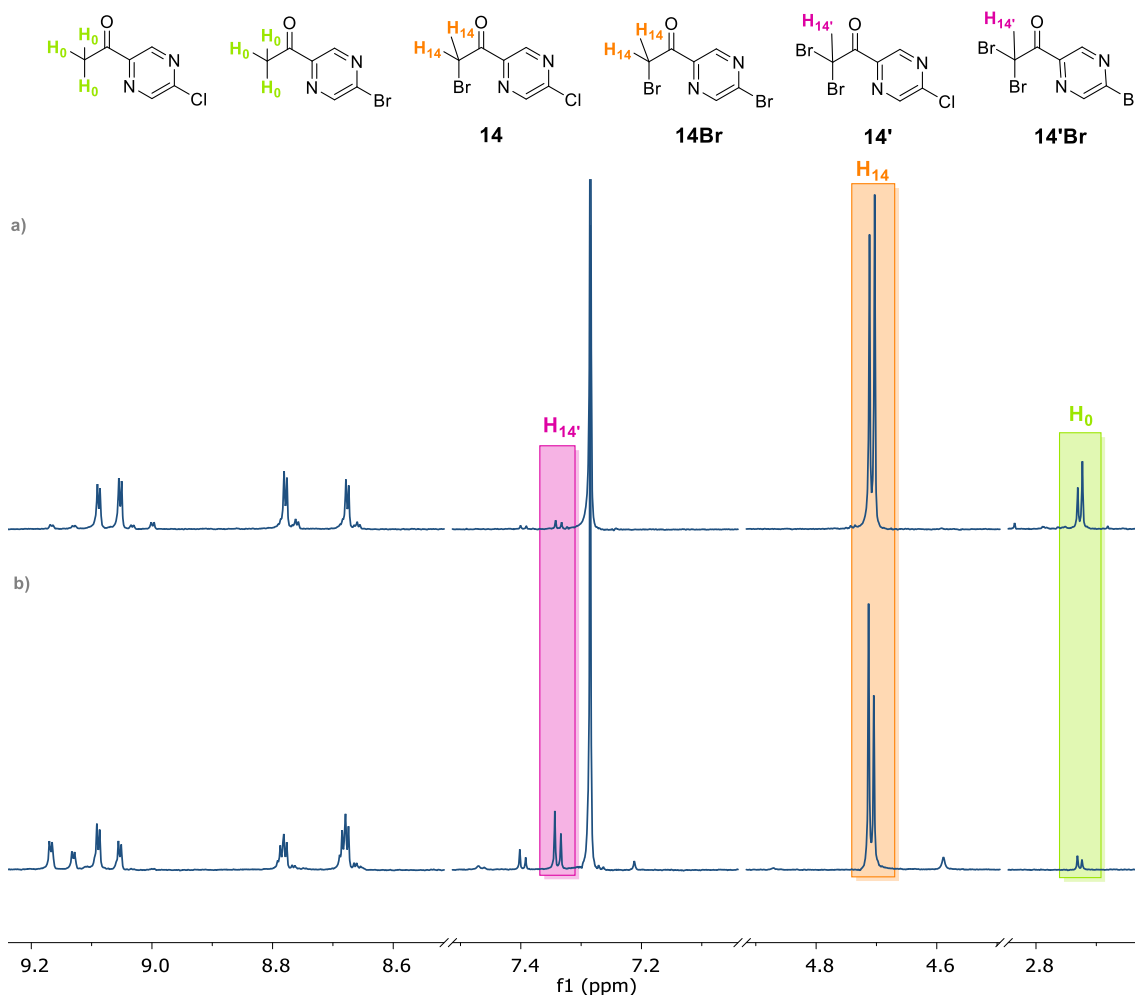


2.5 eskema. G3c lortzeko jarraitutako ibilbide sintetikoa. i) Br₂ (1 baliokide), AcOH. ii) 2-aminopiridine (1.1 baliokide), NaHCO₃ (1.5 baliokide), EtOH, 80 °C. iii) (Bpin)₂ (1.1 baliokide), PdCl₂(dppf)₂ (%3 mol), KOAc (3 baliokide), DMSO. iv) Pd(PPh₃)₄ (%5 mol), Na₂CO₃ (5 baliokide), DME/H₂O (3:1, v/v). v) 18-koro-6 (2 baliokide), K₂CO₃ (2 baliokide), 2-(trimethylsilil)phenil triflate (2 baliokide), acetone.

2.5 eskeman deskribatzen den bezala, lehenengo urratsa abiaburuko 1-(5-kloropirazina-2-il)etan-1-onaren azetil taldearen monobromazioa izan zen. Patente batean deskribatutako prozedura batean oinarrituta,¹² Br₂ gehitu zen %48ko HBr/AcOH (1/4) nahaste akuosoan eta erreazionatzen utzi zen 60 °C-tan 2 orduz. Lortutako nahastea NaHCO₃-rekin neutralizatu eta EtOAc-rekin erauzi zen, disolbatzailea lurrundu ondoren solido laranja/marroia emanez. Produktuaren ¹H EMN espektroa **2.15 irudian** erakusten da. Antzemandako seinaleak antzeko bi konposaturi zegozkien. Ereku aromatikoan, bi dobleteko bi multzo ikusi ziren, eta espektroaren eremu alifatikoan bi singlete bereizi ziren 4,7 ppm-tan (laranjaz nabarmendua), monobromatutako bi azetil seinale desberdini lotuta. Erreaktiboa zegoen kloro atomoa, erreakzioan zehar, bromo atomoarekin partzialki trukatu zela ondorioztatu zen, bi produktu ezberdin emanez: **14** eta **14Br**. Azpimarratzekoa da, halaber, erreakzionatu gabeko erreaktiboak 2,72 ppm-tan bi singlete alifatiko erakusten zituela bat izan beharrean (berdez nabarmendua). Hori bat dator erreaktiboaren kloroaren truke partzialarekin.

Emaitza horien arabera, erreakzio-denbora 4 ordua luzatu zen, erreakzio-baldintza berberak erabiliz, kloro atomoa bromoarekin erabat ordeztzeko. Hala ere, gordinaren ¹H

EMN espektroak (b **2.15 irudian**) 4 espezie zeudela erakusten zuen eremu aromatikoa. Gainera, 7,34 ppm-tan beste bi singlete (arrosaz nabarmenduak) agertzen hasi ziren, bi aldiz bromatutako azetil taldeak dituzten **14'** eta **14'Br**-ri esleituak.

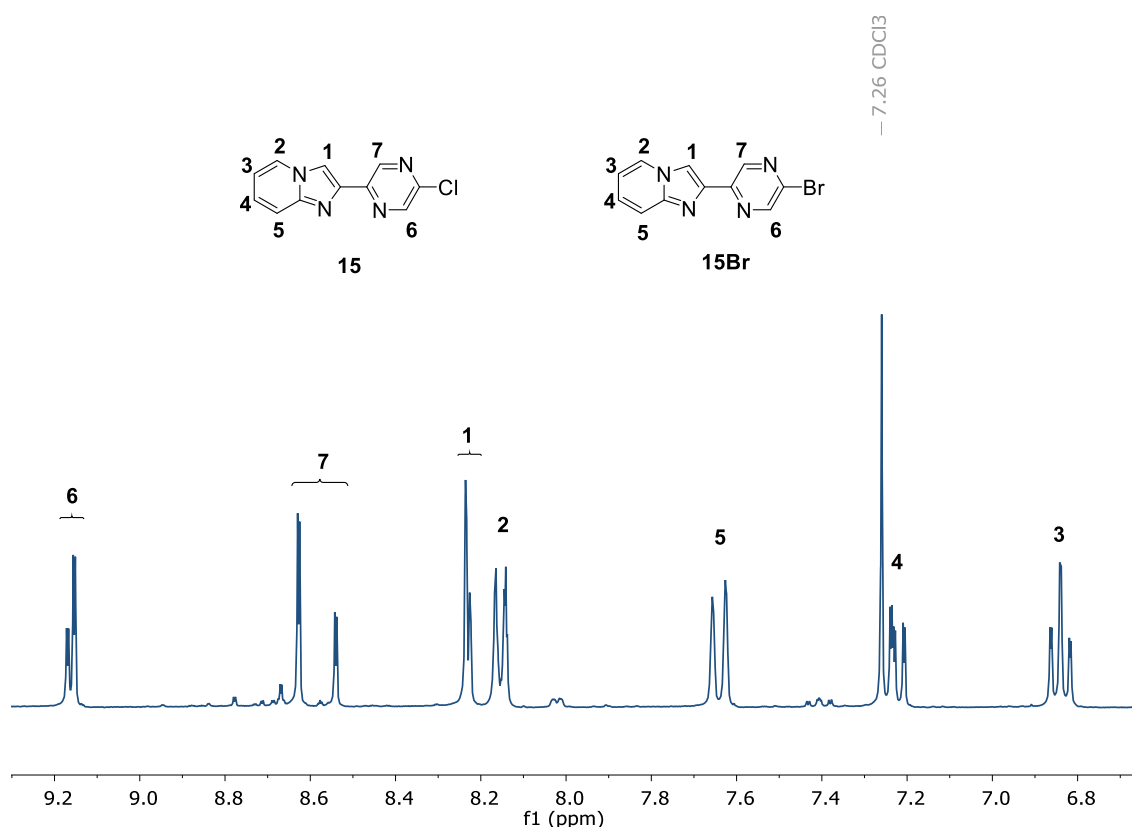


2.15 irudia. 1-(5-kloropirazin-2-il)etan-1-ona konposatuaren monobromazioaren ^1H EMN espektroa, a) erreakzioa 60°C -tara berotzean 2 h. b) erreakzioa 60°C -tara berotzean 4 h (CDCl_3 , 300 MHz).

Beste saiakera bat egin zen Lopes eta egilekideek deskribatutako prozedurari jarraituz.¹³ Kasu honetan, Br_2 AcOH -tan disolbatuta gehitzen zaio aurretik azetikotan disolbatutako errektiboari, HBr -rik gabe. Disoluzioa 40°C -tan eta 16 orduz erreakzionarazi zen irabiatuz eta, denbora horretan, hauspeakin bat sortu zen. Solidoa iragazi eta ^1H EMN bidez aztertu zuen. Espektroak berriro erakutsi zituen monobromatutako **14** eta **14Br** espezieak.

Emaitza horiek ikusita, **14** edo **14Br** banaka isolatu beharrean, **15**ren sintesiarekin jarraitzea erabaki zen, **14** eta **14Br** zituen nahastea erabiliz. Nahaste hau 2-aminopiridinarekin erreakzionatu zen **8** eta **12** espezieak sintetizatzeke erabilitako

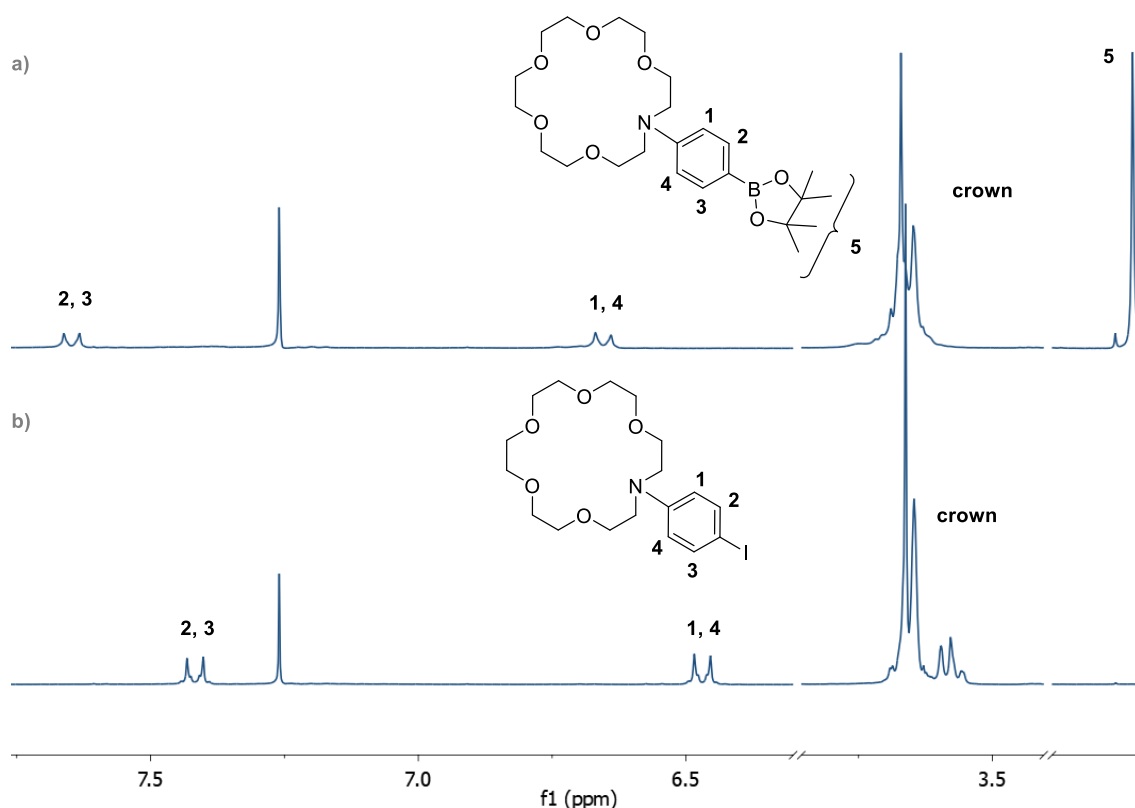
baldintza bereberekin, Na_2CO_3 zuen EtOH errefluxuan. Lortutako solidoa ^1H EMN espektroskopiaz aztertu zen (**2.16 irudia**). Indolizino nukleoaren eraketa 8.28 ppm-tan agertutako singletearen bidez baieztatu zen, 3 eta 4 eta 2 eta 5 protoiei zegozkien bi triplete eta bi dobleteen agerpenarekin batera, hurrenez hurren (**2.16 irudian** egituretan irudikatuak). Esperoenez, espektroan bi seinale multzo ikusi ziren, hau nabariagoa izanik pirazinaren protoiei esleitutakoetan (6 eta 7, **15** eta **15Br** egituretan) eta indolizinareen singletean. Horrek, aurreko pausuan kloroa partzialki bromoz aldatu izana berresten du.



2.16 irudia. **15** eta **15Br** konposatuen nahasketaren ^1H EMN espektroa eta hauen egiturak. (CDCl_3 , 300 MHz).

Aldi berean, **16** konposatu boronikoaren sintesia egin zen, Cossio irakaslearen laborategian optimizatutako prozedurari jarraituz. Aurretik **G3a** sintetizatzeke erabilitako **5** konposatua (Bpin)₂-rekin erreakzionatu zen 16 orduz 80 °C-tan $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2$ katalizatzailea erabiliz, DMSO disolbatzailea eta KOAc basea. Nahasteari ura gehitu zitzaion eta CH_2Cl_2 -rekin erauzi zen, disolbatzailea hutsune bidez kendu ondoren olio marroi bat emateko etekin ia kuantitatiboan. **16** molekularen eraketa ^1H EMN bidez baieztatu zen, abiaburuko **5** konposatuaren espektroekin alderatuz seinale aromatikoaren

desplazamendu argia eta seinale alifatiko baten agerpena ematen da 1,35 ppm-tan, pinakol taldeari dagokiona (**2.17 irudia**).

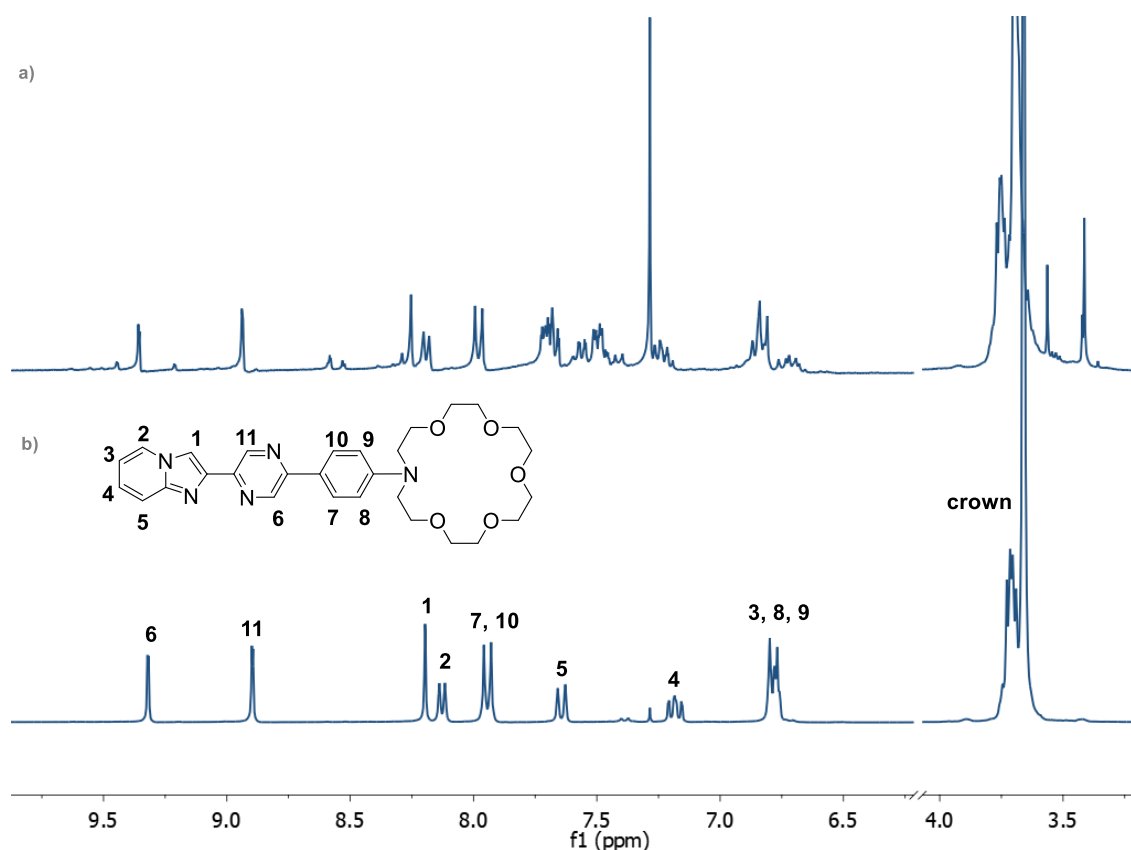


2.17 irudia. a) **16** eta b) **5** konposatuen ^1H EMN espektroak eta hauen egiturak (CDCl_3 , 300 MHz).

15 eta **16** zatien C-C akoplamendu gurutzatuak **17** konposatua eman zuen. **15** materiala bi konposaturen nahaste bezala lortu zen arren, akoplamendu gurutzatua **15** eta **15Br** produktuekin saiatu zen, izan ere, bai kloruroaren bai bromuroaren deribatuek erreakzio horretan erreaktiboak izan behar zuketzen.

Horrela, **17** espeziearen sintesirako, Suzuki–Miyaura erreakzioa baldintza estandarretan egin zen. **15** eta **15Br** nahasteak **16**rekin erreakzionarazi ziren DME/ H_2O disolbatzaile nahastean, Pd (PPh_3) $_4$ -k katalizatua eta Na_2CO_3 basea erabiliz.¹⁴ Nahastea **16** orduz erreakzionarazi zen, eta UM irradiaziopean material hori distiratsu bat eratzeak erreakzioa ematen ari zela adierazten zuen. Denbora hori igaro ondoren, disolbatzailea lurrundu egin zen, eta gordina ^1H EMN bidez aztertu zen (a **2.18 irudian**). Espektroak ez zuen erreaktiboaren seinalerik erakutsi ia, eta horrek esan nahi zuen **15** eta **15Br** espezieek **16**rekin erreakzionatu zutela, eta seinale berriak detektatu ahal izan ziren. Gordinari CH_2Cl_2 gehitu zitzaion eta nahastea iragazi zen sortutako gatzak kentzeko. Iragaziaren disolbatzailea hutsean kendu zen eta solidoa zutabe kromatografiko bidez garbitu zen,

CH₂Cl₂ eta MeOH nahastea erabiliz. Berdean igortzen zuen frakzioa **17** produktu purua zen, %50eko errendimenduarekin lortua. Zoritxarrez, erreakzioa 3 mmol-etara eskalatu zenean errendimendua %30era jaitsi zen. ¹H EMN espektroak (b **2.18 irudian**) hiru singlete zorrotz erakusten zituen; 9,33, 8,90 eta 8,19 ppm-tan pirirazinari eta indolizina nukleoari esleituak. Gainontzeko indolizina protoi aromatikoak, AA 'BB' espin sistema eta aza-eter-koroaren seinaleak ere argi eta garbi bereizten ziren.

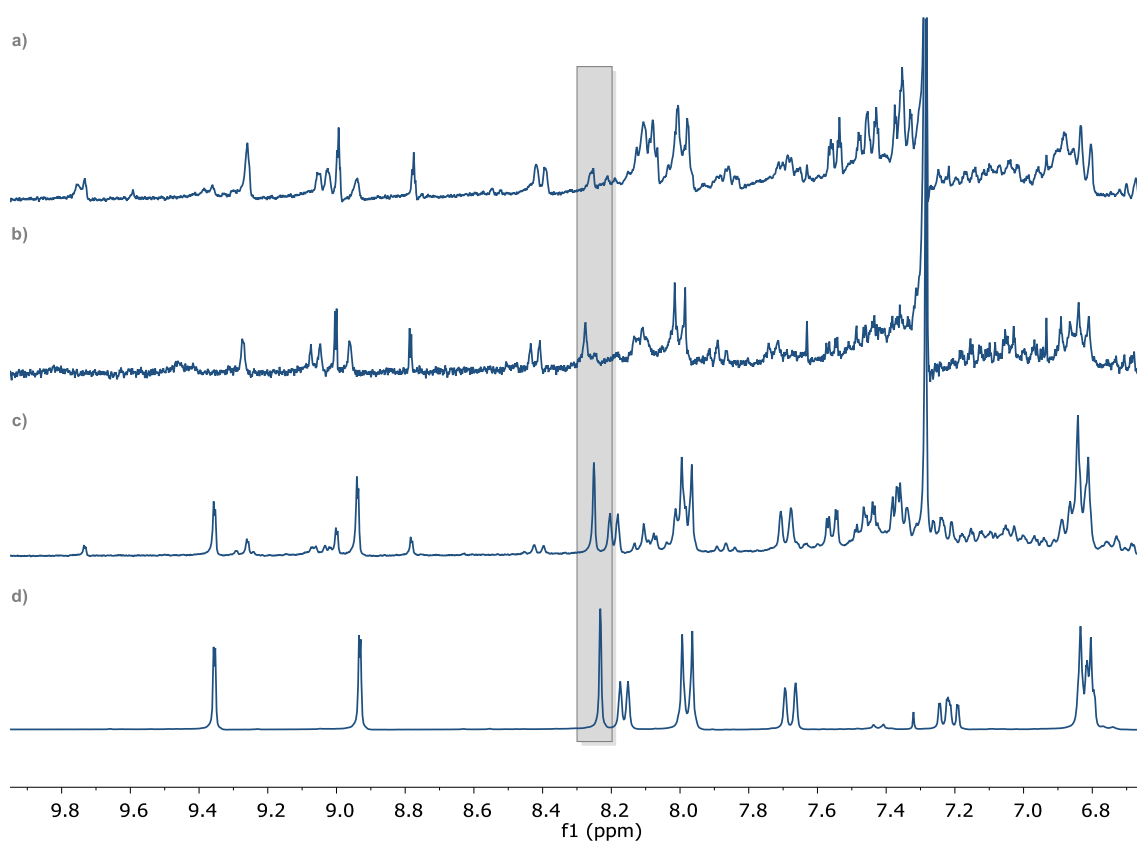


2.18 irudia. a) Erreakzioaren produktu gordinaren eta b) **17** konposatu purifikatuaren ¹H EMN espektroa eta beraien egiturak (CDCl₃, 300 MHz).

G3c-ren sintesirako azken urratsa [8+2] erreakzioa izan zen. Kasu honetan, erabilitako baldintzak eta **G3a** eta **G3b** lortzeko erabilitakoak desberdinak izan ziren. Hala, Semwal-en taldeak metalik gabe bentzo[a]imidazo[5,1,2-cd] indolizinak sintetizatzen garatutako metodo bat erabili zen.¹⁵ Egileen arabera, errendimendu ia kuantitatiboak lortu daitezke bentzo ziklazina sinpleentzat.

Horrela, **17** konposatua azetonan disolbatu zen eta 2 baliokide K₂CO₃, 18-koroa-6 eta 2-(trimetilsilil)fenil triflatoa (bentzino aitzindari gisa) gehitu ziren. Erreakzioa 45 °C-tan berotu zen 24 ordutan. Gordinaren ¹H EMN espektroa **2.19 irudian** (c atala) erakusten da. Espektro patriaren konplexutasunagatik, konbertsioa egiaztatzen, indolizinarene

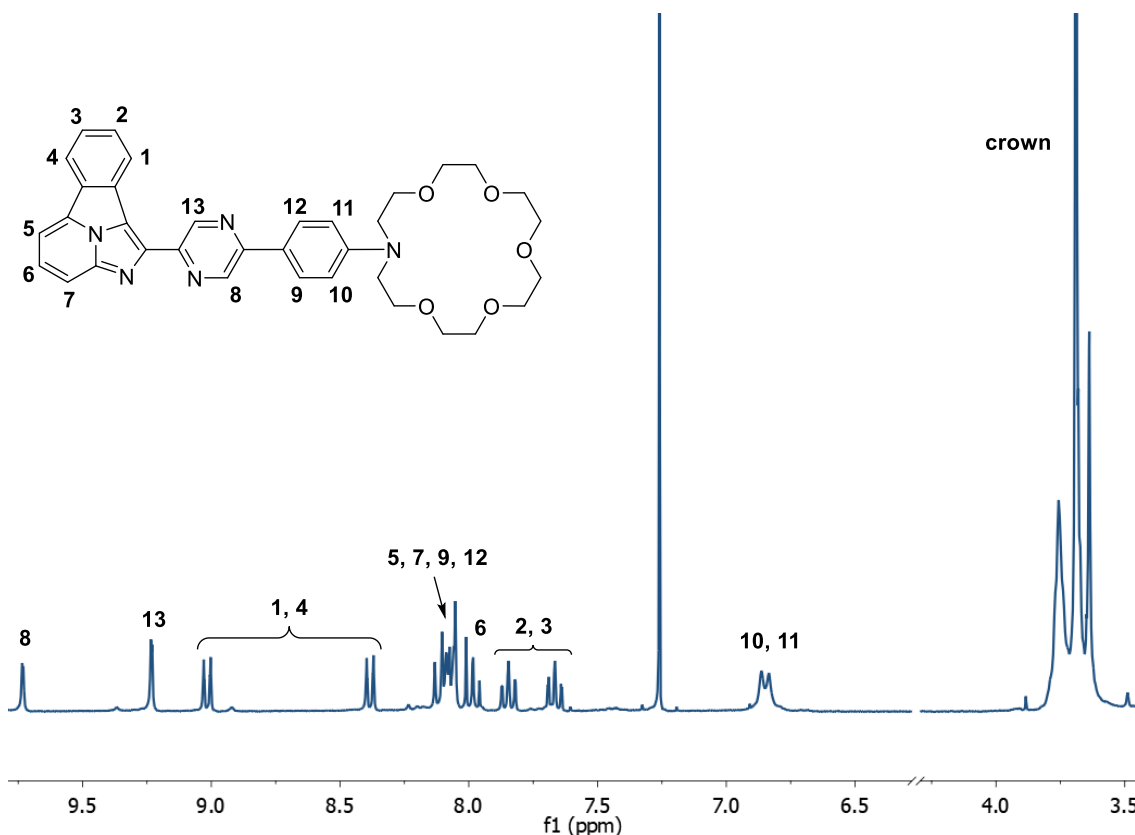
singleteari (grisez nabarmendua) dagokion seinalearen beherakadari jarraitu zitzaion. Espeketroak erakutsi zuen konposatu berri bat sortzen hasi zela, baina konbertsioak baxuegia zirudien hasierako **17** espeziearekin konparatuta. Beraz, erreakzio bera errepikatu zen, baina temperatura 70 °C-ra doitu zen (presiozko errektore txiki batean) eta erreakzioa 48 ordutan utzi zen. Erreakzioaren alikutoa baten ^1H EMN espeketroak konbertsio hobea erakutsi zuen, baina praktikan oraindik baxuegia zela ondorioztatu zen (b **2.19 irudian**). Konbertsioa hobetzeko, bentzino aitzindariaren 2 baliokide gehiago gehitu ziren eta erreakzioa 96 ordutan eta 75 °C-tan utzi zen. Denbora horren ondoren, **2.19 irudiko** (a atala) ^1H EMN espektra erakutsi zuen erreakziotik ateratako alikuota batek eta, ondorioz, erreakzioa gelditu egin zen.



2.19 irudia. a-c) **G3c** sintetizatzerakoan erreakzio alikuotak eta d) **17** hasierako materialaren ^1H EMN espektra (CDCl_3 , 300 MHz).

Produktuaren purifikazioa zutabe kromatografiko bidez lortu zen CH_2Cl_2 disolbatzailea erabiliz eta pixkanaka polartasuna igota MeOH-rekin %0,5etik %5era aldatuz. Azkenean, produktua %10eko errendimenduarekin lortu zen. Konposatuaren izaera eta karakterizazioa ^{13}C EMN, COSY, HSQC eta HR-MS espektroskopiekin osatu zen. **G3c**

estekatzailearen egitura eta protoien esleipena **2.20 irudiko** ^1H EMN espektraoan agertzen da.



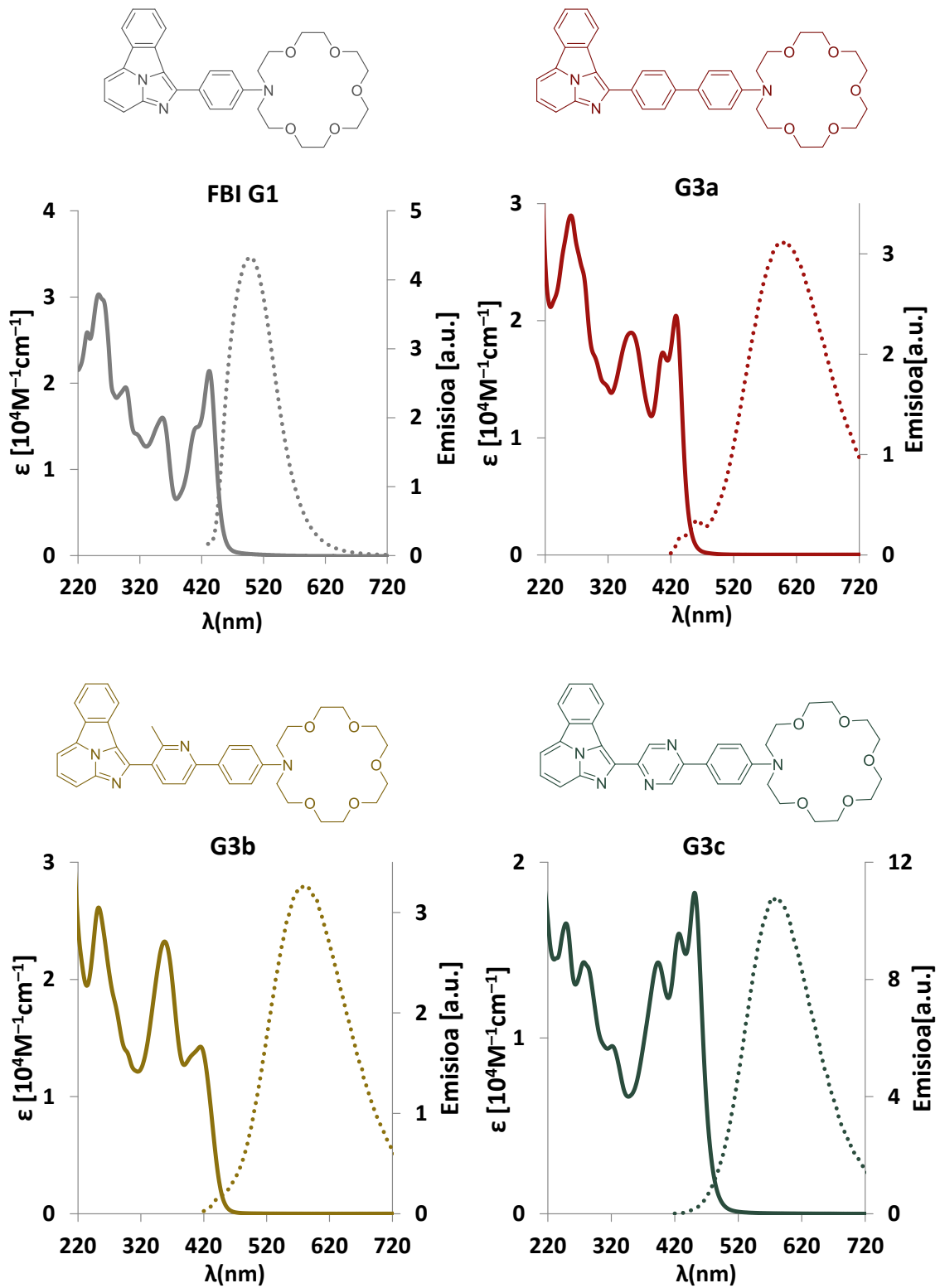
2.20 irudia G3c ligandoaren ^1H EMN espektrao eta bere egitura (CDCl_3 , 300 MHz).

2.2.3 Propietate fotofisikoak

2.2.3.1 Ligando askearen absortzioa eta emisioa

Azetonitrilo disoluziotan neurtutako **G3** estekatzaileen absortzio eta emisio espektra normalizatuak **2.21 irudian** agertzen dira, eta datu garrantzitsuenak **2.1 taulan** jasotzen dira. Konposatu guztiek absortzio handiko bandak dituzte UM eskualdean, zati aromatikoaren $\pi \rightarrow \pi^*$ trantsizioei esleituak. Bentzeno edo piridinarekin alderatuta, absortzio-bandak gorrira desplazatuta daude. Desplazamendu batokromiko hori azal liteke amina tertziarioan (aza-eter-koroan) amaitzen den eraztun aromatiko konjugatu anitzen presentziarekin. Bai konjugazio hedatuak, bai nitrogenoaren elektroipare bakartiaren partaidetzak, trantsizio hauen energia jaisten laguntzen dute. Energia baxuagotan (370–500 nm), gainera, hainbat banda dituzte anulatutako bentzo[a]imidazo[5,1,2-cd]indolizina nukleo kromoforoarenak, aurretik mota honetako

deribatuentzat deskribatu den bezala.¹⁵⁻¹⁸ Banda horien bereizmena txikiagoa da **FBI** **G3b**-ren kasuan.



2.21 irudia. G1, G3a, G3b, eta G3c konposatuen absortzio eta emisio espekto normalizatuak.

Koordinatu gabeko **G3** deribatuek emisio altua dute. Emisio fluoreszenteak dituzte ($\tau \sim 3.4$ ns) espektroaren eremu ikuskorrean, 580 eta 600 nm inguruan maximoekin, eta errendimendu kuantiko balio altu samarrak aurkezten dituzte (>74%). Emisio hau 100 nm inguru dago gorrira lerratua jatorrizko **FBI G1**arekin alderatuta, ziurrenik eraztun aromatiko konjugatu gehiago daudelako. Gorrira lerratutako emisio hau, konposatu hauentzat neurtutako Stokes-desplazamendu oso handietan islatzen da. Hori, printzipioz, sentsore fluoreszente bezala erabiltzeko ezaugarri onuragarria da..

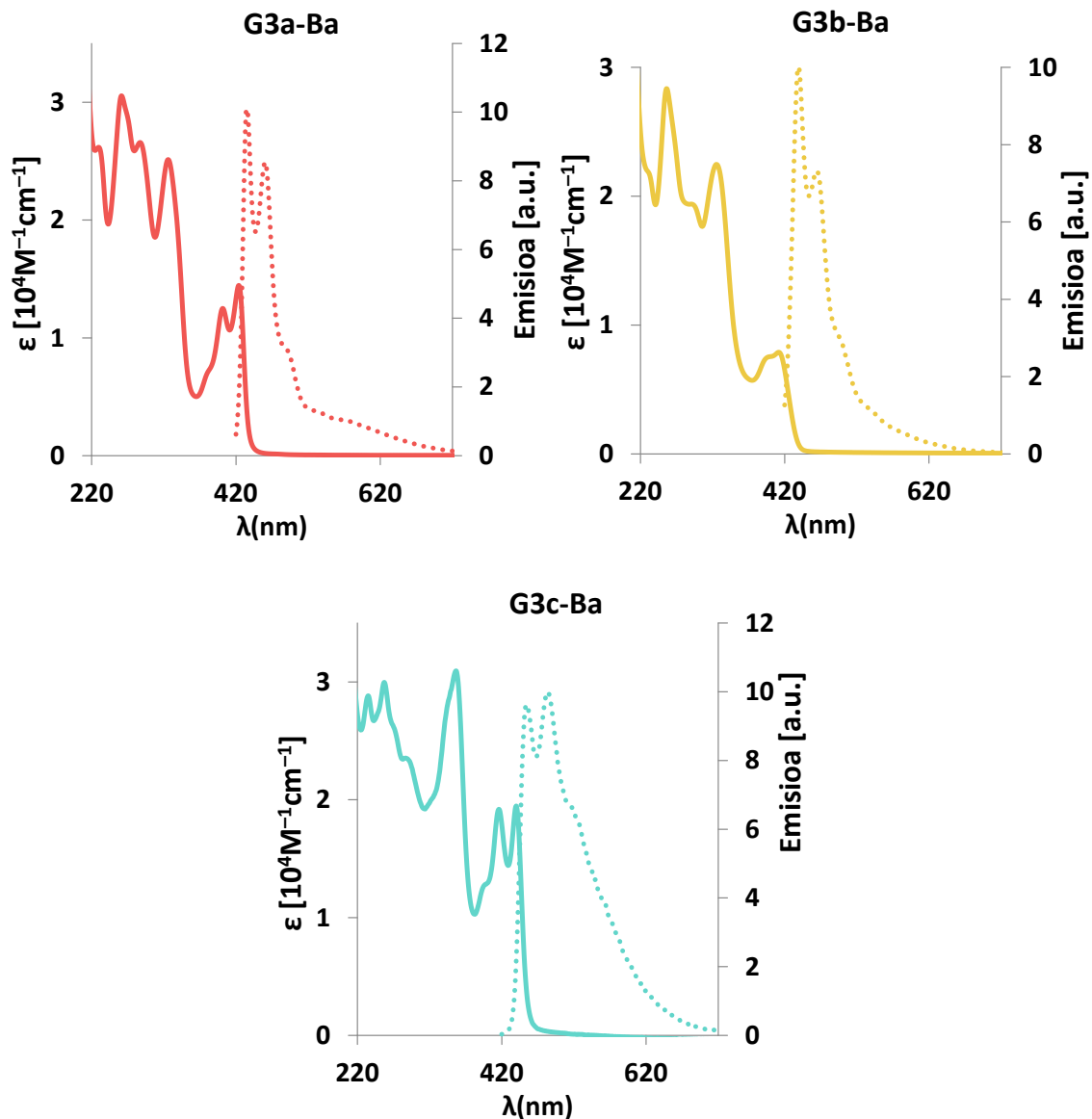
2.1 taula. **FBI G3** konposatuen absortzio eta emisio datuak

	absortzioa	emisioa			Stokes desplazamendua [cm ⁻¹]
	λ_{\max} [nm] (ϵ [10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹]) ^a	λ_{\max} [nm] ^b	Φ [%] ^b	τ [ns] ^{c,d}	
G3a	261 (2,87); 356 (1,96); 407 (1,79); 428 (2,1)	600	76,9	3,4	6698
G3b	252 (2,88); 357 (2,65); 414 (1,61)	580	74,7	3,4	6913
G3c	250 (2,55); 277 (2,33); 394 (2,32); 428 (3,75); 451 (3,11)	580	85,5	3,5	4932

MeCN disoluzioak. a) Absortzioaren erregresio linealean oinarritua 10^{-4} M- 10^{-6} M kontzentrazio tartean. b) Eszitazioa 368 nm-tan. c) eszitazioa EPLED 340 nm-tan, TCSPC, 10 MHz, 5000 kontu. d) χ^2 balio guztiak 1,0-1,1 tartean zeuden.

2.2.3.2 Ba²⁺ katioiaren efektua

Sentsore ezberdinen eta Ba²⁺ ioiaren arteko elkarrekintza UM-ikus absortzio eta emisio espektroskopien bidez aztertu zen. **G3a** eta **G3b** sentsoreen $5 \cdot 10^{-5}$ M disoluzioak baloratu ziren azetonitrilotan prestatutako Ba(ClO₄)₂ disoluzio kontzentratuen alikuotak erabiliz. Kontzentrazio horretan, bi kasuetan, Ba²⁺ baliokide bat nahikoa zen sentsoreen kelato formari esleitutako espektro egonkorretara iristeko (ikusi azalpen zehatzago bat aurrerago). Absortzio eta emisio espektroak **2.22 irudian** agertzen dira, eta datu garrantzitsuenak **2.2 taulan** jasotzen dira. **G3c**-ren kasuan, sentsore librearen $5 \cdot 10^{-6}$ M disoluzioa baloratu zen Ba(ClO₄)₂ disoluzio kontzentratuen bidez, zeinak **G3c**-ren $5 \cdot 10^{-6}$ M kontzentrazioa zuten.



2.22 irudia. Ba²⁺ lotutako G3a, G3b, eta G3c konposatuen absorzio (lerro jarriak) eta emisio (lerro etenak) espektro normalizatuak.

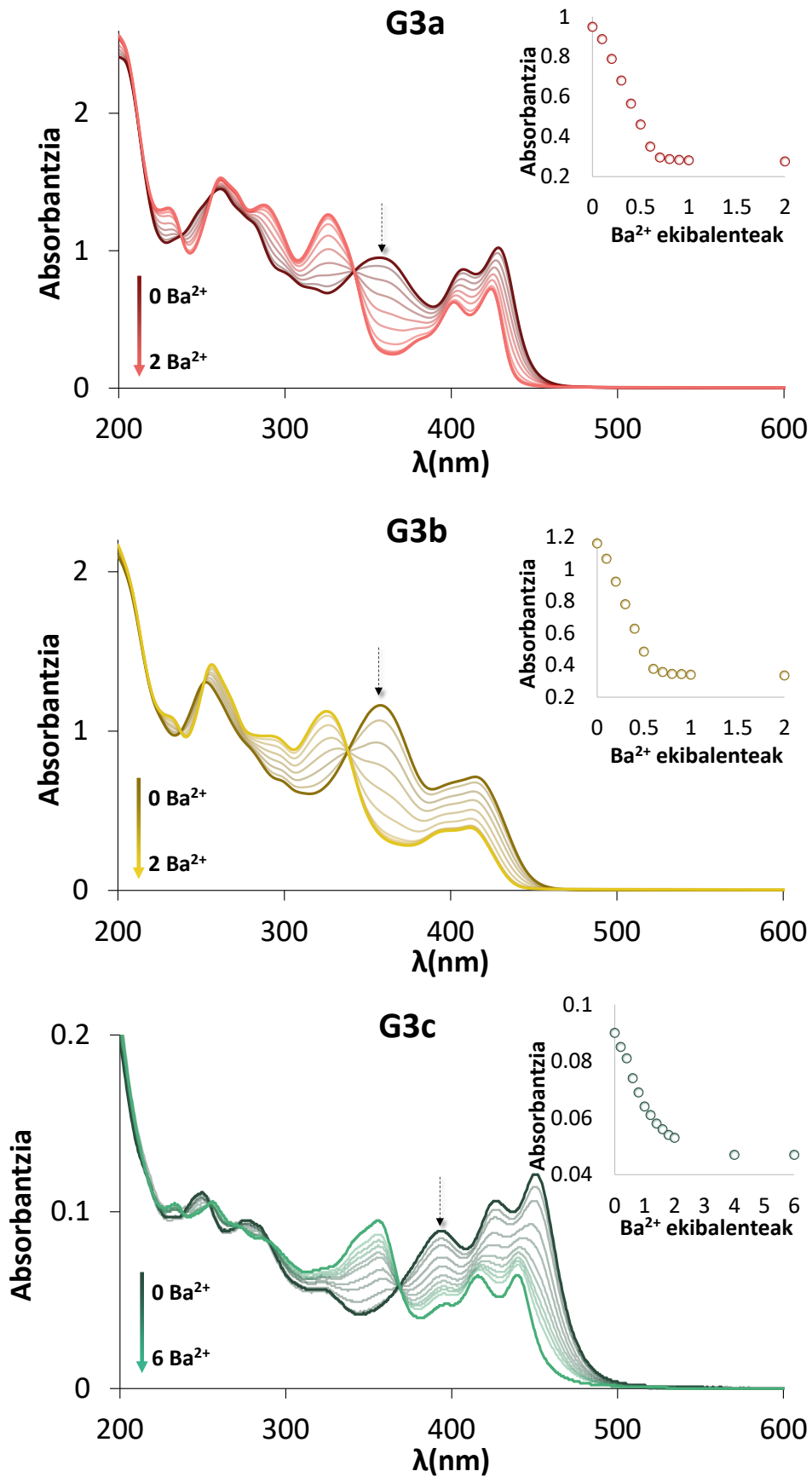
Ba²⁺ ioira kelatatutako estekatzailen espektroek urdinera lerratutako emisioa aurkezten dute koordinatu gabeko **FBI G3** estekatzailerekin konparatuta. UM-ikus espektroetako energia txikiagoetako trantsizioetan ikusitako lerrapen hipsokromikoaren ondorioz, kelatatutako **FBI G3** sentsoreek Stokes-desplazamendu txikiagoa erakusten dute sentsore askeek baino. Koordinatata dauden sentsoreek egituratuak dituzte, aurretik **FBI G1** konposatuan ikusi izan zen bezala.¹ Halaber, Ba²⁺ katioira lotutako **FBI G3** sentsoreak ez dira hain emisiboak eta molekula libreak baino denbora-bizitza luzeagoak dituzte.

2.2 taula. G3-Ba²⁺ konposatuaren absortzio eta emisio datuak.

	absortzioa	emisioa			Stokes desplazamendua [cm ⁻¹]
	λ_{\max} [nm] (ϵ [10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹]) ^a	λ_{\max} [nm] ^b	Φ [%] ^b	τ [ns] ^{c,d}	
G3a-Ba	261 (2,86); 287 (2,58); 326 (2,43); 402 (1,23); 424 (1,42)	434 ;460	72,8	3,8	543
G3b-Ba	256 (2,99); 325 (2,49); 412 (0,86)	440; 462	71,5	3,8	1545
G3c-Ba	257 (2,41); 356 (2,54); 416 (1,72);440 (1,76)	461; 483	61,7	4,0	1035

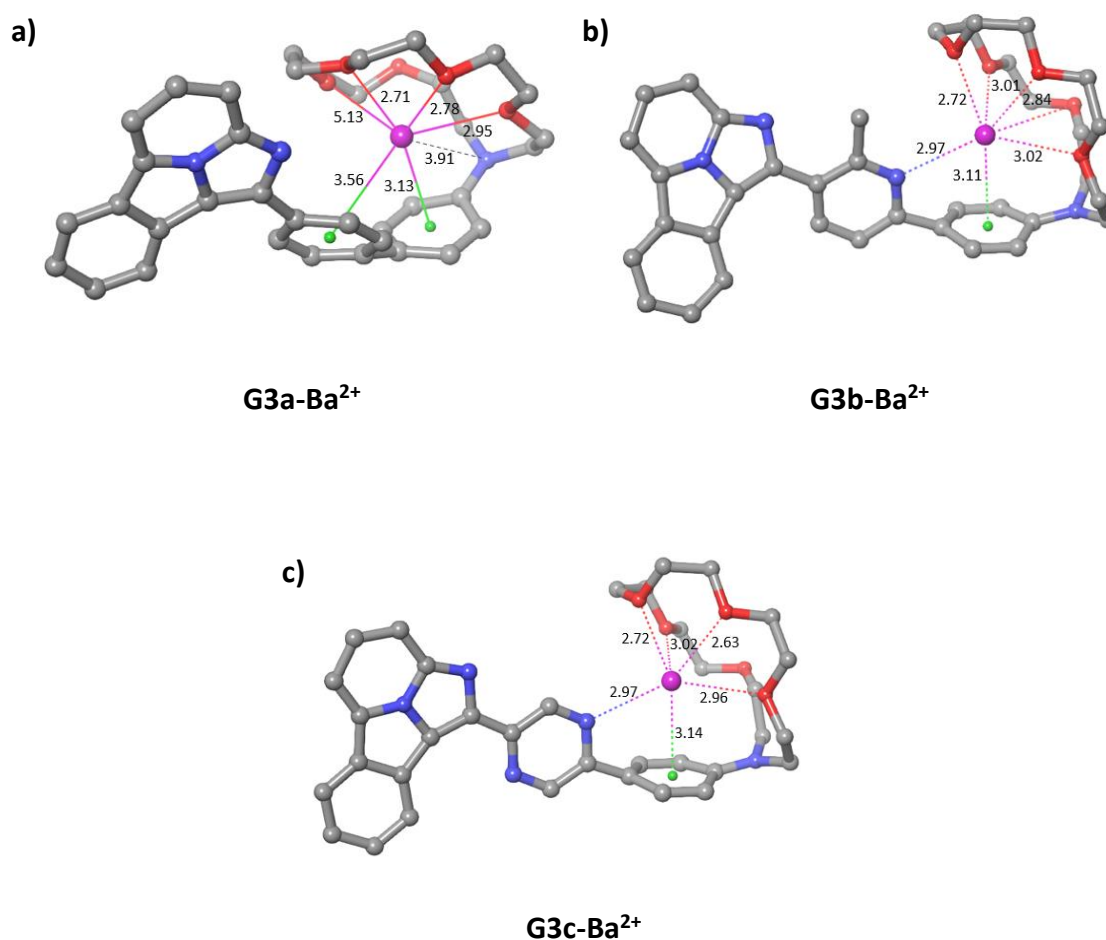
MeCN disoluzioak. a) 6 kontzentziazioetan neurtutako absortzioaren erregresio linealean oinarritua 10⁻⁴ M-10⁻⁶M kontzentrazio tartean. b) Eszitazioa 368 nm-tan. c) Eszitazioa EPLED 340 nm, TCSPC, 10 MHz, 5000 kontu. d) χ^2 balio guztiak 1,0-1,2 tartean zeuden.

Balorazio esperimentuen UM-ikus espektroek (2.23 irudia) puntu isosbestiko argiak erakusten dituzte, sentsoreek a1:1 egitura supramolekularra osatzen dutenarekin bat datorrena (FBI G3 → FBI G3-Ba²⁺). Titrazioan ikusitako ezaugarriak bereizgarrienak bi dira: i) baliogabetutako bentzo[a]imidazo[5,1,2-cd]indolizina nukleoaren $\pi \rightarrow \pi^*$ trantsizioei esleitutako banden nolabaiteko lerrapen hipo- eta hipsokromikoa, eta ii) 350-400 nm artean kokatutako bandaren desplazamendua eskualde urdinera, espaziatzaile aromatikoaren $\pi \rightarrow \pi^*$ trantsizioei behin-behinekoz esleituak. Ba²⁺-ra koordinatzean agertutako aldaketa hipsokromiko hau bi efektuekin azal liteke: eraztun aromatikoaren eta nukleo indolizino fluoreszentearen arteko konjugazioa galtzea eta sistema konjugatuan nitrogenoaren bikote bakartiaren parte-hartzea gutxitzea, orain Ba²⁺ zentrora lotura emailea eratzeko erabiltzen dena.



2.23 irudia. UM absorzio espektru titrazioak azetonitrilotan, $5 \cdot 10^{-5}$ M kontzentrazioarekin **G3a** eta **G3b**, eta $5 \cdot 10^{-6}$ M **G3c** konposatua.

Bi efektuak bat datoz F.P. Cossio irakasleak egindako koordinatutako molekulen DFT kalkuluekin (**2.24 irudia**). **G3a**-ren kasuan, nitrogenoaren pare bakartiaren interakzioa ikus daiteke, eta **G3b** eta **G3c**-en kasuan, berriz, piridina dutenak arilo birakariaren ondoan, piridinaren nitrogenoak interakzionatzen du Ba^{2+} katioiarekin, honela planaritatea hautsiz eta konjugazioa galduz. Ba^{2+} -ra lotutako espezieen egitura optimizatuak aza-eter koroaren distortsio molekular handia erakusten du konposatu askeekiko, eta, beraz, barrunbe molekular bat eratzen da metala eta arilo birakariaren artean π konplexu bat eratzen den momentuan.

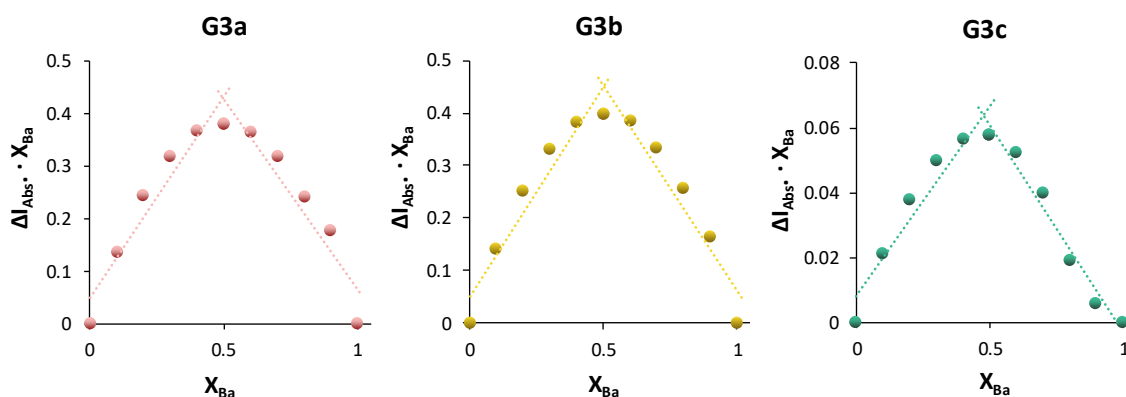


2.24 irudia. DFT kalkuluetan oinarritutako gas haseko egiturak a) Ba^{2+} -**G3a**, b) Ba^{2+} -**G3b** eta c) Ba^{2+} -**G3c**. Distantzia angeluak Å unitateetan daude.

UM-ikus titrazio esperimentuetan lortutako datuak Bindfit softwarearen bidez tratatu ziren.¹⁹⁻²¹ Zoritxarrez, **G3a** eta **G3b**-en datuak ezin izan ziren 1:1 *Host-Guest* proportziora doitu. **G3c**-ren kasuan, $5,5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ -eko K_a balioa lortu zen. **2.23 irudiko** grafika txikietan absortzio maximoen eboluzioa aurkezten da, **G3** sentso libreetatik hasi eta barrio katioi baliokideak gehitu ahala. **G3a** eta **G3b**-k kelatze osoa erakutsi zuten Ba^{2+} baliokide

batera iritsi aurretik, laginetan zeuden ezpurutasunei (ziurrenik silize soberakinak) egotzi zitzaiena.

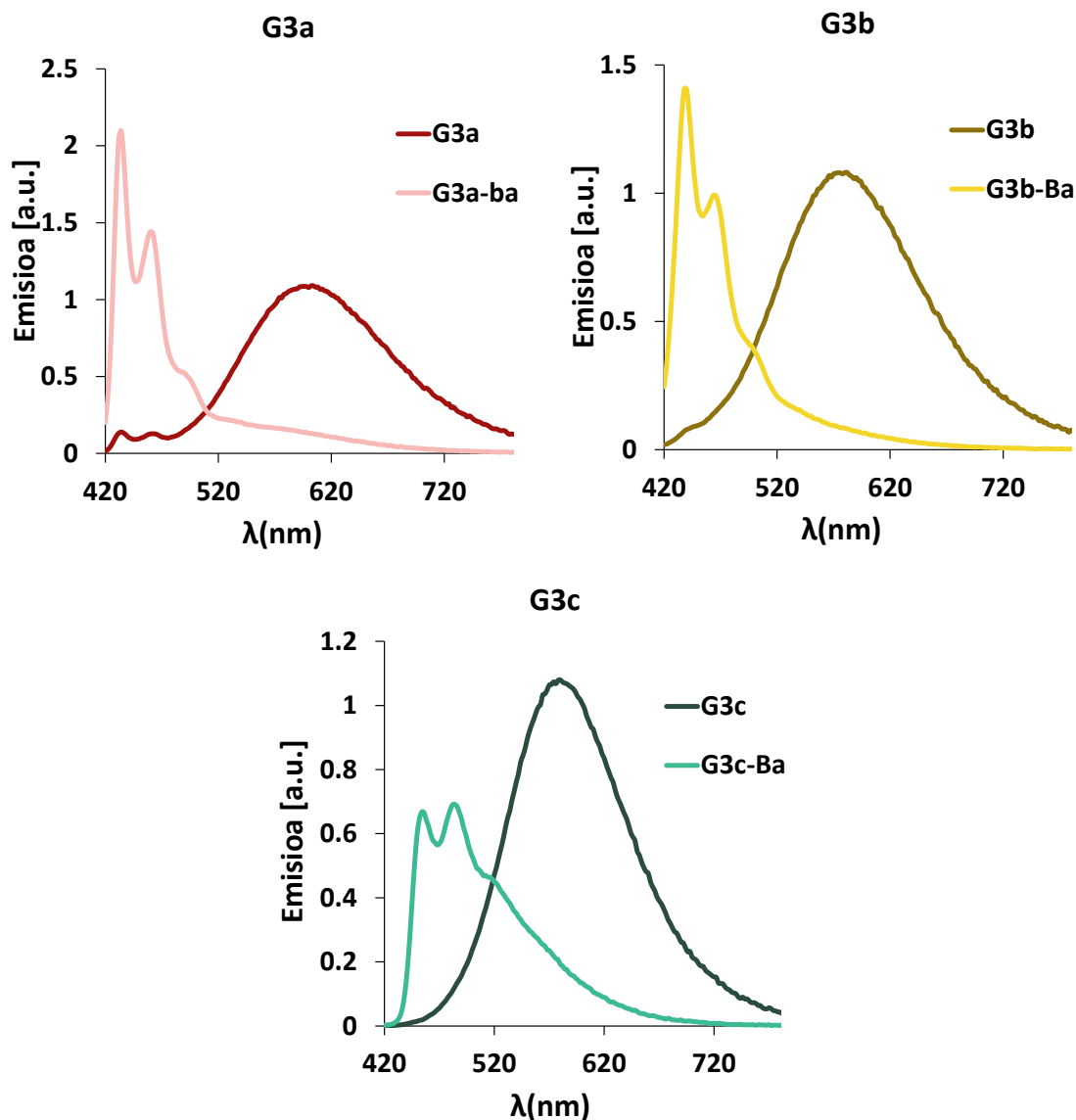
2.25 irudiak G3 konposatuaren Job grafikak aurkezten ditu, non hiru kasuetan maximoa 0,5 Ba^{2+} frakzio molarrerako lortzen den. Hortaz, G3 konposatuek molekula bakoitzeko Ba^{2+} katioi bakarra lotzen dute, 1:1 estekiometria hartzen dutela adieraziz eta **G3- Ba^{2+}** konplexuak eratuz.



2.25 irudia. Job Plot grafikoa **G3** $Ba(ClO_4)_2$ -rekin duen interakzioa, ΔI , neurtutako emisioaren aldaketa; X_{Ba} , Ba^{2+} -ren frakzio molarra. 260, 250 eta 420 nm-ko uhin-luzeran irudikatua, **G3a**, **G3b** eta **G3c** konposatuetarako, hurrenez hurren.

2.2.3.3 Emisio era askean eta koordinatuan

Konparatu ahal izateko, **2.26 irudiak FBI** sentsore libreen eta Ba^{2+} ioiari koordinatutakoaren emisio-espektroak erakusten ditu. **FBI G1**ekin alderatuta, $\Delta\lambda$ askoz handiagoak dira, eta **G3a** da bi koloreko izaera handiena duena. Dagozkien errendimendu kuantikoko balioetatik ondorioztatu den bezala, koordinazioa ematen denean emisioaren balioa pixka bat gutxitzen da puntu isosbestikoan neurketa egiten denean (puntu hau UM-ikus tritrazioetatik ondorioztatzen da, non sentsore libre zein kelatuek absorzio bera erakusten duten). Bi koloreko sentsore batentzat egokiena da $\Delta\lambda$ balio altua izatea eta koordinazioa ematean emisioa handitzea. Hala ere, intentsitate erlatiboa modulatu egin liteke konposatuak uhin-luzera desberdinean kitzikatuz, non koordinatutako sentsoreak absorzio-molar hobearen duen libreak baino (esaterako, 320 nm). Beraz, ondoriozta daiteke, beren propietate fotofisikoen arabera, **G3a** Ba^{2+} ioiaren detekzioarako sentsore ratiometriko potentzial ona litzatekeela.



2.26 irudia. **G3** libre eta Ba^{2+} lotutakoaren emisioak, azetonitrilotan eta $5 \cdot 10^{-5}$ M kontzentrazioarekin.

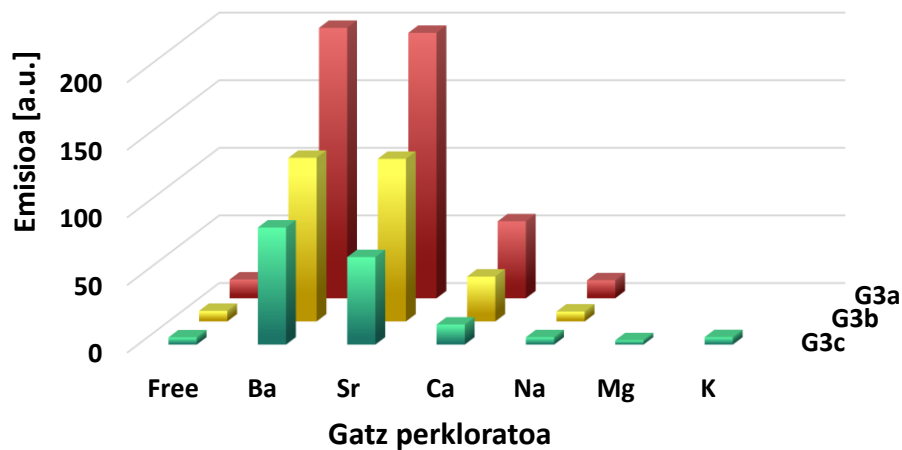
Hala ere, kelatatu den molekula bakar baten emisio-seinalea bereizi nahi bada kelatatu gabeko edozein molekularen emisioaren gainean, uhin-luzera neurtzeko eremu bat behar da, non sentsore askearen emisioa nulua den. Beraz, nahiz eta **G3a** konposatuak $\Delta\lambda$ handiena erakutsi, 420–480 nm eskualdean ematen duen emisio ahulak, deskonposizioaren edo ezpurutasunen ondorioz agertzen denak, esperimenterua oztopatuko luke. Hori kontuan izanik, **G3c** hautagai egokiagoa litzateke testuinguru honetan.

2.2.3.4 Selektibitatea

Sentsoreen selektibitatea zehazteko, **G3** konposatuen eta beste katioien arteko elkarrekintza aztertu zen. **G3** disoluzioei, $1 \cdot 10^{-5}$ M-tan, perklorato gatzaren baliokide bat

gehitu zitzaizen azetonitrilotan, eta horien absortzio- eta emisio-espektoak neurtu ziren.

2.27 irudiak fluoreszentzia erakusten du kelatutako espektroaren eremuan. Hiru konposatuek antzerako portaera dute eta 15 aldiz emisio altuagoa erakusten dute Ba²⁺ eta Sr²⁺ katioien presentzian. Interesgarria dena da, Na⁺, Mg²⁺ eta K⁺ ioiek ez zutela inolako elkarrekintzarik erakutsi estekatzaileekin. Beraz, ondoriozta dezakegu hiru sentsoreek selektibitate ona erakusten dutela Ba²⁺ eta Sr²⁺-rentzako, zeina bat datorren **FBI-G1**erako deskribatutako selektibitatearekin.

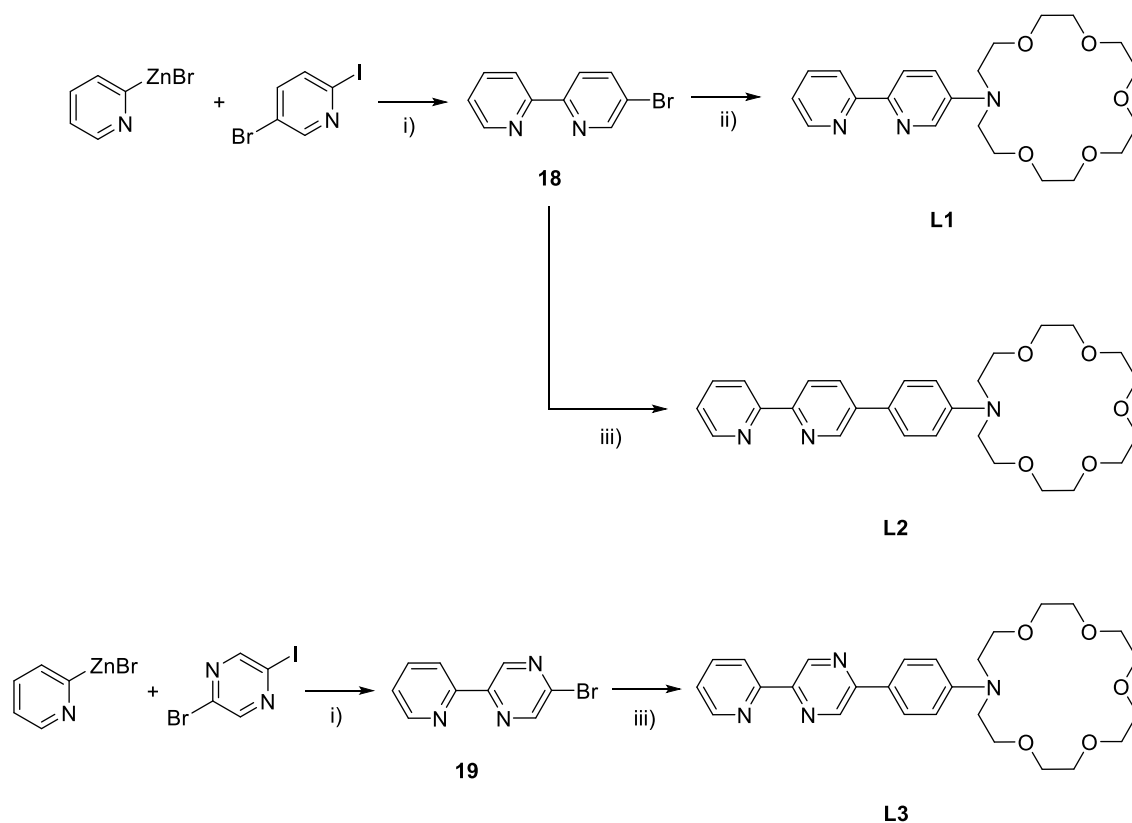


2.27 irudia. G3 konposatuen emisio erantzuna metal perklorato baliokide 1 gehitzean. 405 nm-tan eszitatua eta emisioa konposatu bakoitzaren maximoan neurtua.

2.3 EREDU ESTEKATZAILEAK

2.3.1 Prozedura sintetikoa

G3 estekatzaileen sintesi eta purifikazioak egin bitartean, beste hiru estekatzaile sinpleago ere sintetizatu ziren prototipo gisa: **L1**, **L2** eta **L3**, **2.28 irudian** aurkeztuak.

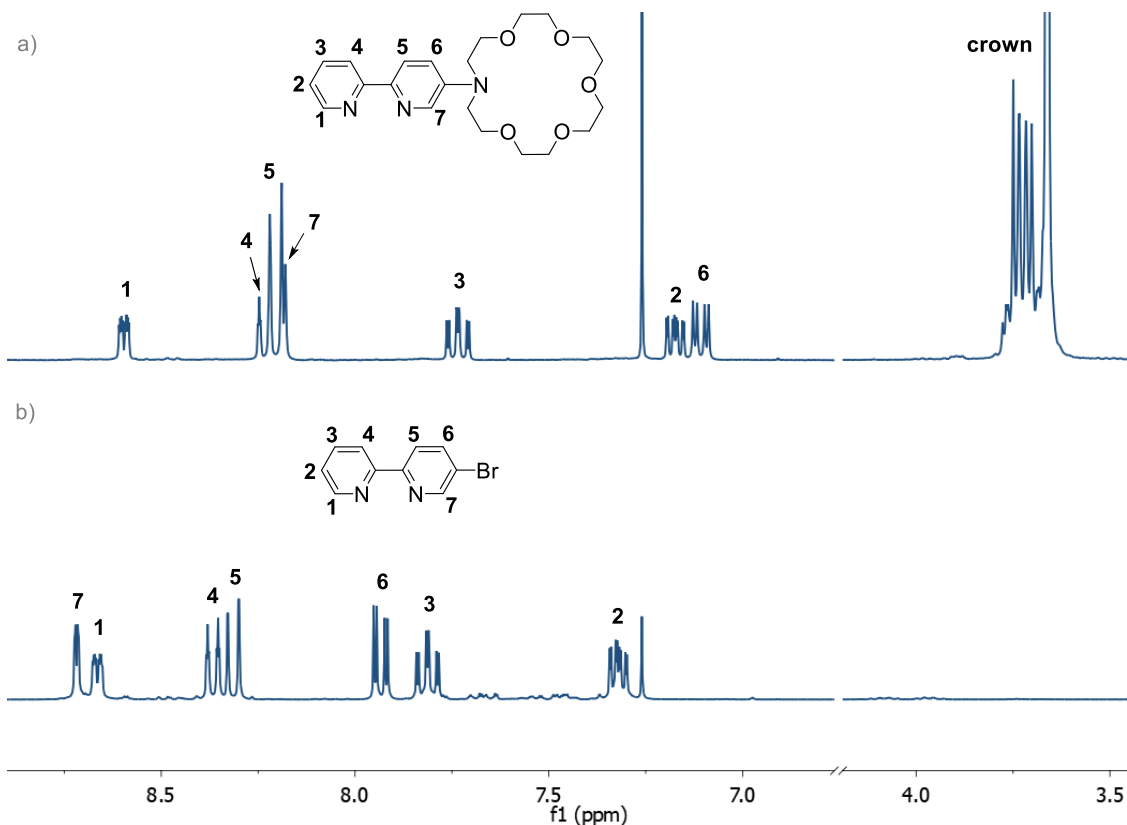


2.6 eskema. L1, L2 eta L3 eredu ligandoen ibilbide sintetikoa. i) %1 mol Pd(PPh₃)₄, THF. ii) 1-aza-18-koroa-6 (1 baliokide), Pd₂(dba)₃, DavePhos, ^tBuONa, toluenoa, 115 °C. iii) 17, Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, DME/H₂O (3:1, v/v), 80 °C.

L1-aren sintesia bi urratsetan gauzatu zen. **19** zatiaren sintesia Rieke eta egilekideek deskribatutako prozeduran oinarritu zen. Prozedura horretan, bi piridina desberdin akoplatu ziren THF-tan Pd(PPh₃)₄ %1 mol erabiliz.²² Horrela, bipiridina asimetriko ugari lortu ziren giro-tenperaturan. Erreakzioa 48 orduz eta 70 °C-tan eman zen, argitalpenean adierazitako 24 ordu giro-tenperaturan beharrean. Izan ere, 24 orduren ondoren alikuota bati eginiko ¹H EMN espektroak erreaktiboaren seinaleak erakusten zituen oraindik. Denbora hau igarota, EDTA/Na₂CO₃ akuosoa gehitu zitzaion nahasteari. Produktua CH₂Cl₂-rekin erauzi zen eta %85eko errendimendua lortu zuen solido marroi-zuri gisa. ¹H EMN espektroak produktuaren purutasuna baieztatu zuen (b **2.29 irudian**).

Aza-eter koroa sartzeko, bigarren pausuan, **6** eta **12** materialen sintesirako erabilitako baldintzak erreproduzitu ziren. **19** eta 1-aza-18-koroa-6-etera akoplatu ziren **L1** emateko; toluenoa, Pd₂(dba)₃/DavePhos katalizatzailea eta ^tBuONa basea erabiliz. Erreakzio gordina zutabe kromatografiaz garbitu zen, CH₂Cl₂ fase mugikorra erabiliz eta pixkanaka-pixkanaka polartasuna handituz MeOH erabilita. Produktuaren ¹H EMN espektroak (**2.29 irudia**) **L1** konposatuaren egitura eta purutasuna berretsi zituen.

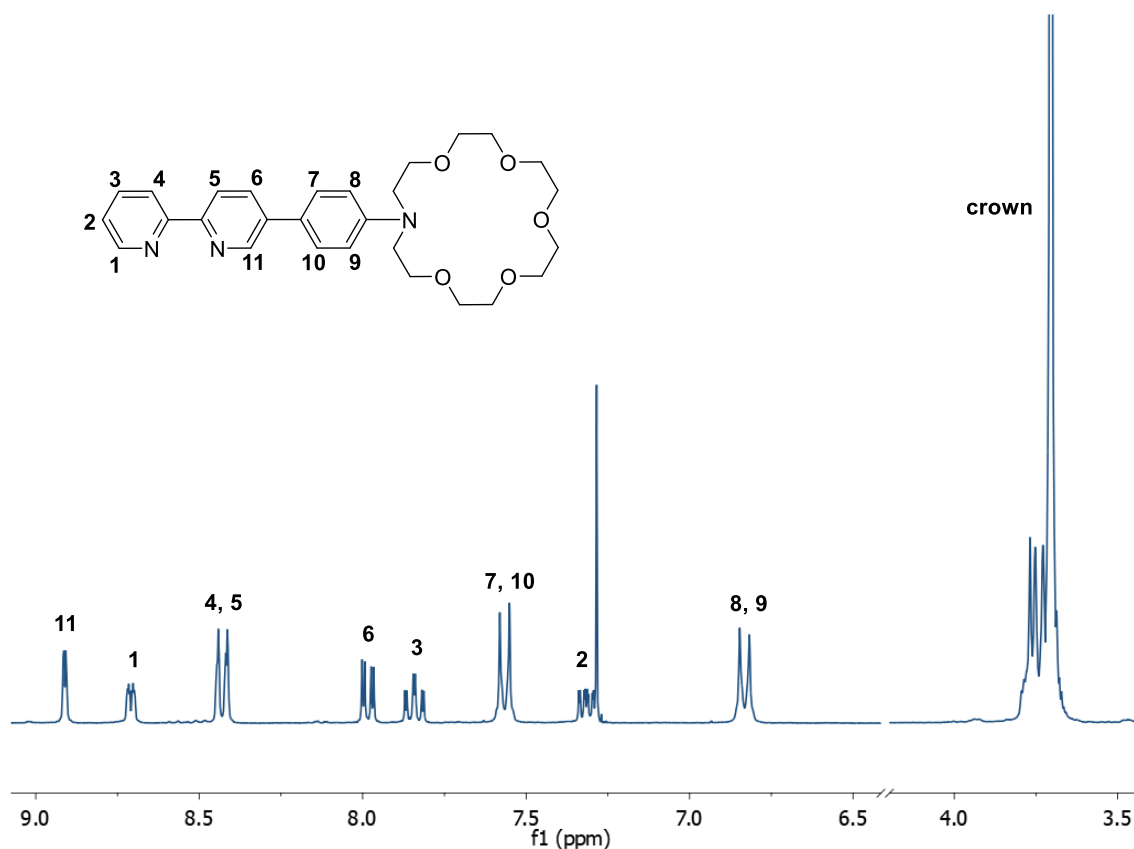
Erreaktiboaren antzeko patroi espektroskopikoa ikusi zen, baina koroaren ondoko piridinari zegozkion seinaleak, egituran 6 eta 7 bezala esleituak, eremu altuagoetan aurkitu ziren erreaktiboarekin alderatuta. Koroaren seinaleak ere ikus zitezkeen 3,70 ppm inguruan.



2.29 irudia. a) **L1** eta b) **18** konposatuaren ^1H EMN espektroa eta beraien egiturak (CDCl_3 , 300 MHz).

L2-ren sintesirako, bitartekari bera (**19**) pinakolak babestutako eta koroa duen zatiarekin (**17**) erreakzionarazi zen, **G3c** sintetizatzeke aurretik deskribatua izan dena. Baldintza estandarretan, **19** eta **17** erreakzionarazi ziren DME/ H_2O disolbatzaile nahastean, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ katalizatzaile eta Na_2CO_3 basearekin batera, **L2** lortzeko. Erreakzio gordina zutabe kromatografiaraz garbitu zen, CH_2Cl_2 fase mugikorra erabiliz eta pixkanaka-pixkanaka polartasuna handituz MeOH erabilita.

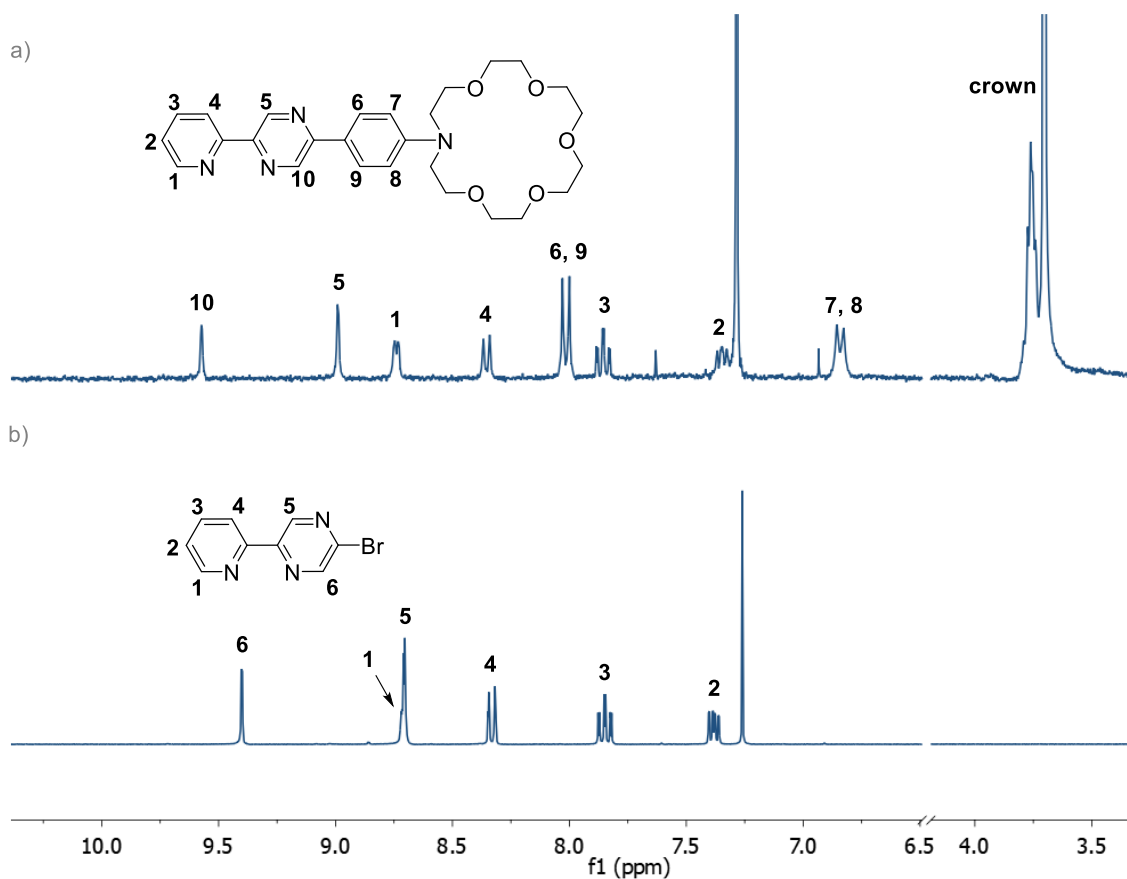
Produktuaren ^1H EMN espektroak (**2.30 irudia**) erreaktiboaren antzeko patroia erakusten zuen, diferentzia txikiekin 11 protoiaren desplazamenduan eta 4. eta 5. protoien seinale erabat gainjarriekin, egituran esleitutako moduan. Espero zen bezala, fenilo unitateari esleitutako AA'BB' espin-sistema eta aza-eter koroari esleitutako seinale alifatikoak ikus zitezkeen.



2.30 irudia. **L2** konposatuaren ^1H EMN espektroa eta bere egitura (CDCl_3 , 300 MHz).

Diseinatutako azken **L3** prototipoa **L2** estekatzailearen era antzekoan sintetizatu zen. Lehenik, **20** bipiridina asimetrikoa sintetizatu zen 2-bromo-5-iodopirazina 2-piridinilzink bromuroarekin erreakzionaraziz, THF-tan eta $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ konplexuak katalizatuta. Erreakzioa amaitutakoan, produktua zuzenean purifikatu zen zutabe kromatografiaren bidez. Purifikatutako **18** molekularen ^1H EMN espektroak (a **2.31** irudian) pirazinaren bi singlete erakusten zituen, eta bi dolete (horietako bat pirazinarekin gainjarrita) eta bi triplete piridinari zegozkionak.

20 eta **17** arteko akoplamendua tolueno/ H_2O / EtOH (5:5:1, v/v/v) disolbatzaile nahastean egin zen, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ eta Na_2CO_3 katalizatzaile eta basea gehituta, hurrenez hurren. Erreakzioa 80 °C-tan errefluxuan mantendu zen 48 orduz, **L3**-ren eraketa UM irradiaziopeko erreakzio nahastearen igorpen berde progresiboaren bidez antzeman zitekeen. Erreakzio gordinaren purifikazioa zutabe kromatografia bidez egin zen, **L2** konposatuarentzat eginda bezala, zeinak **L3** eman zuen solido horixka gisa %61eko errendimenduan.



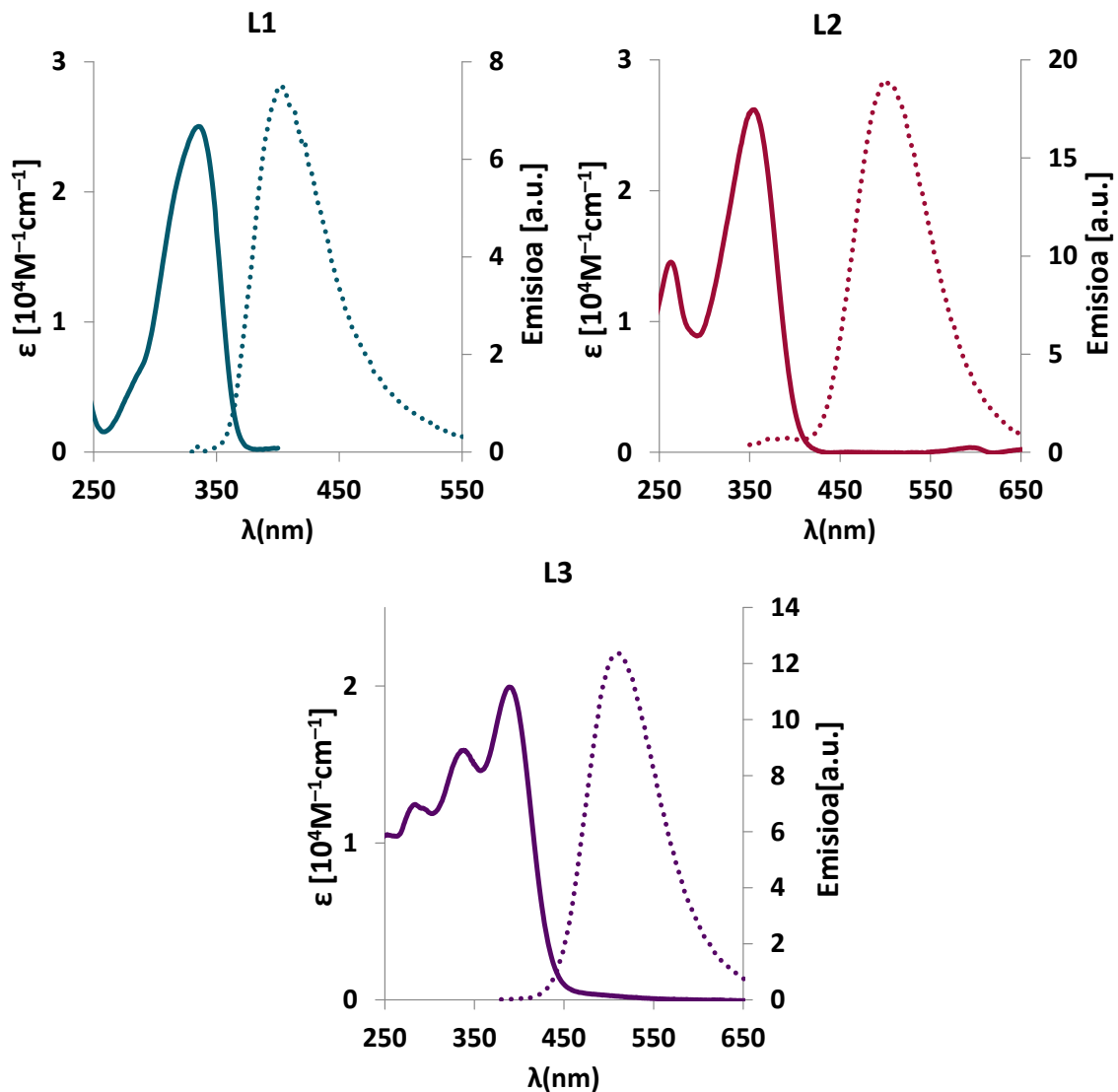
2.31 irudia. a) **L3** eta b) **19** konposatuaren ^1H EMN espektroa eta beraien egiturak (CDCl_3 , 300 MHz).

L1-L3 konposatu puruaren izaera eta karakterizazioa ^{13}C EMN, COSY, HSQC eta HR-MS espektroskopiekin osatu zen.

2.3.2 Propietate fotofisikoak

2.3.2.1 Ligando libreak

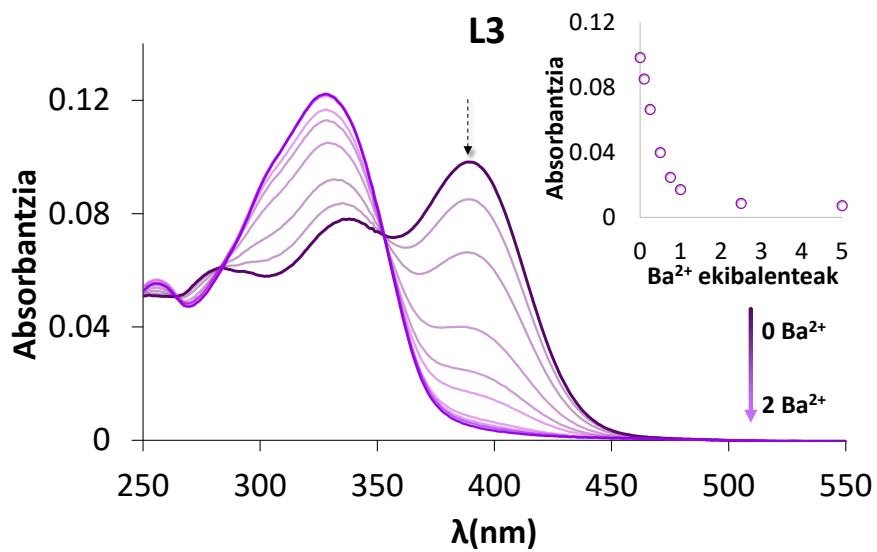
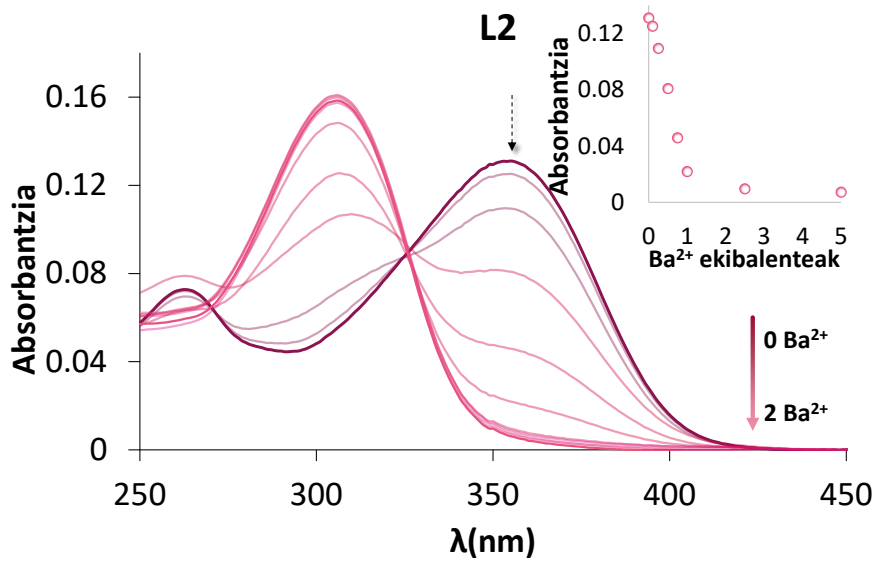
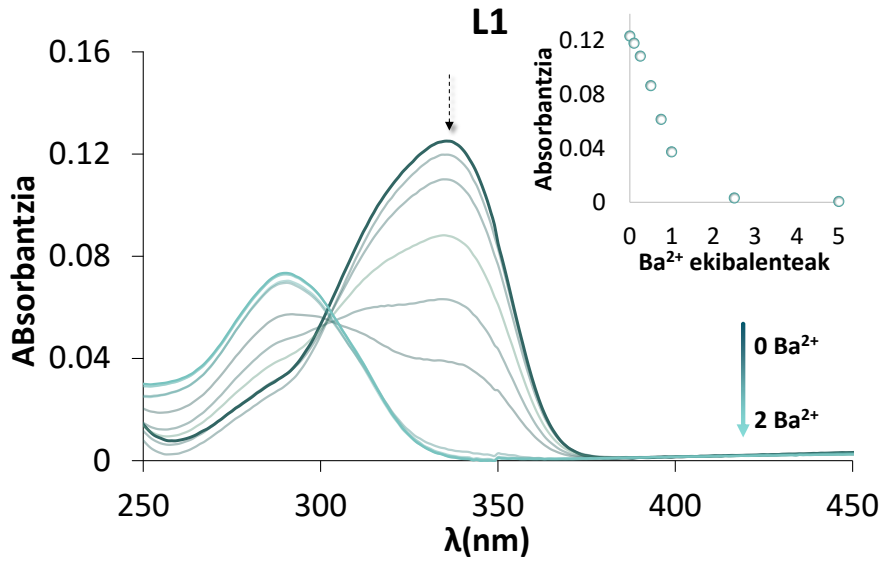
L1, **L2** eta **L3** sistemen propietate fotofisikoak eta fotokimikoak aztertu ziren. Azetonitrilotan neurtutako absortzio eta emisio-espektro normalizatuak ikus daitezke **2.32. irudian**. Absortzio-espektroek bandak dituzte UM eskualdean, unitate aromatikoaren $\pi \rightarrow \pi^*$ trantsizioei esleituak. **L1** eta **L2** konposatuek 300-400 nm arteko banda bakarra erakusten dute. **L2**-ri dagokion maximoa gorri aldera lerratua dago **L1**-en aldean, bipyridina unitatearen eta koroaren arteko fenilo eraztun gehigarriaren ondorioz. Aldiz, **L3**-ren absortzio-espektroak 250 eta 450 nm arteko hiru banda ditu. Hiru estekatzaile askeek 400 eta 530 nm arteko banda bakarra emititzen dute. Aztertutakoaren arabera, **L1**-en emisioa urdinera lerratuta dago, konjugazio hedatuagoa duten sistemen aldean. Daturik garrantzitsuenak **2.3 taulan** laburbiltzen dira.



2.32 irudia. L1, L2 eta L3 konposatuen absorzio eta emisio normalizatuak.

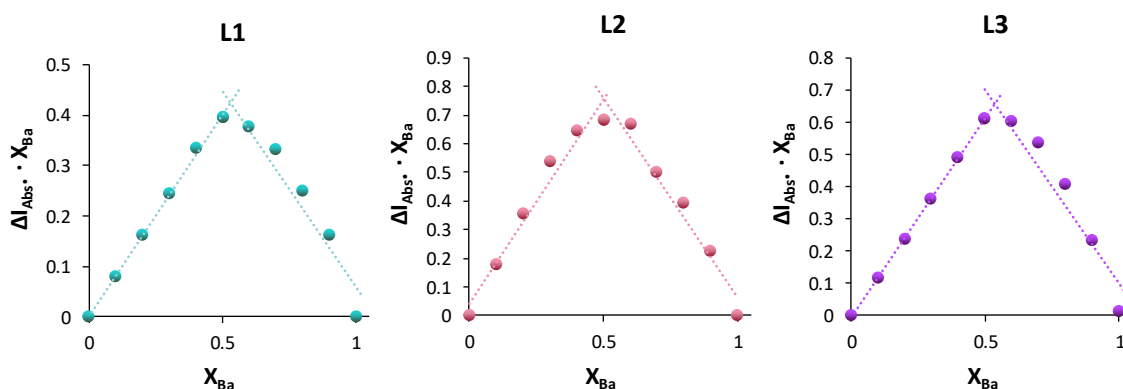
2.3.2.2 Ba^{2+} kelatzea

Titrazio analisiak azetonitrilotan egin ziren hiru konposatuentzako eta ondoren UM-ikus espektroskopia bidez azertu ziren (2.33 irudia). Lotura-konstantea lortzeko kontzentrazioarik onenak optimizatu ziren estekatzaile askeen $5 \cdot 10^{-6}$ M-eko disoluzioetatik abiatuz eta $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ disoluzio kontzentratuen alikuotak gehituz, estekatzaileen aipatutako kontzentrazioko disoluzioetan prestatuak (titrazioan zehar sentsorearen kontzentrazioa diluitzea saihesteko).



2.33 irudia. UM-ikus absortzio titrazio esperimentuak, azetonitrilotan eta $5 \cdot 10^{-6}$ M kontzentrazioan.

UM-ikus espektroetan agertzen den alderdirik bereizgarriena uhin-luzera altueneko banden aldaketa hipsokromikoa da. Hau estekatzailen konjugazio totalaren galerarekin azal liteke, koroako nitrogenoaren bikote bakartiaren eta gainerako eraztun aromatikoaren artean. Hiru molekuletan dauden puntu isosbestikoak, Job grafikekin batera (**2.34 irudia**), estekatzaila eta Ba^{2+} arteko 1:1 estekiometriaren adierazle dira.



2.34 irudia. Job Plot grafikoa $\text{G3 Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -rekin duen interakzioa, ΔI , neurtutako emisioaren aldaketa; X_{Ba} , Ba^{2+} -ren frakzio molarra. 260, 304 eta 335 nm-ko uhin-luzeran irudikatua, **L1**, **L2** eta **L3** konposatuetarako, hurrenez hurren. Esperimentuak MeCN-tan egin dira $1 \cdot 10^{-4}$ M kontzentrazioan.

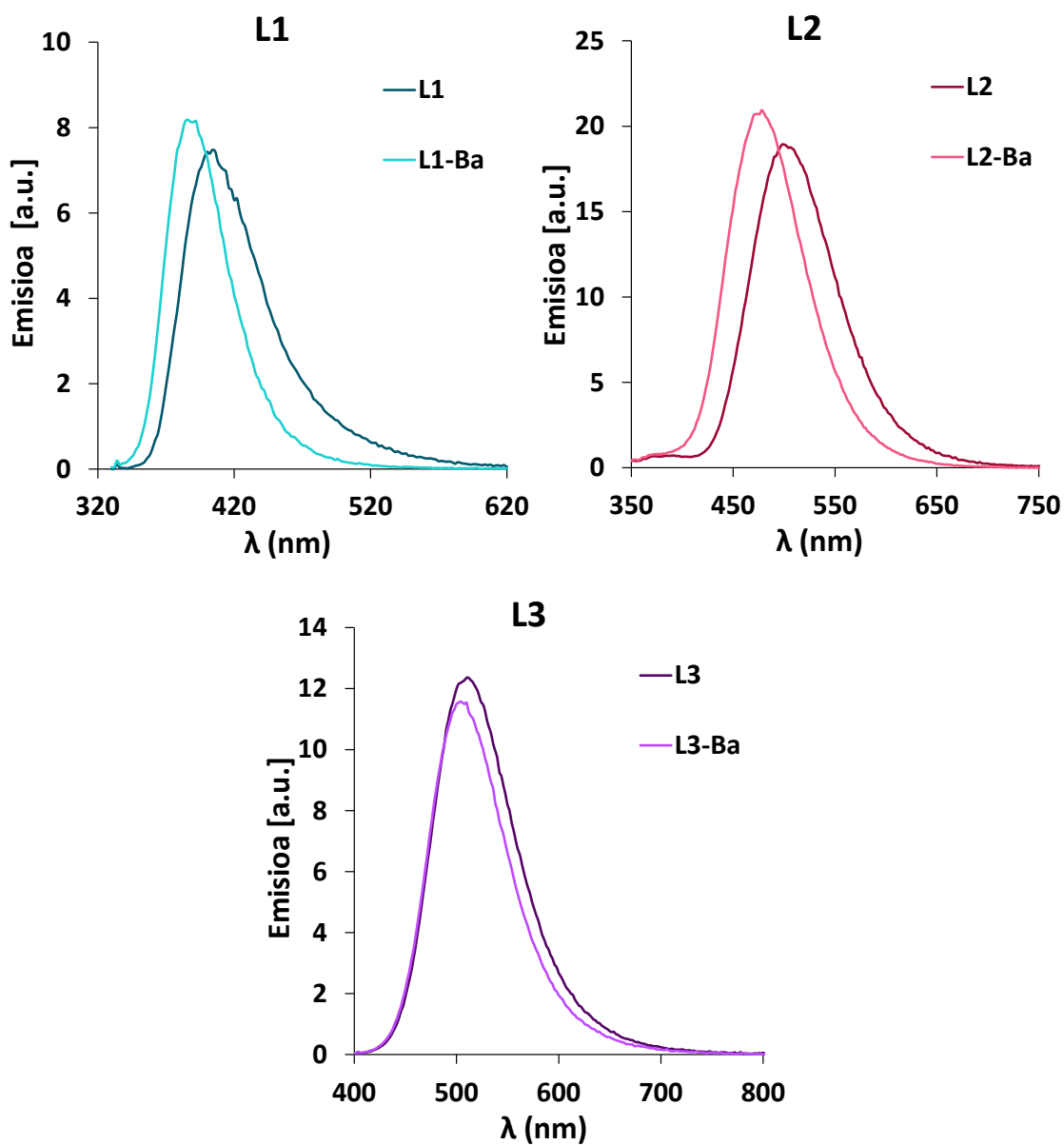
2.3 taula. L1-L3 konposatuen absorzio eta emisio datuak.

	$K_{\text{ass}} \pm$ errorea %	absortzioa		emisioa		Stokes desplazamendua [cm^{-1}]
		λ_{max} [nm] (ϵ [$10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) ^a	λ_{max} [nm] ^b	τ [ns] (kontribuzioa) ^{c,d}		
L1	$\%3,97 \cdot 10^5 \pm 4$	235 (0,66); 335 (2,50)	404	2,7	5098	
L1– Ba		248 (0,58); 290 (1,46)	386	1,23 (%76) 2,68 (%24)	8576	
L2	$\%5,05 \cdot 10^6 \pm 2$	263 (1,45); 355 (2,62)	498	2,8	8089	
L2– Ba		306 (3,17)	478	2,46	11759	
L3	$\%1,23 \cdot 10^6 \pm 2$	284 (1,25); 338 (1,59); 389 (1,99)	526	3,5	6695	
L3– Ba		255 (1,12); 328 (2,45)	500	3,3	10488	

MeCN disoluzioak. a) $2.5 \cdot 10^{-5}$ M disoluzioan neurtutako absorbantzia neurtuta. b) Dagokion puntu isosbetikoko eszitazioa. c) Eszitazioa EPLED 340 nm, TCSPC, 20 MHz, 10000 kontu. d) χ^2 baloreak 1,0-1,2 tartean zeuden.

Konparazioak egiteko helburuarekin, estekatzailen emisioa ere aztertu zen **2.35 irudian** erakusten denez. Hiru konposatuek emisio bakar eta zorrotza erakusten dute, eta Ba^{2+} katioira koordinatzean aldaketa hipsokromiko txiki bat jasaten dute, konjugazioaren

galeraren ondorioz. Hala ere, aldaketa hori ez da nahikoa molekula hauek sentsoare ratiometriko gisa erabiltzeko.



2.35 irudia. L1-L3 ligandoen emisio espektroa, egoera libre eta Ba²⁺-kelatuan, bakoitzaren puntu isosbestikoan eszitatuz.

2.4 BIBLIOGRAFIA

- 1 I. Rivilla, B. Aparicio, J. M. Bueno, D. Casanova, C. Tonnelé, Z. Freixa, P. Herrero, C. Rogero, J. I. Miranda, R. M. Martínez-Ojeda, F. Monrabal, B. Olave, T. Schäfer, P. Artal, D. Nygren, F. P. Cossío and J. J. Gómez-Cadenas, *Nature*, 2020, **583**, 48–54.
- 2 L. Tian, S. Gao, R. Wang, Y. Li, C. Tang, L. Shi and J. Fu, *Chemical Communications*, 2019, **55**, 5347–5350.

- 3 X. X. Zhang and S. L. Buchwald, *Journal of Organic Chemistry*, 2000, **65**, 8027–8031.
- 4 B. Das, K. Venkateswarlu, A. Majhi, V. Siddaiah and K. R. Reddy, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, **267**, 30–33.
- 5 L. C. Campeau, S. Rousseaux and K. Fagnou, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 18020–18021.
- 6 X. A. F. Cook, A. de Gombert, J. McKnight, L. R. E. Pantaine and M. C. Willis, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2021, **60**, 11068–11091.
- 7 A. P. Kourounakis, C. Charitos, E. A. Rekka and P. N. Kourounakis, *Journal of Medicinal Chemistry*, 2008, **51**, 5861–5865.
- 8 A. J. Stasyuk, M. Banasiewicz, B. Ventura, M. K. Cyrański and D. T. Gryko, *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**, 189–197.
- 9 H. Wang, C. Chen, Z. Huang, L. Yao, B. Li and J. Peng, *Synthesis (Germany)*, 2015, **47**, 2457–2466.
- 10 P. V Sowmya, B. Poojary, B. C. Revanasiddappa, M. Vijayakumar, P. Nikil and V. Kumar, *Research on Chemical Intermediates*, 2017, **43**, 7399–7422.
- 11 V. Bavetsias, R. M. Lanigan, G. F. Ruda, B. Atrash, M. G. McLaughlin, A. Tumber, N. Y. Mok, Y. V. Le Bihan, S. Dempster, K. J. Boxall, F. Jeganathan, S. B. Hatch, P. Savitsky, S. Velupillai, T. Krojer, K. S. England, J. Sejberg, C. Thai, A. Donovan, A. Pal, G. Scozzafava, J. M. Bennett, A. Kawamura, C. Johansson, A. Szykowska, C. Gileadi, N. A. Burgess-Brown, F. Von Delft, U. Oppermann, Z. Walters, J. Shipley, F. I. Raynaud, S. M. Westaway, R. K. Prinjha, O. Fedorov, R. Burke, C. J. Schofield, I. M. Westwood, C. Bountra, S. Müller, R. L. M. Van Montfort, P. E. Brennan and J. Blagg, *Journal of Medicinal Chemistry*, 2016, **59**, 1388–1409.
- 12 2015.
- 13 S. M. M. Lopes, J. S. Novais, D. C. S. Costa, H. C. Castro, A. M. S. Figueiredo, V. F. Ferreira, T. M. V. D. Pinho e Melo and F. de C. da Silva, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2018, **143**, 1010–1020.
- 14 D. Blakemore, in *RSC Drug Discovery Series*, Royal Society of Chemistry, 2016, vol. 2016-Janua, pp. 1–69.
- 15 R. Semwal, A. Joshi, R. Kumar and S. Adimurthy, *New Journal of Chemistry*, 2020, **44**, 20530–20534.
- 16 M. Aginagalde, Y. Vara, A. Arrieta, R. Zangi, V. L. Cebolla, A. Delgado-Camón and F. P. Cossío, *Journal of Organic Chemistry*, 2010, **75**, 2776–2784.
- 17 A. J. Stasyuk, M. Banasiewicz, B. Ventura, M. K. Cyrański and D. T. Gryko, *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**, 189–197.
- 18 R. V. Prajapati, V. D. Prajapati, V. B. Purohit, J. R. Avalani, R. D. Kamani, N. H. Sapariya, S. C. Karad and D. K. Raval, *ChemistrySelect*, 2022, **7**, e202201436.

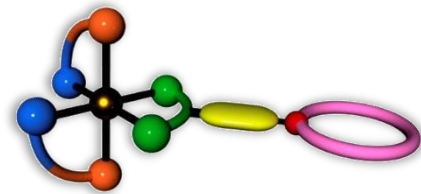
- 19 D. Brynn Hibbert and P. Thordarson, *Chemical Communications*, 2016, **52**, 12792–12805.
- 20 Supramolecular.org - Binding Constant Calculators | Supramolecular, <http://supramolecular.org/>, (2022ko abenduaren 19an begiratu).
- 21 P. Thordarson, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 1305–1323.
- 22 S. H. Kim and R. D. Rieke, *Tetrahedron Letters*, 2009, **50**, 5329–5331.

3. kapitulua

Iridio konplexuak

G3 FBI eta bipyridina ligandoekin

Kapitulu honetan, **G3 FBI** eta **L** ligandoak Ir(III) metalari koordinatzeko saiakerak azalduko dira. Lortutako konplexuek karakterizazio fotofisikoa aztertuko da, baita Ba^{2+} katioia detektatzeko duten gaitasuna ere.



3.1 SARRERA

Aurreko kapitulan G3 familia eta horien prototipoak aurkeztu dira. Horiek iridio(III) zentroetara koordinatu eta konplexuen bario(II)-rekiko sentipen portaera aztertzea zen helburu, estekatzaile askeekin konparatuz. Konplexu berrien sintesia eta haien emaitza fotofisikoa kapitulu honetan deskribatzen dira.

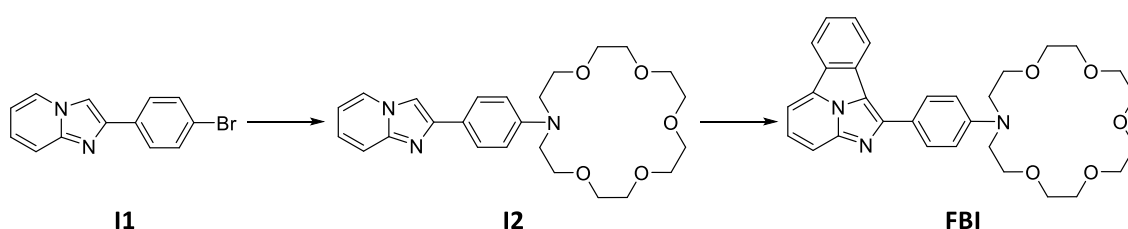
3.2 SINTESIA

Sei estekatzaile sintetizatu ziren 1. Kapitulan, hiru **G3** motakoak eta beste hiru bipiridina deribatuak. **G3** konposatuetako bi (**G3a** eta **G3b**) C^N motako estekatzaile monoanioniko potentzialak dira, **G3c** eta prototipoak N^N emaile neutroak diren bitartean.

Mota bakoitzerako erreakzio baldintzak (ziklometalazioa eta estekatzaile ordezkapen zuzena C^N eta N^N motentzako, hurrenez hurren) guztiz ezberdinak direnez, bakoitzaren eztabaida indibidualki azalduko da.

3.2.1 C^N iridio(III) konplexu neutroen sintesia.

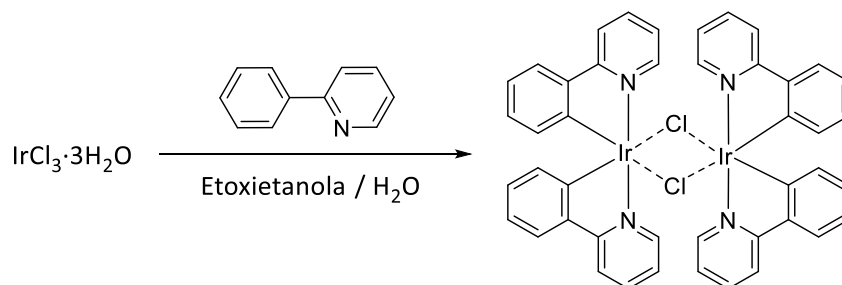
Estekatzaileen sintesi atalean azaldu den bezala, **G3** konposatuentzako lortutako errendimenduak baxuak izan ziren. Beraz, lehen ziklometalazio erreakzioak euren aurreko **G1 FBI** bitartekariekin saiatu ziren: **I1** bitartekaria (deribatu bromatua) eta **I2** 1-aza-18-koroa-6 zatiarekin, **3.1 eskema** irudikatuak eta aurretik F.P. Cossioaren taldeak sintetizatu zituenak



3.1 eskema. *FBI sintetizatzerakoan erabilitako bitartekariak, ziklometalazio erreaktziorako optimizatzeke erabiliak.*

Kloro-zubidun iridiozko $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ dimeroa metaldun aurrekari gisa erabili zen konposatu tris-ziklometalatuaren sintesirako. Dimero hau lehen aldiz prestatu zen Nonoyama metodoari jarraituz, **3.2 eskema** erakutsia. Hots, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2,5 fenilpiridina baliokiderekkin erreakzionaraziz 2-etoxietanol/ H_2O (3/1, v/v) nahastean.¹ Produktuaren

^1H EMN bat zetorren literaturan deskribatutako informazio espektroskopikoarekin, eta %50etik gorakoak izan ziren hainbat alditan errepikatutako errendimenduak.



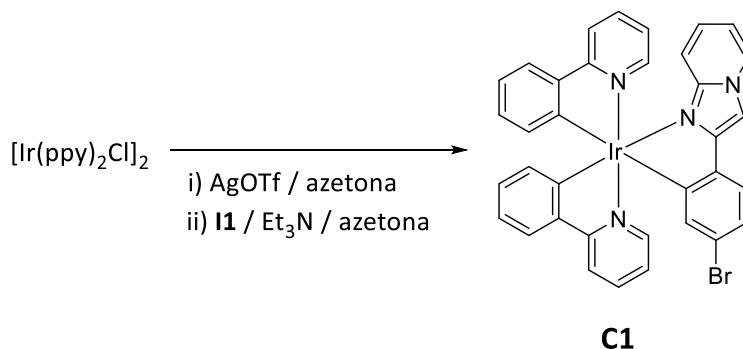
3.2 eskema. $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ iridio dimeroaren sintesia.

Hirugarren estekatzaile gisa **I1** eta **I2** konposatuak sartzeko lehen saiakerak Thomson eta egilekideek deskribatutako baldintzetan egin ziren,² zeinak ziklometalatutako iridio(III) meridional heteroleptikoentzako erabiltzen diren. Aitzindari dimerikoa eta estekatzaile ziklometalatzaile soberakina glizerol edo 2-etoxietanolean errakzionarazten dira K_2CO_3 basearen presentzian. Gure kasuan, erreakzioa 2-etoxietanolean eman zen gauean zehar eta nitrogenoan $110\text{ }^\circ\text{C}$ -tan berotuz. Bi metodologietan, gordinaren ^1H EMN espektroak ez zuen inolako seinalerik erakutsi dagokien konplexu ziklometalatuari esleitua izateko; aitzitik, erreakzionatu gabeko eta deskonposatutako aitzindariari lotutako seinaleak baino ez ziren bereizi.

Emaitza horiek ikusita, erabaki zen literaturan deskribatutako prozedura sintetiko alternatibo bat probatzea ziklometalatutako Ir(III) konplexu heteroleptikoak lortzeko.³ Artikulu honetan, Crutchley eta kideek bi pausuko prozedura deskribatzen dute. Lehenik, zilar gatz bat gehitzen dute halogenoa (kasu honetan kloruroa) kentzeko iridioari, horrela, disolbatzaile molekularak koordinatuta dituen artekaria emanez. AgCl gatz prezipitatua kendu ondoren, estekatzaile soberakina gehitzen da (2 baliokide iridio zentro bakoitzeko). Hasieran, 2-etoxietanola erabiltzen zuten disolbatzaile gisa tenperatura altuetan, nahi zituzten produktuak errendimendu baxuarekin lortuz. Aldatutako prozedura batean, disolbatzailea azetonara aldatu zuten eta Et_3N gehitu zuten 2-fenilpiridina estekatzailearen deprotonazioa errazteko, eta horrek errendimendua hobetu zuen giro-tenperaturan ere.

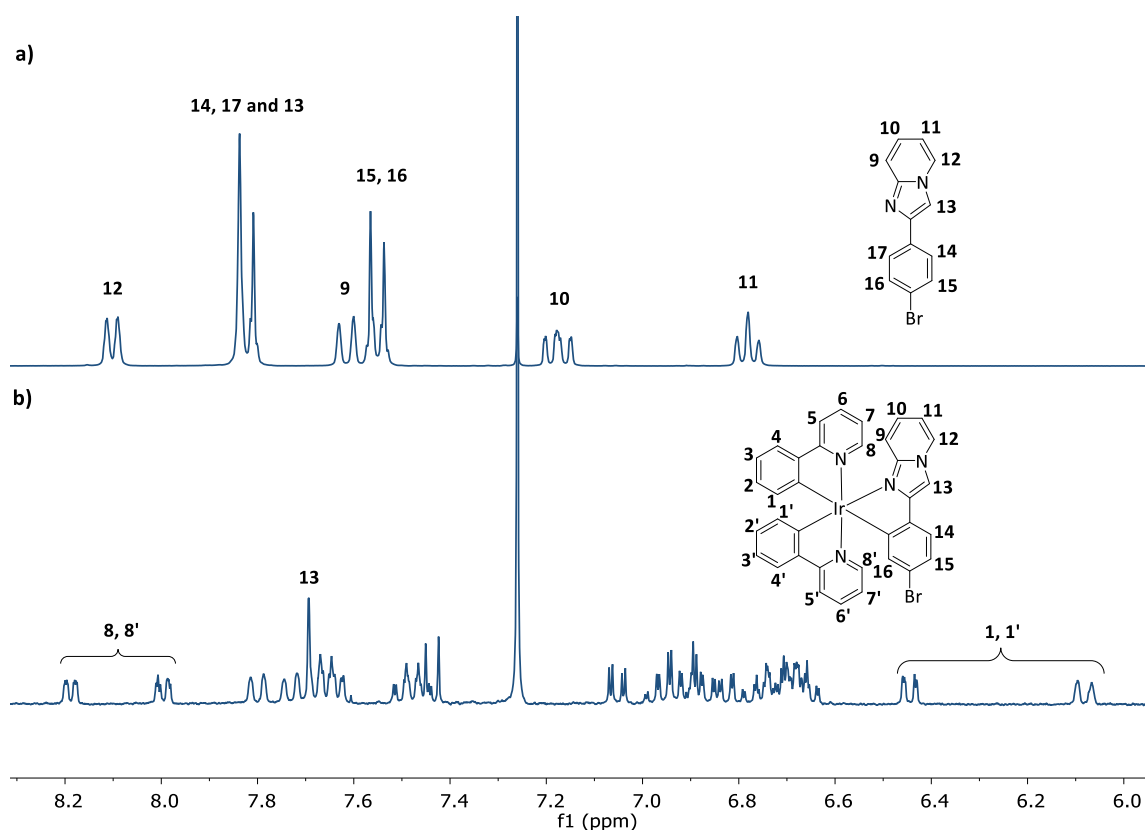
I1 konposatuaren ziklometalazioa prozedura experimental honi jarraituz saiatu zen, **3.3 eskeman** azaldua. Azetonan prestatutako iridio dimero nahasteari AgOTf gehitu zitzaion. Nahasketa $50\text{ }^\circ\text{C}$ -tan irabiatu zen 12 orduz eta ondoren kanula bidez iragazi zen. Iragazia

lurrundu ondoren estekatzailea, azetona eta Et₃N gehitu zitzaizkion nitrogenoan. Atmosfera geldoa mantenduz, nahastea 12 orduz mantendu zen errefluxupean. Disolbatzailea lurrungailu birakari bidez kendu zen, eta konposatua zutabeko kromatografia bidez garbitu zen CH₂Cl₂ erabilita. Konplexua errendimendu apalean lortu zen (%20). **C1** konplexuaren formazioa ¹H EMN espektroskopiak baieztatu zuen..



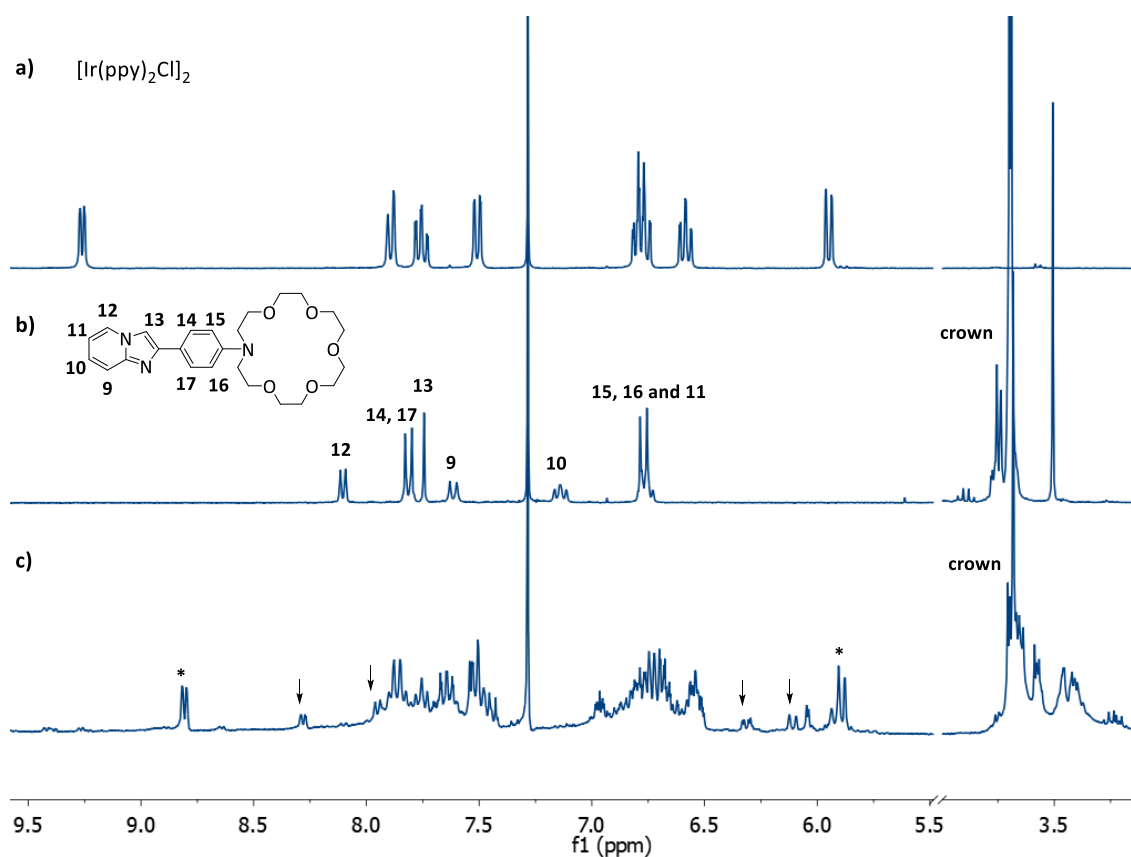
3.3 eskema. Iridio-kloro dimeroaren eta I1 ligandoaren arteko ziklometalazio erreakzioa.

Seinale batzuk gainjarrita egon arren, **C1** konplexu puruaren ¹H EMN espektroak espero zen produktu ziklometalatuarekin bateragarria den patroia espektroskopikoa erakutsi zuen, **3.1 irudian I1**-ekin alderatua. Espero bezala, seinale kopuruak konposatuaren C₁ simetria islatzen du. Fenilpiridina zatiei dagokionez, espektroaren seinalerik bereizgarrienak hauek dira: 6,10 eta 6,47 ppm-tan dauden bi doblete, H1 eta H1' protoiei dagozkienak; eta beste bi doblete, 8,00 eta 8,19 ppm-tan, koordinatutako nitrogenoaren ondoan dauden H8 eta H8' protoiei esleituak. **I1**-en koordinazioa ondoriozta daiteke H13 protoiaren seinalea 7,82 ppm-tik 7,69 ppm-ra desplazatu izanagatik. Gainera, koordinatu gabeko **I1** sistemako AA'BB' espin-sistema (H14–H17) ez da ageri konplexuaren espektroan, hau da, **C1**-ean ziklometalazioa gertatu izanaren froga sendoa da.



3.1 irudia. a) **11** eta b) **C1** iridio konplexuaren ^1H EMN espektroa eta hauen egiturak (CDCl_3 , 300 MHz).

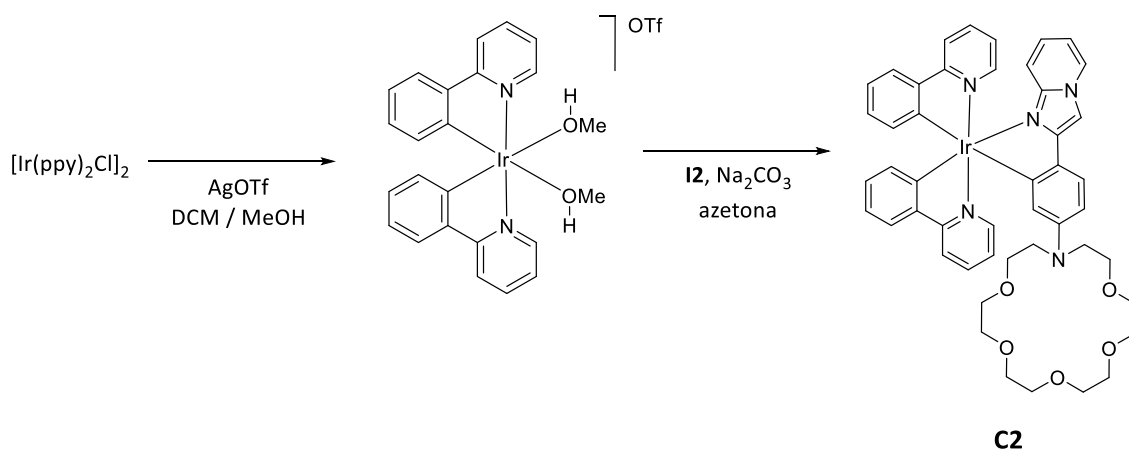
I2 bitartekaria iridiora ziklometalatzeko metodologia bera erabili zen hasieran batean. Erreakzioaren amaieran disolbatzailea lurrundu ondoren lortutako erreakzio produktua EtOH eta H_2O -rekin garbitu zen estekatzaile eta Et_3N soberakinak kentzeko, eta produktua ^1H EMN bidez aztertu zen. Espektroak bi seinale multzo berri erakutsi zituen, iridio aitzindariaren patroiz espektroskopikoarekin bat ez zetozenak, ezta **I2** estekatzaile askearenarekin ere (**3.2 irudia**). Horietako bat bateragarria zen espero zen **C2** produktu ziklometalatuarekin, **C1** espektroaren nolabaiteko antzekotasunagatik (irudian geziekin adierazita). Gainera, aza-eter koroaren seinale bereizgarriaren presentzia adierazten zuen **I2** nolabait koordinatutako estekatzaile gisa zegoela nahastean. Gainerako seinale multzoa, behin-behinean, iridioaren forma solbatatu bati esleitu zitzaion $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{solb})_2]^+$, iridio dimeroaren eta bitarteko seinaleen antzekotasunagatik (izartxoekin adieraziak). Iridio espezie horren presentzia zela eta, erreakzioa ez zela erabat gauzatu ondorioztatu zen.



3.2 irudia. ^1H EMN espektroen konparaketa: a) iridio dimeroa, b) **12** ligandoa eta c) **C2** sintesiaren produktu gordina. Iridio disolbato espeziari egiten diote erreferentzia asteriskoek eta **C2** konplexuari esleitutako seinaleak geziz adieraziak daude (CDCl_3 , 300 MHz).

Hainbat garbiketa eta birkristalizazio egin ziren nahi ez zen iridio solbatatua kentzeko, baita horien ondorengo zutabe kromatografiko bat ere CH_2Cl_2 erabiliz eta haren polaritatea aldatuz ere %5 MeOH erabiliz. Zoritxarrez, **C2** ezin izan zen ezpurutasunetatik banatu.

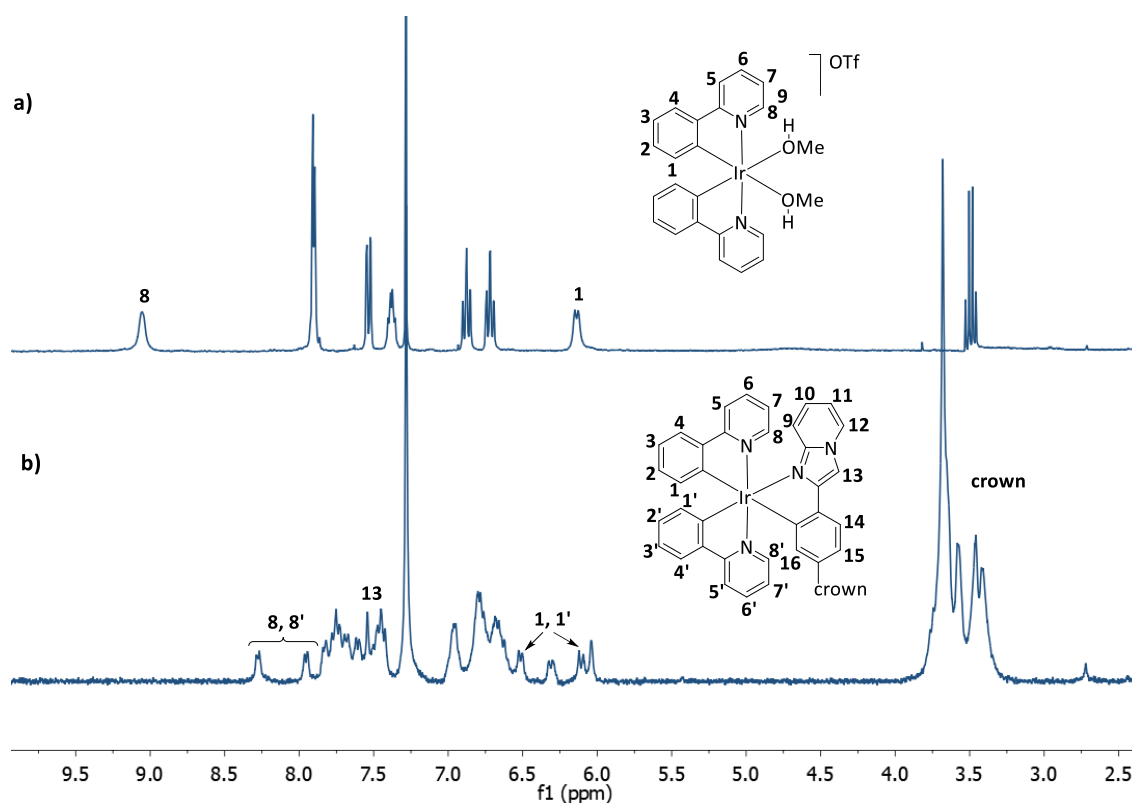
Solbatatutako iridio espezia eta esperotako konposatua bereizteko aurkitu ziren zailtasun nabarmenen ondorioz, erreakzio-baldintzak bi urratseko prozedura batera moldatu ziren, ziklometalazio urratsaren konbertsioa handitzeko (**3.4 eskema**).



3.4 eskema. C2 konplexua lortzeko sintesi alternatiboa.

Horrela, Yuan eta lankideek bitartekari mononuklearra sintetizatzeko deskribatutako artikuluan oinarrituta, disolbatzailea MeOH eta CH₂Cl₂ nahasteagatik ordezkatu zen, eta tarteko [Ir(ppy)₂(MeOH)₂]OTf solbatatua isolatu zen (a **3.3 irudian**).⁴ Hurrengo urratsean, solbatatutako konposatua **12** soberakinarekin erreakzionarazi zen azetona errefluxuan Na₂CO₃ basea erabiliz, Et₃N lurruntzea ekiditeko. 16 orduko erreakzioaren ondoren, disolbatzailea lurrundu zen eta erreakzioaren gordina EtOH eta H₂O-rekin garbitu zen. Lortutako produktuaren ¹H EMN espektroa **3.3 irudian** agertzen da..

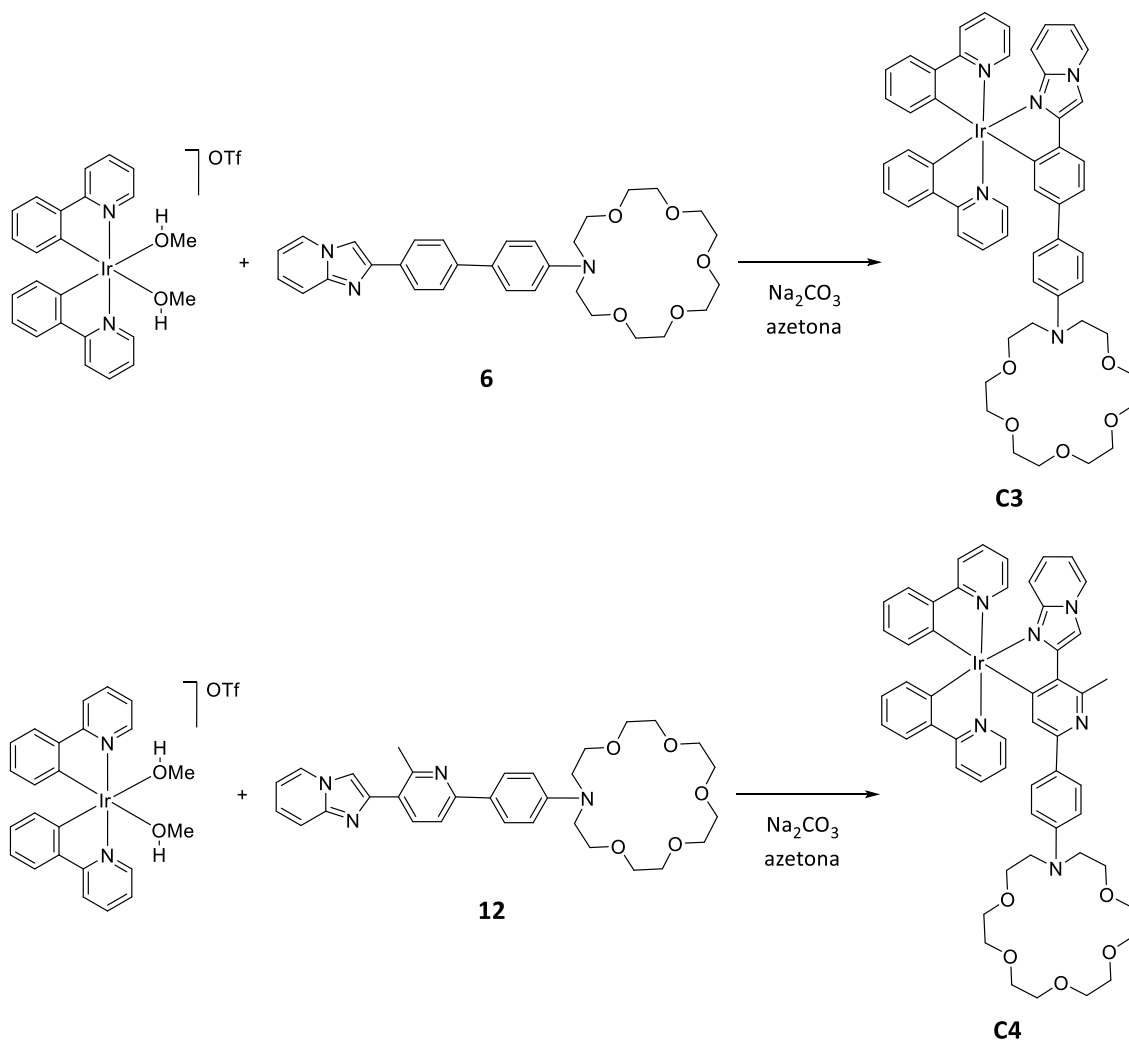
Nahiz eta ¹H EMN espektroko seinaleak ez dauden ondo definituta **C2** konposatuak CDCl₃-n duen disolbagarritasunik baxuagatik, **C1** sistemaren espektroarekin duen antzekotasuna kontuan hartuta, ondorioztatu zen nahi zen **C2** konposatuarekin bat zetorrela. 8,27 eta 7,95 ppm-tako seinaleak H8 eta H8' protoiei esleitu zitzaizkien, koordinatutako piridina zatiaren nitrogenu ondokoei; eta 6,50 eta 6,10 ppm-tako seinaleak ziklometalatutako fenilpiridina karbonoaren ondoko H1 eta H1' protoiei. H13 protoiari dagokion singletea 7,74 ppm-tik 7,54 ppm-ra pasatu zen ziklometalazioaren ondoren. Espektroaren kalitatea hobetzeko asmoz beste disolbatzaile deuteratu batzuk, hala nola, CD₂Cl₂, azetona, DMSO, MeCN eta THF, erabili ziren, baina inolako arrakastarik gabe.



3.3 irudia. a) iridiozko bitartekari monomerikoaren eta b) **C2** konplexuaren ^1H EMN espektoak eta hauen egiturak (CDCl_3 , 300 MHz).

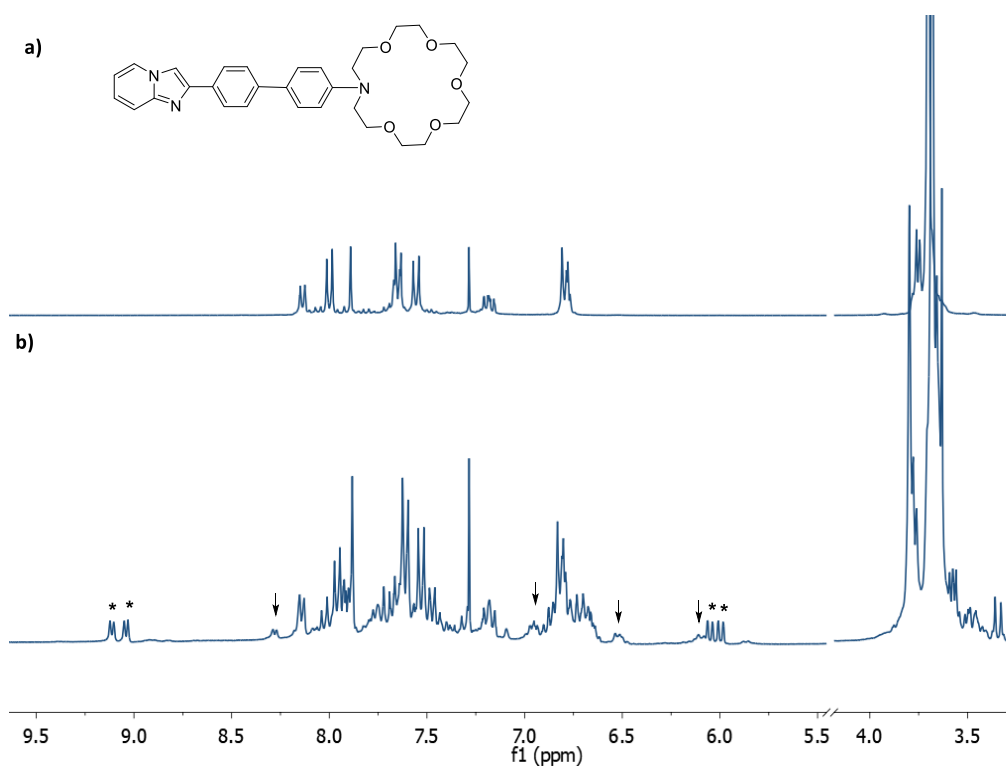
Emaitza horien agerian, **FBI** molekula ziklometalizatu nahi izan zen baldintza berdinetan. Zoritxarrez, gordinaren ^1H EMN espektoak hasierako estekatzaileari eta iridio aitzindariaren deskonposizioari esleitutako seinaleak agertzen zituen. Bitartekariekin planteatutako helburua **G3** konposatuen ziklometalazio erreakzioaren baldintzak optimizatzea zenez, ez zen **FBI** ziklometalatzeko beste saiakerarik egin.

FBI-rekin lortutako emaitza etsigarriak gorabehera, erreakzio-baldintzak **G3** konposatuen ziklometalaziora estrapolatu ziren. Aurreko kasuan bezala, erreakzioa **6** eta **12**-rekin egin zen lehendabizi, **G3a** eta **G3b**-ren bitarteko konposatuak, hurrenez hurren (**3.5 eskema**).



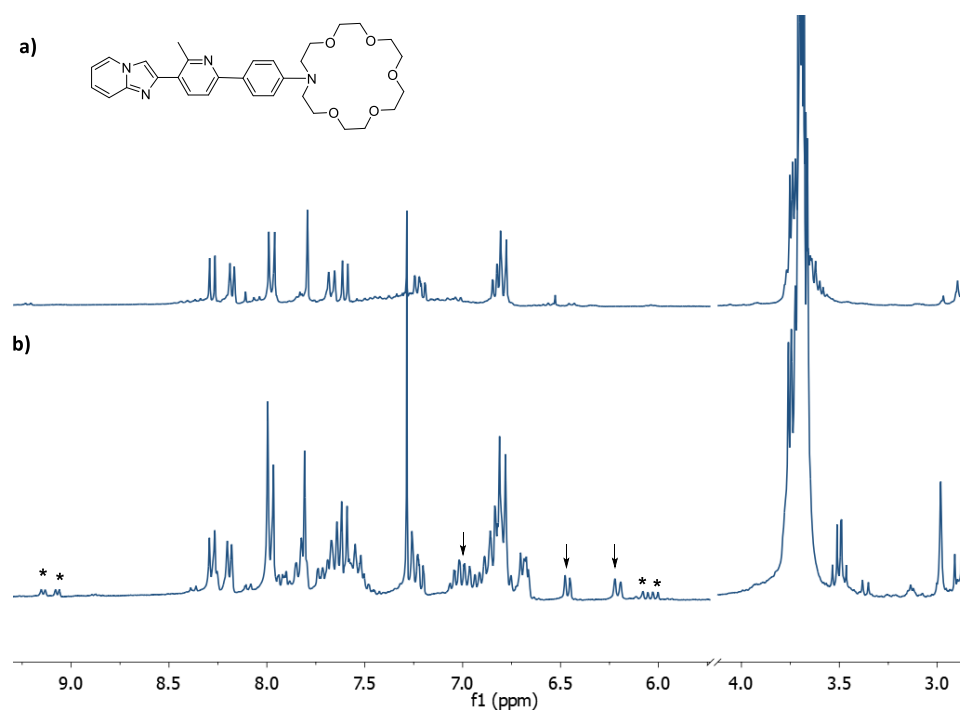
3.5 eskema. **6** eta **12** bitartekariakin **G3a** eta **G3b** sintetizatzen bidean, hurrenez hurren.

Beraz, **6** eta $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{MeOH})_2]\text{OTf}$ erreagionarazi ziren azetona errefluxuan gau osoan zehar, Na_2CO_3 basea erabiliz. Disolbatzailea lurrundu ondoren lortutako erreakzio gordinaren ^1H EMN espektroa estekatzailerik askearekin alderatzen da **3.4 irudian**. Espektroan, erreagionatu gabeko **6** bitartekariaren seinaleez gain, berriak ere ikus zitezkeen. 8,28; 6,52 eta 6,12 ppm-tan agertutako seinaleak (geziz seinalatuak) esperotako **C3** konplexuari esleitu zitzaizkion, **C2** sistemaren ^1H EMN espektroarekin duten antzekotasunagatik.



3.4 irudia. a) **6** eta b) **C3** sintesiaren produktu gordinaen ^1H EMN espektroa (CDCl_3 , 300 MHz).

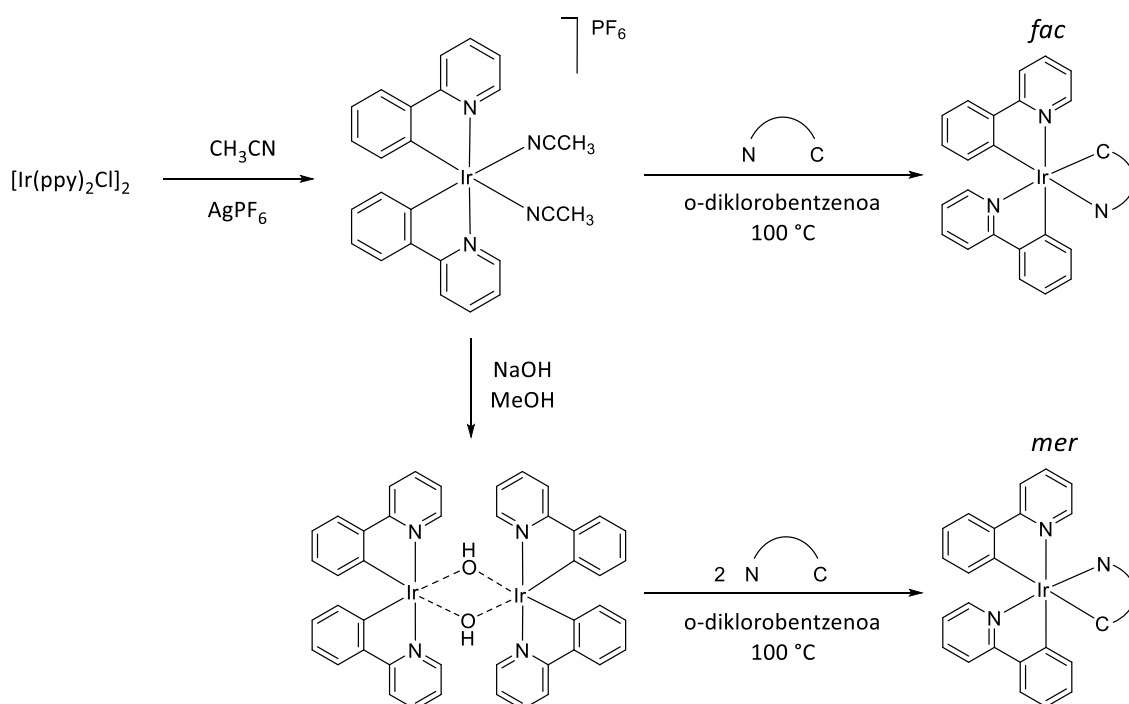
C4 lortzeko asotan, erreakzio baldintza berak probatu ziren **12** bitartekariaren ziklometalaziorako eta erreakzio gordinaen ^1H EMN espektroak **C3**-rentzat lortutako patrioaren antza zuela ondorioztatu zen (**3.5 irudia**).



3.5 irudia. a) **12** eta b) **C4** konplexuaren sintesiko produktuaren ^1H EMN espektroa (CDCl_3 , 300 MHz).

Erreakzio-denbora bi astera luzatzeak (erreakzio-alikuotak une desberdinetan analizatuz) ez zuen hobekuntzarik erakutsi errendimenduan. Horregatik, erreakzio-baldintza alternatiboak saiatu ziren.

2007an, Mannek bide sintetiko alternatiboak proposatu zituen fenilpiridina zein piridiltiofeno estekatazaileen Ir(III) ziklometalaziorako, baldintza arin samarretan nahiz konplexu fazial zein meridionalak eratuz.⁵ Ibilbide horiek bis-MeCN iridio(III) solbatatua $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCCH}_3)_2]\text{PF}_6$ edo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-OH})]_2$ dimeroaren erabilera eskatzen zuten (**3.6 eskema**).



3.6 eskema. Mann eta kideek proposatutako sintesi eskema konplexu fazial eta meridionalak lortzeko. .

Horregatik, bide hauek probatzeko, iridio aitzindari hauek sintetizatu ziren. $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-OH})]_2$ sintetizatu zen Bolink eta egilekideek deskribatutako prozedura jarraituta.⁶ 2-fenilpiridina eta $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erreakzionarazi ziren etoxietanol/ H_2O nahaste errefluxuan μ -dikloro zubidun $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ konplexua *in situ* emanez. Hori, baldintza basiko gogorretan (NaOH aq., errefluxua) erreakzionarazi zen nahi zen hidroxilo-zubidun dimeroa osatzeko solido laranja moduan eta errendimendu onean (%55, solidoa berriz NaOH aq.-tan tratatzean CH_2Cl_2 -n).

bis-MeCN aitzindaria, bestalde, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ konposatua haluro kanporatzaile den zilar gatz batekin erreakzionarazi zen MeCN errefluxupean. AgCl solidoa kentzeko

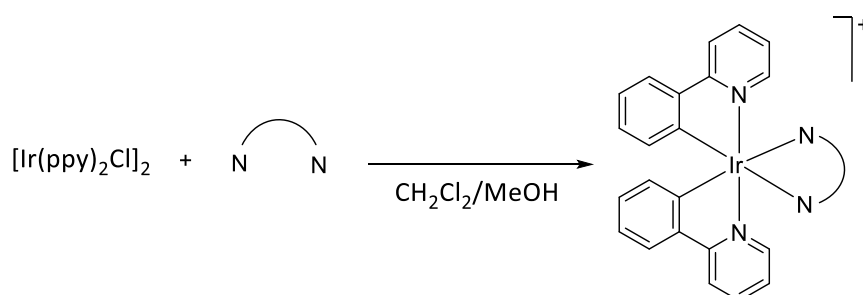
zelitazko iragazkia erabili zen eta produktua iragaziaren disolbatzailea lurrunduz lortu zen. Gure kasuan, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCCH}_3)_2]\text{OTf}$ deribatua sintetizatu genuen.

Aitzindari hauekin, Mannek proposatutako prozedurak probate ziren EMN eskalan. $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-OH})]_2$ erreakzionarazi zen **12** zatiarekin 100 °C-tan o-diklorobentzenotan. Erreakzio gordinaren ^1H EMN espektroak ez zuen **C4**-ri esleitu zekioken seinale berririk. Era berean, emaitza negatiboak lortu ziren $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCCH}_3)_2]\text{OTf}$ eta **12** azetonan eta giro tenperaturan erreakzionaraztean.

Ziklometalatutako Ir(III) **C3** eta **C4** deribatuen sintesian lortutako errendimendu baxuak eta purifikazio arazoak ikusita, eta kontuan hartuta **G3a** eta **G3b** molekulekin ziklometalazioa problematikoagoa izango zela espero zela, Ir(III) deribatu neutro horien sintesia alde batera utzi eta konplexu kationikoen sintesiari ekin zituzten.

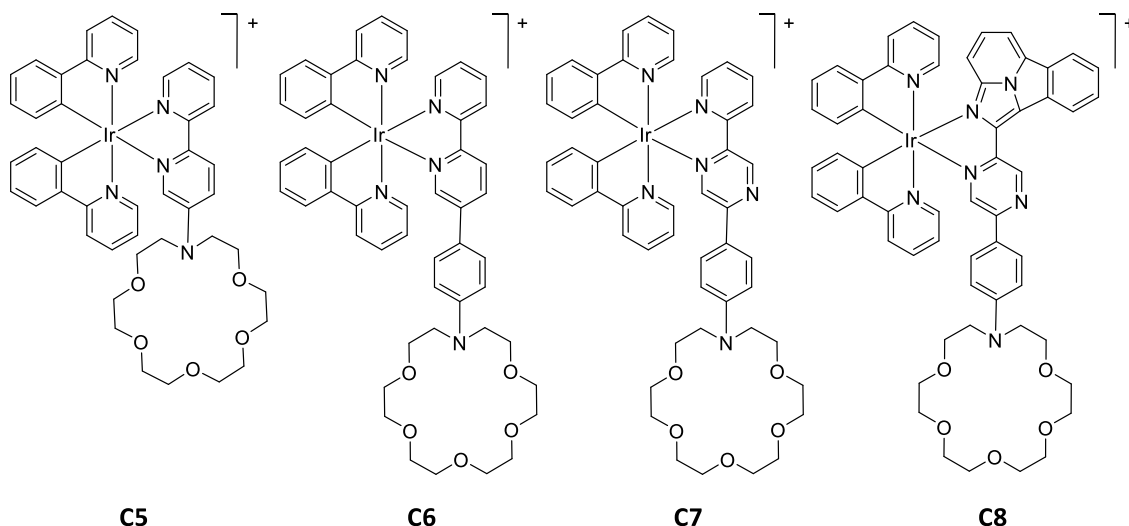
3.2.2 N^N iridio(III) konplexu kationikoen sintesia.

Konplexu kationikoak, bisziklometalatutako Ir(III) bipiridina konplexuak sortzeko gehien erabiltzen den prozedura erabiliz lortu ziren. Hots, dagokion kloruro-zubidun dimeroa hautsiz koordinatu nahi den bipiridina deribatuaren 2 baliokideren presentzian, $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$ 2/1 nahaste erreflupean.⁷ Prozedura sintetiko orokor hau **3.7 eskema** deskribatzen da.



3.7 eskema. $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ konplexu kationikoak lortzeko jarraitu beharreko prozedura sintetiko.

2. kapitulu deskribatutako **L1**, **L2** eta **L3** prototipoen eta **G3c** estekatzailearen koordinazioa egin zen. Horrela, **3.7 eskema** aurkeztutako prozedurari jarraituz, Ir(III) konplexu heteroleptiko kationikoak, **C5-C8**, ziklometalatutako bi fenilpiridinaz eta N^N estekatzaile batez osatuak, baldintza leunetan eta etekin onetan lortu ziren (>80%). Haien egitura kimikoa **3.8 eskema** agertzen da.

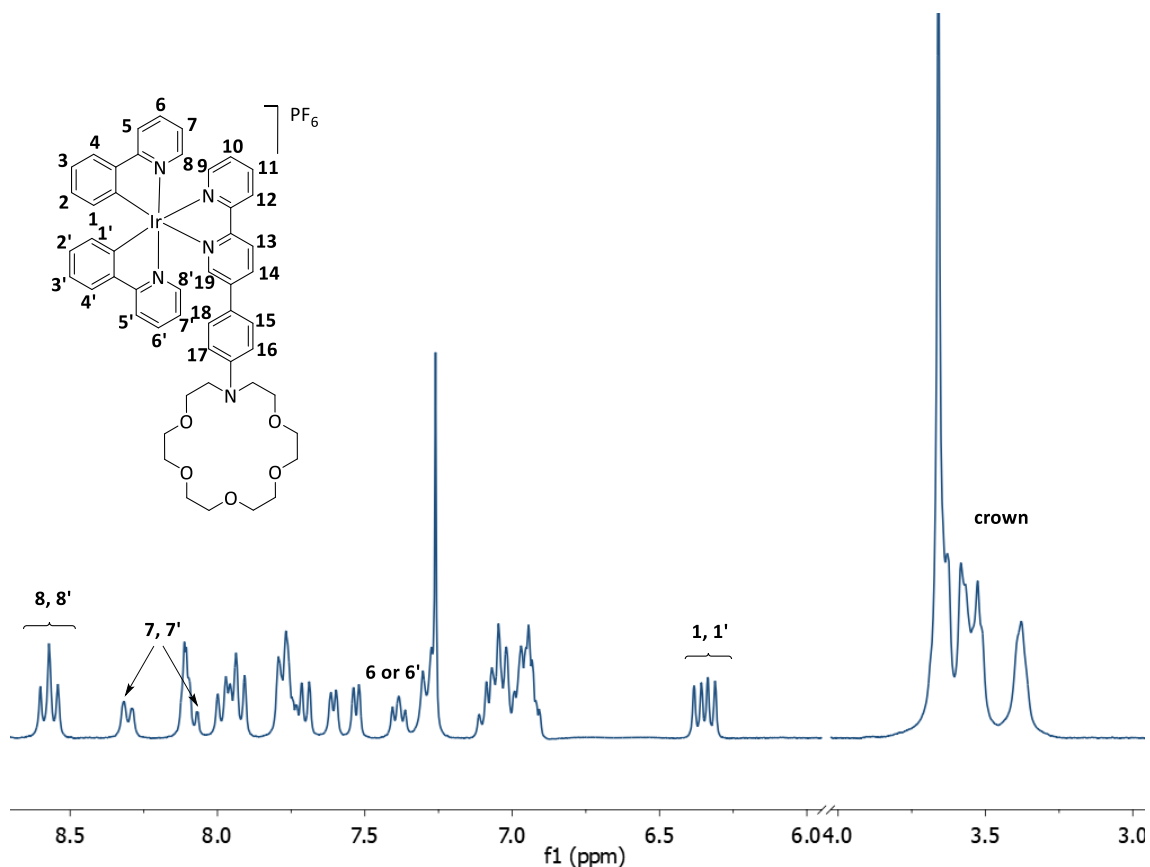


3.8 eskema. Proiektu honetan zehar sintetizatu diren lau konplexu kationikoak.

Konplexu bakoitzaren formazioa eta purutasuna 1D eta 2D EMN eta masa espektroskopia bidez baieztatu zen.

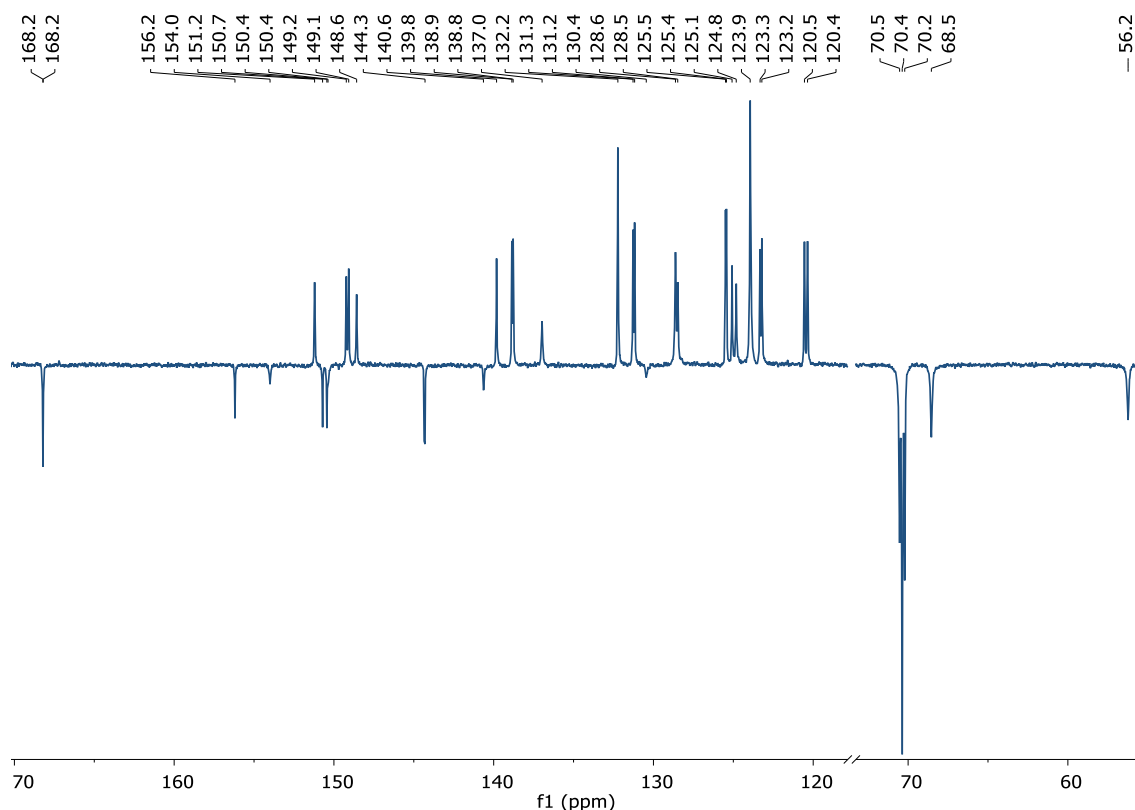
C5-C7 konplexuen EMN espektroen adibide gisa, **3.6 irudian** irudian **C6** konplexuaren ^1H EMN espektroa erakusten da (gainerako espektro guztiak eta prozedura sintetiko zehatzak Informazio Osagarrian daude). Espektroaren konplexutasunak haren interpretazio zehatza zaildu zuen arren, bat zetorren proposatutako egiturarekin. Egituraren C_1 simetria kontuan hartuta, **C6** konplexurako 19 eta 24 protoi seinale aromatiko eta alifatiko (gainjarriak) ezberdin, hurrenez hurren, espero ziren ^1H EMN espektroan, eta 50 karbono seinale ^{13}C APT EMN espektroan.

^1H EMN espektroan (**3.6 irudia**), 8,57 ppm-tan agertzen diren bi dolete gainjarriak fenilpiridinetako nitrogenoaren ondoan dauen protoiei esleitu zitzaizkien. 6,37 eta 6,32 ppm-tan agertzen direnak, berriz, ziklometalatutako fenilpiridinen karbonoen ondoko protoiei dagozkie. Azkenik, 3,6-3,4 ppm arteko seinaleak koroan dauden 24 protoiekin bat datoz, konplexuan dauden protoi alifatiko bakarrak.



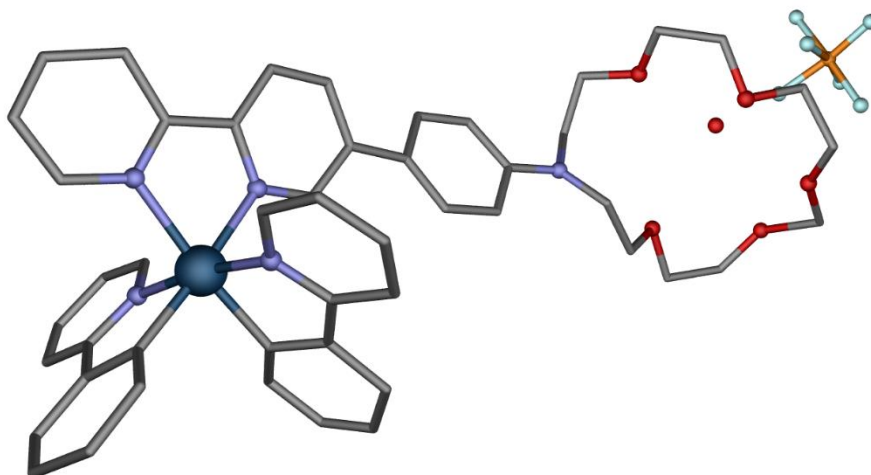
3.6 irudia. C6 konplexuaren ^1H EMN espektroa eta bere egitura (CDCl_3 , 300 MHz).

^{13}C APT EMN espektroan (**3.7 irudia**), CD_2Cl_2 -an egin, espektroaren eremu altuko bost seinaleak, 70,53; 70,37; 70,21; 68,54 eta 56,23 ppm-tan, koroaren karbono sekundarioei esleitu zitzaizkien. Eremu baxuko beste hamaika seinale negatiboak, bestalde, konplexuan dauden karbono kuarternarioei dagozkie. Seinale positiboan integrazioa 27 karbono primario iradokitzen ditu konplexuan.



3.7 irudia. **C6** konplexuaren ^{13}C APT EMN espektroa (CD_2Cl_2 , 300 MHz).

C6 konplexuaren egitura monokristal bateko X izpien difrakzioaren bidez baieztatu zen. Kristalak lortzeko konposatua zuen CH_2Cl_2 disoluzioan mantso-mantso pentanoa barreiarazi zen. Laginaren kristalinitate eskasaren ondorioz ezin izan genuen behar bezala ebatzitako egitura lortu. Edonola ere, **C6** konposatuarentza espero zen egitura **3.8 irudian** ikus daiteke. Difrakzioarako Cu-K α erradiazio monokromatikoa erabili zen ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) eta egitura $P 2_1/c$ talde espazial monoklinikoan ebatzi zen. Dirudienez, unitate asimetrikoa $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L2}]^+$ zati kationiko batek eta PF_6^- anioi batek osatzen dute. Gainera, badirudi ur molekula bat hidrogeno-zubien bidez egonkortuta dagoela koroa-eterren erdian. Ebazketa prozesuan dentsitate elektroniko gehiago ikusten bazen ere, ezin izan ziren disolbatzaile molekula gehiago gehitu egituran. Koroa-eterrek desordena handia erakusten du talde honen izaera malguagatik, eta hainbat muga behar izan ziren finketa prozesuan eredu fidagarri bat lortzeko. EMN bidez ondorioztatutako egitura kristal egituran behar bezala ageri da, non bipiridina taldeko nitrogenu atomoak desprotonatutako fenilo taldeekiko trans posizioetan dauden. Hala eta guztiz ere, ezin dugu egitura hau kristalaren difrakziotik ondorioztatu, kalitate eskasa baitute datuek.



3.8 irudia. C6 konplexuaren egitura molekularra, monokristalaren X-ixpien firakzio bidez lortua..

3.3 KARAKTERIZAZIO FOTOFISIKOA

Atal honetan, konplexu kationikoen karakterizazio fotofisikoa deskribatuko da (hobeto eztabaidatzeko, antolamendu desberdina erabiliko da 2. kapitulan estekatzaileetarako erabilitako eskema fotofisikoarekin alderatuta). **C5**, **C6**, **C7** eta **C8** konposatu isolatuen portaera lumineszentea eta hauen Ba^{2+} katioiarekiko elkarrekintza aztertu dira.

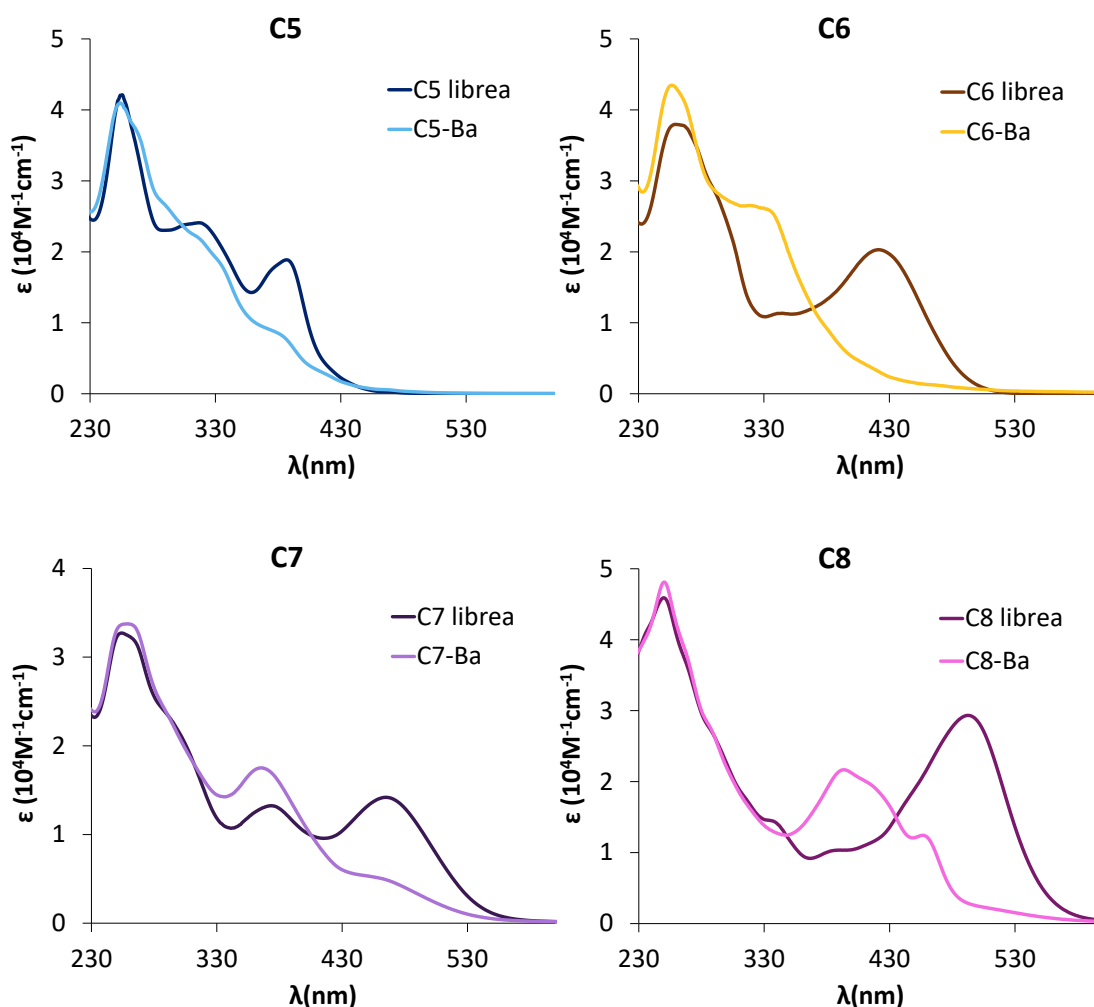
3.3.1 Absortzioa

3.9 irudian MeCN disoluzioetan neurtutako **C5-C8** estekatzaile aske eta Ba^{2+} ioiari lotutako konposatuen absortzio espektroak agertzen dira. Datu garrantzitsuenak **3.1. taulan** laburbiltzen dira.

Beren forma askean, lau konplexuek 300 nm-tik beherako absortzio-banda bat erakusten dute, espinak baimendutako $^1\text{LC}(\text{ppy}) \ ^1\pi \rightarrow \pi^*$ trantsizioari esleitua. Uhin-luzera ertaineko bandak (300–550 nm), $^1\text{ILCT}(\text{bpy}) \ ^1\pi \rightarrow \pi^*$ trantsizioei lotuta daude. Gorrira lerratutako absortzioak, oro har, $d \rightarrow \pi^*$ MLCT trantsizioei lotuta daude, hots, metalen d orbitaletatik estekatzaileen π^* orbitaletara ematen diren trantsizio elektronikoei ($^1\text{MLCT}$ eta $^3\text{MLCT}$).⁸ Hala ere, $[(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ motako konplexuetan azken horiek $^1\text{ILCT}(\text{bpy})$ trantsizio sendoek tapatu ohi dituzte.⁹⁻¹¹

Ba^{2+} ioira koordinatzean, $^1\text{LC}(\text{ppy})$ trantsizioei egotzitako banda berdin mantentzen da. Aldiz, $^1\text{ILCT}(\text{bpy})$ trantsizioei dagokien banda urdinera lerratua agertzen da. Emaitza hau ez da harrizkeoa kontuan hartuta Ba^{2+} katioiak sentsorearekin duen elkarrekintza

bipiridina estekatzailen osagarriaren bidez gertatzen dela. Banda honek Ba^{2+} -ekiko elkarrekintzan duen aldaketa hipsokromikoa azal liteke bpy estekatzailaren konjugazioa galtzearen ondorioz, biraketa askeko unitate aromatikoaren eta bipiridina zatiaren arteko akoplamendu galeraren ondorioz, eta koroaren nitrogenoaren elektroio pare bakartiak (orain Ba^{2+} ioiarekiko elkarrekintzan erabilia) π sisteman duen partaidetzaren beherakadaren ondorioz.

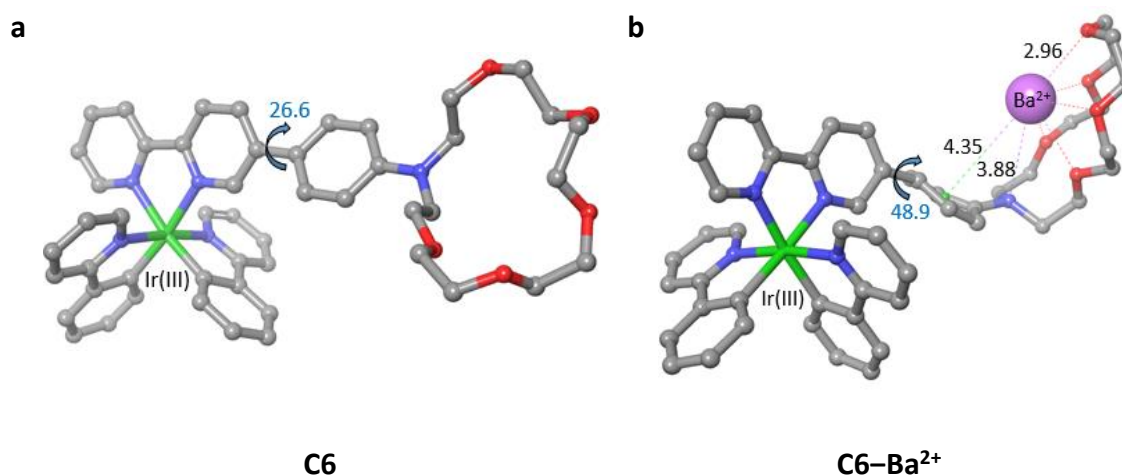


3.9 irudia. C5-C8 konplexu libreen eta barioari lotutako absortzio espektroak azetontrilotan.

Fenomeno hau **C6** konplexuarentzat baieztatu zen F.P. Cossío irakaslearen taldeak egindako DFT kalkuluen bidez (**3.10 irudia**). Koordinatutako **C6**- Ba^{2+} konposatuaren egitura optimizatuak aza-koroa eterrean bihurtura molekular handia erakusten du **C6** konposatu askearekin alderatuta. Horrela, barrunbe molekular bat eratzen da eta Ba^{2+} ioiak π konplexua eratzen du fenilo taldearekin. Aza-koroa eterrearen oxigeno atomoek bost koordinazio posizio betetzen dituzte Ba^{2+} ioi metalikoan. Bitxia bada ere, koroa

eterrari lotutako eraztun aromatikoa barrunbearen erdirantz orientatzen da, bere π elektroiak erabiliz koordinazio-lotura egiteko.

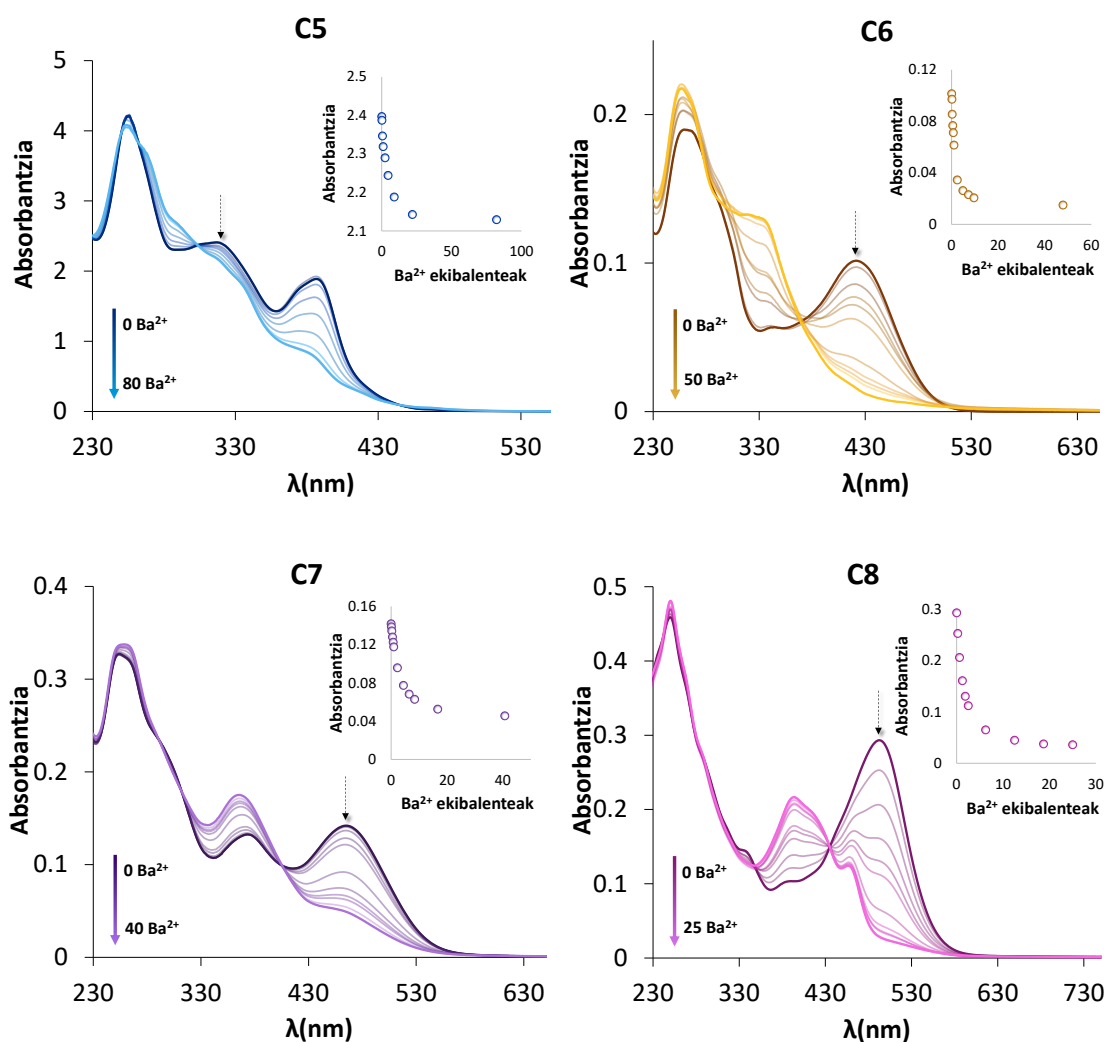
Angulu diedrikoa $26,6^\circ$ -tik $48,9^\circ$ -ra igotzen da fenilo taldearen errotazioaren ondoren, eta gainerako fluoroforoarekiko duen π -sistema konjugatua apurtzen du. Horrela, distortsio molekularrak egitura elektronikoari eragin diezaioke **C6**– Ba^{2+} sortzean.



3.10 irudia. DFT bidez lortutako a) C2 eta b) **C2**– Ba^{2+} gas faseko egiturak. Lotura distantziak Å unitatetan daude. ω angulu diedrikoak graduetan eta balio absolutuetan ematen dira (kalkuluak $\omega\text{B97X-D/6-311++G(p,d)\&Lanl2DZ}$ teoria mailan eginak)

3.2.3 Lotura-afinitatea

Sakonago aztertu zen sentsoreen eta Ba^{2+} -en arteko elkarrekintzaren indarra. Horretarako, lotura-esperimentuak egin ziren lotura konstantea kalkulatu ahal izateko. Konposatu guztien balorazioak egin ziren $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ disoluzio kontzentratuen alikuotak erabiliz bidez eta UM-Ikus espektroskopia bidez egin zen jarraipena. Disoluzio hauek, koordinatu gabeko konplexuaren ama urak erabiliz prestatu ziren, disolbatzailea bezala, sentsorearen kontzentrazioa balorazioan konstante mantentzen dela bermatzeko. Hasiera batean, balorazio guztiak MeCN-tan egin ziren $5 \cdot 10^{-6}$ M kontzentrazioekin. Ondoren, balorazioa errepikatu zen sentsore bakoitzarentzat indibidualki optimizatutako kontzentrazio zehatzetan, euren banakako lotura-konstanteen balio ondorioztatuaren arabera, hasierako titraziotik ateratakoak eta **3.1 taulan** laburtuak. Azken balorazioen grafikak **3.10 irudian** erakusten dira, aukeratutako uhin-luzeran (geziz adierazia) lotura profil esperimentalarekin batera. Lotura-konstanteen kalkulua gutxieneko karratuen optimizazioaren bidez egin zen Nelder-Mead optimizazio prozedura aplikatuz (Bindfit erabiliz) espektroen tarte garrantzitsuenean.^{12–14}



3.11 irudia. C5, C6, C7 eta C8 eta $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ azetonitrilotan egindako titrazioen UM absortzio espektroak, optimizatutako baldintzekin.

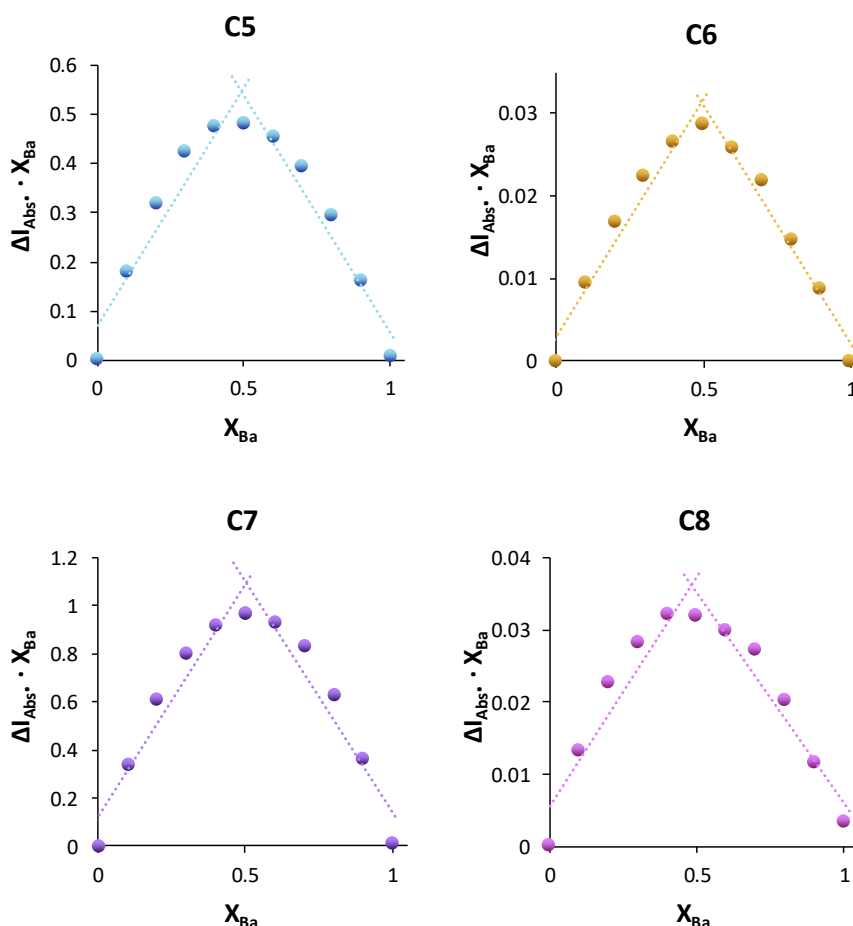
3.1 taulan, kontzentrazio optimizatuetan konplexu bakoitzerako lortutako lotura-konstanteak laburbiltzen dira. Ohar orokor gisa, lau konplexuek asoziazio-konstante baxuagoak dituzte, beren estekatzailerik askeen aldean (2. kapituluaren deskribatuak). Eraitza hau ez da harriztekoa, konposatuaren izaera kationikoa Ba^{2+} katioiarekiko aldarapen elektronikoa eragin behar lukeelako, eta, beraz, lotura-konstantea murriztu. Ez da harriztekoa behar handiena **C5** konplexuari dagokiola, zeinaren K_a $4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ -etik $2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ -era jaisten den. Efektu hau, bi arrazoiengatik izan daiteke: a) Ba^{2+} ioiak koroarekin interakzionatzeko izan dezakeen zailtasunagatik eragozpen esterikoa dela eta, eta b) bi zati kationikoen edukiko luketen gertuko posizioagatik, zeinak aldarapen elektronikoa sortzen duen. **C7** konplexua **C6** hobetzeko diseinatuta bazegoen ere (Ba^{2+} -ekin interakzionatzeko nitrogeno atomo gehigarri batekin), **C7**-ren

lotura-konstantea **C6**-rena baino txikiagoa da. Balio hauek literaturan jakinarazitako katioientzako beste iridiozko sentzore batzuekin konpara daitezke (ikus 1. kapitulua).

3.1 taula. K_a neurketen balioak eta erabilitako baldintzak.

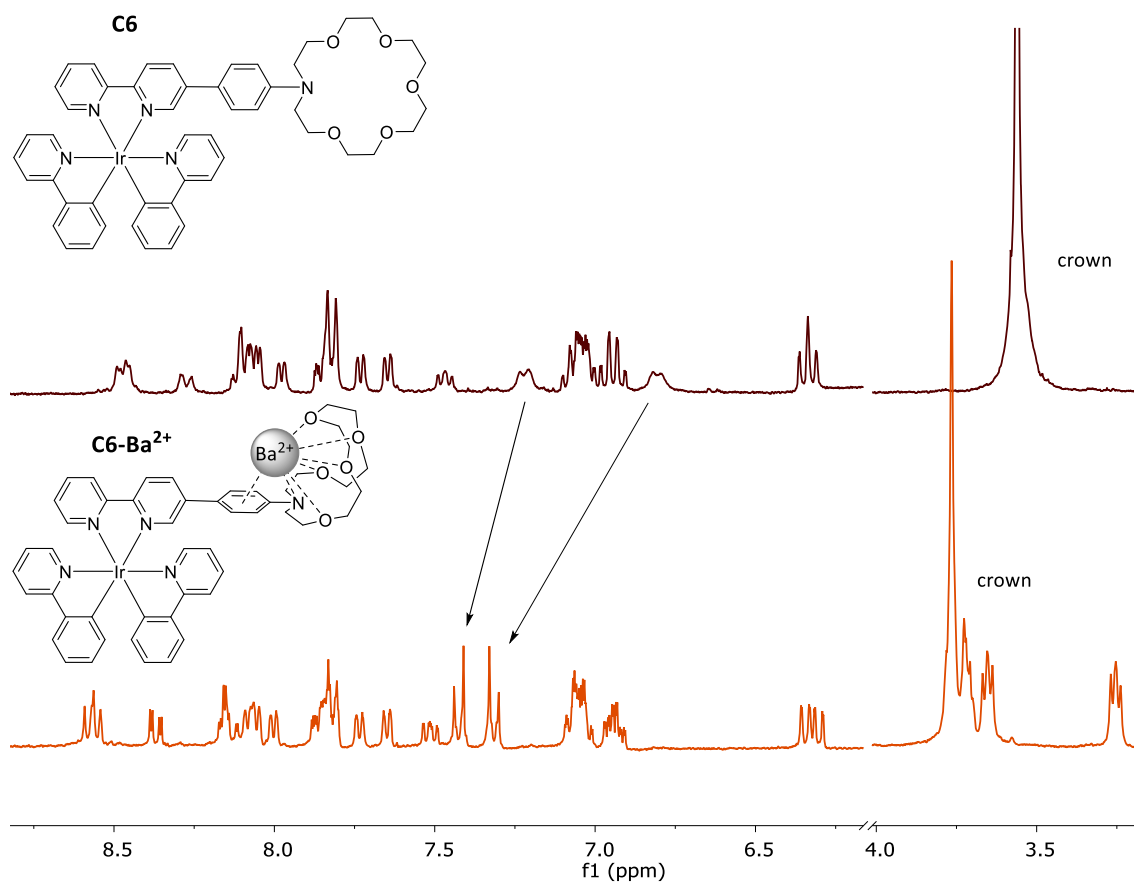
	$\lambda_{\text{isosbestikoa}}$ (nm)	K_a (M^{-1})	Kontzentrazioa (M)
C5	303	$2.1 \cdot 10^3 \pm 2\%$	$1 \cdot 10^{-4}$
C6	370	$4.3 \cdot 10^5 \pm 2\%$	$5 \cdot 10^{-6}$
C7	405	$4.6 \cdot 10^4 \pm 1\%$	$1 \cdot 10^{-5}$
C8	435	$1.3 \cdot 10^5 \pm 1\%$	$1 \cdot 10^{-5}$

UM-ikus espektroetako puntu isosbestiko argiak, **3.1 taulan** laburbilduak, konplexu guztietarako daudenak, sentzoreen eta Ba^{2+} -en arteko 1:1 estekiometriaren adierazle dira. Hori konfirmatzeko, etengabeko aldakuntzaren metodoa egin zen. 1. kapitulan azaldu bezala, kontzentrazio bereko stock-disoluzioak prestatu ziren, bat konplexu bakoitzarekin (*host*) eta bigarrena $Ba(ClO_4)_2$ -rekin (*guest*). Disoluzio horietatik abiatuta, beste hamaika prestatu ziren MeCN-tan. *Host*-aren frakzio molarra 0tik 1era aldatu zen, eta gainerako frakzio molarra *guest*-ari zegokion. Horrela, disoluzio bakoitzean **G3**-ren frakzio molar bat, X, eta Ba^{2+} ioiaren frakzio molar bat (1-X) egongo dira. **3.12 irudian** lau konplexuen Job grafikak irudikatzen dira. Konplexu guztiek 0,5 Ba^{2+} frakzio molarrean erakusten dute maximoa, 1:1 estekiometria baieztatuz, balorazio esperimentuetan ikusi dena.



3.12 irudia. C5-C8 konplexue Job Plot grafikak. 390, 421, 260 eta 493 nm-tan grafikatuak C5, C6, C7 eta C8 konplexuentzat, hurrenez hurren. $1 \cdot 10^{-4}$ eta $5 \cdot 10^{-6}$ M-eko kontzentrazioa erabili zen C5 eta C7, eta C6 eta C8 konplexuentzat, hurrenez hurren.

Ba²⁺ eta konplexuen arteko elkarrekintza ¹H EMN espektroskopia bidez ere aztertu zen. **3.13 irudian**, Ba²⁺ ioiarekin lotutako eta lotu gabeko C6 konplexuen espektroa adibidetzat agertzen da (gainerakoak eranskinetan). Aldaketa nabarmenenak eremu alifatikoan agertzen dira, Ba²⁺ gehitutakoan eter koroari dagozkion seinaleak banatuta agertzen dira; 3,25 eta 3,68 ppm-tan bi triplete agerian utziz, nitrogeno atomoaren ondoan dauden metileno taldeei dagozkien protoiak desantailatzearen ondorioz. Fenomeno hau C5, C7 eta C8 konplexuentzat (ikus euskarria) eta FBI molekulentzat ere ikusi da.¹⁵ Eskualde aromatikoan, aldaketa nabarmenena 6,80 eta 7,22 ppm-tan agertzen diren bi dobleteei dagokio, 7,31 eta 7,43 ppm-ra desplazatzen baitira Ba²⁺ katioiaren presentzian. Hori bat dator aurretik aurkeztutako analisi konputazionalekin (3.10 irudia), izan ere, para posizioko feniloak desantailatzea jasaten du katioiarekin π sistema eratzean.¹⁶

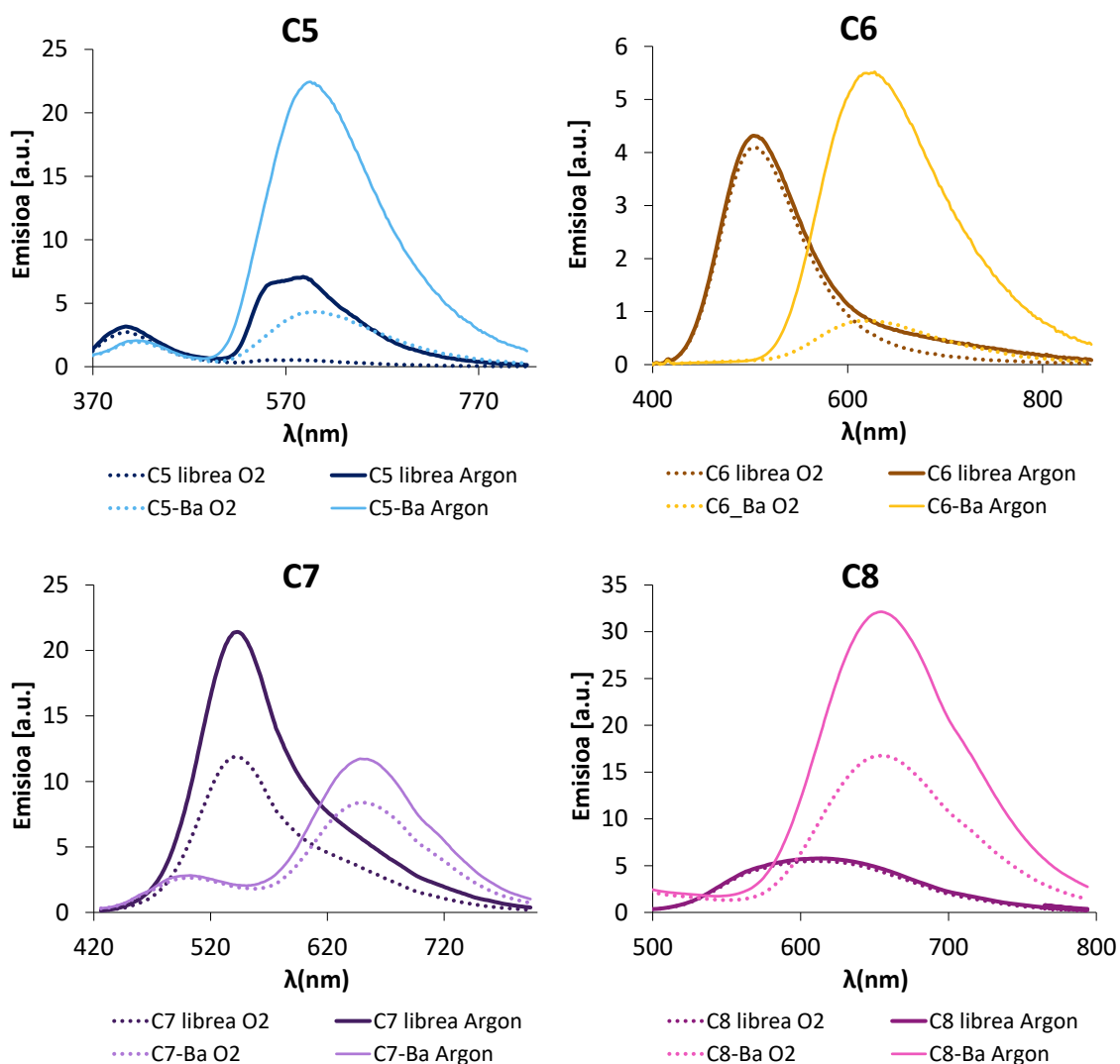


3.13 irudia. C6 eta Ba²⁺-ri lotutako C6 konplexuen ¹H EMN espektroa (CD₃CN, 300 MHz).

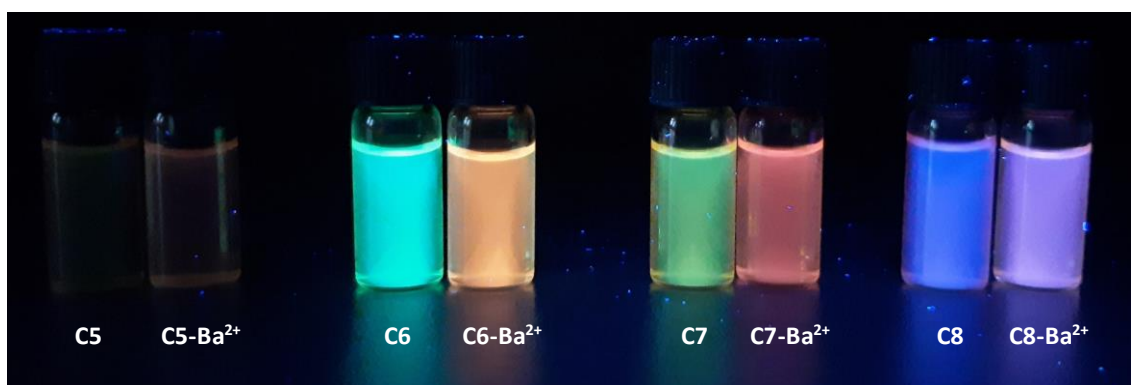
3.2.4 Emisioa

3.14 irudiak MeCN disoluzioetako sentsore libre eta koordinatuen emisioa erakusten du, dagokien puntu isosbestikoan kitzikatuta (aurretik deskribatutako UM-ikus balorazio-esperimentuetatik ondorioztatua). Azpimarratzekoa da, sentsore libre zein koordinatuek absortzio molar berdinak dituzten puntu honetan, emisio-intentsitateak dagozkien errendimendu kuantikoekiko proportzionalak izan behar dutela.

Lau konplexuek Ba²⁺ ioirako erantzun ratiometrikoa erakusten dute. Kitzikapen uhin-luzera honetan, C5, C6 eta C7 konplexu librean emisio banda nagusia 550 nm baino gutxiagoko eskualdean dago, energia handiko banda (HB) bezala definituko dena, eta koordinatutako espezieen emisio nagusiak 600–700 nm inguruan agertzen dira, energia baxuko bandak (LB). Emisio aldaketa hau begi hutsez ikus daiteke (**3.15 irudia**).



3.14 irudia. C5-C8 konplexuen emisio espektroa, librea eta Ba^{2+} katioiaren presentzian ($1 \cdot 10^{-5} M$) bakoitzaren puntu isosbestikoan kitzikatuta Marra puntuduna: airepeko azetonitrilo soluzioak. Marra jarraia: argonpeko azetonitrilo soluzioak



3.15 irudia. C5-C8 konplexuen argazkia, airepeko azetonitrilo soluzioetan, libre eta Ba^{2+} katioiaren presentzian, 365 nm ko argi UM azpian.

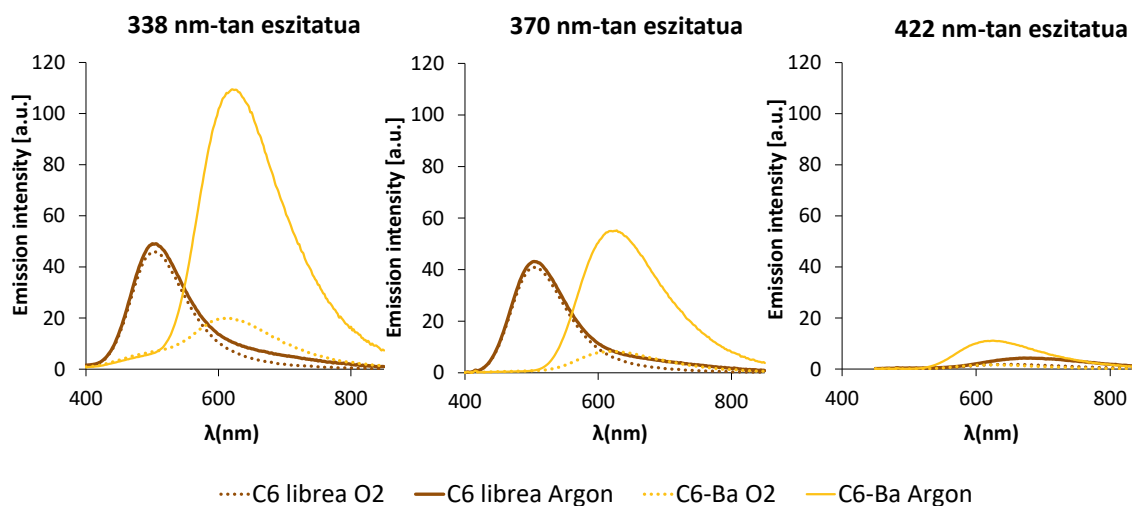
3.1 taula. C5, C6, C7 eta C8 konplexuen ezaugarri fotofisikoen datu garrantzitsuenak.

absortzioa		emisioa			Stokes desplazamendua
	λ_{\max} [nm] (ϵ [$10^4 M^{-1} cm^{-1}$]) ^a	λ_{\max} [nm] ^b	Φ [%] ^c	τ [ns] (kontribuzioa) ^{d,e}	[cm^{-1}]
C5	256 (4.05), 306 (2.40), 318 (2.40), 388 (1.85)	408	9	2.7 (1.00 %)	1330
		559		388 (4%), 6735 (96%) ^b	7951
C5-Ba	256 (4.11), 320 (2.30), 338 (1.83), 387 (1.23)	408	21.4	2.7 (100%)	1330
		600		414(40%), 744(60%)	9173
C6	263, (4.00), 293 (3.02), 349 (1.24), 424 (2.14)	502	4	2.8 (100%)	3832
C6-Ba	259 (4.13), 323 (2.67), 337 (2.59), 413 (0.34)	618	10	11 (12%), 121 (64%), 371 (24 %)	13405
C7	255 (3.66), 298 (2.53), 379 (1.31), 469 (2.12)	540	1.2	3.9 (100%)	2637
C7-Ba	255 (3.78), 290 (2.70), 365 (2.08), 567 (0.43)	512	2.9	4.0 (100%)	1655
		650		26.2 (17%), 342.6 (83%)	6901
C8	251 (4.25), 340 (1.25), 385 (0.92), 496 (2.71)	610	0.83	6.41 (88%), 1420 (12%)	3832
C8-Ba	252 (4.29), 400 (1.97), 416 (0.18), 459 (1.14)	660	5.23	34 (12%), 486 (64%), 1534 (24%)	7596

a) Argoipean neutrutako disoluzioekin, EPLED340 erabiliz, TPSC moduan 10 edo 20 MHz-etan HB bandarentzat eta MCS moduan 10 edo 20 MHz-etan LB bandarentzat. b) Banda hau 340 nm-tan ikus daiteke, EPLED340 lanpararen eszitazioan, baina ez bere puntu isosbestikoan. c) Φ puntu isosbestikoan neurtua, 0,1 dentsitate optikoarekin, MeCN-tan argoipean. d) 340 nm-tan neurtua mikro-pultsuko Xenon lanpara baten bidez, 100 MHz-etan. e) χ^2 guztien balioak 1,0-1,2 tartean daude.

3.14 irudian agertzen diren konposatu askeen eta Ba^{2+} ioiari lotutakoen emisio espektroetatik aurreikus daitekeenez, konposatu aske eta koordinatuak emisio duala duten sistemak dira. Hau bereziki nabaria da **C5** eta **C7** konposatuen espektroetan. Ezaugarri hau nabarmentzeko eta **C6** eta **C8** konplexuek jokabide bera ote zuten ikertzeko, bai konposatu aske eta bai koordinatuen emisioa bi kitzikapen uhin-luzera gehigarritan nertu zen: konposatu libre eta koordinatuei dagozkien absortzio maximoetan. Adibide gisa, **C6** konposatuaren konparazioa **3.16 irudian** agertzen da (gainerakoak **Informazio Osagarrian** ikusi). Ba^{2+} ioiari lotutako **C6**-ak isats apala erakusten du energia handiko eskualdean 338 nm-tan kitzikatzen denean, 422 nm-tan kitzikatzean **C6** askeak bigarren HB emisio bat erakusten duen bitartean. Lehen esan

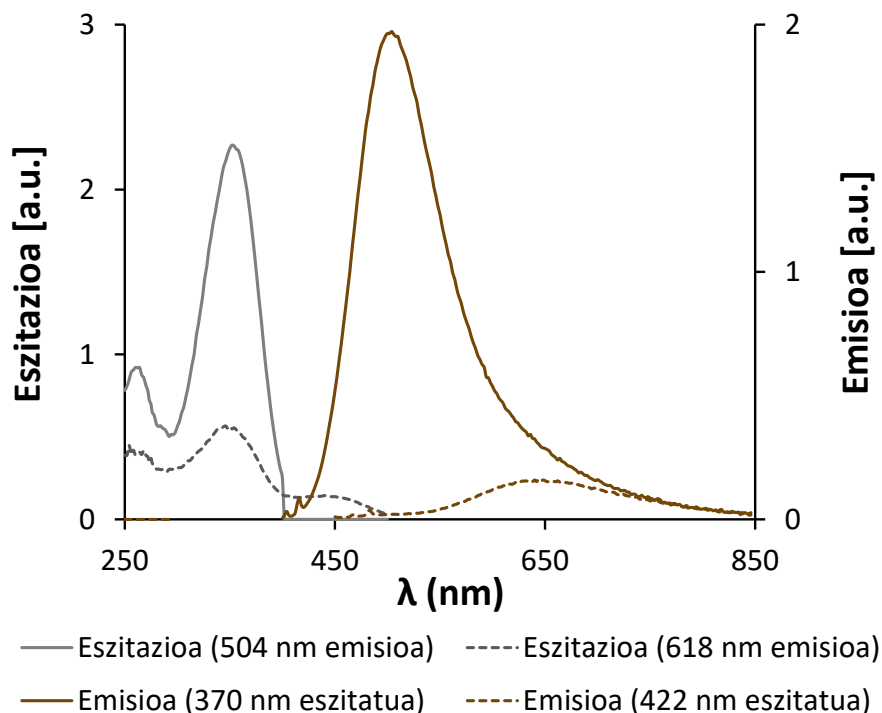
bezala, konplexu guztiek HB emisio-banda bat dute espektroko eskualde energetikoengan, 350 eta 500 nm artean (**C8**-k izan ezik), eta gorrira lerratutako LB emisio gehigarria 550 eta 800 nm artean. Ikus daitekeenez, **3.16 irudian C6**-rentzako eredarri, bi emisio-banda horien intentsitate totala eta erlatiboa kitzikapen uhin-luzeraren mende daude.



3.16 irudia. C6 konplexuaren emisioa azetonitrilotan ($1 \cdot 10^{-5} M$) hiru uhin luzera ezberdinetan kitzikatuta.

C6 askearen kitzikapen espektroa ere neurtu zen konplexuaren izaera duala baieztatzeko (**3.17 irudia**). Espektro horiek baieztatzen dute **C6** konplexuak igorle dual gisa jokatzen duela, bi emisioetarako (HB eta LB) kitzikapen espektro normalizatuak bat datozen maximoak erakusten baititu 320-380 nm-tako eskualdean.¹⁷

Literaturan argi azaltzen da $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ motako konposatuak igorle dual gisa jarduteko duten aukera, mota honetako konplexuen lehen adibideetatik hasita.¹⁸⁻²⁰ Emisio bikoitz hau, oro har, emisioa ematen den triplete kitzikatuaren osagai anitzeko izaerari egozten zaio.²¹ Katioi sentsore portaera duten beste iridio konplexu batzuk ere deskribatu dira emisio dualarekin.²²



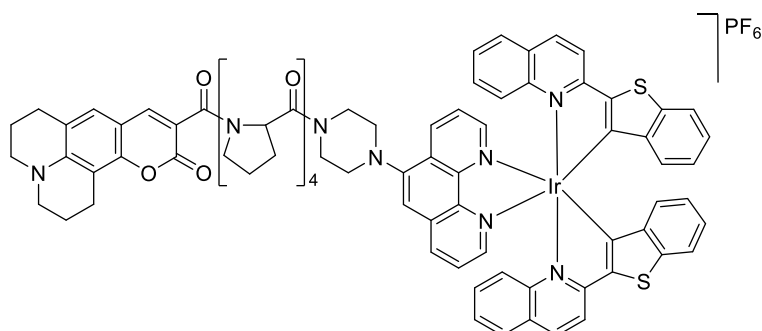
3.17 irudia. C6 konplexuaren eszitazio eta emisio espektroak ($1 \cdot 10^{-6}$ M).

Esperimentu gehigarriek ere bi emisio hauen izaera ezberdina erakusten dute. Disoluzioak argonez purgatu zirenean, HB bandaren intentsitatea ez zen aldatu (C7 libreak izan ezik); aldiz, emisio-hobekuntza argia ikusi zen gorrira lerratutako HB bandarentzat (3.14 irudia).

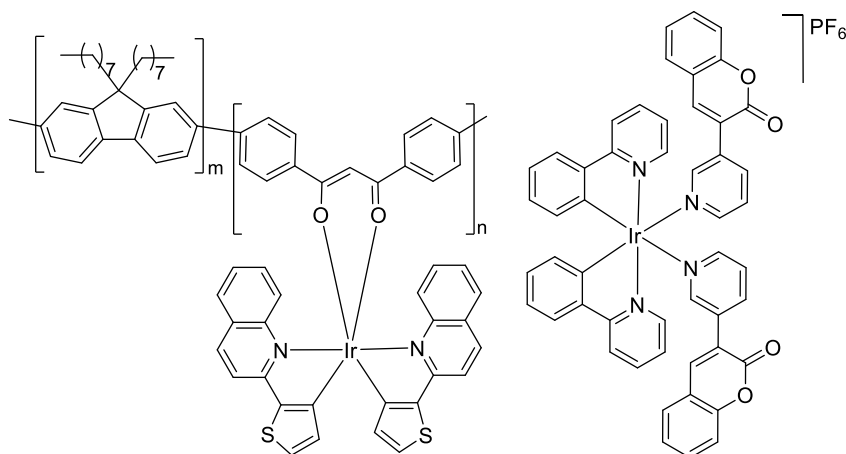
Ba²⁺ katioari lotutako konplexuen, eta C5 askearen, LB bandaren izaera fosforeszentea, oxigenorik gabeko esperimentuetatik intuitua, bizitza-denbora neurketekin baieztatu zen. Katioari koordinatutako C5-C8 konposatuek 300 eta 700 ns arteko bizitza-denbora erakusten zuten. Emisio fosforeszente horien berri eman da lehenago iridio konplexu antzekoetarako.^{4,23} Aitzitik, HB emisio-bandaren oxigenoarekiko izaera independenteak erlaxazio fluoreszentea adieraz lezake. Emisio maximoetan neurtutako konposatu askeen bizitza-denborak, eta urdinera lerratutako C5 eta C7 koordinatuen bandak, erlaxazioa monoesponentzila erakutsi zuten, nanosegundo gutxiko denbora-bizitzekin, 3.1 taulan laburtua. Stokes-aldaketen balio txikiek (2600 cm^{-1} , adibidez), egoera kitzikatuen nanosegundu iraupenak (2-4 ns) eta emisio intentsitateen oxigeno molekularrarekiko independentziak emisioak siglete egoera kitzikatu batetik datozela adierazi lezake.

Hau nahiko emaitza arraroa da biszklometalatutako iridio(III) konplexuentzat, izan ere iridio konplexu oktaedrikoetan, iridio(III)-ren espin-orbita akoplamendu konstante handiak $S \rightarrow T$ sistema arteko gurutzaketa oso eraginkorra eragiten du, eta horrek $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ konplexuak triplete egoeratik erlaxatzea eragin ohi du. Horrela, fosforeszentzia konplexu horientzat aurkitzen den erlaxazio-bide arrunta da.

Hala eta guztiz ere, aurretik jakinarazi dira biszklometalatutako iridio konplexu gutxi batzuk emisio fluoreszente/fosforeszente dualekin. Hala ere, konplexu hauetako singlete-triplete emisio duala sistema hibridoetarako deskribatu da batez ere, non elektronikoki independentea den fluoroforo bat konplexuari espaziatzaile egoki baten bidez lotzen zaion,^{24,25} kate polimeriko baten bidez,²⁶⁻²⁸ edo era hertz-bakarrekoan koordinatuta.^{29,30} Horietako egitura batzuk **3.18 irudian** azaltzen dira.



Tobita 2015



Huang 2010

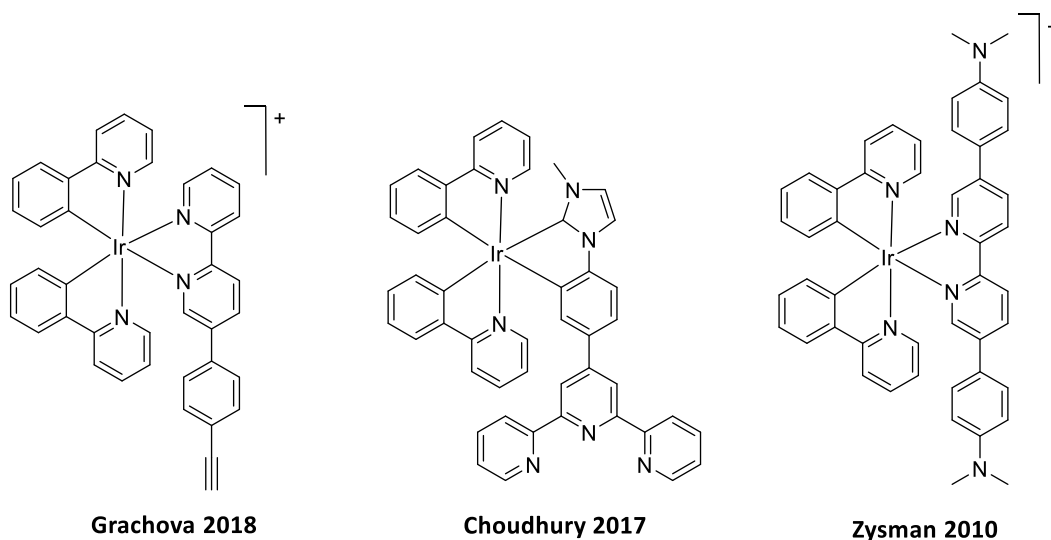
Teets 2022

3.18 irudia. *Literaturan argitaratutako emisio bikoitzeko konplexuak, egitura independenteekin.*

Iridio konplexu trinko samarren adibide gutxiago aurkitu dira, singlete emisio independentea eta seinale fosforeszentea frogatzen dutenak. 2018an, Grachova eta egilekideek emisio fluorescente/fosforeszente dualeko $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{bpy}^*)]^+$ konplexu

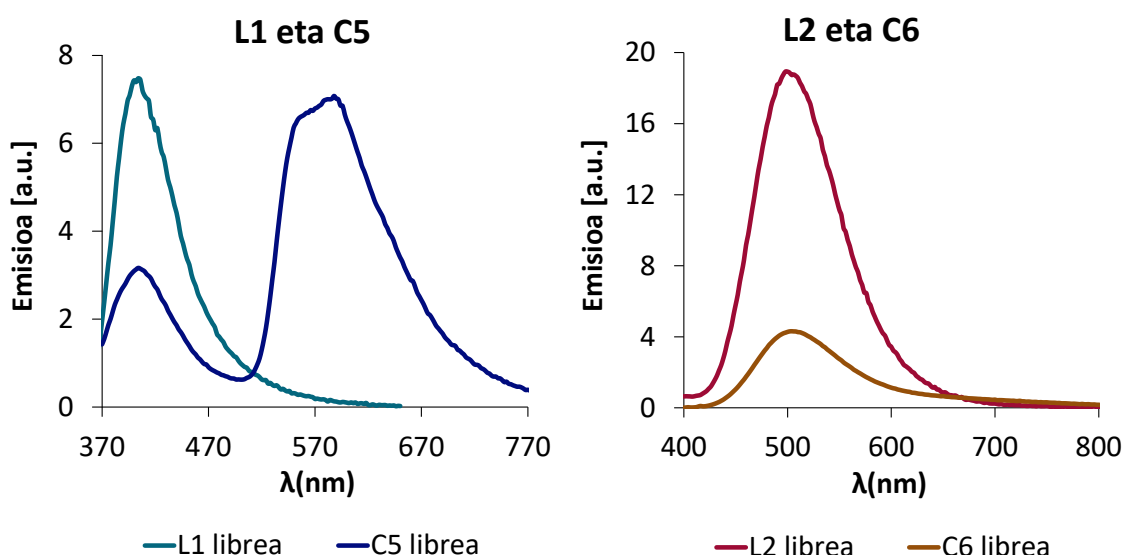
trinkoa deskribatu zuten, 5-(4-etinilfenil) taldearekin funtzionalizatutako bipyridina zuena, zeinak erakutsi zuen oso ondo bereizitako singlete-triplete emisio duala zuela (**3.19 irudia**).³¹ Emisioaren energiak eta banda fluoreszentearen formak ez zuten C[^]N estekatzailaren eraginik jasan. Ondorioztatu zutenez, fluoreszentzia eragiten zuen egoera kitzikatua berdina zen aztergai ziren konplexu guztientzat, eta, beraz, estekatzaille osagarrian zegoela ondorioztatu zuten, metalak eragina eginiko $\pi\pi^*$ estekatzaille barneko fluoreszentzia, nanosegunduko denbora-bizitzekin. Choudhury eta lankideek NHC-Ir(III) konplexu bat deskribatu zuten portaera berarekin (**3.19 irudia**).³² Banda fluoreszentearen energia ez zen metalaren koordinazio-esfera edo konplexuaren kargaren baitakoa, eta bibrazio-egitura $\pi\text{-}\pi^*$ trantsizio elektronikoetan aurkitu ohi denaren antzekoa zen.

2010ean, Zysmanen taldeak bisziklometalatutako iridio konplexu bat aurkeztu zuen, giro-tenperaturan nanosegundoko denbora-bizitza emisioa zuena.¹⁰ Hala ere, emisioa ez zuten fluoreszentzia gisa definitu. Lan horretan, $[(ppy)_2Ir(bpy^*)]^+$ ($bpy^*=5,5'$ -diarilbipyridina) motako konplexu multzoa berri bat deskribatu zuten, non konplexu horietako gehienek, espero zen bezala, estekatzailetik estekatzailerako karga-transferentzia $^3LLCT/^3MLCT$ egoeretatik emititzen zuten. Konplexu hauek 500-950 ns-ko denbora-bizitza erakusten zuten eta, beraz, fosforeszenteak bezala definitu ziren. Salbuespenez, 3.18 irudian aurkeztutako azken egiturak, estekatzaille osagarrian NMe₂ talde elektro-emaileak zituenak, iraupen laburreko emisio banda bakarra aurkezten zuten ($\tau = 12$ ns). Hala ere, DFTren kalkuluetan oinarrituta, 77 K-etan neurtutako 10 μ s-ko denbora-bizitza eta ≈ 7000 cm⁻¹ inguruko Stokes aldaketa zuen emisioa $^3ILCT(bpy)$ egoeratik eratorritako fosforeszentzia gisa definite zen.



3.19 irudia. Bibliografiako egitura trinkoa duten iridio konplexuak, fluoreszentzia/fosforeszentzia emisio bikoitzarekin.

Azpimarratzekoa da Zysman eta lankideek deskribatutako egituraren eta **C5-C7** konposatuen arteko antzekotasuna, batez ere **C6**-rekin, 2,2'-bipiridinarekiko 5 posizioan duen fenilamina taldearekin. Hala ere, **C5-C7** konplexu libreek Stokes-desplazamendu txikiagoa erakusten dute ($<3800\text{ cm}^{-1}$) deskribatutako konplexuen aldean, koordinatu gabeko sistemen desplazamendua baino ere txikiagoa izanik. Horregatik, aurretik aurkeztutako emisio dualeko sistemetan oinarrituta, eta DFT analisirik eduki ezean, uhin-luzera txikietako eta nanosegunduetako denbora-bizitzak dituzten emisioak fluoreszentzia gisa definitu dira. Horri eusten zaio, gainera, konposatu libreen emisioa zuzenean konparatzen bada koordinatu gabeko estekatzaileekin, eta horiek bat datoz bereziki **C5** eta **C6** kasuetan (**3.20 irudia**). Horrek bermatzen du iridioaren parte-hartzea minimoa dela, ia nulua, konplexuen HB emisioen izaera singletea berrezarrit.

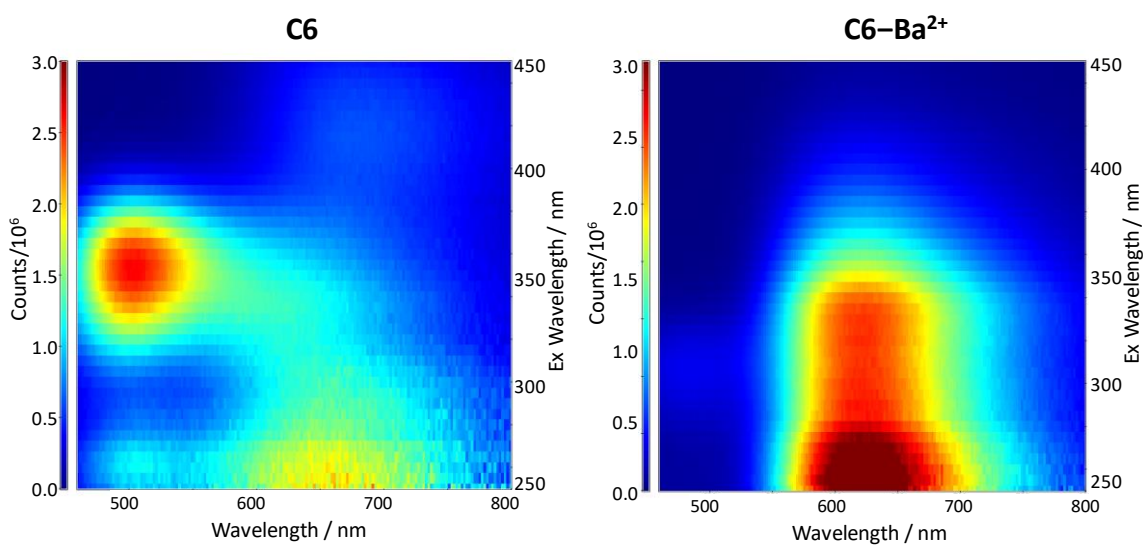


3.20 irudia. L1 eta C5, eta L2 eta C6 konparatzen dituzten espektroak. Emisioa arbitrarioa da.

Testuinguru honetan, **C6** konposatuarentzat kasu berezi bat aurkitu zen, bere forma librea ia emisio fluoreszente bakarra erakusten zuena, espektroaren eremu gorrian isats edo emisio hutsal bat agertzen den arren (emisio honen denbora-bizitza osoa ezin izan zen neurtu intentsitate baxuagatik). Dakigunera arte, fluoreszentzia emisio bakarra duen Ir(III) konplexurik ez da deskribatu orain arte.

C6 materialaren karakterizazioa osatzeko, kitzikapen eta emisio mapa bidimentsionala neurtu zen argoipean, koordinatutako eta koordinatu gabeko molekulentzat, **3.21**

irudian agertzen dena. Matrize honek emisioa dakar, X ardatzean trazatua, lagina uhin-luzera tarte batean kitzikatuz, eskuineko Y ardatzean, bilbean. Lehen esan bezala, **C6** konplexuarentzat LB ez da ia nabaritzen 320-380 nm-tan kitzikatzen denean, HB emisioaren isatsagatik ezkutatuta. Hala eta guztiz ere, emisio ahul gisa agertzen da lagina kitzikatzen denean energia handiko $^1\text{LLCT}$ trantsizioen eskualdean (<300 nm) edo espektroen ikuskor zatian ($^3\text{MLLCT}$ trantsizioak). HB emisioa oso sendoa da 320-380 nm tartean kitzikatzen denean, baina desaktibatuta agertzen da 280 nm-tik behera kitzikatzen denean. Jokabide hau **3.17 irudian** ilustratutako kitzikapen espektroan ere ikus daiteke.



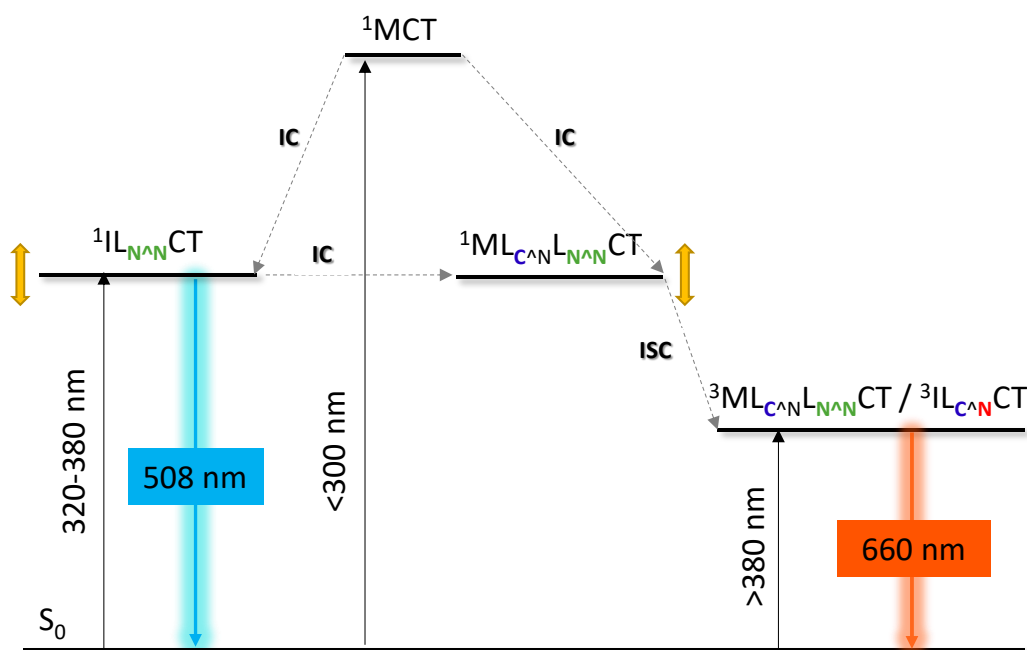
3.21 irudia. Emisio mapa bidimentsionalak: **C6** (ezkerrean) eta Ba^{2+} -lotutako **C6** (eskubian) argon pean dauden azetonitrilo dizoluzioak $1 \cdot 10^{-5}$ M kontzentrazioan.

C6 librearen eszitazioaren mendeko emisio portaera hau **3.22 irudian** proposatutako Jablonski diagramekin azaldu liteke. Puntu isosbestikoan (370 nm) kitzikatzen denean, 508 nm-ko emisio nagusia antzematen da, 650 nm inguruko hondar-bandarekin. 508 nm-ko banda, HBko banda, $^1\text{ILCT}$ tik eratorritako erlaxaziori egotzi zaio, lehenago, fluoreszentzia bezala definitu dena. Hondakin-emisioa berriz, $^3\text{MLCT}/^3\text{LC}$ egoerari esleitu zaio. Hau, MLLCT singlete egoerara zuzenean kitzikatu eta $^3\text{MLLCT}/^3\text{LCra}$ erlaxatetik etor liteke, edo $^1\text{ILCTra}$ eszitatuta eta partzialki $^1\text{MLCTra}$ eta azkenik $^3\text{MLLCTra}$ erlaxatetik. Oraingoz, $^1\text{MLLCT}$ aren posizio energetiko zehatza ezezaguna da (gezi horiak irudikatua), eta horregatik planteatu dira bi erlaxazio bide hauek.

Konplexua uhin-luzera baxuetan kitzikatzen bada (<300 nm), bi emisio ikusten dira, banda nagusia 660 nm-koa eta beste banda ahul bat 500 nm-koa. Emisio bikoitz horretarako, erlaxatzeko beste bide bat proposatzen da, hasierako kitzikapena ^1MCT

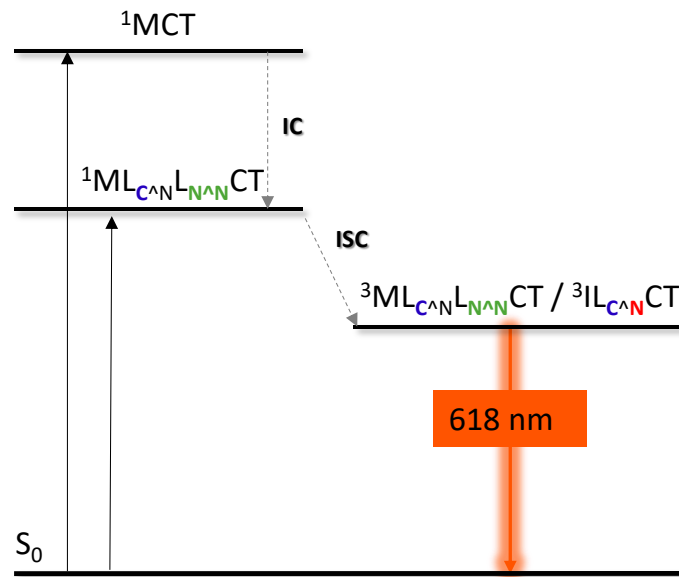
egoeran dagoelarik. Hemendik aurrera, molekula erlaxatu egiten da $^1\text{MLLCT}$ ra barne-gurutzaketa bidez, batez ere, eta ^1LC egoerara zati txiki bat. Horrela, azkenean, $^1\text{MLLCT}$ tik $^3\text{MLLCT}$ ra erlaxatzen da eta LB banda erakusten du eta HB ahula $^1\text{ILCT}$ ren erlaxaziotik sortzen da.

Azkenik, lagina energia baxuetan kitzikatzen bada ($>380\text{ nm}$), $^3\text{MLLCT}/^3\text{ILCT}$ tripletearen kitzikapen zuzena eta bertatik sortutako emisio ahula proposatzen da.



3.22 irudia. C6 konplexuaren proposatutako Jablonski diagrama.

Ba²⁺-lotutako C6ak, [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺ konplexu kationikoarekin alderatu daitekeen absortzio eta emisio espektroak ditu. Efektu hau, nitrogenoaren elektroik bikoite ez lotzailea Ba²⁺kin interakzioan egotearekin azal daiteke, bipyridina zatiaren HOMOa egonkortuz. HOMOren egonkortze horren ondorioz, $^1\text{ILCT}$ ra eszitazioa jada ez dago eskuragarri. Horregatik, **3.23 irudian** adierazten den bezala, kitzikapena $^1\text{MLLCT}$ edo ^1MCT egoerara gertatzen da, kitzikapenaren uhin-luzeraren arabera, ondorengo barruko eta sistemen arteko gurutzaketarekin $^3\text{MLLCT}/^3\text{ILCT}$ tripletera. Horrela, ikusitako emisio bakarra, kitzikapen uhin-luzerarekiko independentea dena, $^3\text{MLLCT}/^3\text{ILCT}$ ri esleitu zaio.



3.23. C6-Ba²⁺ konplexuaren proposatutako Jablonski diagrama

Beste anomalia bat aurkitu zen, beste konplexuekin alderatuta, **C5** konplexuarentzat. Lotu gabeko **C5** konposatuaren kasuan, puntu isosbestikoan kitzikatutakoan, banda fluoreszenteaz gain, 560 nm-ko banda ere argi ikusi zen, gainerako konplexu librearen kasua ez zena (**3.14 irudia**). Gorrira lerratutako emisio honen bizitza-denborak egin ziren eta bi osagaiko gainbehera erakutsi zuten, 6,7 μs-koa nagusia izanik ($\tau_1 = 388$ ns (4%), $\tau_2 = 6735$ ns (96%)). Iraupen luzeko emisio hau ez da ikusten lotutako sentsorean, ezta Ba²⁺ ioiari lotutako gainerako konplexuetan ere. Emisio honen iraupen luzeko izaerak eta bere egitura finak ³LLCT izaera menderatzailea eta ³MLCT estatuaren ekarpen askoz txikiagoa duen emisio-egoera bat adierazten dute.

Gainera, konplexu guztiek emisioaren errendimendu kuantiko handixeagoak erakutsi zituzten Ba²⁺ ioiari kelatutakoan lotu gabeko konposatuekin alderatuta, sentsore gisa erabiltzeko onuragarriak dena.

3.2 taulak konplexuen portaera sentsorialarekin lotutako datuak erakusten ditu. LB soilik hartzen denean seinalaztapen-emisiotzat, **C5** off/on sentsore fosforeszente apala da, eta kalkulaturako diskriminazio-faktorea aproposagoa da aireztatutako disoluzioetan. **C7** alde batera utzi daiteke off/on sentsoreetaz hitz egiterakoan, diskriminazio-faktorea oso baxua baita bi disoluzioetan, airea dutenean eta argonarekin tratatzean. **C8** konposatuak, **C5**-aren aldean, hobeto funtzionatzen du ingurune disoluzioa argoiarekin aireztatzean, eta horrek 6,25eko diskriminazio-faktorea eragiten

du. Oro har, **FBI** materialarekin alderatuta, lortutako f_λ balioak txikiagoak dira off/on sentzore gisa aplikatzeko. **C6**-rako, 618 nm-ko emisioa bakarrik hartzen denean seinaleztapen-emisiotzat, sentzore librearen isatsaren eta Ba^{2+} ioiari koordinatutako **C6** konplexuaren emisioaren gainjartzea dela eta, kalkulaturako diskriminazio-faktoreak (f_λ) apalak dira sentzore honentzat.

3.2 taula. C5-C8 konplexuek barioa detektatzeko duten sentzore gaitasuna.

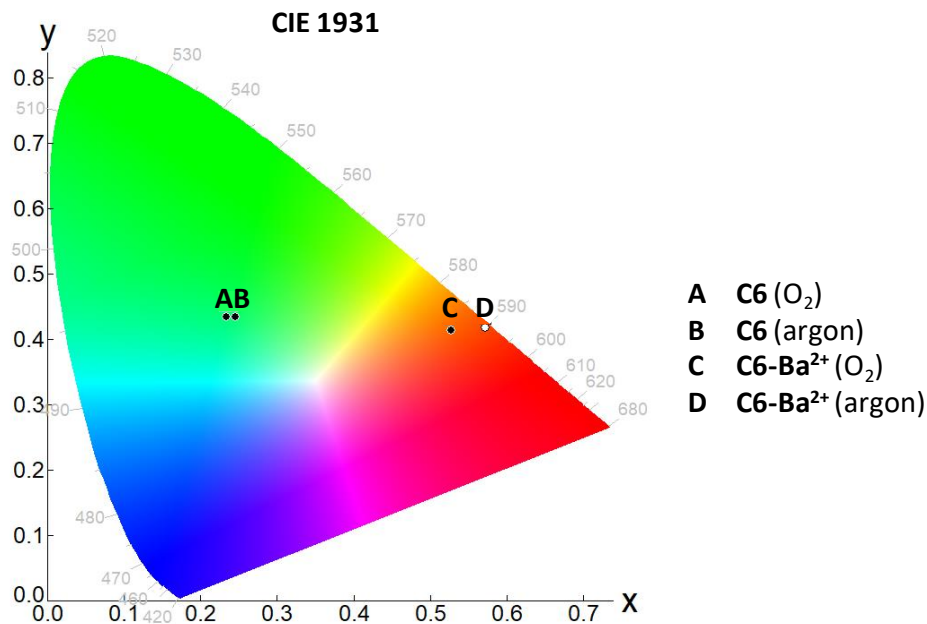
$\Delta\lambda$ (nm)	off/on		ratiometrikoa			
	f_λ (airepean)	f_λ (argoipean)	I_{LB}/I_{HB} (airepean)	Bariazio faktorea (airepean)	I_{LB}/I_{HB} (argoipean)	Bariazio faktorea (argoipean)
C5	190	7.93	2.19	0.19	2.26	4.94
C5-Ba				2.27		
C6	129	0.27	5.13	0.15	0.21	308.90
C6-Ba				10.33		
C7	110	1.47	1.12	0.28	0.26	19.31
C7-Ba				3.80		
C8	40	3.14	6.25	0.73	0.76	2.45
C8-Ba				1.86		

Sentsore kelatuaren emisio maximoan kalkulaturak. $f_\lambda = (I_\lambda(C-Ba^{2+}) - I_\lambda(C)) / I_\lambda(C)$.

Sentsore ratiometrikoa gisa, **C5** sentsorea eraginkorragoa da disoluzio aireztatueta argonarekin tratatutakoetan baino. Ba^{2+} ioira lotutakoan, konposatu honetarako I_{LB}/I_{HB} emisio-ratioa 12 aldiz handitzen da disoluzio aireztatueta, argonarekin tratatzean 5 aldiz bakarrik areagotzen den bitartean.

C6-ak Ba^{2+} adierazle ratiometrikoa gisa jokatzeko portaera onena erakutsi zuen. Nahiz eta **C5**-erako $\Delta\lambda$ handiagoa izan, **C6** askeak 502 nm-tan zentratutako emisio fluoreszente bakarra du, eta ia emisiorik gabeko eskualdea uzten du uhin-luzera luzeagoetan, 700 nm-ren inguruan, non katioira lotutako **C6**-ak igorpen fosforeszente bizia erakusten duen. **C6** molekula duen disoluzio bati Ba^{2+} gehitzeak I_{LB}/I_{HB} erlazioa 69ko faktore batez handitzen du, 309ko faktorea lortuz disoluzioa argonarekin tratatzean. Izan ere, Ba^{2+} ioira loturan aldaketa argi bat dago igorpen-kolorean (berdetik gorria) bi motako disoluzioetan (**3.24 irudia**) eta, beraz, **C6** sentsore ratiometrikoen kategoria espezifikoa

erortzen da, zeina bi seinale aldaketa itzulgarrietan oinarritutako sentsore ratiometriko gisa ere deskriba daitekeen,³³ edo bi-koloreko adierazle.^{15,34}



3.24 irudia. C6 sentsorearen mapa kromatikoa (Commission Internationale de l'Éclairage 1931 (CIE) coordinates)

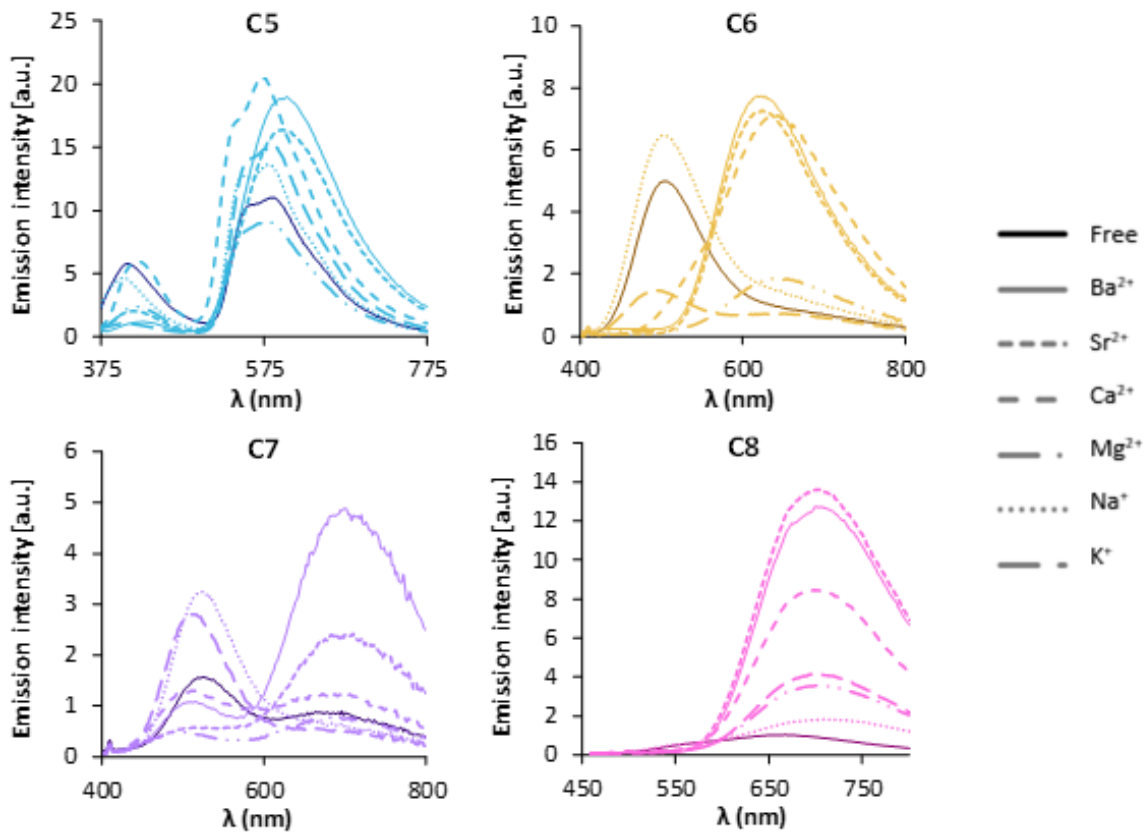
Emaitza horiek argi erakusten dute **C6** potentzial handiko Ba²⁺ sentsore ratiometrikoa dela. Hala eta guztiz ere, barioa detektatzeko esperimenduak egiteko beharrezkoa den sentsoreak esplizituki off/on portaera izan behar du xenon gas ingurunean. Testuinguru honetan, **C6** eta **C8** izan dira portaera onenekoak, eta haien $\Delta\lambda$ balioetan oinarrituta, **C6** aukeratu zen denboran zehar ebatzitako ikerketetarako.

3.2.5 Selektibitatea

Sentsoreen selektibitatea zehazteko, iridio sentsoreen eta beste katioien arteko elkarrekintza aztertu zen. Horretarako, konplexu askea $1 \cdot 10^{-5}$ M kontzentrazioan zuten MeCN disoluzioetara perklorato gatzan baliokide bat eta disoluzio kontzentratua gehitu zen, ondoren absorzio eta emisio espektroak neurtzeko (ikus eranskinak). **3.26 irudiak** fluoreszentiaren erantzuna erakusten du gatzan disoluzio aseak gehitzen direnean. Espero bezala, lau konplexuek bario eta estrontzioari erantzuten diote.

C5-en kasuan, LB emisioaren forma aldatzen da Ba²⁺ eta Sr²⁺ gehitzean. **C6**-rako, **C7** eta **C8**-aren antzera, banda fosforeszentea Ba²⁺, Ca²⁺ eta Sr²⁺ gehitzen direnean agertzen da batez ere. Joera hau absorzio-espektroan ere oinarritzen da (ikus eranskinak). **FBI** molekula ere intentsitate aldaketa bera erakutsi zuen Sr²⁺ katioiarekin. Hau ez da

emaitza harrigarria, 18-korua-6-etera Ca^{2+} eta Sr^{2+} ioientzako aproposa dela ondorioztatu baita.^{35,36} Jokabide berezia ikusi zen Na^+ -entzat, non **C6** eta **C7**-ko HB seinaleen intentsitatea areagotu egiten den katioia gehitzean, K^+ -ekin ikusita bezala **C7**-ren kasuan.



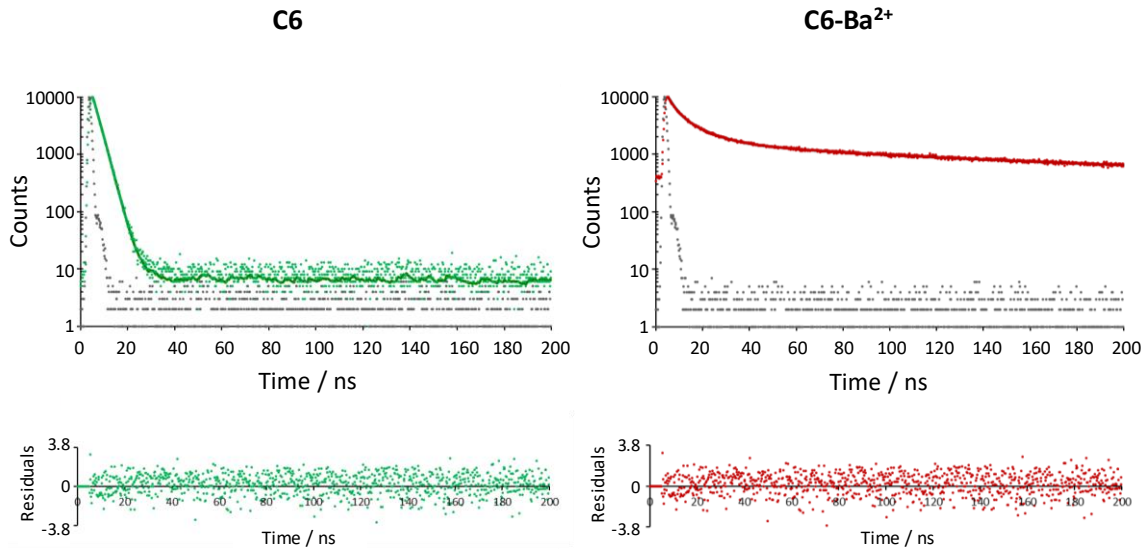
3.25 irudia. C5-C8 konplexuen emisio erantzuna, perklorato gatzen disoluzio saturatuak gehitzean. Azetorinrilotan eta 405 nm-tan eszitatuta.

Helburuko aplikazioan ez da espero horrelako ioirik egotea. Hala eta guztiz ere, kontuan hartu behar dira alde aurreko azterketetan, adibidez, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ edo K^+ oso ohikoak direlako disolbatzaileetako ezpurutasun gisa, uretan dauden katioi ugarienak.

3.2.6 Denbora bereizmena duten kolore-biko sentsoreak

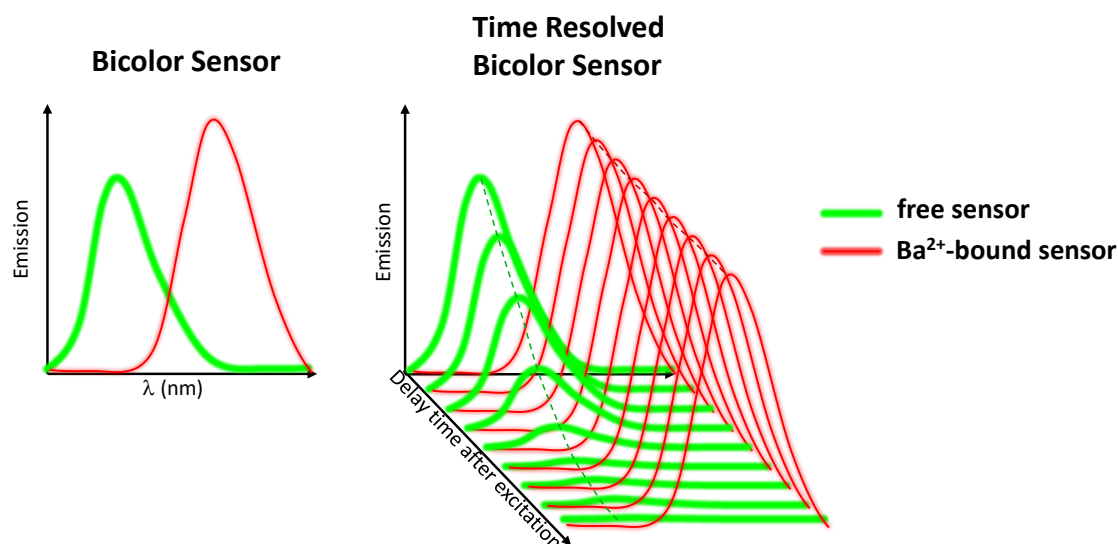
Lehen esan bezala, konposatu libreen eta ioiari lotutakoen emisio uhin-luzera diferentziak sentsoreak bi-koloreko adierazle potentzial bihurtzen ditu. Hala eta guztiz ere, konplexu libre eta kelatuentzat neurtutako emisioen bitzta-denboren arteko aldeak diskriminazio-faktore gehigarri bat baliatzeko aukera ematen du, denbora.

C6 sentsore librean emisio fluoreszente hutsa du ($\tau = 2,7$ ns, 502 nm) eta sentsore koordinatuak fluoreszente eta fosforeszente mistoa ($\tau = 11$ ns (12%), 121 ns (64%), 371 ns (24%), 618 nm) (**3.26 irudia**).



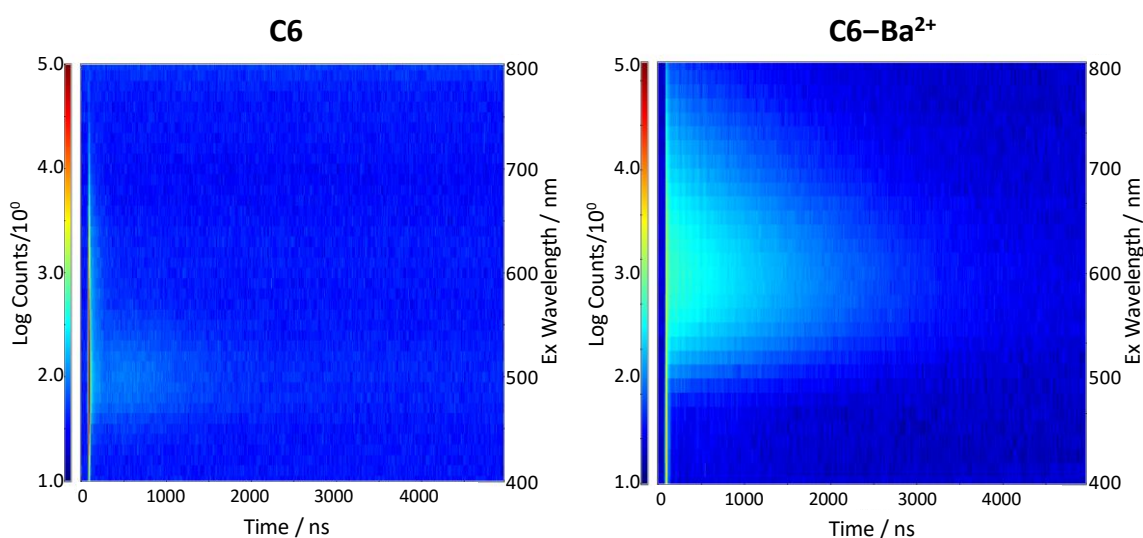
3.26 irudia. C6 eta Ba²⁺-C6 konplexuen erlaxazio denborak. EPLED lanpara batekin neurtuak 340 nm-tan eszitatuz, 500 ns-ko pultsuarekin. Bizitza denborak 502 eta 618 nm-tan neurtuak C6 eta C6-Ba²⁺ espezieentzat, hurrenez hurren.

Bizitza-denbora diferentziak eragiten du suposatzea argi pultsoekin eragindako kitzikapena erabiliz eta emisioa ondoren jasoz, osagai biak dituzten nahasketetatik ioiari lotutako sentsoreak soilik detektatu ahal izango direla. Estrategia hori **3.27 irudian** ilustratzen da. Pultsoaren ondoren jasotako seinalea LB eremuan zentratutako 618 nm inguruko kolore-filtro batekin konbinatzen bada, sentsoreen sentikortasuna (diskriminazio-faktorea) nabarmen handitzeko gai izan beharko genuke.



3.27 irudia. Denbora bereizmena aprobetxatzeko erabilitako estrategiaren ilustrazioa.

Hipotesi hori frogatzeko, denboran bereizitako emisio-espektroa (TRES) neurtu zen **C6** konplexuarentzat, koordinatuta eta gabe (**3.28 irudia**). TRES esperimentu batean, kitzikapen iturri pultsatu batek lagina kitzikatzen du, eta emisio espektroak atzerapen zehatzetan erregistratzen dira, emisio-espektroaren eta denboraren eboluzioa jasotzen dituen 3D datu multzoa sortzeko. **C6** laginen TRES espektroak EPL340 iturriarekin MSC moduan eta 100 KHz-ko maiztasunarekin kitzikatuz lortu ziren. Emisio espektroak 450-750 nm artean bildu ziren 5000 ns-ko denbora-leihoan.



3.28 irudia. **C6** konplexuaren denbora bereizmen espektroa (c) librea eta (d) $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ presentzian ($\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$) argoipeko azetonitrilo disoluziotan. E EPLED lanpara batekin neurtuak, MSC moduan neurtuz 100 KHz eko frekuentzian. 450-750 nm artean neurtua eta 5000 ns ko espazio tenporalean.

Espero zen bezala, **C6** libreko TRES espektoak emisio banda intentsoena erakusten du 450-550 nm artean, HB emisioa, lehen ns-etan itzaltzen dena, eta 1000 ns-tik aurrera ez da emisiorik geratzen. Aitzitik, Ba^{2+} ioiari lotutako **C6** konplexuaren espektoak 600 nm-tan zentratutako banda bat erakusten du, LB emisioa, denbora luzeagoak behar dituena deskatibatzeko.

Gainera, TRES esperimenteriek aukera ematen dute emisioaren espekto guztiak selektiboki erakusteko (espekto indibidual guztiak 0tik 5000 ns-ra integratuz) edo emisioa kitzikapenaren atzerapen jakin baten ondoren (adibidez, espektoa 250etik 5000 ns-ra integratuz). Sentsore libre eta koordinatuen espekto osoak eta denboran atzeratuak **3.29 irudian** agertzen dira. Espero zen bezala, emisio espekto totalak emisio esperimenteru ohikoetan lortutakoaren antza du. Aitzitik, denboran atzeratutako espektoetan, sentsore askeak eragindako seinale fluoreszente gehiena ezabatzen da (**3.29 irudiko b**). Horrek erakusten du seinalea detektatzen bada kitzikapen pultsuaren ondoren, posible izan beharko litzatekeela sentsore librearen seinalea kentzearen ondorioz oso sentikortasun handia duten molekula kelatuak detektatzea.

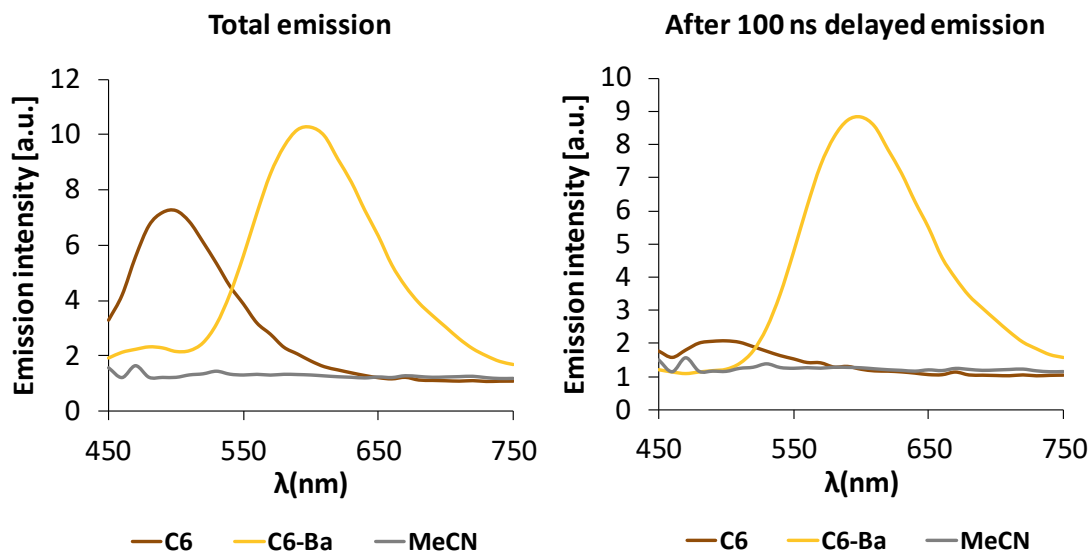
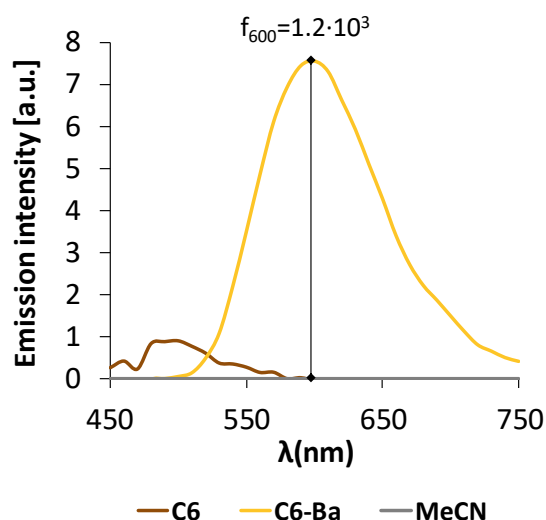


Figure 3.3. Denboran gehitutako espekto osoa (ezkerrean) eta 100 ns gehitutako espektoa (eskubian), TRES esperimenteruetatik aterata. E EPLED lanpara batekin neurtuak, MSC moduan neurtuz 100 KHz eko frekuentzian

Disolbatzaileen emisioa ezabatzen bada **C6** eta **C6-Ba²⁺** espektoetatik, diskriminazio-faktorearen magnitudea 3 ordenatan handitzea eragin lezake barioari lotutako konposatuaren maximoan (**2.30 irudia**).



2.30 irudia. C6 eta C6-Ba²⁺ espezieen emisioa 100 ns ondoko denboran gehitutako espektroak erabiliz, eta hauei disolbentearen seinalea kenduz.

TRES teknika batez ere aplikazio biologikoetarako baliatzen da, lagin-matrizeetan fluorofaro endogenoak maiz agertzen direlako.^{22,37-39} TRES teknika erabiltzeak, beraz, konplexuaren erantzun fosforeszentea modu eraginkorrean detektatzea ahalbidetzen du, baita hondoko fluoreszentzia dagoenean ere. Bario ioia detektatzeko testuinguruan, gailua sentzore libreen geruza bakar batek eraikiko lukeenez eta Ba²⁺ bati lotutako molekula bakarretik datorren emisioa antzeman behar denez, seinalea denboran zehar detektatzearen estrategia sentzore libreen eskualdean zentratutako kolore-iragazki batekin konbinatuz, hondoko zarata gabeko seinalean bihur liteke. Esparru honetan, C6 konplexuak emaitza itxaropentsuak erakutsi ditu.

3.4 BIBLIOGRAFIA

- 1 M. Nonoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, **47**, 767–768.
- 2 A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 7377–7387.
- 3 M. C. DeRosa, D. J. Hodgson, G. D. Enright, B. Dawson, C. E. B. Evans and R. J. Crutchley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 7619–7626.
- 4 Q. Li, X. Zhang, Y. Cao, C. Shi, P. Tao, Q. Zhao and A. Yuan, *Dalt. Trans.*, 2019, **48**, 4596–4601.
- 5 K. A. McGee and K. R. Mann, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 7800–7809.
- 6 A. M. Bünzli, E. C. Constable, C. E. Housecroft, A. Prescimone, J. A. Zampese, G. Longo, L. Gil-Escrig, A. Pertegás, E. Ortí and H. J. Bolink, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 2843–2852.

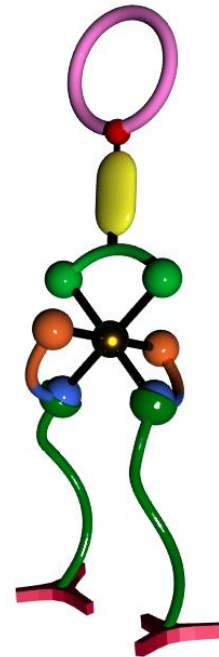
- 7 S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane and R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6647–6653.
- 8 *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications*, Wiley, 2017.
- 9 N. Zhao, Y. H. Wu, H. M. Wen, X. Zhang and Z. N. Chen, *Organometallics*, 2009, **28**, 5603–5611.
- 10 S. Ladouceur, D. Fortin and E. Zysman-Colman, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 5625–5641.
- 11 F. Lafolet, S. Welter, Z. Popović and L. De Cola, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 2820–2828.
- 12 D. Brynn Hibbert and P. Thordarson, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 12792–12805.
- 13 Supramolecular.org - Binding Constant Calculators | Supramolecular, <http://supramolecular.org/>, (accessed 19 December 2022).
- 14 P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1305–1323.
- 15 I. Rivilla, B. Aparicio, J. M. Bueno, D. Casanova, C. Tonnelé, Z. Freixa, P. Herrero, C. Rogero, J. I. Miranda, R. M. Martínez-Ojeda, F. Monrabal, B. Olave, T. Schäfer, P. Artal, D. Nygren, F. P. Cossío and J. J. Gómez-Cadenas, *Nature*, 2020, **583**, 48–54.
- 16 D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 885–893.
- 17 S. K. Behera, S. Y. Park and J. Gierschner, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2021, **60**, 22624–22638.
- 18 K. A. King and R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 1589–1590.
- 19 A. P. Wilde, K. A. King and R. J. Watts, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 629–634.
- 20 Y. Ohsawa, S. Sprouse, K. A. King, M. K. DeArmond, K. W. Hanck and R. J. Watts, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 1047–1054.
- 21 P. A. Scattergood, A. M. Ranieri, L. Charalambou, A. Comia, D. A. W. Ross, C. R. Rice, S. J. O. Hardman, J. L. Heully, I. M. Dixon, M. Massi, F. Alary and P. I. P. Elliott, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 1785–1803.
- 22 Y. You, Y. Han, Y. M. Lee, S. Y. Park, W. Nam and S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11488–11491.
- 23 S. H. Wu, J. W. Ling, S. H. Lai, M. J. Huang, C. H. Cheng and I. C. Chen, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 10339–10344.
- 24 T. Yoshihara, Y. Yamaguchi, M. Hosaka, T. Takeuchi, S. Tobita, T. Yoshihara, Y. Yamaguchi, S. Tobita, M. Hosaka and T. Takeuchi, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2012, **51**, 4148–4151.
- 25 T. Yoshihara, S. Murayama and S. Tobita, *Sensors (Switzerland)*, 2015, **15**, 13503–13521.
- 26 H. Shi, H. Sun, H. Yang, S. Liu, G. Jenkins, W. Feng, F. Li, Q. Zhao, B. Liu and W.

- Huang, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 3268–3276.
- 27 H. Shi, X. Ma, Q. Zhao, B. Liu, Q. Qu, Z. An, Y. Zhao and W. Huang, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 4823–4830.
- 28 H. F. Shi, S. J. Liu, H. Bin Sun, W. J. Xu, Z. F. An, J. Chen, S. Sun, X. M. Lu, Q. Zhao and W. Huang, *Chem. - A Eur. J.*, 2010, **16**, 12158–12167.
- 29 Y. Wu, G. D. Sutton, M. D. S. Halamiccek, X. Xing, J. Bao and T. S. Teets, *Chem. Sci.*, 2022, **13**, 8804–8812.
- 30 K. S. Choung, K. Marroquin and T. S. Teets, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 5124–5132.
- 31 A. Y. Gitlina, M. V. Ivonina, V. V. Sizov, G. L. Starova, A. P. Pushkarev, D. Volyniuk, S. P. Tunik, I. O. Koshevoy and E. V. Grachova, *Dalt. Trans.*, 2018, **47**, 7578–7586.
- 32 S. K. Gupta, A. Haridas and J. Choudhury, *Chem. - A Eur. J.*, 2017, **23**, 4770–4773.
- 33 R. Gui, H. Jin, X. Bu, Y. Fu, Z. Wang and Q. Liu, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 383, 82–103.
- 34 Z. Freixa, I. Rivilla, F. Monrabal, J. J. Gómez-Cadenas and F. P. Cossío, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23, 15440–15457.
- 35 H. Luo, S. Dai and P. V. Bonnesen, *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 2773–2779.
- 36 W. Hughes, A. Rananaware, D. D. La, L. A. Jones, S. Bhargava and S. V. Bhosale, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2017, **244**, 854–860.
- 37 J. Ru, X. Chen, L. Guan, X. Tang, C. Wang, Y. Meng, G. Zhang and W. Liu, *Anal. Chem.*, 2015, **87**, 3255–3262.
- 38 Y. You, S. Lee, T. Kim, K. Ohkubo, W. S. Chae, S. Fukuzumi, G. J. Jhon, W. Nam and S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 18328–18342.
- 39 W. Wang, Z. Mao, M. Wang, L. J. Liu, D. W. J. Kwong, C. H. Leung and D. L. Ma, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 3611–3614.

4. kapitulua

Funtzionalizazioa eta immobilizatzea

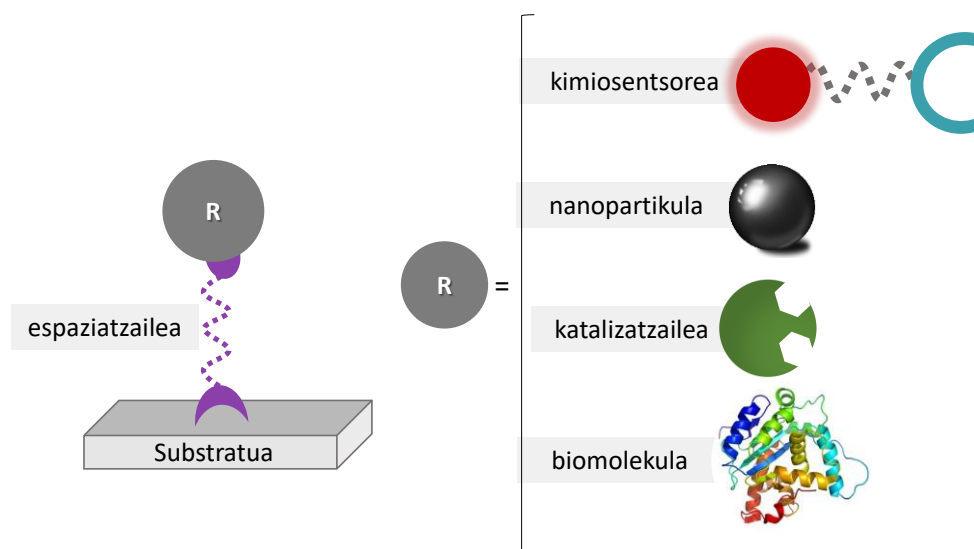
Azken kapituluan, bi konplexu luminisente ereduren funtzionalizazioa eta hauen gainazaleko immobilizazioa aztertuko da. Bigarren urrats batean, hautatutako **C6** konplexuarekin prozesu bera jarraituko da.



4.1 SARRERA

NEXT esperimentuaren bario etiketatzearen testuinguruan, sistemak HPXe-TPC batean katodoaren gainazal osoa estaltzen duen sentzore igorpen eraginkor eta selektiboen monogeruza homogeneoan banatuta behar du.

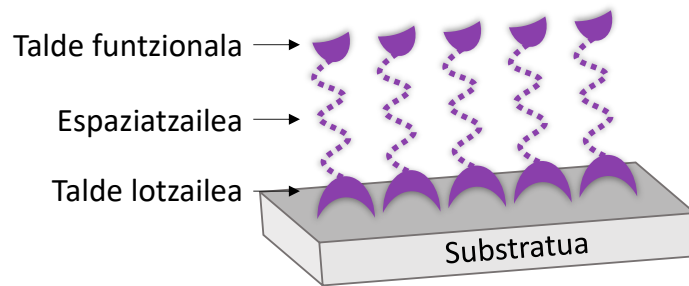
1. kapituluan deskribatu bezala, kimiosentsorea gainazal batera atxikitzeko beharrezkoa da talde lotzaile bat gehitzea (**4.1 irudia**). Bibliografian adibide anitz aurki daitezke zeinetan espaziatzaileen erabilerak ahalbidetu duen nanopartikulak, katalizatzaileak, kromoforoak, proteinak edo bestelako biomolekulak substratura atxikitzea.¹⁻⁶



4.1 irudia. Immobilizatutako sistema baten irudikapen eskematikoa. Kimiosentsoreak, nanopartikulak, katalizatzaileak, biomolekulak, etab.

Espaziatzaileek autoantolatutako monogeruzak (SAM, Self Assembled Monolayer) sortzea ahalbidetzen dute. SAMak disoluzio edo gas fase batetik datozen osagai molekularrak gainazal solido batean adsorbatzean osatutako antolaketa organikoak dira. Adsorbatoak espontaneoki eta, batzuetan, epitaxialki antolatzen dira egitura kristalinoetan edo erdikristalinoetan, esate baterako, metalezko edo oxido metalikozko gainazaletan.

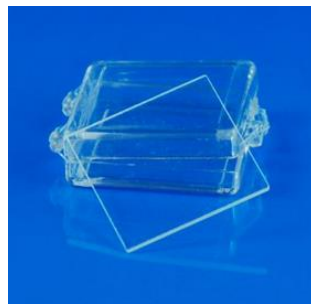
4.2 irudian ikus daitekeenez, espaziatzailea, more kolorekoa, substratuaren gainazalarekiko afinitate handia duen talde lotzaile batez osatua dago, substratuari lotzeko erabiliko duena. Beste puntan, talde funtzionala eduki dezake, eta gainazalean muntatu aurretik zein ondoren, aldaketa kimiko ugarirekin funtzionalizatu daiteke, ezaugarri kimiko definituak dituzten gainazalak sortuz.



4.2 irudia. Autoantolatutako monogeruza baten, SAM, egituraren irudikapena.

Gehien ezagutzen eta aztertu diren SAMak urrezko gainazaletako alkanotioletan oinarritzen dira.⁷⁻¹⁰ Tiol hasierako taldearen eta urrearen arteko afinitate altuak Au-S lotura espontaneoaren eraketa eragiten du. Hori dela eta, sarritan SAMen eredu gisa aurkezten da. Bestalde, trialkoxisilano lotzaile taldeak metal oxido substratuak aldatzeko erabili ohi dira. Silizezko materialak aldatzeko asko aztertu dira, eta, harrezkero, beste metal oxido batzuetara hedatu dira, ZnO, TiO₂, Al₂O₃ eta Fe₃O₄ barne.¹¹⁻¹³

NEXT esperimenturako gainazal gardena behar denez (kitzikapen- eta irakurketa-prozesuek xenon-ganberatik kanpo egon behar baitute), kuartzoa proposatu zen substratu eredu gisa (**4.3 irudia**). Kuartzoa silizez osatutako mineral gogorra eta kristalinoa da. Ondorioz, sentsorea immobilizatzeko silanoetan oinarritutako funtzionalizazioa aztertu zen.

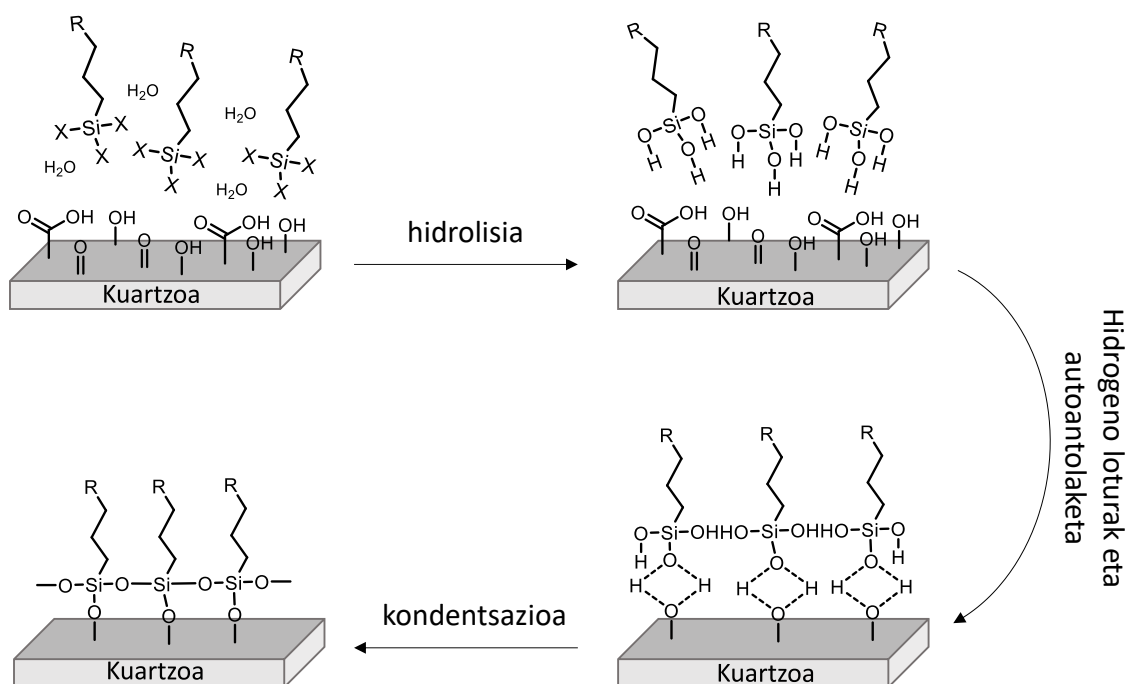


4.3 irudia. 1 cm²-ko kuartzo-xafla.

Silanizazio-prozesua gainazaletan dauden silano molekulen adsortzioan, autoantolaketan eta lotura kobalentean oinarritzen da, eta SAM oso paketatua lortzen da. Silano-geruzak, bereziki, mekanikoki egonkorak dira gutxienez 250 °C-ra arte, eta ez dira harrotzen disolbatzaileen aurrean.^{14,15} SiO₂ gainazaletan organosilanoak erabiltzearen abantaila nagusia substratuaren eta talde lotzailearen arteko lotura kobalente baten eraketa azkarra da. Lotura kobalente horrek geruza bakarra

egonkortzen du, eta aldaketa kimiko errazagoa ere ahalbidetzen du, geruza bakarraren osotasuna arriskuan jarri gabe.

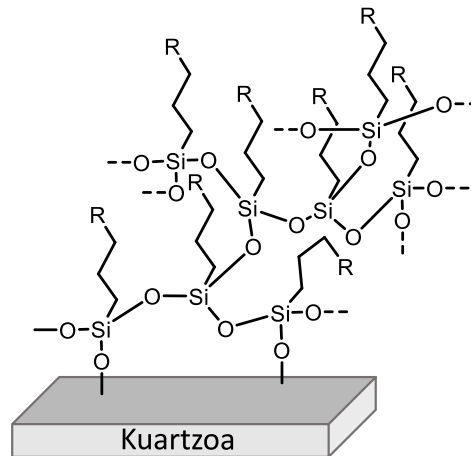
Oxido metalikozko gainazalak (hala nola, kuartzoa, SiO_2) silanizatu daitezke, aktibazioaren ondoren $-\text{M}-\text{O}-\text{Si}_{\text{silano}}-$ lotura kobalentea osatzen duten hidroxilo taldeak baitituzte. Oro har, gainazala azido sendoek edo oxigeno-plasmak aktibatzen dute, gainazala garbitzeko eta silanol-taldeak sortzeko. Ondoren, monogeruza hiru urratseko mekanismo baten bitartez osatzen da (**4.1 eskema**).¹⁶ Silano molekulak disoluzioan hidrolizatzen dira ainguratze-unean, hidroxisilanoak edo silanolak sortzeko. Hidroxisilano edo silanol horiek ondoren, auto antolatu egiten dira, substratuarekin hidrogeno-loturen elkarrekintzaren eta kateen arteko indar erakargarrien bidez. Gainazalarekiko lotura azaleko hidroxilo taldeekin egindako kondentsazio-erreakzio baten bidez gertatzen da. Batzuetan, organosilano kateen arteko silanol-kondentsazioa hidrogenoa gainazalera lotu aurreko urrats batean deskribatzen da.^{17,18}



4.1 eskema. Silanizazio-prozesuko hiru urrats nagusiak.

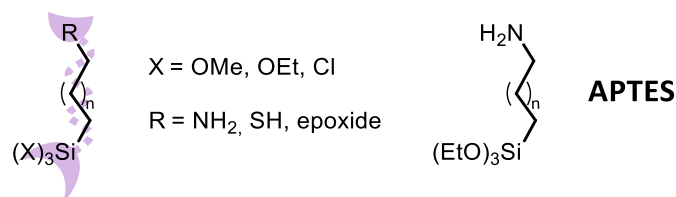
Silanizatorako erabiltzen diren baldintzak funtsezkoak dira SAMen propietateetarako (lodiera, homogeneotasuna, eta abar), baita ondorengo produktuen errektibotasunerako edo funtzionalizatorako ere. Zenbait azterlanen arabera, jalkitze-prozesua neurri handi batean disolbatzailearen,¹⁹ jalkitze-denboraren,^{20,21} tenperaturaren,²² ur-edukiaren eta disoluzioaren adinaren arabera da.²³ Gainera,

organosilanoen biltegitratzeak disoluzioan polisiloxanoen agregatuak ekar lezake, batez ere, ur-eduki altuetan eta tenperatura baxuetan.²⁴ Agregatuak gainazal modu kobalentean elkartzeko errektibotasuna galtzen duten arren, fisikoki metatzen dira, agregatuak dituen geruza ezegonkor eta ez homogeneoa sortuz (**4.4 irudia**).



4.4 irudia. Kuartzoko gainazal batean metatutako polisiloxanoaren agregatu ez homogeneoa.

Organosilanoen artean (**4.5 irudia**), gehien erabiltzen diren hasierako taldeak (SiX_3) alkohosilanoak dira, hala nola, metoxi eta etoxi taldeak. Era berean, organosilano horiek beren bukaerako talde funtzionalaren (R) arabera sailka daitezke: aminosilanoak –amina primario batekin edo sekundario batekin–, merkaptosilanoak –azken talde gisa tiol batekin– edo glizidosilanoak –epoxido-talde batekin–.

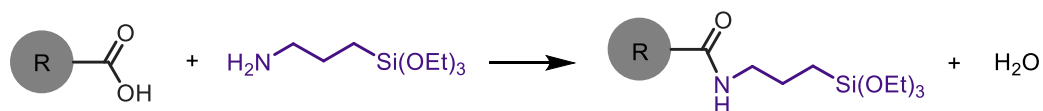


4.5 irudia. Organosilano baten espaziatzaile egitura, talde lotzailea (SiX_3) eta bukaerako taldeen (R) arabera.

Testuinguru horretan, gainazal batean entitate molekular bat txertatzeko gehien erabiltzen den espaziatzaileetako bat aminopropiltriatoxisilanoa, APTES (**4.5 irudia**) da. APTESek hiru etoxi talde hidrolizagarri ditu, konplexuak silanizazioaren bidez gainazalean lotzeko balio dutenak; eta bereziki egokia da aktibatutako kuartzoko, edo indio eta eztainu oxidozko (ITO) substratuetarako. Bukaerako talde gisa, APTESa beste talde funtzional batzuekin errektionatzeko gai den amina primario batekin amaitzen da. Hala, amina horrek talde errektibo bat eskaintzen du nahi den konposatu bat

APTESa eta, batzuetan, gainazalera kobalente edo ionikoki lotzeko. Silanizazioa zuzenean APTESa erabiliz egiten denean, aminan amaitutako gainazalak lortzen dira. Horiek, proteinen atxikipena²⁵⁻²⁷ eta zelulen hazkundera inplante biologikoetan²⁸ eta txip-laboretegi aplikazioetan²⁹⁻³¹ sustatzeko erabiltzen dira. Honela, ziurrenik, APTESa gainazalen funtzionalizazioerako erabiltzen den errektiborik ezagunena bihurtu da.³² APTESa metalezko nanopartikulak silizeko substratuetan finkatzeko ere erabiltzen da, amino taldearen eta metalezko partikulen arteko elkarreagin handia dela eta.^{33,34}

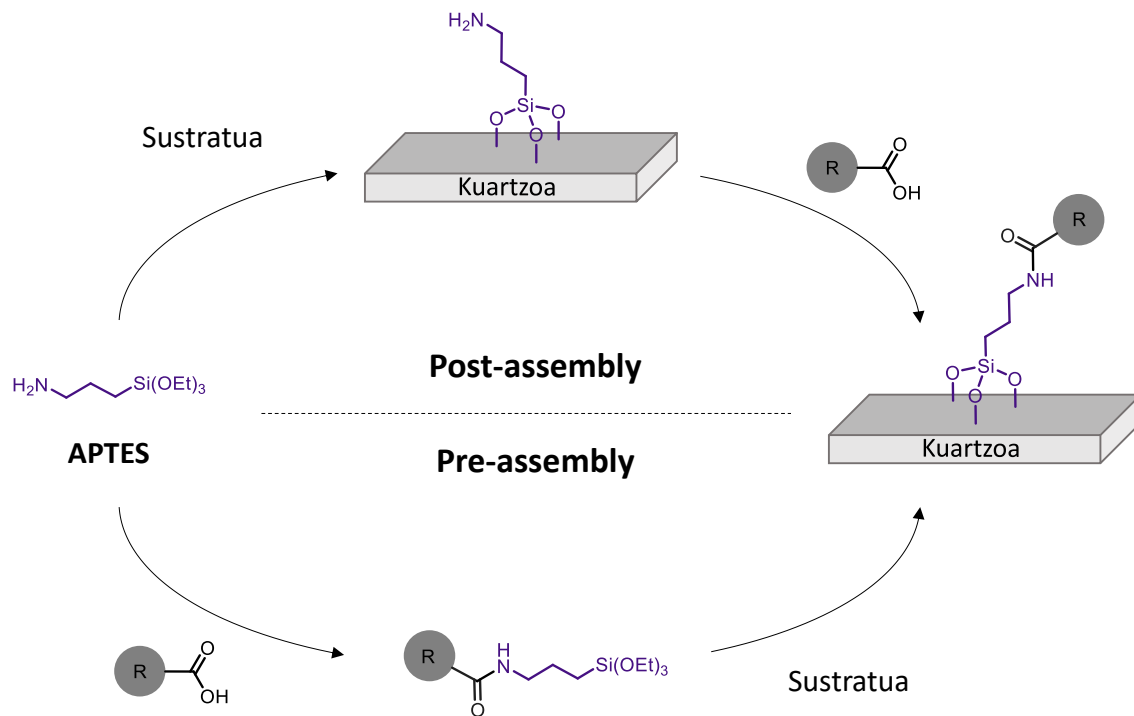
APTESa espaziatzaile gisa baliatuz gehien erabiltzen den funtzionalizazio errektioetako bat amida formazioan oinarritzen da, hain zuzen, **4.2 eskema** adierazten den bezala, aminaz bukatutako APTESa azido karboxiliko organiko batekin errektionaraziz. Ohiko bidean azido karboxilikotik azido haluroa sortzea da, ondoren akoplamendua egiteko. Horretarako, erabiltzen den errektiborik ohikoena tionil kloruroa da. Beste bide bat DCC eta EDC, karbamidak, bezalako akoplamendu-agenteak erabiltzea litzateke, non azido karboxiliko eraso nukleofilikoa jasateko gai izatea eragin dezaketen. Adibidez, azken metodologia hori askotan erabiltzen da gainazalean antigorputzak immobilizatzeko.³⁵⁻³⁷



4.2 eskema. Kondentsazio-erreakzioa, azido karboxiliko duen sistema baten eta APTESen amina primarioaren artean.

Azido karboxiliko duen sentsorea lortzea bideragarria zenez, eta gainazalen kimikaren testuinguruan sakon aztertutako akoplamendu errektioa zela eta, akoplamendu hori aukeratu zen sentsorea gainazalean immobilizatzeko.

Ildo horretan, **4.6 irudian** laburtzen den bezala, literaturan bi estrategi erabiltzen dira immobilizazioerako. Lehenengo estrategia, metodoa konbentzionala dena, APTES espaziatzailea substratura lotzean oinarritzen da, ondoren nahi den konposatuarekin errektionatzeko, ingelesez *post-assembly* deitua. Literaturan aurkitutako erreferentzia gehienek metodologi hori jarraitzen dute.³⁸⁻⁴⁴ Bigarren ikuspuntua, APTESaren eta erantsitako konposatuaren arteko sintesian oinarritzen da, eta, ondoren, sistema osoa gainazalean immobilizatzen da, ingelesez *pre-assembly*.⁴⁵⁻⁴⁸



4.6 irudia. Konposatu bat gainazal batean lotzeko erabiltzen diren bi ikuspegi adierazpen eskematikoa, APTES espaziadore eta espaziatzaile gisa erabiliz.

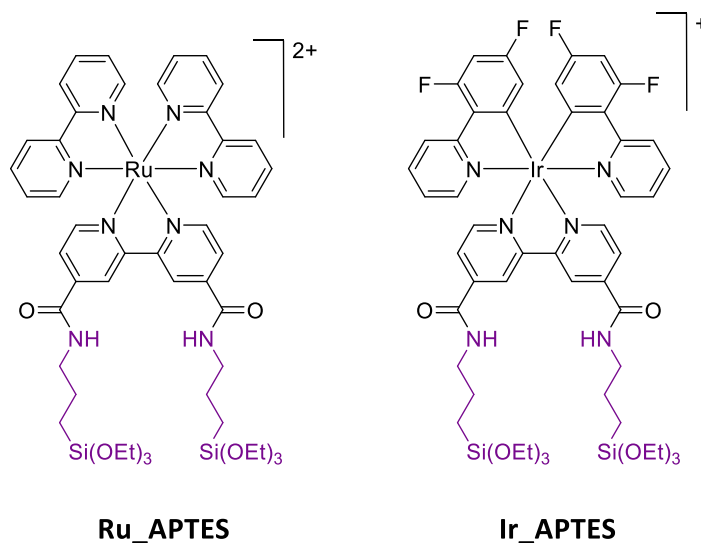
Azken prozedura hori egokiagoa zela iruditu zitzaigun, hainbat arrazoiengatik: a) aurreantolaketaren ikuspegitik, gainazalean ez litzateke erreakzionatu gabeko aminarik geratuko, Ba²⁺-arekin loturarik eratuko luketenak, eta hartara, sentsoarearen detekzio-errendimendua ez litzateke oztopatuko; b) antolaketa osteko ikuspegian, azido karboxilikoaren deribatuen karga handiagoak behar dira gainazalean akoplamendu-erreakzioa egiteko; aurreantolaketaren ikuspegian, aldiz, akoplamendua dagoeneko egin denez, kontzentrazio txikiagoak erabil daitezke lotze etapan; c) azkenik, APTESa duen sentsoarearen sintesiari esker, konposatuak disoluzioan eta immobilizatutako gainazalean duen portaera fotofisikoa zuzenean aldera daiteke.

Hala, lehenik eta behin, nahi ziren konposatuak espaziatzailearekin funtzionalizatu ziren; ondoren, immobilizazio-prozesua kuartzozko gainazal batean egiteko.

4.2 EREDU KONPLEXUAK

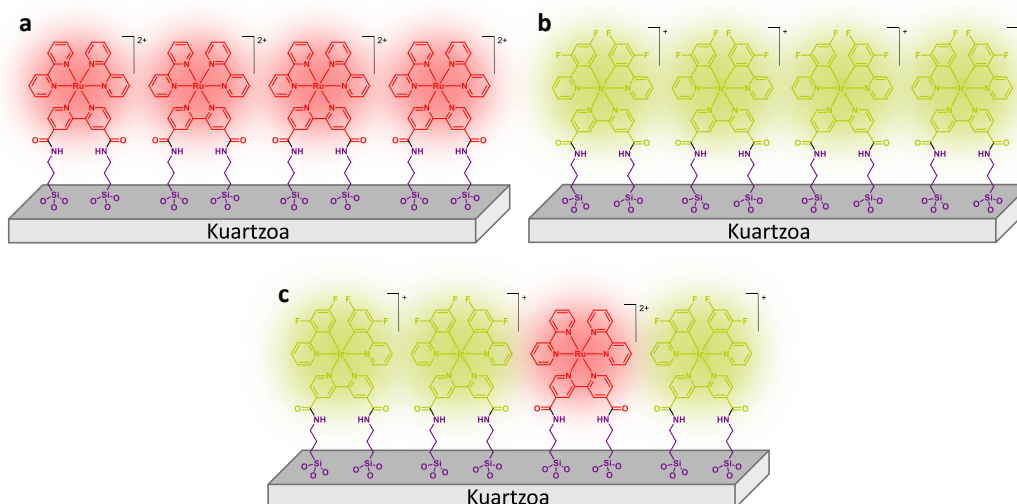
Sentsore interesgarri bat immobilizatu aurretik, lotze prozesua iridizko eta rutenizko bi konplexu sinpleagorekin, Ir_APTES eta Ru_APTES (4.7 irudia), aztertu zen. Alde batetik, bi eredu konplexu horiek, sentsore interesgarriak immobilizatzeko orduan beharrezko izango ziren baldintzak optimizatzeko (erreakzio-denbora, tenperatura,

disolbatzaileak, etab.) erabili ziren. Arestian aipatu den bezala, organosilanozko estalduraren egitura eta eraketa ondo kontrolatzea garrantzitsua eta zaila dirudi.



4.7 irudia. APTES espaziatzailearekin funtzionalizatutako bi eredu konposatu organometalikoak, *Ir-APTES* eta *Ru-APTES*, egiturak.

Bestalde, eta are garrantzitsuagoa dena, konposatu organometaliko horiek aukeratu ziren bi koloretan (**Ru-APTES** gorritz eta **Ir-APTES** horiz/berdez) igortzen duten intentsitate handiarengatik; hori dela eta, guztiz egokiak baitira sentsoare bikolore askeen eta lotuen egoera simulatzeko –Cossíoren ikerketa taldean garatzen ari diren **FBI** sentsoare organikoak azken belaunaldiek distira egiten dute bi kolore horietan–. Konposatu horiekin funtzionalizatutako gainazalak, modu independentean (**4.8 irudiko** a eta b) zein osaera kontrolatuko nahaste hibridoetan (**4.8 irudiko** c), proba gisa erabiltzeko ziren, NEXT esperimenterako garatu behar den konfigurazio optikoa optimizatzeko asmoz.

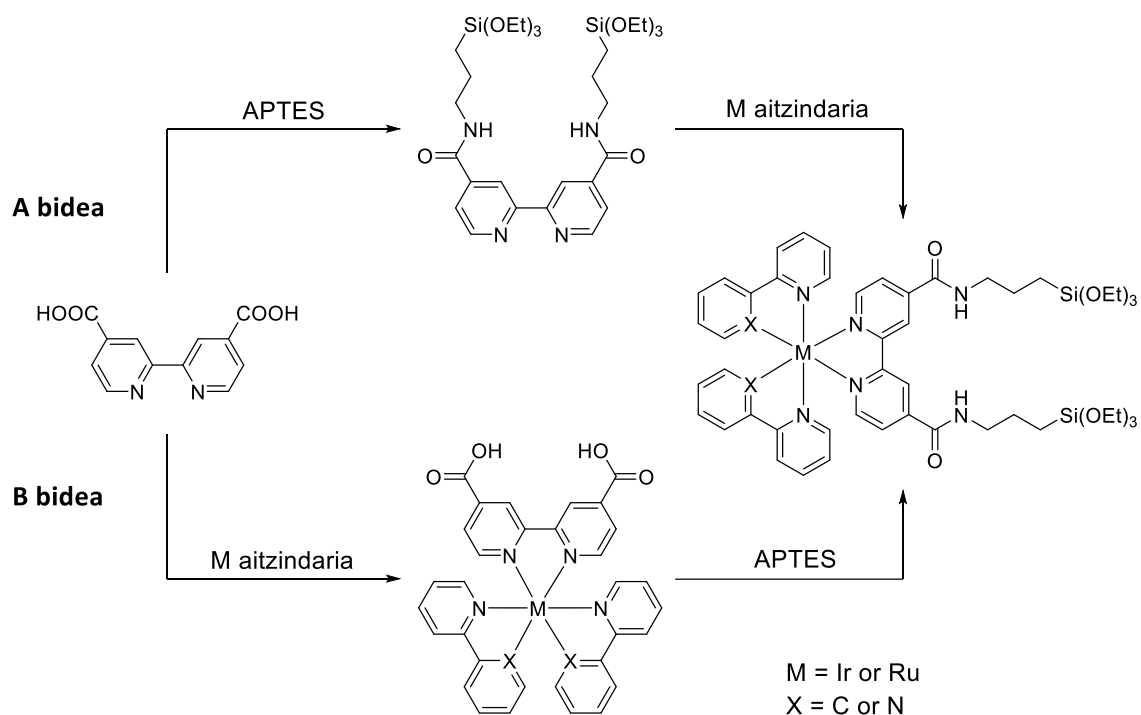


4.8 irudia. *Ir-APTES eta Ru-APTES kuartzozko gainazalean immobilizatuta, gainazal puru (a eta b) edo gainazal hibrido gisa.*

Hala, atal honetan eredu konposatu horien sintesia eta karakterizazio fotofisikoa deskribatuko dira. Gainera, konposatuak immobilizatzeko prozesua eta kuartzozko gainazal funtzionalizatuen propietate fotofisikoak zehaztuko dira.

4.2.1 Funtzionalizazioa

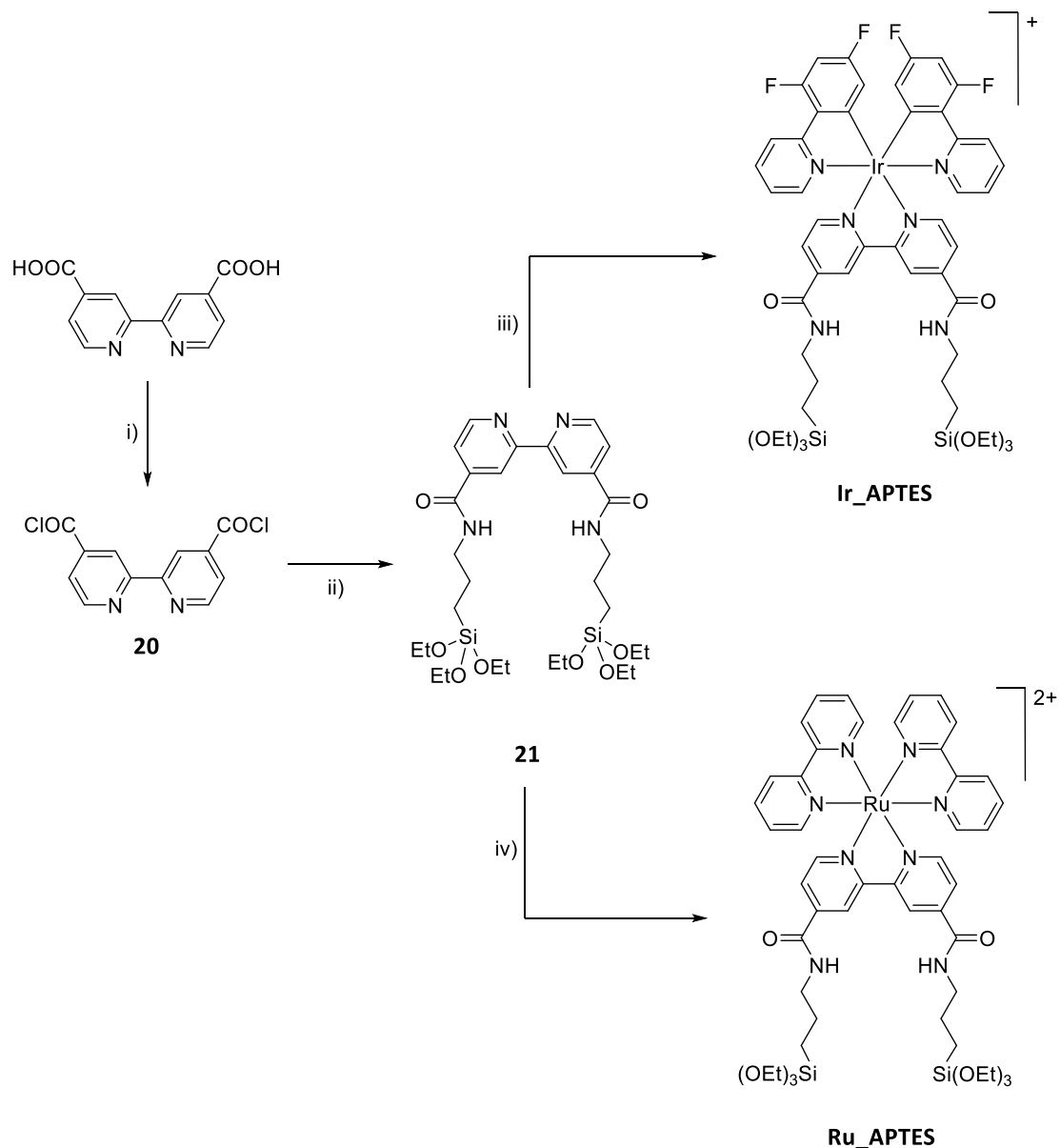
Konplexuetan 2,2'-bipiridil estekatzailari APTES espaziatzailea gehitzeko, **4.3 eskeman** adierazten den moduan, bi ikuspegi desberdin har daitezke kontuan: APTESa funtzionalizatzea azido 2,2'-bipiridina-4,4'-dikarboxilikoarekin, eta, ondoren, zentro metalikoari koordinatzea (A bidea),⁴⁹ edo azido 2,2'-bipiridina-4,4'-dikarboxiliko koordinatua duen dagokion konposatu organometalikoaren zuzeneko funtzionalizazioa (B bidea).⁵⁰



4.3 eskema. Bi ikuspegi posible konplexu metalikoei APTESa gehitzeko.

A ikuspegian, biperidina askearen funtzionalizazioa egokiagoa zen, konplexu oso baten aldaketarekin alderatuta, eta, gainera, APTESarekin funtzionalizatutako biperidina-frakzioa konposatua egokia litzateke **Ir_APTES** eta **Ru_APTES** eredu konposatuak lortzeko. Beraz, **4.3 eskemako** A ikuspegia aukeratu zen, eta xehetasun sintetikoak hurrengo paragrafoetan deskribatuko dira.

APTESa zuen biperidina estekatzailaren (**21** konposatua) sintesiak bi urrats zituen, eta ondoren, trietoxisilanoa zuen espaziatzaile hori, iridio edo rutenio zentro metalikoekin koordinatzen zen (**4.4 eskema**).

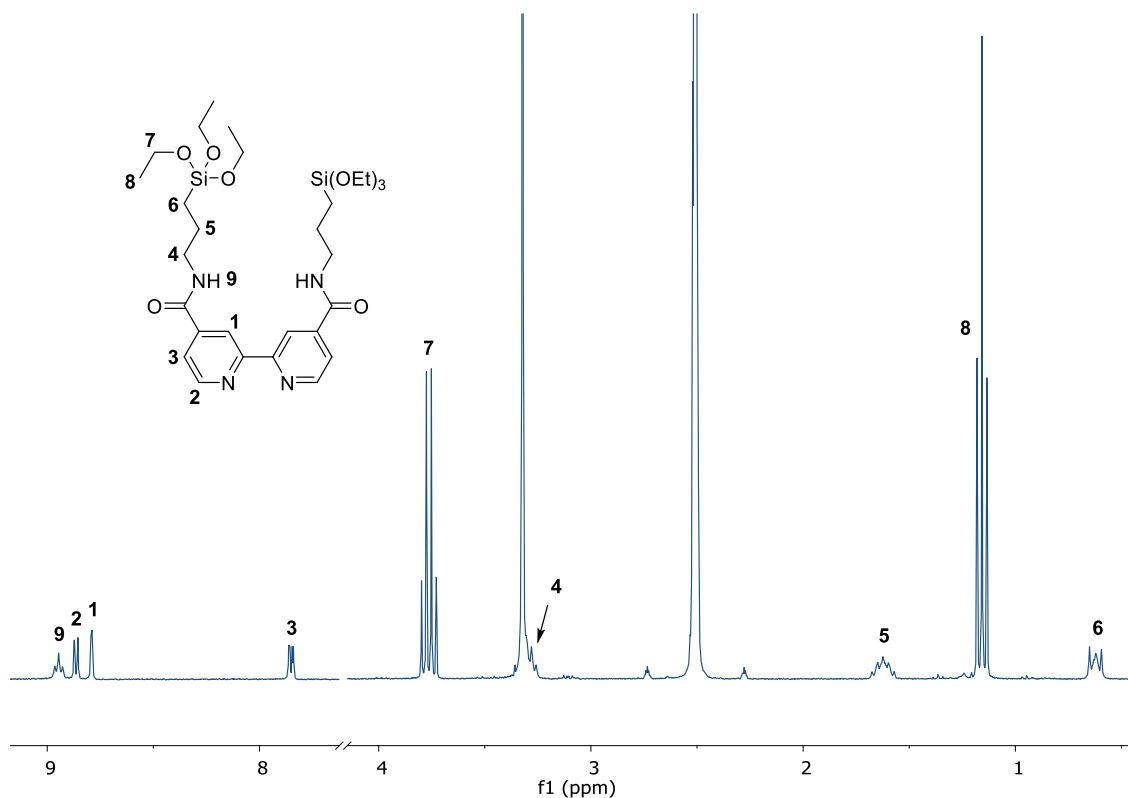


4.4 eskema. Ir₂ APTES eta Ru₂ APTES konplexuen ibilbide sintetikoak. i) SOCl₂, 76 °C. ii) Et₃N, APTES, CH₂Cl₂/toluenoa, 60 °C. iii) [Ru(bipy)₂Cl₂], EtOH, 82 °C. iv) [Ir(F-ppy)₂Cl]₂, AgOTf, azetona, 56 °C.

21 sintetizatzen Wu eta kideek argitaratutako prozedura jarraitu zen.^{49,51} Azido bipyridina-4,4'-dikarboxilikoak gehiegizko SOCl₂ erabiliz disolbatu zen eta errefluxuan utzi zen 16 h-z. SOCl₂-ren soberakina lurrunketaren bidez kendu zen, honela **20** lortuz. **20** konposatua hezetasunarekiko sentikorra zenez, zuzenean erabili zen, hurrengo etapan garbiketa handiagorik egin gabe. Hondakinari Et₃N eta CH₂Cl₂ zituen disoluzio bat gehitu zitzaion; eta lortutako disoluzioa, APTESa zuen toluenozko disoluzio bati erantsi zitzaion nitrogenoan. Erreakzio-nahastea 60 °C-tan berotu zen ordubetez, eta, ondoren, giro tenperaturan 12 orduz irabiatu zen. Disolbatzailea hutsunepean kendu zen, eta

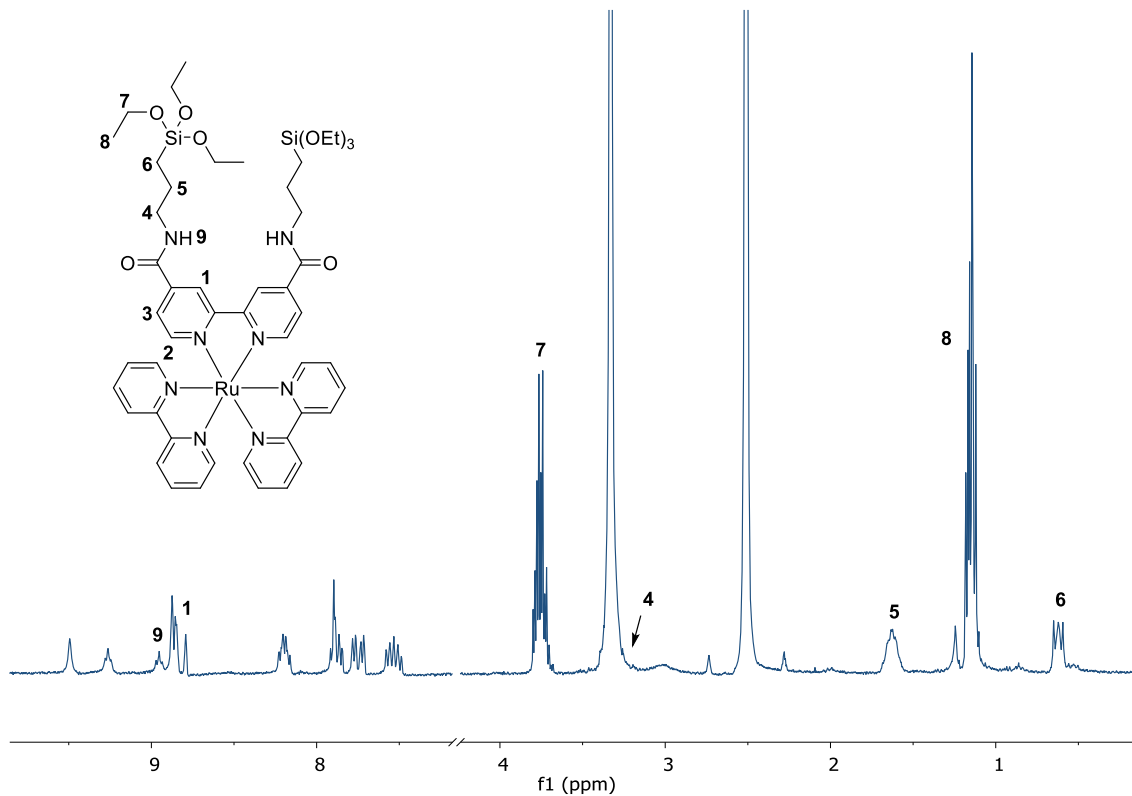
produktu hori iluna, zutabe-kromatografiaren bidez purifikatu zen. **21** estekatzaileren etekina %56 izan zen.

21 produktuaren osaera **4.9 irudian** jasotako ^1H EMN espektroskopiaren bidez egiaztatu zen. Amida sortu ostean, APTESen amino protoiari dagokion seinalea gutxi gorabehera 2,5 ppm-tik 9 ppm-ra igaro zen. Espektroko seinale guztiak bat zetozen literaturan jasotako datuekin.⁴⁹



4.9 irudia. Araztutako **21** konposatuaren ^1H EMN espektroa eta esleitutako egitura (DMSO- d_6 , 300 MHz).

Hasieran, **Ru_APTES** konplexuaren sintesia landu zen. Horretarako, merkatuan eskuragarri dagoen $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ ruteniozko aitzindaria bipiridina **21**aren deribatuarekin erreakzionarazi zen, EtOH errefluxuan, 16 orduz. Denbora horren ondoren, disolbatzailea hutsean erauzi zen eta hondakina ^1H EMN espektroskopia bidez aztertu zen. Espektroak **Ru_APTES** produktuari esleitutako seinaleak erakutsi zituen, baina **Ru_APTES** espezie hidrolizatuei esleitutako seinaleak ere detektatu ziren. Konposatu puru bat lortu zen azetonan birkristalizatuz eta 0 °C-tan hauspeatuz. ^1H EMN bitartez (**4.10 irudia**) baieztatu zen hauspeatutako konposatua helburuko **Ru_APTES** espeziea zela, trietoxiz babestutako bi APTES espaziatzailerekin. Estekatzaile osagarriari dagokion seinaleak partzialki eslei zitezkeen.



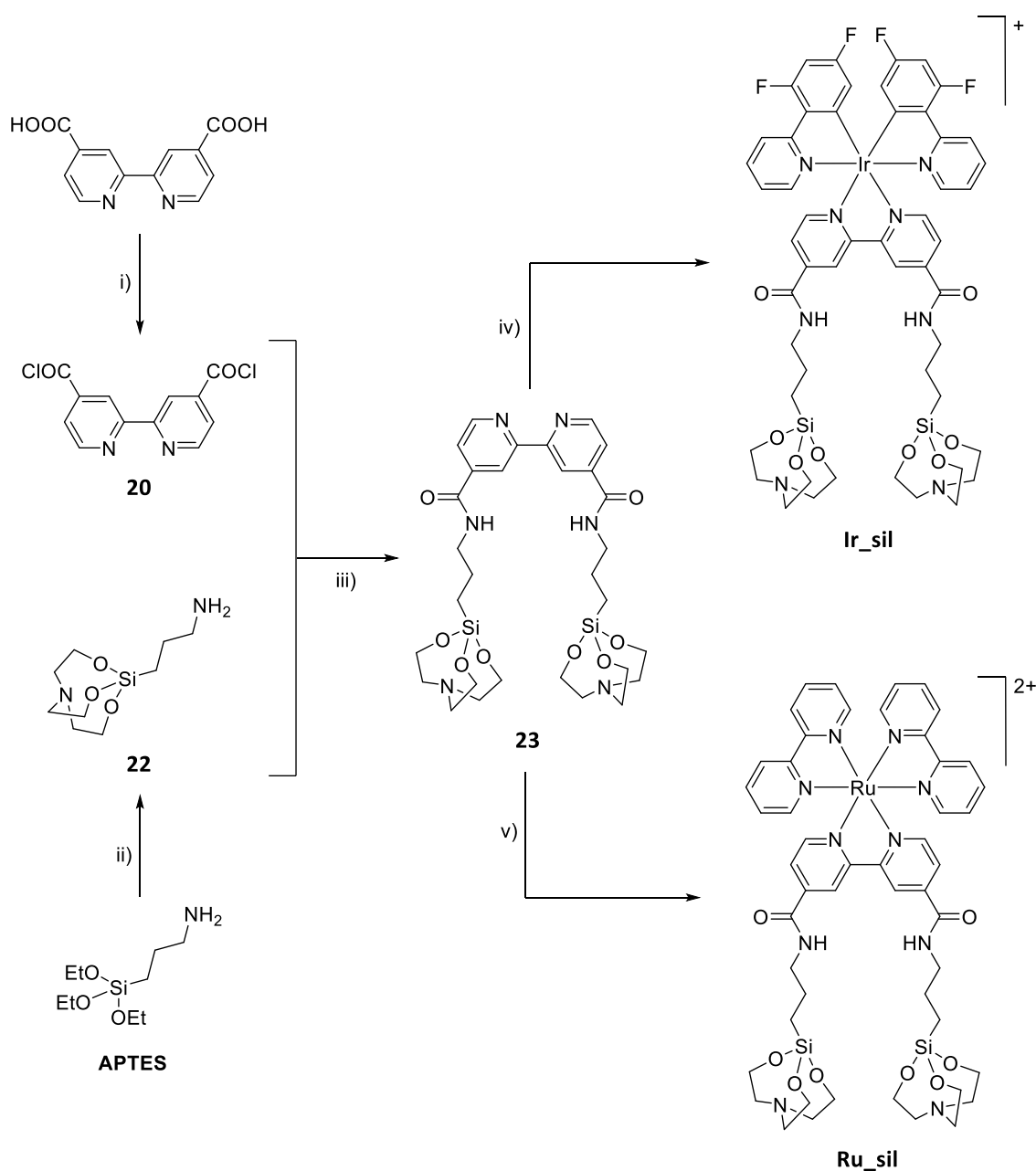
4.10 irudia. Ru-APTES konposatuaren ^1H EMN espektroa eta partzialki esleitutako egitura (DMSO- d_6 , 300 MHz).

Hala eta guztiz ere, bibliografian deskribatzen den moduan, babestuko etoxisilanoa ezegonkorra da ur inguruneetan, eta hidrolizatzeke joera du erreazioan edo purifikazio prozesuan dagoen gutxieneko hezetasunarekin.⁵² Beraz, trietoxi babestutako produktu purua sortzeko, edo **Ir-APTES** edo **Ru-APTES**, zuhurtasunez jokatu behar da, eta horrek zaildu egiten du gainazalak funtzionalizatzeko aplikatzea, zaila izango baita zehaztasunez biltegitatu eta dosifikatzea.

Trietoxisilanoaren eratorri organometalikoaren hidrolisiaren arazoa saihesteko, trietanolaminez (silatranoa) babestutako silano baten diseinu alternatiboa proposatu zen, literaturan deskribatzen den bezala.⁵³ Silatranoak hidrolisiaren aurrean kimikoki egonkorragoak dira trialkoxisilanoak baino, batez ere nitrogeno eta silizio atomoen artean molekula barneko emale-hartzaile elkarrekintza handia dagoelako, aldi berean, errektibotasun handia mantenduz aktibatutako kuartzoko eta ITO gainazalen aurrean.⁵⁴ Silatrano molekularen hidrolisiaren tasa txikia ere onuragarria izan daiteke gainazalean polimero talde handiak eratzea saihesteko, eta hori oso garrantzitsua da nahi den gainazal garbi eta ordenatua lortzeko. Sarreran azaldu den moduan, silanizazio

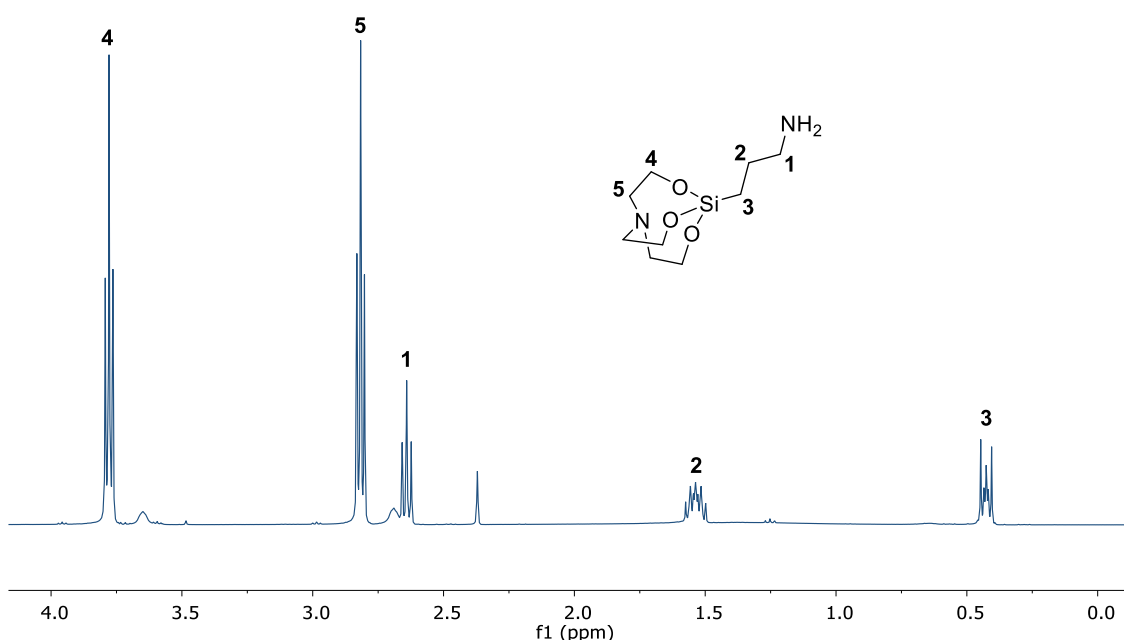
erreakzioek multgeruza desordenatuak sor ditzakete gainazalean, ondoko molekulen artean, eta ez substratuan, gertatzen diren kondentsazio erreakzioen ondorioz.¹⁶

Beraz, **4.5 eskema** deskribatzen den moduan, aldatutako bide berriak aminopropilsilatranoa (APSIL) **22**ren sintesia eragingo luke, eta, jarraian, amidazio erreakzioa azido biperidina dikaborxilikorekin, eta ondoren, silatrano-biperidinaren (**23**) koordinazioa zentro metalikoarekiko. Hori dela eta, **Ir_APTES**en sintesia alde batera utzi zen.



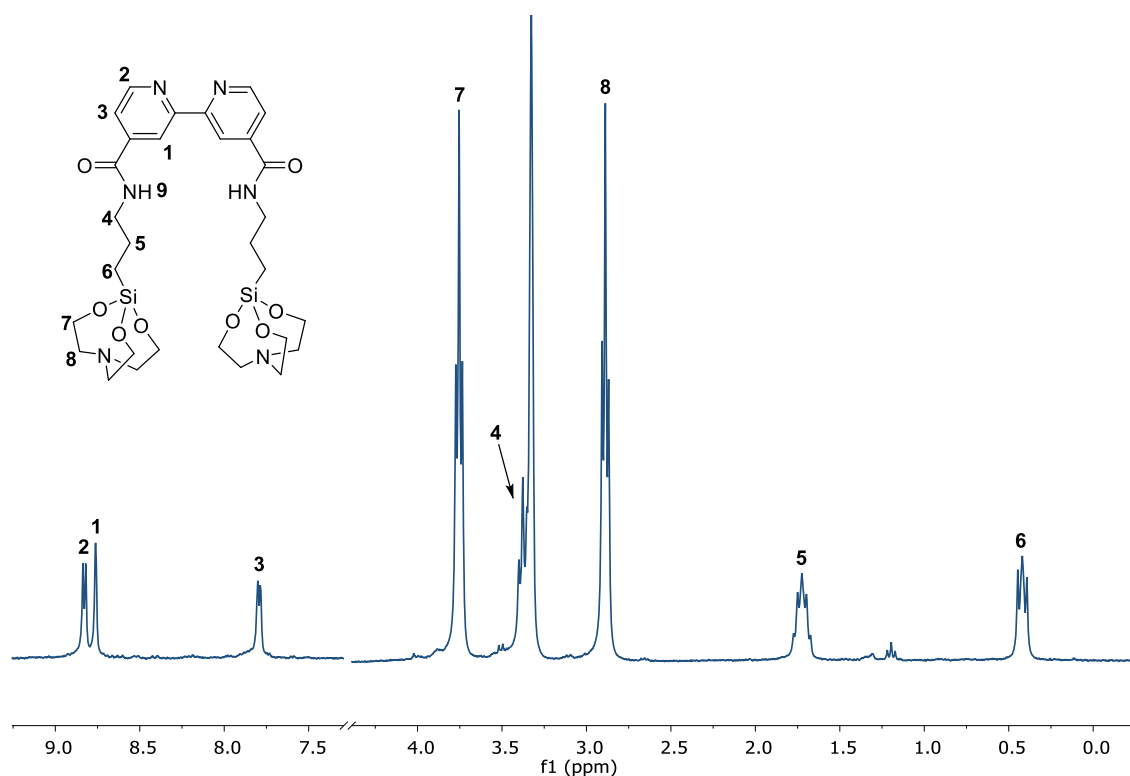
4.5 eskema. **Ir_{sil}** eta **Ru_{sil}** konposatuaren ibilbide sintetikoa. i) SOCl_2 , 76 °C. ii) $(\text{EtOH})_3\text{N}$, NaOH, MeOH, 65 °C. iii) Et_3N , CH_2Cl_2 . iv) $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$, EtOH, 82 °C. v) $[\text{Ir}(\text{F-ppy})_2\text{Cl}]_2$, AgOTf, azetona, 56 °C.

APSIL **22** sintetizatzeko, APTESa trietanolaminarekin jarri zen errefluxuan, MeOHzko ingurune basiko batean. Disolbatzailea kendu egin zen solido txuri bat lortuz produktu gisa. Produktuaren ^1H EMN-k trietanolaz babestutako silanoaren CH_2 -ri esleitutako bi hirukote erakutsi zituen (4 eta 5, **4.11 irudian**), eta bat zetozen espero zen ereduarekin. Kondentsazioa berretsi egin zuten ^{13}C , COSY eta HSQC-EMN esperimenduek, baita ^1H - ^{29}Si HMBC saiakuntzak ere, non bi hirukoteek silizio atomoarekin duten akoplamendua ikusten den.



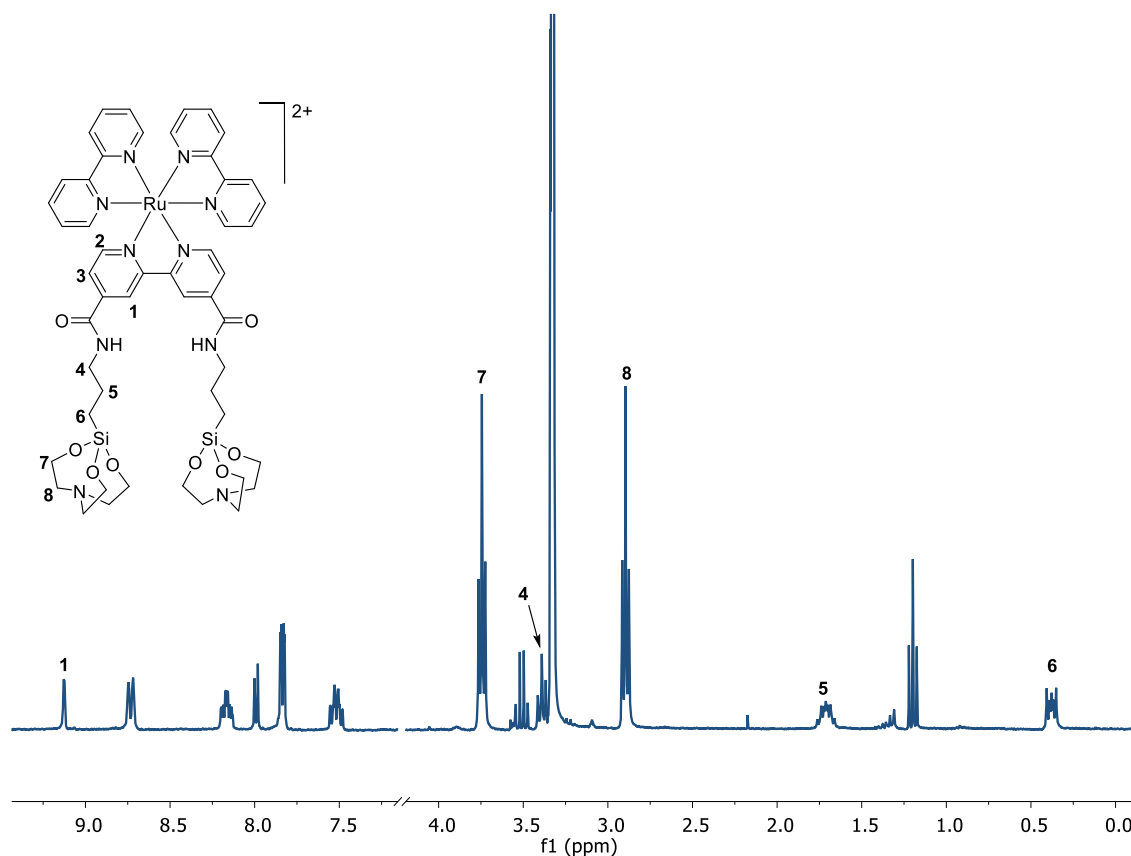
4.11 irudia. **22** konposatuaren ^1H EMN espektroa eta esleitutako egitura (CDCl_3 , 300 MHz).

Silatranoz babestutako biperidina (**23**) sintetizatzeko, Brudvig eta kideek deskribatutako prozedura jarraitu zen, APTES analogoaren kondentsazioaren antzekoa.⁵⁵ Guztiz lehortutako azido biperidina-4,4'-dikarboxilikoa gehiegizko SOCl_2 erabiliz disolbatu zen eta errefluxuan jarri zen 16 h-z. Denbora horren ondoren, SOCl_2 soberakina kendu zen lurruntze bidez, eta hondakinari CH_2Cl_2 , APSIL (**22**) eta Et_3N gehitu zitzaizkion. Disoluzioa giro tenperaturan 3 orduz irabiatu zen, eta sortutako hauspeakina gauean izozkailuan utzi zen. Hori iragazi eta **23** estekatzailea %85eko etekinarekin lortu zen. Produktuaren purutasuna ^1H EMN bidez berretsi zen (**4.12 irudia**).



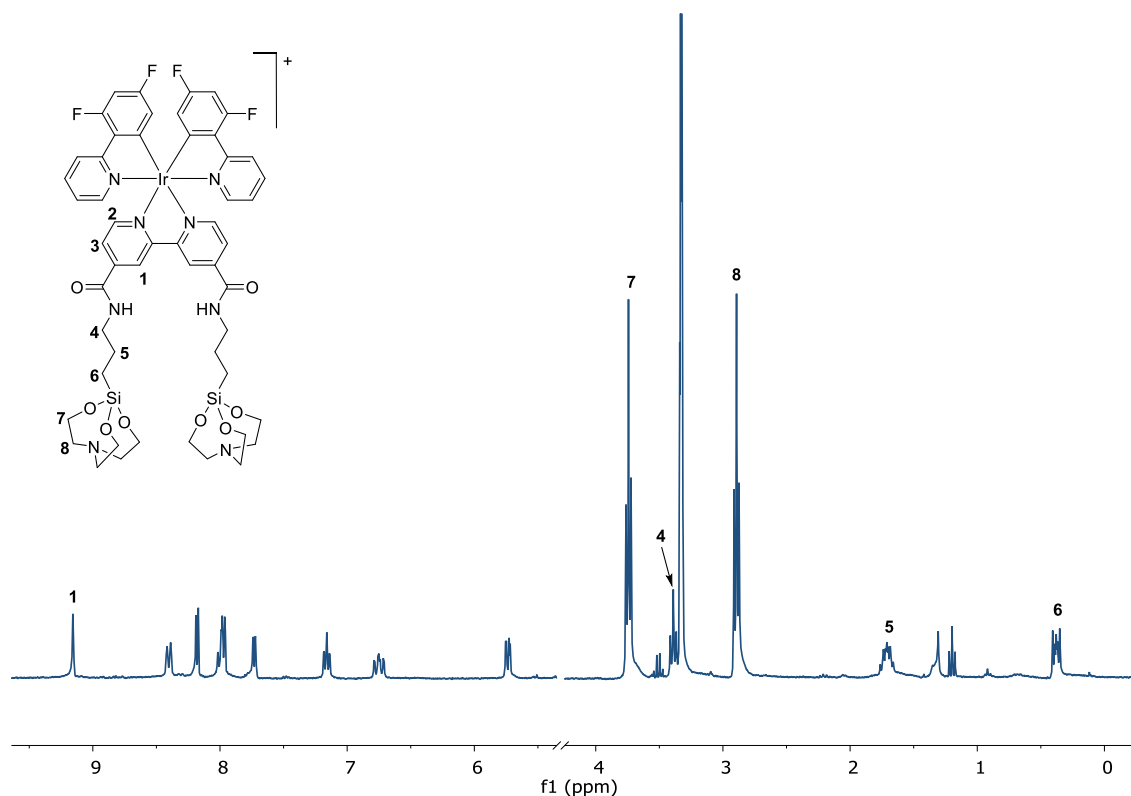
4.12 irudia. 23 konposatuaren ^1H EMN espektroa eta esleitutako egitura (MeOD- d_4 , 300 MHz).

23 eta rutenioaren arteko koordinazioa, $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ bitartekaria eta silatranoz funtzionalizatutako **23** estekatzailea 16 h-z EtOH errefluxuan mantenduz lortu zen. Denbora hori igaro ostean, disolbatzailea hutsunepean kendu zen, eta kontra-ioia KPF_6 gatzaren bidez trukatu zen, MeOH-eko disoluzio kontzentratu batean. Helburuko **Ru_sil** produktua erreakzio nahastean hauspeatu zen eta iragazketaren bitartez isolatu zen, %54ko etekina eta solido gorri bat lortuz. **4.13 irudian** ageri da hauspeakinaren ^1H EMN-a. Patroi espektroskopikoa, oso simetrikoa, **Ru_sil** konposatuari esleitu zitzaion; eta EMN multinuklearraren espektroskopiaren eta DOSY esperimenteren bidez karakterizatu zen.



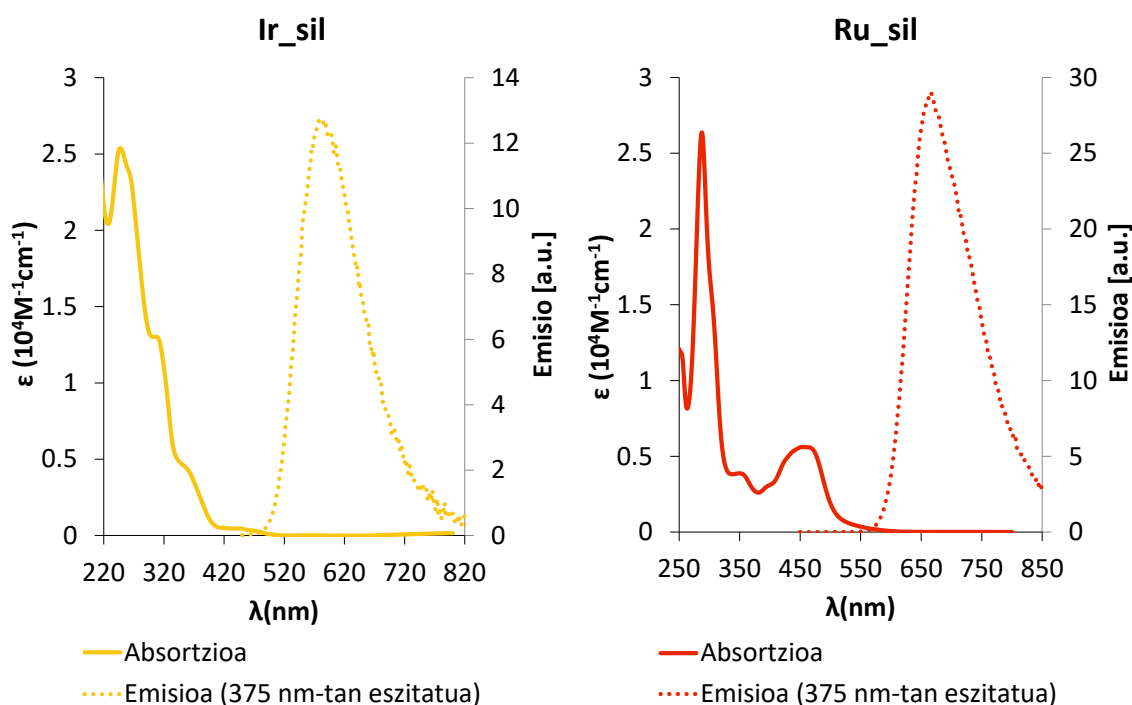
4.13 irudia. *Ru_sil* konposatuaren ^1H EMN espektroa eta partzialki esleitutako egitura (CD_3OD , 300 MHz).

Ir_sil-en sintesirako, $[\text{Ir}(\text{F-ppy})_2\text{Cl}]_2$ iridio dimeroaren aitzindaria, literaturaren arabera sintetizatua, AgOTf-rekin irabiatu zen azetona errefluxu batean 16 h-z, dagokion $[\text{Ir}(\text{F-ppy})_2(\text{azetona})_2]\text{OTf}$ bis-solbatatu konposatu kationikoa osatzeko.⁵⁶ Erreakzioaren gordina zelitazko geruza baten bidez iragazi zen, eta iragazia azetonazko **23** disoluzioaren gainean gehitu zen, eta beste 48 h-z utzi zen errefluxuan. Denbora horren ondoren, nahastea zelitazko geruza baten bidez iragazi zen bigarren aldiz. Iragazkia lurrundu egin zen eta hondakina H_2O -arekin eta dietil eterrarekin garbitu zen, %37ko etekinarekin **Ir_sil** purua lortuz. Konposatu isolatuaren ^1H EMN-a **4.14 irudian** ageri da.



4.14 irudia. *Ir_sil* konposatuaren ^1H NMR espektroa eta partzialki esleitutako egitura (CD_3OD , 300 MHz).

Ir_sil eta **Ru_sil** eredu konposatuaren karakterizazio fotofisikoa metanol disoluzioetan egin zen. Absortzio- eta igorpen-espektroak **4.15 irudian** ageri dira. Absortzio-espektroetan, 1. kapituluan deskribatzen den moduan, energia maximoko intentsitate handieneko banda, estekatzaileen $\pi \rightarrow \pi^*$ trantsizioekin lotu ohi da; energia apalagoko intentsitate txikieneko bandak, berriz, metalaren HOMO orbitalen eta bipiridina estekatzailearen LUMO orbitalen arteko metal-ligando karga-transferentziarekin (MLCT, *Metal-Ligand Charge Transfer*). Eszitazioaren uhin-luzerak ez zuen eraginik izan bi kasuetan esleitutako $^3\text{MLCT}$ igorpen-espektroetan, igorpen maximoa 665 nm eta 585 nm-tan erakutsiz **Ru_sil** eta **Ir_sil** kasuetan, hurrenez hurren.



4.15 irudia. Ir_sil eta Ru_sil konposatuen absorptzio- eta igorpen- espektroak metanolean.

Gainera, eredu konplexuetarako bizi-denborari eta errendimendu kuantikoari buruzko esperimentuak egin ziren. Behatutako bizi-denborak egoera eszitate hirukoitz batetik egindako igorpenarekin bat datoz, eta errendimendu kuantikoak antzeko konposatuentzat deskribatutakoen pareko dira.^{57,58} Daturik esanguratsuenak **4.1 taulan** bildu dira.

4.1 taula. Ir_sil eta Ru_sil konposatuen absorptzio eta igorpen datuak metanolean.

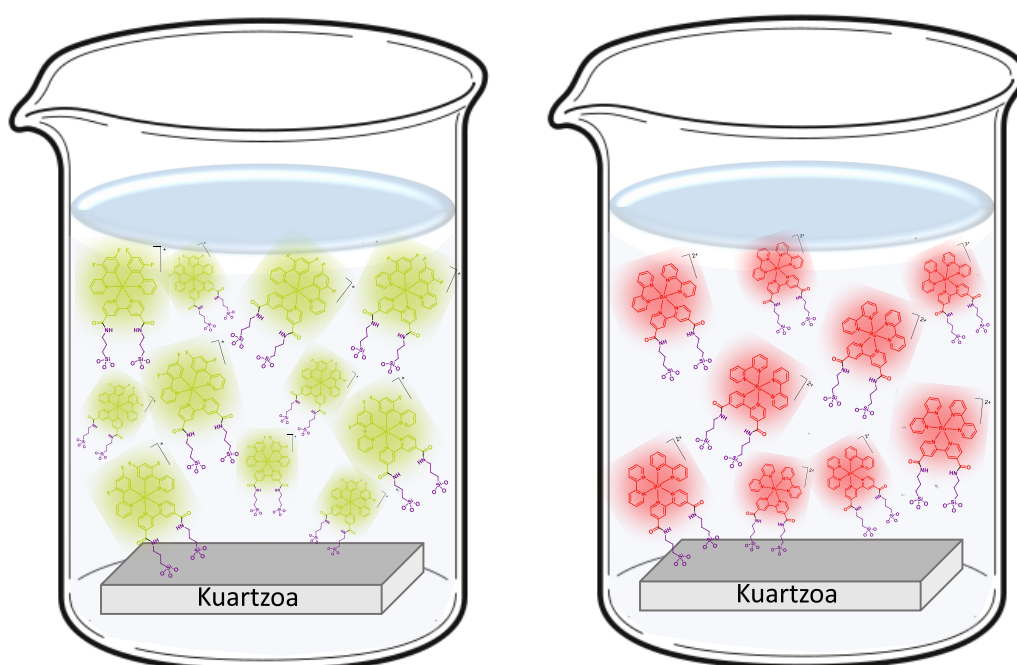
	absortzioa		emisioa		
	λ_{\max} [nm] (ϵ [$10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) ^a		λ_{\max} [nm] ^b	Φ [%] ^b	τ
Ru_sil	250 (2,62); 290 (5,61); 375 (0,60); 460 (1,24)		665	10	735 ns
Ir_sil	254 (4,74); 313 (2,36); 365 (0,79); 450 (0;12)		585	23	5,86 μs

MeOH disoluzioa. a) Absortzioaren erregresio linealean oinarritu, a 10^{-4} M– 10^{-6} M artean 6 kontzentrazio neurtuta. b) Eszitzioa 375 nm-tan. c) eszitzioa EPLED 340 nm-tan, TCSPC, 10 MHz, 5000 kontu.

4.2.2 Immobilizazioa

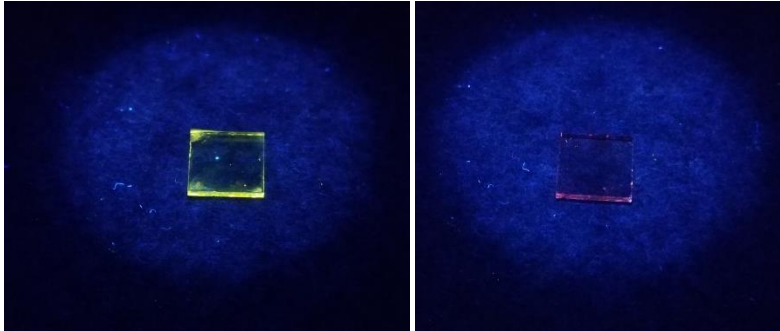
Ir_sil eta Ru_sil sintetizatu eta karakterizatu ondoren, konposatu horiek kuartzozko gainazaletan immobilizatu ziren. 1 cm²-ko kuartzozko xaflak erabili ziren (**4.3 irudia**). Eredue konplexuen monogerruza substratu batean immobilizatzeke, autoantolaketa

immobilizazioa, gainazala disoluzioan murgilduz egin zen, horretarako **Ir_sil** eta **Ru_sil** eredu konposatuen metanol disoluzioak erabiliz. Xaflak plasmaz aktibatu ziren ordubetez, kuartzoko xaflak 30 minutuz **Ir_sil** eta **Ru_sil** metanolaren ama disoluzioetan murgildu baino lehen, **4.16 irudian** erakusten den bezala. 30 minutu igaro ondoren, gainazalak disoluziotik atera eta MeOH-arekin garbitu ziren hiru urratsetan: 10 mL-rekin garbi ziren, ultrasoinuan jarri ziren MeOH garbian 10 minutuz eta berriro ere, MeOH-ko beste 10 mL-rekin garbitu ziren. Garbitze-fasearen ondoren, gainazalak argonez lehortu ziren. Prozedura osoan zehar, gainazalaren aurrealdea, immobilizazio urratsean gorantz begiratzen zuena, kontrolatu egin zen garbiketa eta karakterizazio faserako.



4.16 irudia. *Ir_sil eta Ru_sil MeOH disoluzioetan murgildutako kuartzoko xaflen irudikapena.*

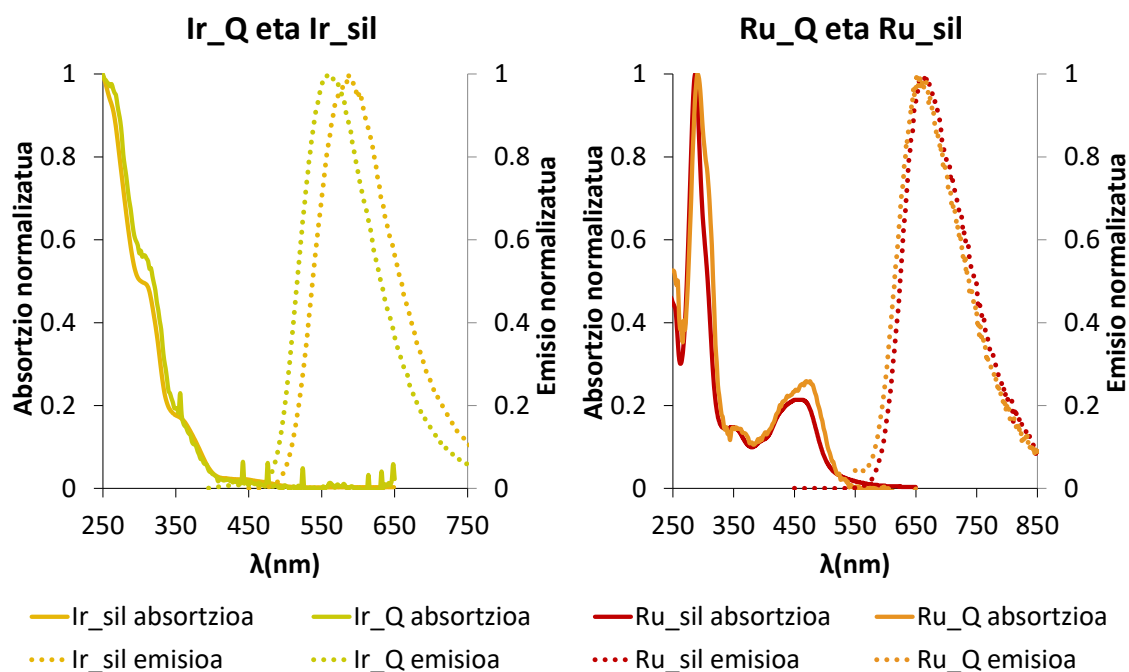
Hala, **Ir_Q** eta **Ru_Q** laginak lortu ziren. **4.17 irudian** ageri den bezala, kuartzoko gainazaletan konposatu organometalikoak modu eraginkorrean immobilizatu zirela “begi hutsez” ikusi ahal izan zen ultramore argiaren azpian, disoluzio amak kontzentratuak erabiltzen zirenean.



4.17 irudia. *Ir_Q* eta *Ru_Q* kuartzozko bi laginen igorpena, 365 nm-tan kitzikatuta.

Optimizazio-prozesu baten ondoren, urperatze-denbora 30 minutuan finkatu zen, eta estaldura kontrolatu egin zen metanolean konplexuen disoluzio amen hainbat kontzentrazio erabiliz. Disoluzioen kontzentrazioak oso diluituetatik ($1 \cdot 10^{-8}$ M) kontzentratuagoetara ($5 \cdot 10^{-5}$ M) zihoazen. Halaber, gainazal mistoak lortu ziren murgiltze bidez, bi **IrRu_Q** konposatuen nahasketa zuten disoluzio amak erabiliz.

Ir_Q eta **Ru_Q** kuartzozko laginen absortzioa eta igorpena, estaldura eta propietate fotoluminiszenteak zehazteko neurtu ziren. **4.18 irudian**, **Ir_sil** eta **Ru_sil** erabiliz funtzionalizatutako kuartzozko bi xaflen absortzio- eta igorpen-espektro normalizatuen adibidea jaso da, eta bakoitza bere disoluzio-espektroarekin alderatu da. Ikus daitekeenez, xurgapen-espektroak forma bera gordetzen du disoluzioan, eta gainazalean ainguratzen da. Aldiz, bi konplexuek, depositatu ostean, aldaketa hipsokoromiko txiki bat jasaten dute igorpenaren maximoetan, eta hori bereziki nabarmena da **Ir_sil** konposatuarentzat.



4.18 irudia. Ir_Q eta Ir_sil eta Ru_Q eta Ru_sil absorptzio- eta igorpen-espektro normalizatuak.

Literaturan adierazi den bezala, gainazal funtzionalizatuaren absorptzio-espektroak fluoroforoen gainazalaren estaldura zenbatesteko erabil daitezke.⁵⁹

Gainazal estalduraren ekuazioa honela definitzen da (1 ekuazioa):

$$\Gamma \left(\frac{\text{molekulak}}{\text{cm}^2} \right) = N_A (\text{molekula} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot c_{surf} (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (1)$$

Azaleraren Beer-Lambert legearen 2 ekuazioa, gainazalaren estalduraren 1 ekuazioan ordezkatuta, 3 ekuazioa lortzen da, literaturan erabilitako ekuazio orokorra.

$$c_{surf} (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}) = \frac{A_{surf}}{\varepsilon_{\lambda} (\text{M}^{-1})} = \frac{A_{surf}}{1000 \cdot \varepsilon_{\lambda} (\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})} \quad (2)$$

$$\Gamma \left(\frac{\text{molekulak}}{\text{cm}^2} \right) = \frac{A_{\lambda} \cdot N_A}{\varepsilon_{\lambda} \cdot 1000} \quad (3)$$

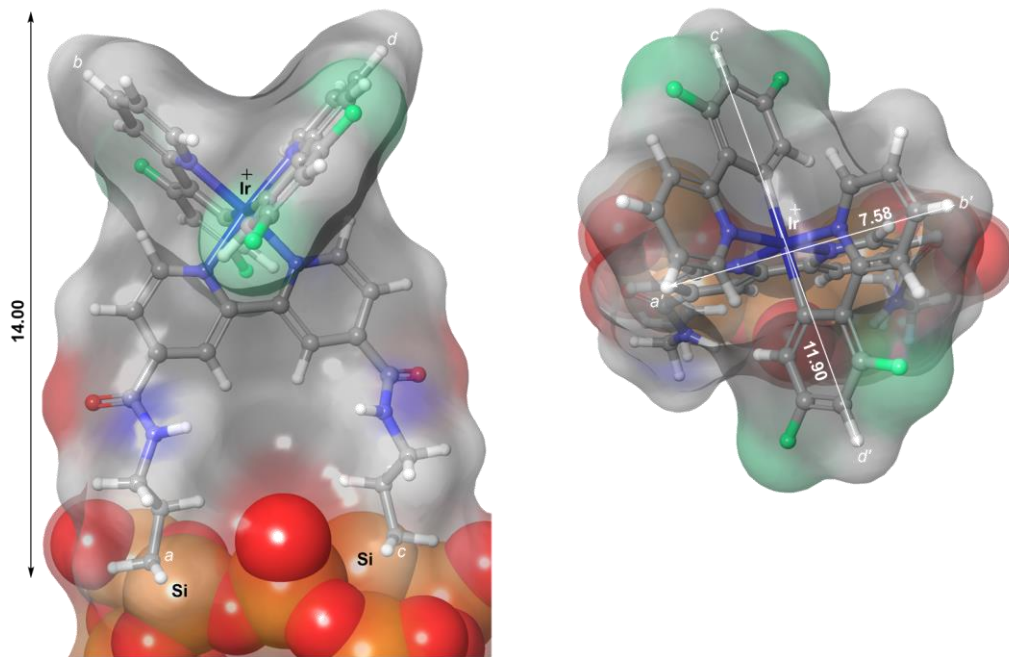
non, A_{λ} gainazal aldatuan uhin-luzera jakin batean neurtutako absorptantzia, ε_{λ} konposatuaren disoluzioan eta uhin-luzera berean lortutako itzaltze-koefizientea eta N_A Avogadroren zenbakia diren. Ekuazio hori erabiliz, estaldura (Γ) molekulak/cm² unitatean lortzen da.

Kalkulu horietarako, itzaltze-koefiziente molarra bera izan zen disoluzioan zeuden konposatuentzat eta gainazalean lotutakoentzat.^{55,60} Hurbilketa hori arrazoizkoa dirudi, bi espektroen formaren antzekotasuna kontuan hartuta, arestian aipatu den bezala. Askotan, zenbatespenerako, Soretan bandaren itzaltze-koefizientea erabiltzen da.⁶¹ Gure kasuan, zenbatespen zehatzagoa lortzeko, uhin-luzera bakarreko itzaltze-koefizientea erabili beharrean, **Ir_sil** eta **Ru_sil** konposatuen MeOH disoluzioen eta dagozkien azalaren espektro guztiak erabili ziren, 250-650 nm-ko tartean (**4.18 irudia**). Bestela esanda, 3 ekuazioa 4 ekuazioa bihurtu zen, eta (Γ) estaldura kalkulatzeko, adierazpen horren minimo karratuak doitu ziren hautatutako tartean (250-650 nm).

$$A_{\lambda} = \frac{1000 \cdot \Gamma}{N_A} \varepsilon_{\lambda} \quad (4)$$

Arestian aipatu bezala, metodo horren bidez espektro osoa erabil daiteke gainazalaren estaldura-maila kalkulatzeko, eta, horren ondorioz, kalkulu zehatzagoa egin daiteke puntu bakarreko neurketaren erabilerarekin alderatuta. Metodologia hori bereziki garrantzitsua da UM-en espektroen “forman” immobilizazioaren ostean desbideraketa txikiak hautematen direnean. **Ir_Q** eta **Ru_Q** laginen kasuan, estaldura Soretan bandan kalkulatzeko denaren emaitza bera ematen du.

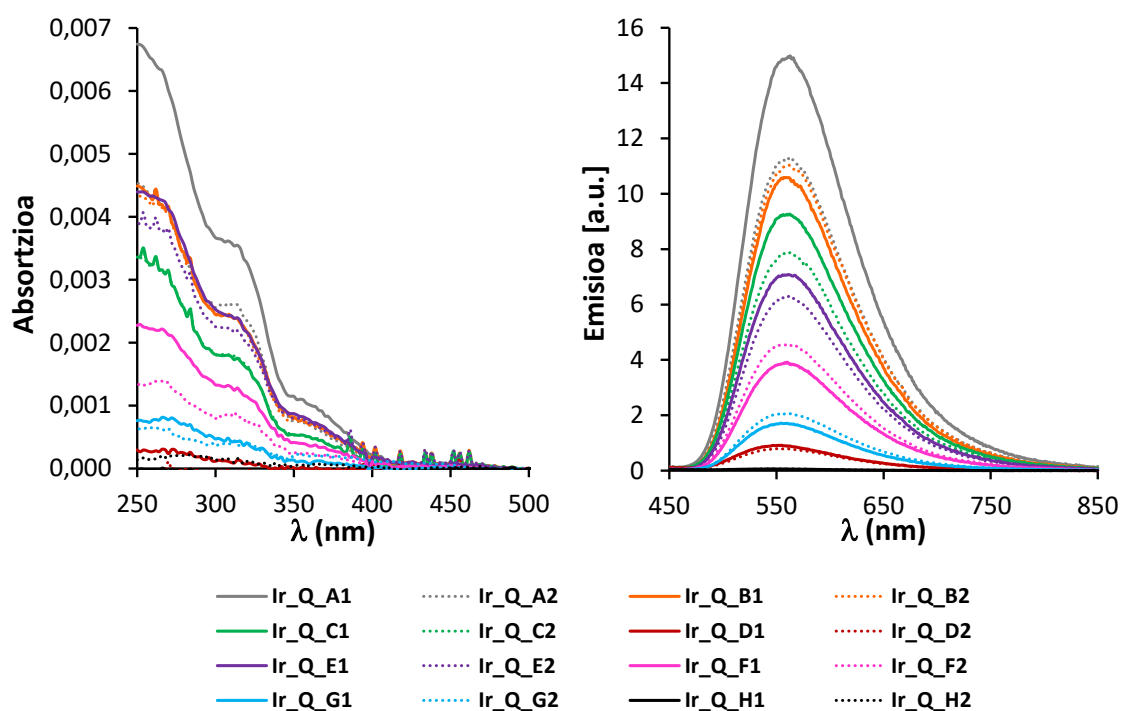
Absortzioaren neurketek estaldura gainazal bakoitzeko molekuletan egiten dutenez, monogeruzako estaldura kalkulatzeko, beharrezkoa da sentsoaren bolumena ezagutzea, azalera-unitate bakoitzeko molekula-kopuru maximoa kalkulatzeko. Horretarako, Cossío irakaslearen taldean **Ir_sil** konposatuaren batez besteko bolumena kalkulatu zen SiO₂ oxido baten gainean, DFT bidez (**4.19 irudia**). Kalkuluek erakusten dutenez, **Ir_pil** konposatuaren bolumena 1,4 x 0,76 x 1,12 nm³ da. Beraz, pentsa liteke sentsoare monogeruzak 1·10¹⁴ molekulak/cm²-ko estaldura duela.



4.19 irudia. *Ir_sil* konposatuaren kalkulaturako azalera silizio oxido baten gainazalean.

Beraz, iterazioaren ikuspegitik lortutako gainazal-estalduraren balioa erraz bihur daiteke monogeruzako kopuruan (ML), $1\text{ML} = 1 \cdot 10^{14}$ molekula cm^2 bakoitzeko konbertsio sinplea erabiliz.

4.20 irudian, estaldura-prozesuaren bidez prestatutako **Ir_Q** laginen absortzio- eta igorpen-espektroak ageri dira, kontzentrazio desberdinetako **Ir_sil** konposatuaren disoluzio amen bidez. Gainera, **4.2 taulan** kalkulaturako estaldura edo **Ir_Q** laginak, molekula/ cm^2 -tan eta monogeruzako kopurutan, eta ligin batzuen disoluzio amaren kontzentrazioak laburtzen dira. Aldatutako azalerak bikoiztuta egin ziren, metodologia errepikakorra zela baieztatzeko.



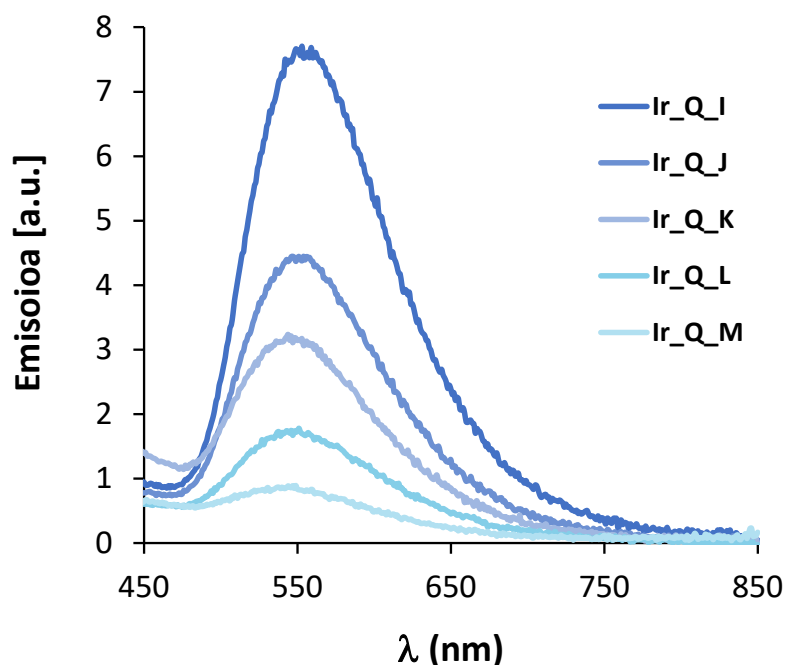
4.20 irudia. Zenbait Ir_Q laginen absortzio- eta igorpen-espektroak.

4.2 taula. Kalulatutako Ir_Q gainazalak.

Kodea	[Ir_sil] M	ML	molek/cm ²
Ir_Q_A1	5,00E-05	0,845	8,45E+13
Ir_Q_A2	5,00E-05	0,637	6,37E+13
Ir_Q_B1	1,00E-05	0,600	6,00E+13
Ir_Q_B2	1,00E-05	0,625	6,25E+13
Ir_Q_C1	5,00E-06	0,525	5,25E+13
Ir_Q_C2	5,00E-06	0,445	4,45E+13
Ir_Q_D1	5,00E-06	0,401	4,01E+13
Ir_Q_D2	5,00E-06	0,355	3,55E+13
Ir_Q_E1	2,50E-06	0,222	2,22E+13
Ir_Q_E2	2,50E-06	0,259	2,59E+13
Ir_Q_F1	1,25E-06	0,097	9,66E+12
Ir_Q_F2	1,25E-06	0,118	1,18E+13
Ir_Q_G1	1,00E-06	0,051	5,07E+12
Ir_Q_G2	1,00E-06	0,044	4,45E+12
Ir_Q_H1	6,13E-07	0,003	3,19E+11
Ir_Q_H2	6,13E-07	0,003	3,09E+11

Kuartzozko euskarriak $1 \cdot 10^{-6}$ M -ko edo gutxiagoko disoluzio amaren kontzentrazioekin funtzionalizatu zirenean, estaldura-maila baxuegia izan zen absortzio-espektro fidagarria lortzeko eta monogeruzako estaldura zenbateteko. Beraz, lagin horietarako, monogeruza kopurua igorpen intentsitatearen arabera zenbatetsi zen (teknika sentikorragoa), eta emisioa aurrez neurtutako eta erreferentzia gisa ezarritako

laginarekin alderatu zen. Azken lagin horren estaldura-maila absortzio-espektroaren arabera neurtu zen eta fidagarritzat jo zen. **4.21 irudiak** gainazal diluituen igorpen-espektroak erakusten ditu, eta **4.3 taulak** laginen estaldura-maila jasotzen du.



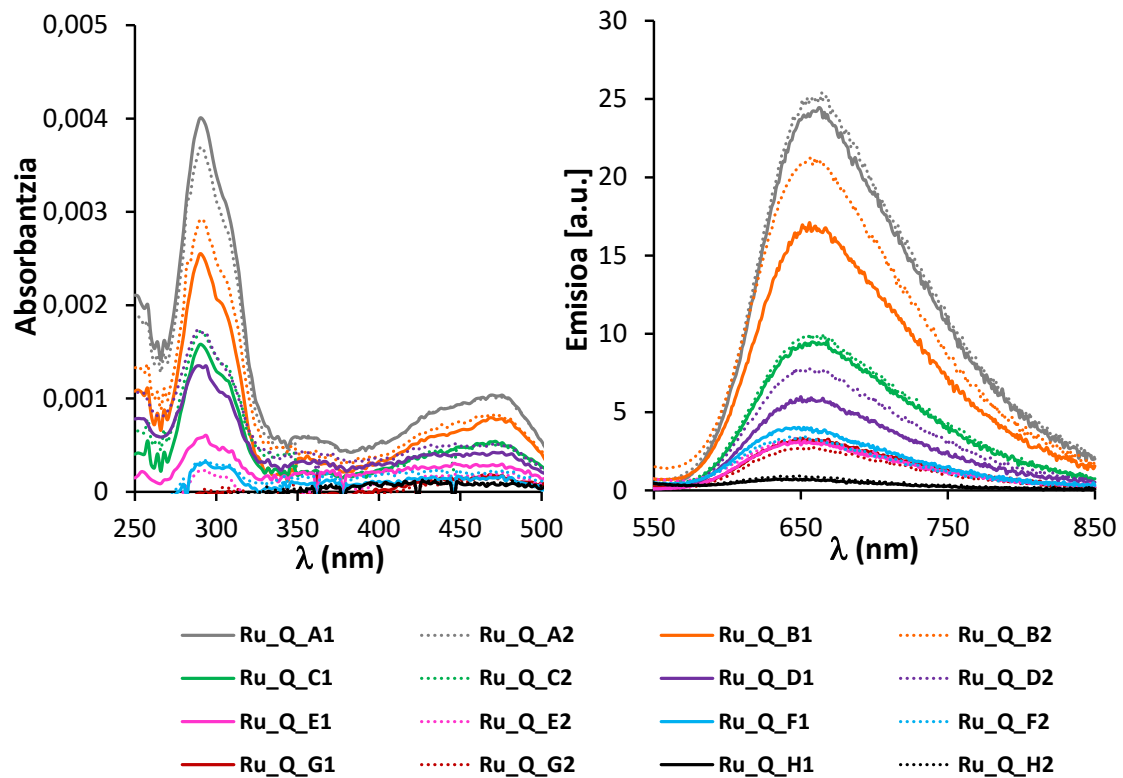
4.21 irudia. Diluitutako Ir_Q laginen absortzio- eta igorpen-espektroak.

4.3 taula. Ir_Q diluituaren eta erreferentzia gisa erabilitako Ir_Q_B1 laginaren gainazalak.

Kodea	[Ir_sil] M	Intentsitatea ^a	ML	molek/micra ²
Ir_Q_B1	1,00E-05	105830	0,600	600000
Ir_Q_I	1,00E-06	7528	0,043	42680
Ir_Q_J	8,00E-07	4369	0,025	24767
Ir_Q_K	6,00E-07	3090	0,018	17522
Ir_Q_L	4,00E-07	1646	0,009	9333
Ir_Q_M	2,00E-07	822	0,005	4662

MeOH ama disoluzioak. a. Igorpen intentsitateak 560 nm-tan neurtuta, 375 nm-tan eszitatua. Ir_Q_B1 erreferentziako lagin gisa erabilia.

Ikuspegi bera erabili zen Ru_sil konposatuarekin funtzionalizatutako gainazalean. **4.22 irudian** ageri dira hainbat Ru_Q laginen absortzio- eta igorpen-espektroak. Lagin horien estaldura-maila, monogeruzako kopuruaren arabera, eta erabilitako disoluzio amen kontzentrazioa **4.4 taulan** laburtzen dira.



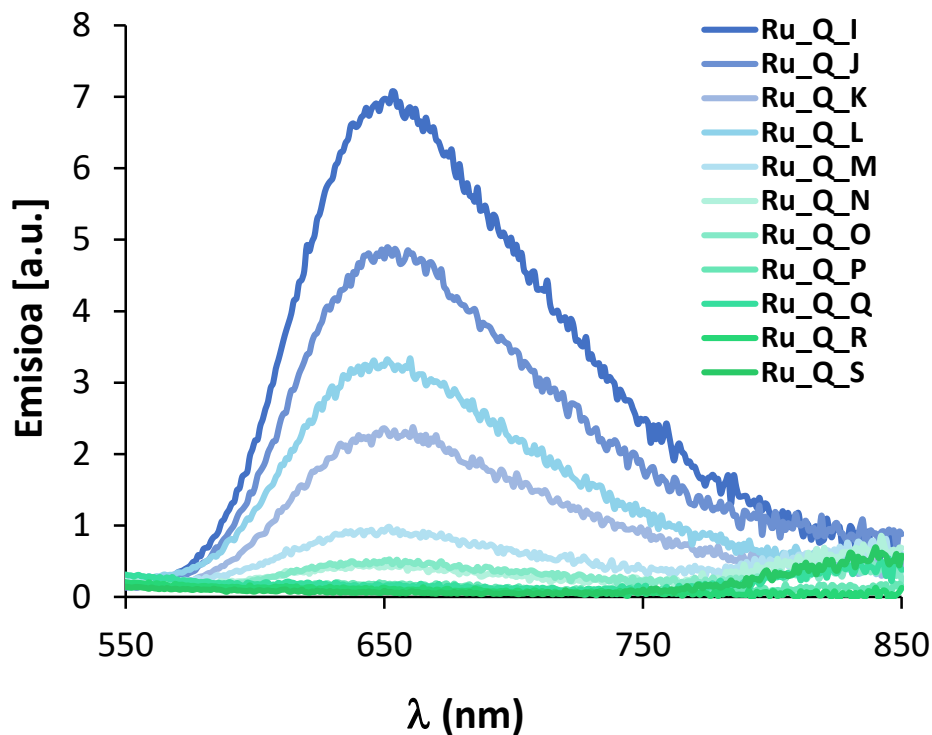
4.22 irudia. Hainbat Ru_Q laginen absortzio- eta igorpen-espektoak.

4.4 taula. Neurtutako Ru_Q gainazalak.

Kodea	[Ru_sil] M	ML	molek/cm ²
Ru_Q_A1	5,00E-05	0,55	4,8E+13
Ru_Q_A2	5,00E-05	0,52	5,0E+13
Ru_Q_B1	1,00E-05	0,34	3,4E+13
Ru_Q_B2	1,00E-05	0,41	4,3E+13
Ru_Q_C1	5,00E-06	0,21	1,9E+13
Ru_Q_C2	5,00E-06	0,23	2,0E+13
Ru_Q_D1	5,00E-06	0,21	1,2E+13
Ru_Q_D2	5,00E-06	0,23	1,6E+13
Ru_Q_E1	2,50E-06	0,18	6,0E+12
Ru_Q_E2	2,50E-06	0,11	6,7E+12
Ru_Q_F1	1,25E-06	0,13	8,0E+12
Ru_Q_F2	1,25E-06	0,13	6,8E+12
Ru_Q_G1	1,00E-06	-	-
Ru_Q_G2	1,00E-06	-	-
Ru_Q_H1	6,13E-07	-	-
Ru_Q_H2	6,13E-07	-	-

Kasu horretan ere, disoluzio ama diluituekin ($1 \cdot 10^{-6}$ M edo gutxiagokoak) aldatutako substratuen kasuan, Ru_Q_B1 azalera erabili zen erreferentzia gisa. 4.23 irudiak

gainazal diluituen igorpen-espektroak erakusten ditu, eta **4.5 taulak** laginen estaldura-maila jasotzen du.



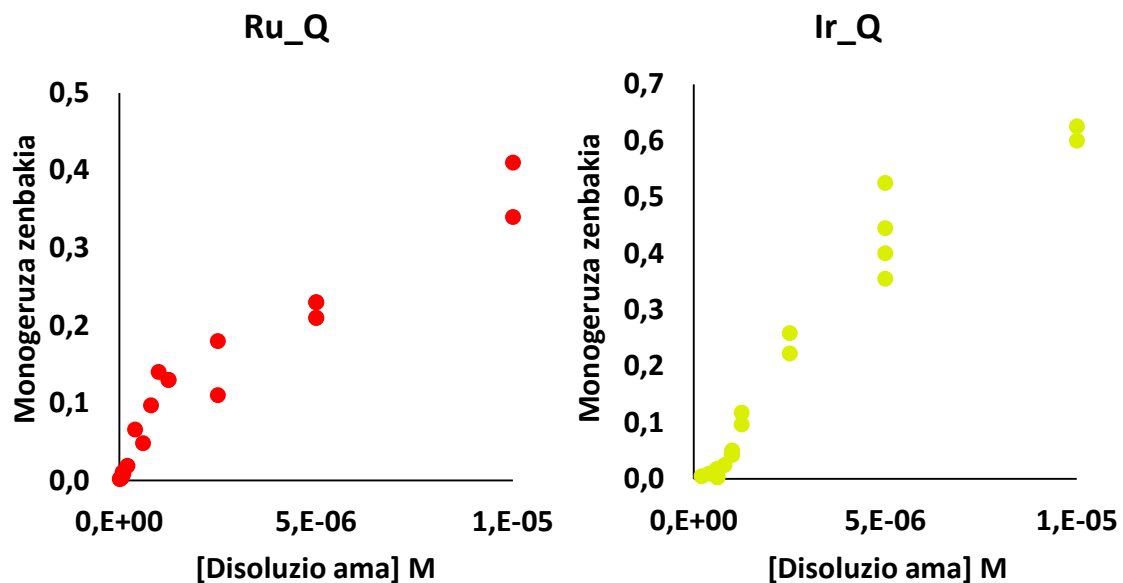
4.23 irudia. Ru_Q lagin diluituen igorpen-espektroak.

4.5 taula. Ru_Q diluituaren eta erreferentzia gisa erabilitako Ru_Q_B1 laginaren gainazalak.

Kodea	[Ir_sil] M	Intentsitatea ^a	ML	molek/cm ²
Ru_Q_B1	1,00E-05	1,69E+04	0,340	3,4E+13
Ru_Q_I	1,00E-06	6,85E+03	0,140	1,4E+13
Ru_Q_J	8,00E-07	4,80E+03	0,097	9,7E+12
Ru_Q_K	6,00E-07	2,24E+03	0,048	4,8E+12
Ru_Q_L	4,00E-07	3,34E+03	0,066	6,6E+12
Ru_Q_M	2,00E-07	8,57E+02	0,019	1,9E+12
Ru_Q_N	1,00E-07	4,39E+02	0,008	8,4E+11
Ru_Q_O	8,00E-08	4,91E+02	0,011	1,1E+12
Ru_Q_P	6,00E-08	1,84E+02	0,004	4,0E+11
Ru_Q_Q	4,00E-08	1,38E+02	0,003	3,1E+11
Ru_Q_R	2,00E-08	1,00E+02	0,003	2,6E+11
Ru_Q_S	1,00E-08	7,32E+01	0,002	1,7E+11

4.24 irudian, Ir_Q eta Ru_Q laginen estaldura-maila ageri da, abiapuntuko disoluzio amaren kontzentrazioaren aurrean monogerezako kopuruan. Lortutako emaitzen arabera, zuzeneko korrelazioa dago hasierako kontzentrazioaren eta metatutako konposatu kantitatearen artean, eta, horri esker, kuartzoko gainazal batean konposatu

organometalikozko geruza trinko eta sakabanatuak depositatzeko metodologia fidagarria da. Bikoiztuek metodoaren erreproduzigarritasuna berresten dute.



4.24 irudia. Ru_Q eta Ir_Q laginen estaldura-maila, monogeruzan, sintesian erabilitako disoluzio amaren kontzentrazioko.

Eredu konplexu organometaliko fosforeszente bakarra zuten gainazalez gain, gainazal mistoak ere nahi ziren. Ildo horretan, gainazal hibridoak modu kontrolatuan eta sistematikoa antolatzeke, eredu konposatu bakoitzetik metatutako kantitatea kuantifikatu behar izan zen.

Konposatu batek eta besteak gainazal hibridoetan duten estaldura honako kasu honetan oinarritzen da: igorpen totala bi konposatuaren igorpenaren konboluzioa da. Beraz, (5) ekuazioa aplika daiteke. Berrito ere, disoluzioan dauden bi konposatuaren xurgapen-espeketroak ezagututa, eta absortibitate molarrak disoluzioan eta gainazalean berdinak direla onartuta, estaldura karratu txikiaren erregresioaren bidez kalkulatu zen, 5 ekuazioa 250 eta 650 nm arteko tartean aplikatuz.

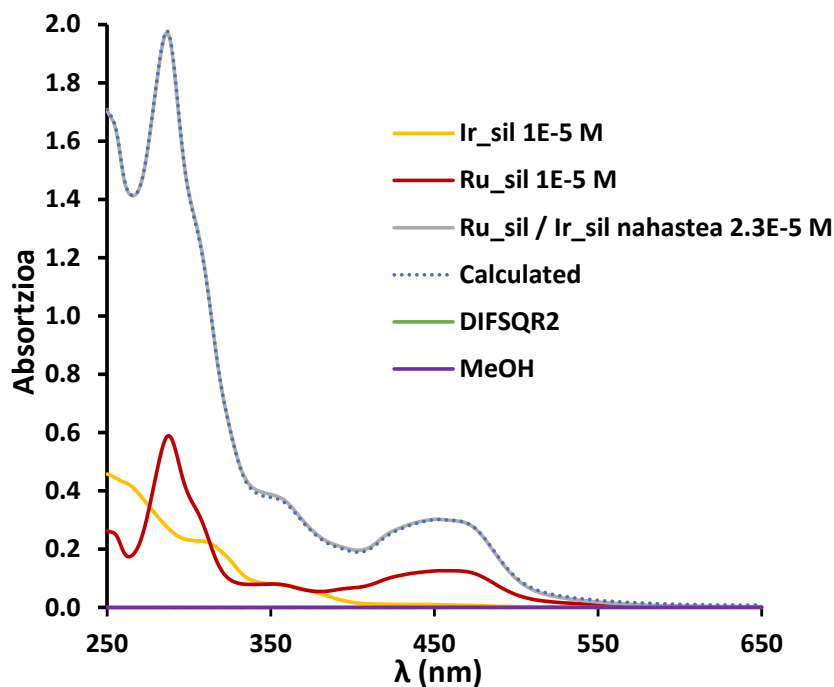
$$A_{\lambda_{tot}} = A_{\lambda_{Ir}} + A_{\lambda_{Ru}} = \frac{1000}{N_A} (\Gamma_{Ir} \cdot \varepsilon_{\lambda_{Ir}} + \Gamma_{Ru} \cdot \varepsilon_{\lambda_{Ru}}) \quad (5)$$

non, $A_{\lambda_{Ir}}$ eta $A_{\lambda_{Ru}}$ uhin-luzera jakin batean gainazal funtzionalizatuaren absortzio totalaren bataren eta bestearen kontribuzioa, ε_{λ} konposatuaren disoluzioan eta uhin-luzera berean lortutako itzaltze-koefizientea eta N_A Avogadroren zenbakia diren. Ekuazio hori erabiliz, estaldura (Γ) molekulak/cm² unitatean lortzen da.

Hasiera batean, kontzentrazio ezaguneko disoluzio ama misto baten konposizioa baieztatzeko, dekonboluzio metodologia berdina probatu zen, disoluzioetarako 6 ekuazio analogoan oinarrituta.

$$A_{\lambda_{tot}} = c_{Ir} \cdot \epsilon_{\lambda_{Ir}} + c_{Ru} \cdot \epsilon_{\lambda_{Ru}} \quad (6)$$

4.25 irudian, konposatu puruen (**Ir_sil** (horiz) eta **Ru_sil** (gorriz)) MeOH disoluzioen absortzioa ageri da, $1 \cdot 10^{-5}$ M-eko kontzentrazioan. Absortzio urdina, berriz, disoluzio misto baten absortzio esperimentalak da, eredu konposatu bakoitzaren $2,3 \cdot 10^{-5}$ M-eko kontzentrazioan. Lerro urdin etenez adierazitakoa kalkulaturako absorbantzia da, bi espektroen konboluziotik datorrena, 6 ekuazioaren arabera. Minimo karratu txikieneko foiketak adierazten du $2,2 \cdot 10^{-5}$ eta $2,4 \cdot 10^{-5}$ M-eko kontzentrazioan daudela **Ru_sil** eta **Ir_sil**, hurrenez hurren.



4.25 irudia. Ir_sil 1E-5 M absortzio-espektroak (horiz), Ru_sil 1E-5 M (gorriz), Ir_sil eta Ru_sil konposatu bakoitzaren 2,3 E M-eko nahaste disoluzioa (grisez) eta 6 ekuazioko karratu txikien doiketarekin kalkulaturakoa (lerro eten urdinez).

Esan bezala, gainazal funtzionalizatu horien helburua substratu eredu gisa erabiltzea zen, konfigurazio optikoa optimizatzeko. Ildo horretan, gainazal mistoak ere erabili ziren

instrumentazio optikoaren detekzio-muga zehazteko (hau da, kolore bateko molekulen gutxieneko kopurua, beste kolore batean igortzen duten molekulez estalitako gainazal batean hauteman daitezkeenak).

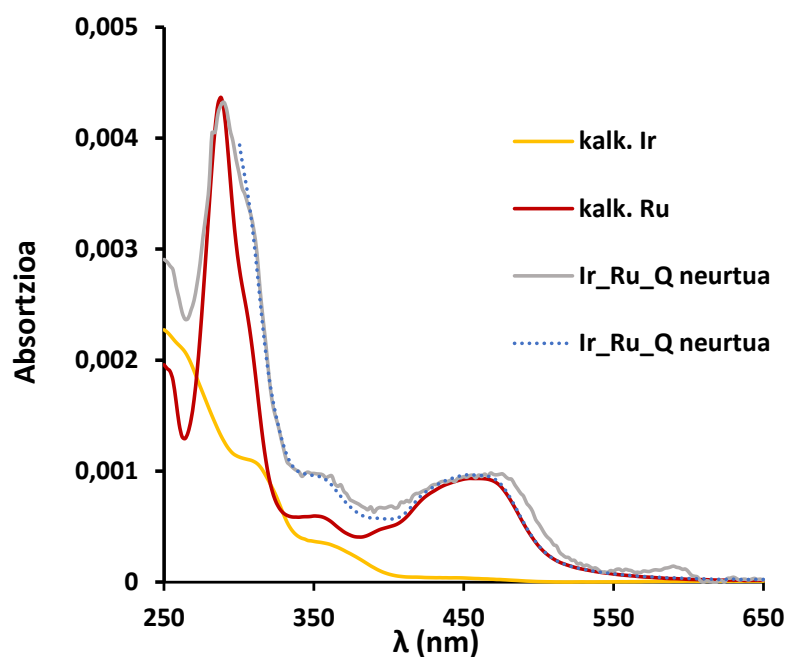
Beraz, aurretiazko esperimentu batzuk egin ziren. Gainazal batzuk **Ir_sil** eta **Ru_sil** proportzio desberdinekin prestatu ziren. Berriro ere, gainazal horien espektroetan oinarrituta, **Ir_sil** eta **Ru_sil** konposatueta metatutako kantitatearen zenbatespena kalkulatu zen, disoluzio mistoetarako eta konposatu puruekin funtzionalizatutako gainazaletarako deskribatutako kalkuluak konbinatuz.

Lortutako koefizienteekin, xafla bakoitzean depositatutako eredu konposatuaren kopurua zenbatetsi zen, aurretik azaldutako gainazaleko estalduraren ekuazioarekin.

4.6 taulan, immobilizatutako **Ir_sil** eta **Ru_sil** konposatuen proportzio desberdineko 5 substratu laburtzen dira. Adibide gisa **4.26 irudian** C substratuaren absortzio-espektroa ageri da eta dagozkien **Ir_sil** eta **Ru_sil** absortzio kalkulatuarekin eta batutako absortzio-espektroekin batera.

*4.6 taula. Disoluzio amen kontzentrazioa eta **Ir_Ru_Q** gainazal batzuen kuantifikazioa.*

	Disoluzioak				Gainazalak	
	[Ir_sil] · 10⁵ M	[Ru_sil] · 10⁵ M	%Ir exp.	%Ru exp.	%Ir exp.	%Ru exp.
Ru_sil		4,73	0	100		
A	0,34	4,00	8	92	1	99
B	0,70	3,48	17	83	2	98
C	1,69	2,19	44	56	8	91
D	2,64	0,88	75	25	46	54
E	2,96	0,41	88	12	67	36
Ir_sil	3,50		100	0		

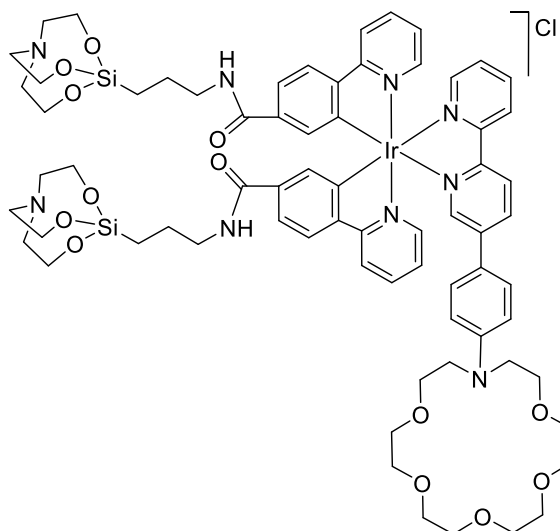


4.26 irudia. Kalkulatutako Ir_sil eta Ru_sil konposatuaren absortzio-espektroak eta horien batura, eta Ir_Ru_Q laginaren espektro esperimental.

Emitza horietan oinarrituta (**4.6 taula**), badirudi **Ru_sil** konposatuaren immobilizazioa azkarragoa zela **Ir_sil** konposatuarekin alderatuta. Hori kontraesana zen, emaitza horiek gainazalaren depositatze puruarekin alderatuz gero; izan ere, $1 \cdot 10^{-5}$ M-eko disoluzio amaren kontzentrazio bera erabiliz, depositatze kopurua 0,4 ML eta 0,6 ML ziren **Ru_sil** eta **Ir_sil** konposatuentzat, hurrenez hurren. Bi konposatuaren arteko oztopo edo lehiakortasun batek eragin dezake hori. Beste arrazoi bat izan liteke disoluzio amaren kontzentrazio okerra, bere lotean gatz-ezpurutasunen ondorioz; izan ere, **Ru_sil** eta **Ir_sil** antzeko egitura dutenez, metatze-erritmo alderagarria imajina liteke. Beraz, ildo horretan, esperimentu osagarriak behar dira.

4.3 C6 KONPOSATUA

3. kapituluaz azaldu den bezala, **C6** konplexuak Ba^{2+} detektatzeko emaitzarik onenak erakutsi zituen. Hori dela eta, **C6** aukeratu zen kuartzo gainazal batean immobilizatzeko eta haren portaera aztertzeko. **4.27 irudian** **C6** konplexua gainazalari lotzeko aurreikusten den espaziatzaile-fluoroforo-hartzaile (**C6_sil**) diseinua ageri da.



C6_sil

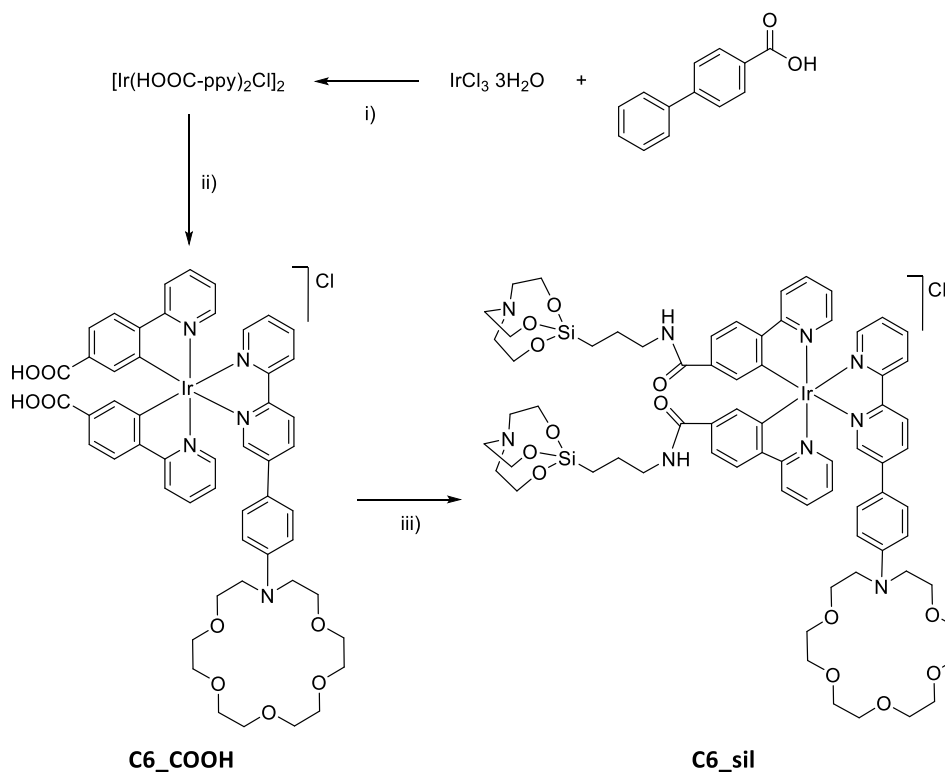
4.27 irudia. C6_sil konposatuaren egituraren diseinua.

Erantsitako silatrano taldeak sartzeko, **Ru_sil** eta **Ir_sil** konposatuen ikuspegi bera (amida eraketa) erabili zen. Hala ere, kasu horretan, lehen deskribatutako konposatuak ez bezala (**Ru_sil** eta **Ir_sil**), estekatzaile bipiridilikoak ezin zituen espaziadoreak eraman, Ba²⁺-rako unitate hartzaileak eman behar baitituzte. Hala, bi fenilpiridina ligandoei itsatsitako bi APSIL espaziatzaile gehitzeko diseinatu da **C6_sil**.

Hurrengo atalean, **C6_sil** konposatuaren sintesia eta kuartzozko gainazal batean egindako immobilizazioa deskribatuko dira, laginen karakterizazio fotofisikoarekin batera.

4.3.1 Sintesia

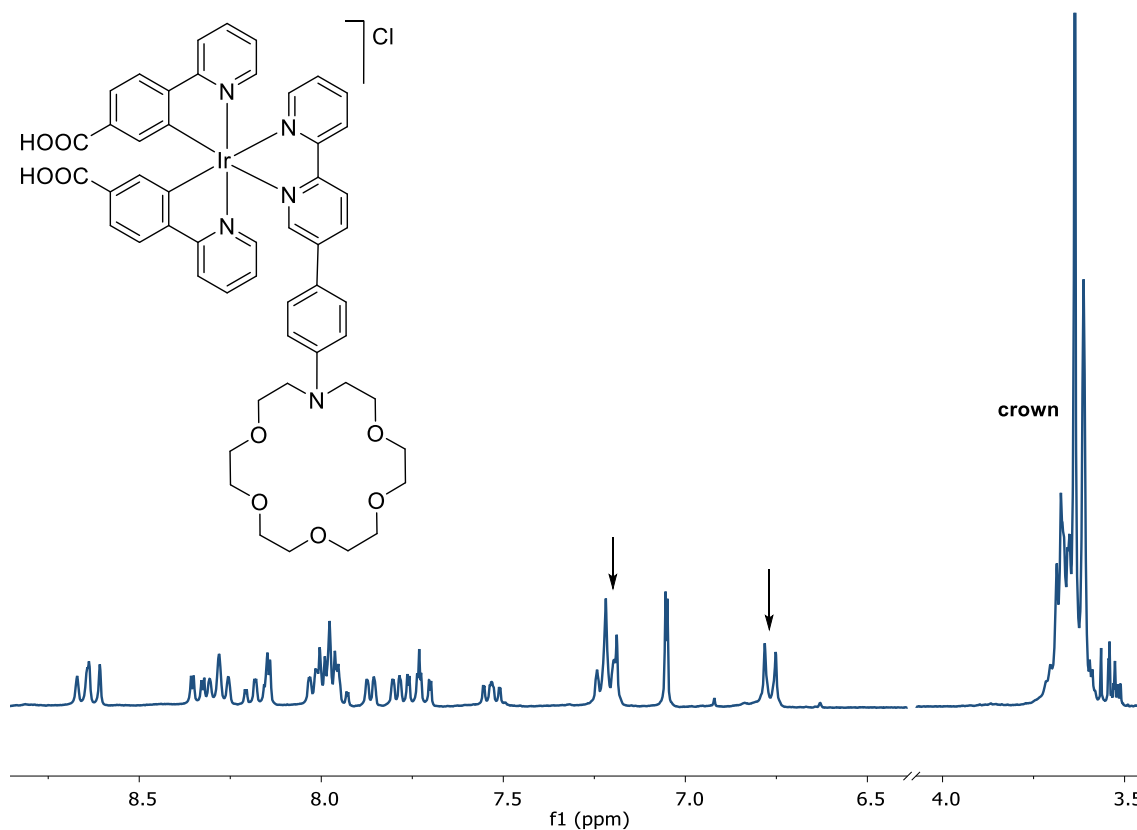
C6_sil konposatuaren bide sintetikoak **C6_COOH** konplexuaren sintesia eragin zuen, merkatuan eskuragarri zegoen azido 4-(2-piridinil)bentzoikotik eta iridioaren aitzindaritik abiatuta, dimeroa eta iridio konplexua eratzeko, eta, azkenik, APSIL eranstea. **C6_sil** konposatuaren diseinuan aldeetako bi lotze taldeak ppy estekatzailean daudenez –ez bipiridina estekatzailean–, APSIL-aren eransketa azkeneko urratsean egin zen. Erreakzio segida hori iridio dimeroaren sintesirako erabilitako baldintza gogorretan silatranoaren degradazioa ekiditeko diseinatu zen, azido 4-(piridin-2-il)bentzoikoan zuzenean sartu bazen. Hala, **C6_sil** lortzeko diseinatutako bidea **4.6 eskeman** ageri da.



4.6 eskema. *C6_sil* konposaturako ibilbide sintetikoak. i) $\text{H}_2\text{O}/2\text{-etoxietanol}$ (1:4, v/v), 110 °C. ii) **L2**, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (2:1, v/v), 35 °C. iii) EDC·HCl, NHS, **22**, DMF.

Karboxilikoa duen dimeroa lortzeko, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ eta azido 4-(piridin-2-il)bentzoikoa erabili ziren, H_2O eta 2-etoxietanol (1:4, v/v) nahastean. Erreakzioan sortutako hauspeakina iragazi eta lehortu egin zen, eta %60ko etekina zuen solido laranja bat lortuz.

L2 estekatzaila iridioan koordinatzeko, **C6_COOH** sortuz, jatorriko **C6** konplexu kationikoarentzat 3. kapitulan deskribatutako baldintza berdinak erabili ziren. Dimeroa eta **L2** errefluxuan jarri ziren 16 h-z CH_2Cl_2 eta MeOH nahastean. Denbora horren ondoren, disolbatzaileak lurrundu egin ziren eta hondakina CH_2Cl_2 kantitate txikiekin garbitu zen, %70eko etekina duen solido gorria lortzeko. **C6_COOH** isolatuaren ^1H EMN-ak produktuaren garbitasuna berretsi zuen (**4.28 irudia**), baina seinaleak ezin izan ziren esleitu espektroaren konplexutasunagatik. Konplexua zen arren, estekatzailaren fenilo birakariaren unitateari dagozkion bi bikoteak nabarmen bereiz daitezke 6,73 eta 7,17 ppm-tan.

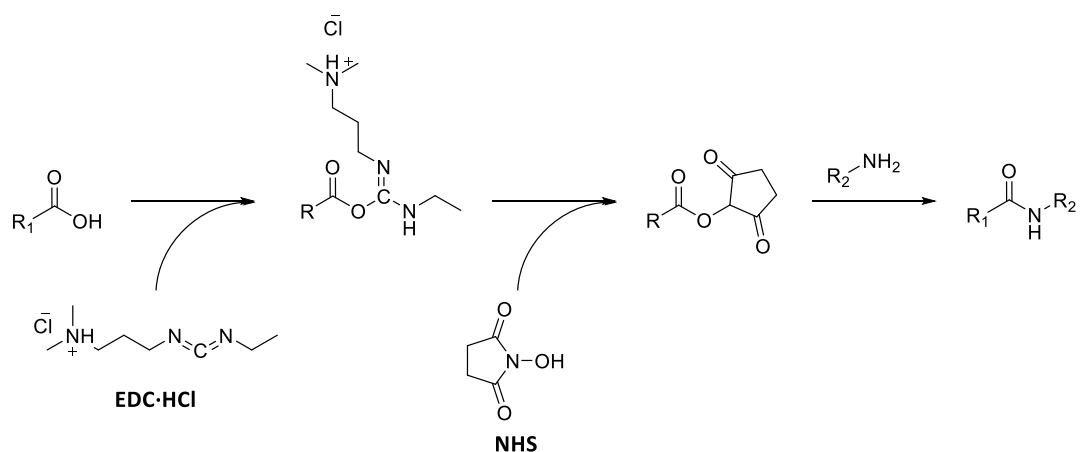


4.28 irudia. **C6_COOH** puruari dagokion ¹H EMN-a eta egitura (CD₃OD, 300 MHz). Fenilo birakari unitateri dagokion bikoteak gezi baten bidez adierazi dira.

C6_sil sintetizatzeke azken urratsean **19**aren sintesirako jarraitutako prozedura erreproduzitu zen. **C6_COOH** konplexua SOCl₂ errefluxuan jarri zen 16 h-z. Denbora horren ostean, SOCl₂ soberakina presio murriztuarekin lurrundu zen, eta hondakina CH₂Cl₂-n disolbatu zen. Disoluzio hori aurrez prestatutako **20**-ko eta Et₃N-eko CH₂Cl₂-ko disoluzio batean gehitu zen. Erreakzioa 16 h-z irabiatu zen, nahastearen basikotasuna egiaztatu ondoren (eta, behar izanez gero, NEt₃ gehituz zuzendu ostean), erreakzioaren disolbatzailea lurrundu egin zen eta hondakina ¹H EMN-en bidez analizatu zen. Espeketroak ez zuen produktuaren eraketari dagokion seinalerik erakutsi. Gainera, **C6_COOH** hasierako konplexuaren deskonposizioari esleitutako seinaleak ikusi ziren. Ondorioztatu zen aza-koro eterrak (SOCl₂) erreakzio baldintzetan deskonposatutako estekatzailea duela, eta hori beharrezkoa zela azil kloruroaren bitartekaria eratzeko.

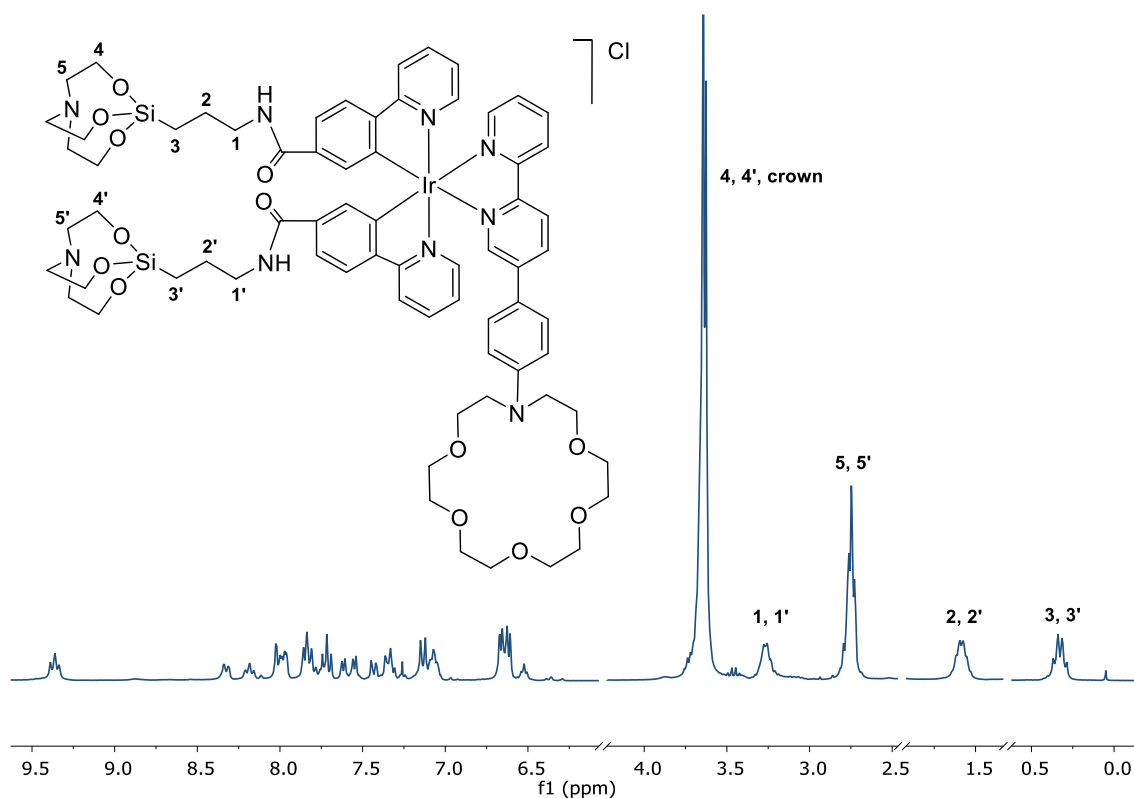
Beraz, metodologia alternatibo bat probatu zen dagokion amida osatzeko, Eswaramoorthy eta kideek deskribatutako prozedura batean oinarritua, gainazalak amidez aldatzeko. Proteinatan amida funtzionalizazioak egiteko erabiltzen da.⁶²⁻⁶⁴ EDC-HCl, 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimida hidrokloruroa, erretikulazio-agente bat da, eta talde karboxiliko baten eta amina primario baten artean amida

loturak eratzea errazteko erabiltzen da normalean. **4.7 eskema** adierazten den bezala, lehenik eta behin, azido karboxilikoarekin erreakzionatzen du bitartekari bat eratuz (O-azil isourea), eta horrek amino talde batekin erreakzionatzen du dagokion amida lotura sortzeko, isourea azpiproduktu gisa eratuz. Sortzen den bitartekaria ez da oso egonkorra, eta erraz hidrolizatzen da; beraz, erreakzioaren eraginkortasuna handitzeko NHS, N-hidroxisukzinimida, erabiltzen da. Azken honek tarteko produktua egonkortzen du, ondoren amino taldeak eraso egin dezan.



4.7 eskema. EDC-HCl/NHS kimika.

Beraz, amida sortzeko EDC-HCl/NHS-ren kimika erabili zen. Hala, NHS-ren (5 baliokidea) eta EDC-ren (5 baliokide) DMF lehorrean egindako disoluzioan 10 minutuz irabiatu zen. Denbora horren ostean, disoluzio hori **C6-COOH** konposatuaren DMF disoluzio bati gehitu zitzaion eta, azkenik, **22** (10 baliokide) erantsi ziren. Nahasketa 16 h-z irabiatu zen giro tenperaturan. **C6-COOH** produktua CH_2Cl_2 -rekin erauzi eta kontzentrazio altuko gatz disoluzioekin garbitu zen hainbat aldiz. Hondakin gorria 1H EMN bidez aztertu zen (4.29 irudia).

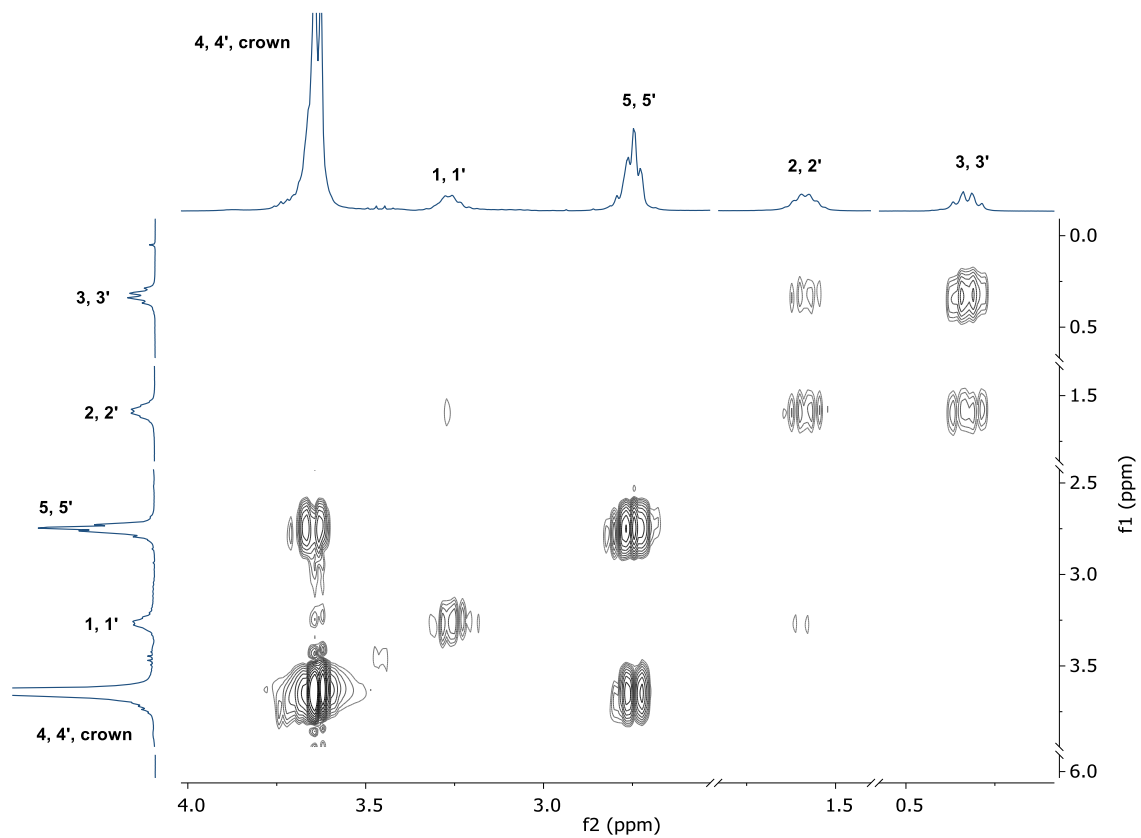


4.29 irudia. C6_sil puruaren ^1H EMN-a eta partzialki esleitutako egitura (CD_3OD , 300 MHz).

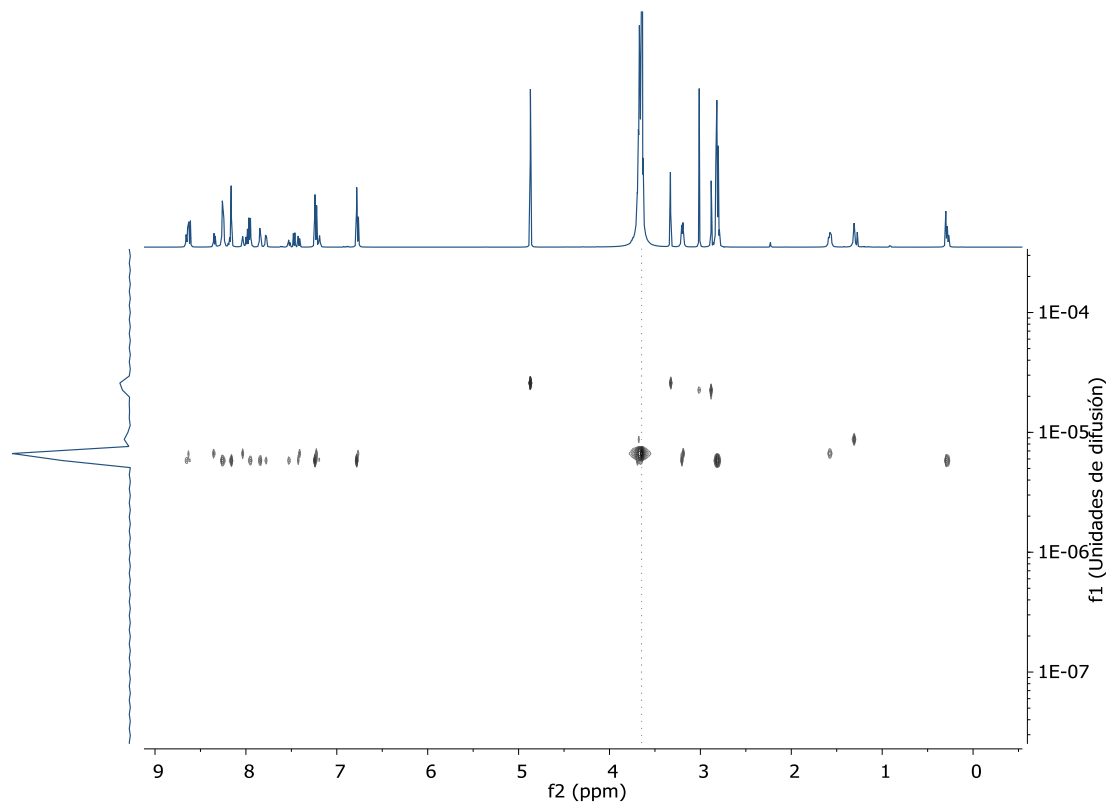
Espektoaren eskualde aromatikoak, bere konplexutasunagatik esleitu ez bazen ere, espero zen konposatuarekin bateragarria zen eredu espektroskopikoa erakutsi zuen. Eremu alifatikoan, nitrogenoaren ondoko CH_2 -ren seinaleak aurreikusitako lerrakuntza kimikoa erakutsi zuen, 1 eta 1' egituran, 2,64 ppm-tik 3,27 ppm-ra. Espektoak 3 eta 3', 2 eta 2', 5 eta 5' posizioei esleitutako beste lau seinale alifatiko eta aza-koro eterraren seinale bereizgarriak erakutsi zituen.

4 eta 4' posizioei zegokien seinalea, aza-koroa eterraren seinale intentsuaren bitartez estalia, COSY esperimntuen bidez identifikatu zen (**4.30 irudia**).

Konposatuaren identifikazioa are gehiago ziurtatzeko, EMN DOSYren esperimntu bat egin zen (**4.31 irudia**). Espektoak berretsi zuen APTES babestuak erreakzionatu egin zuela iridio konplexuarekin. C6_sil konposatuaren purutasuna eta identifikazioa ^{13}C EMN, HSQC eta masa-espektrometriaren bidez osatu zen.



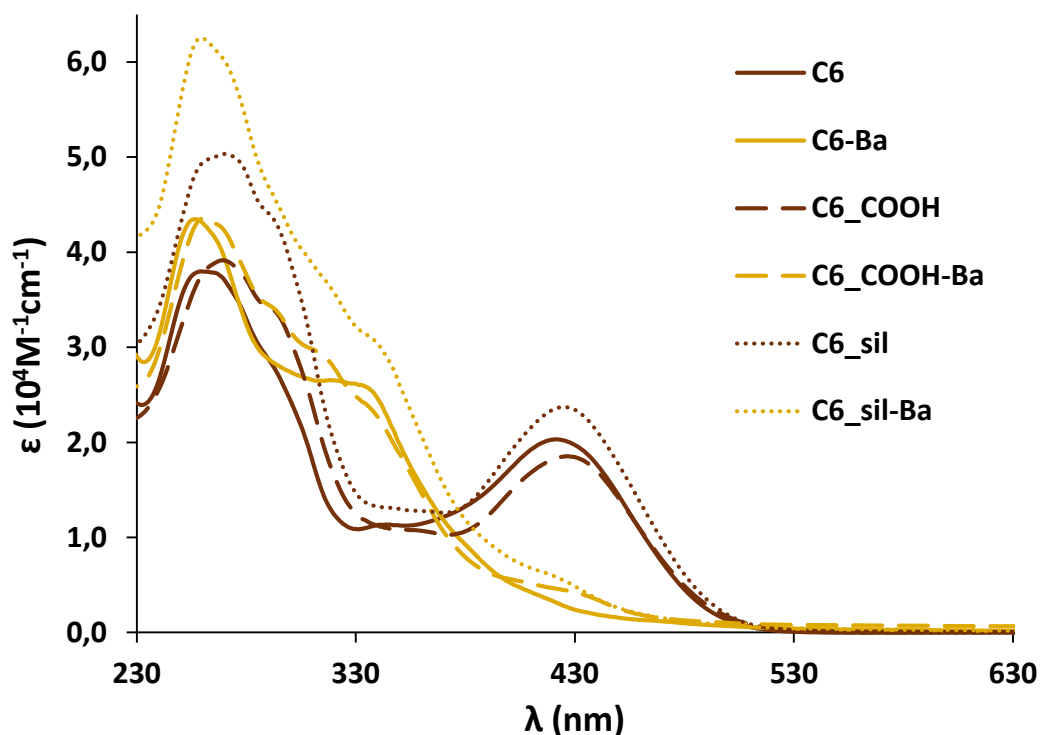
4.30 irudia. Isolatutako **C6_sil** konposatuaren eremu alifatikoa (CD_3OD , 300 MHz).



4.31 irudia. Isolatutako **C6_sil** konposatuaren DOSY EMN-a (CD_3OD , 300 MHz).

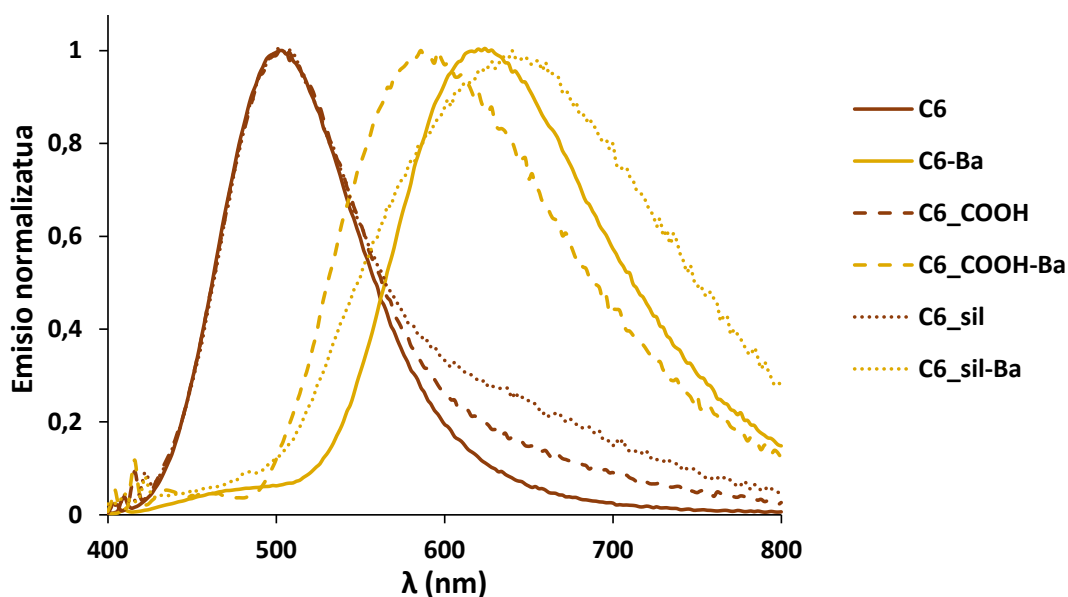
4.3.2 Karakterizazio fotofisikoa

C6_COOH eta **C6_sil** absorzio- eta emisio-espektroak MeCN disoluzioan neurtu ziren, eta jatorriko **C6** espektroekin alderatu ziren. Datuak **4.7 taulan** bildu dira. **4.32 irudian** **C6**, **C6_COOH** eta **C6_sil** absorzio-espektroak ageri dira, forma librean eta Ba^{2+} -ri lotuta. **C6** deribatuen espektroek oso antzeko ezaugarriak dituzte.



4.32 irudia. **C6**, **C6_COOH** eta **C6_sil** konposatuen absorzio-espektroak, Ba^{2+} -kin eta gabe.

4.33 irudian hiru aduktuetako igorpen-espektro normalizatuak ageri dira, forma libre eta lotuan, dagokien puntu isosbestikoan kitzikatuak. Argi dago konposatu librean igorpen maximoak uhin-luzera zehatz berean bat datozela, eta fenilpiridinetan talde funtzionalak gehitzeak ez diela eragiten. Hori bat dator **C6**-ren igorpen berdea bipiridina estekatzailan zentratuta dagoenaren hipotesiarekin.⁶⁵ Zoritxarrez, ³MLCT trantsizioari esleitutako banda (kelatutako konposatuen banda nagusia) **C6_COOH** eta **C6_sil** konposatuen forma librean intentsitate baxuan baina ageri da.



4.33 irudia. C6, C6_COOH eta C6_sil konposatuen igorpen-espektroa, Ba²⁺-arekin eta gabe.

4.7 taula. C6, C6_COOH eta C6_sil konposatuen absortzio eta emisio propietateak, Ba²⁺-arekin eta gabe.

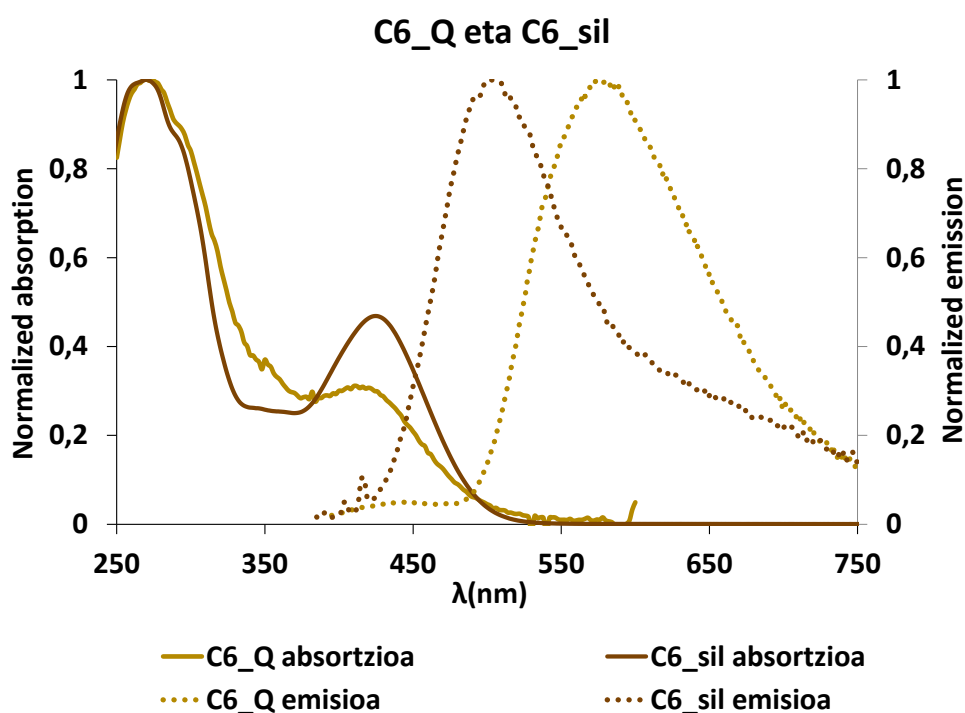
	K _a (M ⁻¹)	Isosb. puntua	Absortzioa	Emisioa		
			λ _{max} [nm] (ε [10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹]) ^a	λ _{max} [nm] ^b	τ [ns] (kontribuzioa) ^d	Φ [%] ^c
C6	4,3·10 ⁵	370	263; (4,00); 293 (3,02); 349 (1,24); 424 (2,14)	502	2,8	0,04
C6-Ba			259 (4,13); 323 (2,67); 337 (2,59); 413 (0,34)	618	11 (%12); 121 (%64); 371 (%24)	0,1
C6_COOH	4,8·10 ⁶	373	265 (5,61); 293 (4,70); 363 (1,51); 429 (2,44)	500	2,8	0,022
C6_COOH-Ba			250 (5,58); 277 (4,41); 394 (3,73); 428 (2,85); 451 (0,68)	590	8,4 (%32); 83,8 (%14); 458,4 (%53)	0,062
C6_sil	1,5·10 ⁵	378	276 (5,31); 297 (4,39); 347 (1,39); 366 (1,35); 429 (2,50)	500	2,8	0,013
C6_sil-Ba			260 (5,58); 297 (3,95); 317 (3,31); 342 (2,65); 420 (0,46)	600	3,5 7,2 (%23); 499 (%77)	0,046

a) Argonez orekatutako disoluzioetan neurtua EPLED 340 nm-tan erabiliz, TCSPC 10 MHz edo 20 MHz HB-rako eta MCS 10 KHz edo 20 KHz LB-rako. b) 340 nm-tan eskuratua, 100 Hz-eko mikropulsazioko xenon lanpara erabiliz. c) Φ neurtuta 0,1eko dentsitate optikoari dagokion puntu isosbesikoan, argon bidez orekatutako MeCN-n. d) χ² balio guztiak 1,0-1,2 artean zeuden.

Sarreraren azken atalean azaldu den bezala, bibliografian erantzun ratiometrikoa duen gainazal batean lotutako sentsoreen adibide batzuk daude. Gainera, kasu guztietan, igorpenaren aldaketa analitoak sentsorean (hau da, kimiodosimetroetan) eragindako egitura-aldaketan oinarritzen da.⁶⁶⁻⁶⁸ Beraz, dakigula, orain arte ez da deskribatu gainazaleko katioietarako sentsore kimiko ratiometrikorik.

Aurretiazko esperimenduak egin ziren **C6_sil** kuartzozko gainazalean depositatzeko, **C6**-n oinarritutako sentsoerek euskarri solidoetan duten erantzuna probatzeko. Immobilizazio eredurako erabilitako prozedura bera jarraitu zen. Kasu honetan, disoluzio amaren kontzentrazioa $4,6 \cdot 10^{-4}$ M-tik $4,6 \cdot 10^{-6}$ M-era aldatu zen. **4.34 irudian C6_Q**-ren absortzio-espektrua normalizatua **C6_sil**-ren disoluzioarekin alderatzen da. Azpimarratzekoa da absortzio-banda ezberdinen intentsitate erlatiboa zertxobait desberdina dela konposatua gainazal batean lotuta dagoenean, disoluzioan dagoen espektrouarekin alderatuta. Une honetan ez dugu azalpen argirik behaketa horretarako.

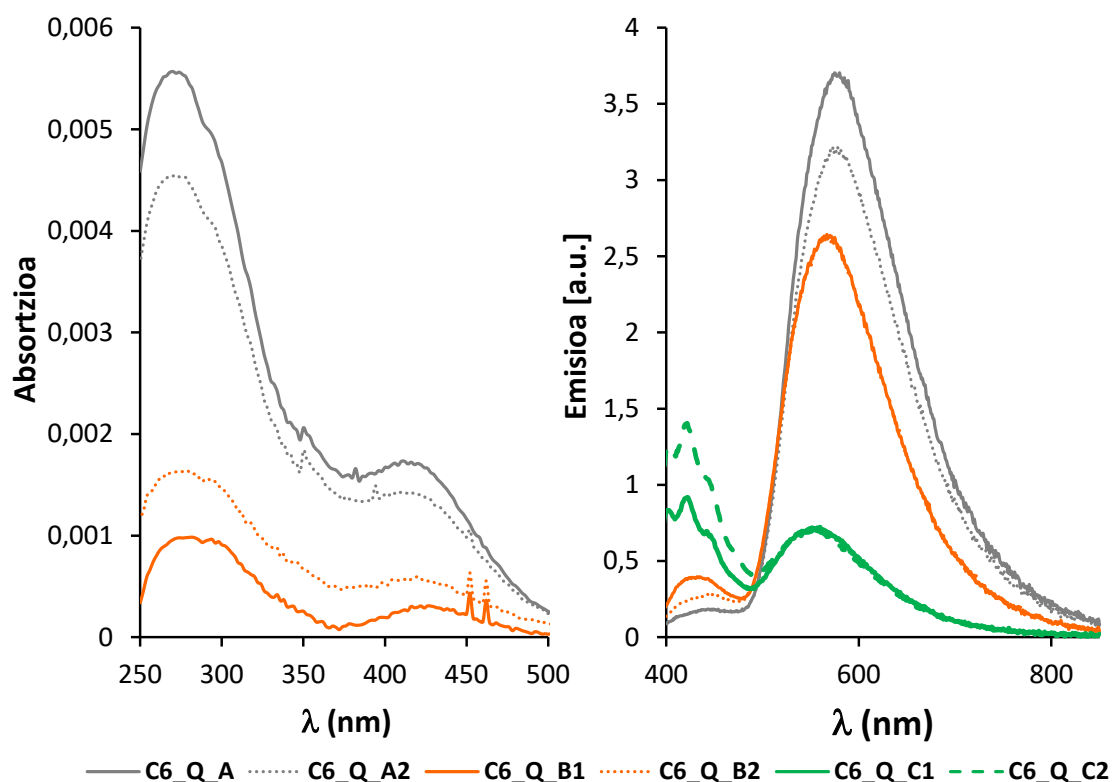
Espero ez zen beste ezberdintasun bat hauteman zitekeen gainazalean lotutako **C6**-ren igorpen-espektruan: igorpen maximoa 585 nm-ra agertzen da, eta gorriranzko lerrakuntza 80 nm-koa da **C6_sil** konposatuarekin alderatuta. Agerikoa den zoritxarreko lerrakuntza nabarmena da, Ba^{2+} -rekin kelatutako **C6**-aren igorpena ere eskualde horretan behera egiten baitu.



4.34 irudia. C6_Q eta C6_sil konposatuen absortzio- (lerro jarraitua) eta igorpen-espektrouak (lerro etena).

Substratuen estaldura maila **C6_Q** laginaren UM absortzioan oinarrituta kalkulatu zen (**4.35 irudia**), **Ir_Q** eta **Ru_Q** laginetarako deskribatutako metodo bera erabiliz. Datuak **4.8 taulan** daude laburbilduta. $4,6 \cdot 10^{-6}$ M-eko kontzentrazioaren disoluzio ama erabiliz

prestatutako gainazalen kasuan, estaldura maila ezin izan zen kuantifikatu, seinale txikia zela eta. Hala ere, **4.35 irudian** ikus daitekeenez, emisioak neurtu ahal izan ziren.

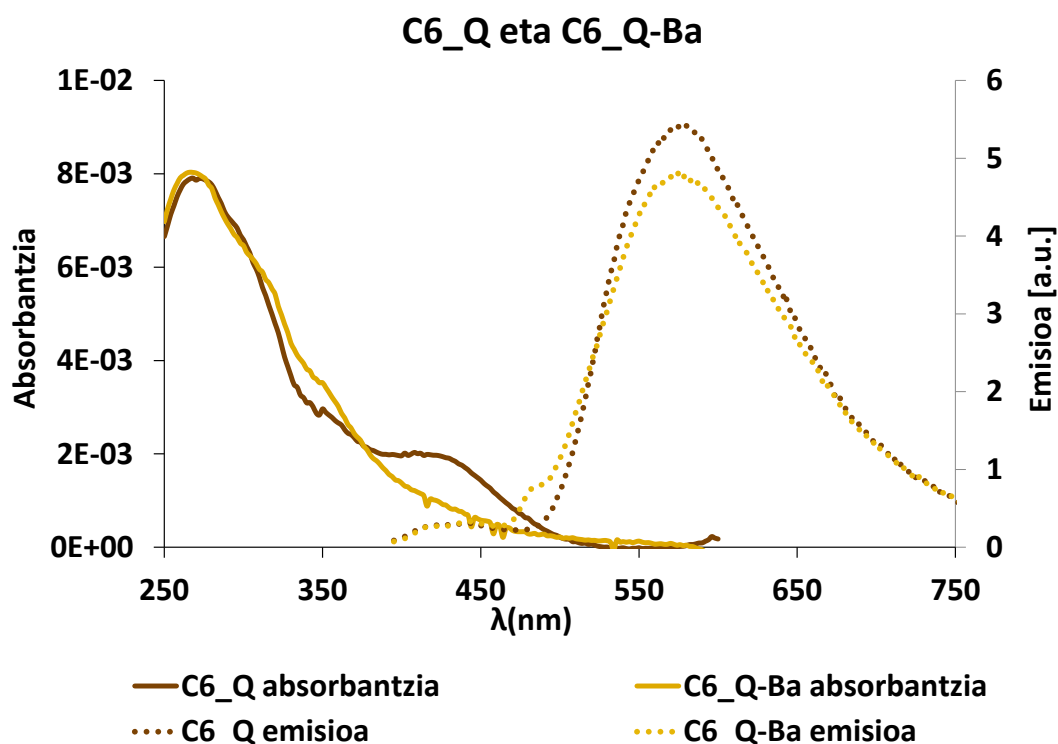


4.35 irudia. C6_Q laginen absortzio- eta igorpen-espektroak.

4.8 taula. Neurtutako C6_Q gainazalak.

Kodea	[C6_sil] M	ML	molek/cm ²
C6_Q_A1	0,46 mM	0,660	6,60E+13
C6_Q_A2	0,46 mM	0,540	5,40E+13
C6_Q_B1	0,046 mM	0,110	1,10E+13
C6_Q_B2	0,046 mM	0,190	1,90E+13
C6_Q_C1	0,0046 mM	-	-
C6_Q_C2	0,0046 mM	-	-

Gainazalak karakterizatu ondoren, aurretiazko test batean, gainazalei Ba²⁺ gehitzea aztertu zen. Horretarako, kuartzo funtzionalizatuaren gainazala Ba(ClO₄)₂ duen MeCN disoluzio batean murgildu zen. Gainazalak azetonitriloarekin garbitu ziren. **4.36 irudian** Ba²⁺ duen C6_Q konposatuaren absortzio- eta igorpen-espektroak C6_Q-arekin alderatu dira.



4.36 irudia. Ba²⁺ duen C6_Q eta C6_Q laginen absortzio- eta igorpen-espektroak.

430 nm-ko absortzio-banda, C6_Q-n dagoena, txikitu egiten da Ba²⁺ gehitzean; seinale ona izan liteke hori. Hala eta guztiz ere, emisioa ez zen aldatu C6_Q eta Ba²⁺ duen C6_Q alderatuz gero.

600 nm-tan C6_Q askearen igorpena C6-aren eta haren deribatuen hondar igorpena izan liteke. Eta fluoreszentzia emisioa itzalita egon liteke.

4.4 BIBLIOGRAFIA

- 1 J. B. Shein, L. M. H. Lai, P. K. Eggers, M. N. Paddon-Row and J. J. Gooding, *Langmuir*, 2009, **25**, 11121–11128.
- 2 L. Rösler, M. V. Höfler, H. Breitzke, T. Wissel, K. Herr, H. Heise, T. Gutmann and G. Buntkowsky, *Cellulose*, 2022, **29**, 6283–6299.
- 3 G. Pieters and L. J. Prins, *New Journal of Chemistry*, 2012, **36**, 1931–1939.
- 4 A. F. Raigoza, W. Fies, A. Lim, K. Onyirioha and L. J. Webb, *Applied Surface Science*, 2017, **394**, 288–296.
- 5 T. Narayan, S. Kumar, S. Kumar, S. Augustine, B. K. Yadav and B. D. Malhotra, *Talanta*, 2019, **201**, 465–473.

- 6 S. H. Lee, W. Y. Rho, S. J. Park, J. Kim, O. S. Kwon and B. H. Jun, *Scientific Reports*, 2018, **8**, 1–8.
- 7 E. Pensa, E. Cortés, G. Corthey, P. Carro, C. Vericat, M. H. Fonticelli, G. Benítez, A. A. Rubert and R. C. Salvarezza, *Accounts of Chemical Research*, 2012, **45**, 1183–1192.
- 8 C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro and R. C. Salvarezza, *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**, 1805–1834.
- 9 H. Häkkinen, *Nature Chemistry*, 2012, **4**, 443–455.
- 10 D. P. Woodruff, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, **10**, 7211–7221.
- 11 J. Zhao, M. Milanova, M. M. C. G. Warmoeskerken and V. Dutschk, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, **413**, 273–279.
- 12 S. Mallakpour and M. Dinari, *Materials Research Bulletin*, 2013, **48**, 3865–3872.
- 13 A. R. Mahdavian and M. A. S. Mirrahimi, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **159**, 264–271.
- 14 R. Helmy and A. Y. Fadeev, *Langmuir*, 2002, **18**, 8924–8928.
- 15 J. N. Ding, P. L. Wong and J. C. Yang, *Wear*, 2006, **260**, 209–214.
- 16 S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis and H. Zuilhof, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2014, **53**, 6322–6356.
- 17 T. Dey and D. Naughton, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016, **77**, 1–27.
- 18 J. Sabek, L. Torrijos-Morán, A. Griol, Z. D. Betancor, M. J. Bañuls Polo, Á. Maquieira and J. García-Rupérez, *Biosensors*, 2019, **9**, 6.
- 19 N. Rozlosnik, M. C. Gerstenberg and N. B. Larsen, *Langmuir*, 2003, **19**, 1182–1188.
- 20 Y. Liu, L. K. Wolf and M. C. Messmer, *Langmuir*, 2001, **17**, 4329–4335.
- 21 A. M. Salvi, R. Pucciariello, M. R. Guascito, V. Villani and L. Intermite, *Surface and Interface Analysis*, 2002, **33**, 850–861.
- 22 C. Carraro, O. W. Yauw, M. M. Sung and R. Maboudian, *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**, 4441–4445.
- 23 T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, T. Leitner, R. Resch and G. Friedbacher, *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**, 7190–7197.
- 24 A. Glaser, J. Foisner, H. Hoffmann and G. Friedbacher, *Langmuir*, 2004, **20**, 5599–5604.

- 25 A. R. El-Ghannam, P. Ducheyne, M. Risbud, C. S. Adams, I. M. Shapiro, D. Castner, S. GollEDGE and R. J. Composto, *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 2004, **68**, 615–627.
- 26 K. E. Sapsford and F. S. Ligler, *Biosensors and Bioelectronics*, 2004, **19**, 1045–1055.
- 27 G. Balasundaram, M. Sato and T. J. Webster, *Biomaterials*, 2006, **27**, 2798–2805.
- 28 P. Filippini, G. Rainaldi, A. Ferrante, B. Mecheri, G. Gabrielli, M. Bombace, P. L. Indovina and M. T. Santini, *Journal of Biomedical Materials Research*, 2001, **55**, 338–349.
- 29 T. Nakagawa, T. Tanaka, D. Niwa, T. Osaka, H. Takeyama and T. Matsunaga, *Journal of Biotechnology*, 2005, **116**, 105–111.
- 30 S. N. Kim, J. M. Slocik and R. R. Naik, *Small*, 2010, **6**, 1992–1995.
- 31 H. Tang, W. Zhang, P. Geng, Q. Wang, L. Jin, Z. Wu and M. Lou, *Analytica Chimica Acta*, 2006, **562**, 190–196.
- 32 H. H. Kyaw, S. H. Al-Harhi, A. Sellai and J. Dutta, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2015, **6**, 2345–2353.
- 33 D. Enders, T. Nagao, A. Pucci and T. Nakayama, *Surface Science*, 2006, **600**, L71–L75.
- 34 E. S. Kooij, E. A. Martijn Brouwer, H. Wormeester and B. Poelsema, *Langmuir*, 2002, **18**, 7677–7682.
- 35 S. Gao, J. M. Guisán and J. Rocha-Martin, *Analytica Chimica Acta*, 2022, 1189, 338907.
- 36 D. Maraldo and R. Mutharasan, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2007, **123**, 474–479.
- 37 J. Huang, Z. Xie, L. Xie, S. Luo, T. Zeng, Y. Zhang, M. Zhang, S. Wang, M. Li, Y. Wei, Q. Fan, Z. Xie, X. Deng and D. Li, *Scientific reports*, 2022, **12**, 22444.
- 38 M. J. Saif, H. M. Asif and M. Naveed, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2018, **63**, 4109–4125.
- 39 E. Honarvarfard, M. Gamella, N. Guz and E. Katz, *Electroanalysis*, 2017, **29**, 324–329.
- 40 B. V. V. S. P. Kumar, K. Salikolimi and M. Eswaramoorthy, *Langmuir*, 2014, **30**, 4540–4544.
- 41 M. Matsunaga, T. Ueno, T. Nakanishi and T. Osaka, *Electrochemistry Communications*, 2008, **10**, 1844–1846.

- 42 Y. Fang, H. M. Wang, Y. X. Gu, L. Yu, A. J. Wang, P. X. Yuan and J. J. Feng, *Analytical Chemistry*, 2020, **92**, 3206–3212.
- 43 B. Azadbakht, H. Afarideh, M. Ghannadi-Maragheh, A. Bahrami-Samani and M. Asgari, *Nuclear Medicine and Biology*, 2017, **48**, 26–30.
- 44 P. Mandal, R. A. Molla, A. P. Chattopadhyay, S. Poddar and H. S. Biswas, *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, **144**, 109825.
- 45 Q. M. Wang, *Solid State Sciences*, 2009, **11**, 1617–1620.
- 46 K. R. Kim, Y. D. Han, H. J. Chun, K. W. Lee, D. K. Hong, K. N. Lee and H. C. Yoon, *Biosensors*, 2017, **7**, 48.
- 47 T. Kao, F. Kohle, K. Ma, T. Aubert, A. Andrievsky and U. Wiesner, *Nano Letters*, 2018, **18**, 1305–1310.
- 48 K. Fidecka, J. Giacoboni, P. Picconi, R. Vago and E. Licandro, *RSC Advances*, 2020, **10**, 13944–13948.
- 49 G. M. Greenway, A. Greenwood, P. Watts and C. Wiles, *Chemical Communications*, 2006, **85**, 85–87.
- 50 H. Wei, Y. Du, J. Z. Kang, G. B. Xu and E. K. Wang, *Chinese Journal of Chemistry*, 2007, **25**, 159–163.
- 51 X. Wu, L. Song, B. Li and Y. Liu, *Journal of Luminescence*, 2010, **130**, 374–379.
- 52 A. Glaser, J. Foisner, H. Hoffmann and G. Friedbacher, *Langmuir*, 2004, **20**, 5599–5604.
- 53 K. W. Huang, C. W. Hsieh, H. C. Kan, M. L. Hsieh, S. Hsieh, L. K. Chau, T. E. Cheng and W. T. Lin, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2012, **163**, 207–215.
- 54 K. L. Materna, B. J. Brennan and G. W. Brudvig, *Dalton Transactions*, 2015, **44**, 20312–20315.
- 55 K. L. Materna, J. Jiang, R. H. Crabtree and G. W. Brudvig, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, **11**, 5602–5609.
- 56 Y. You and S. Y. Park, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 12438–12439.
- 57 D. L. Ma, H. Z. He, H. J. Zhong, S. Lin, D. S. H. Chan, L. Wang, S. M. Y. Lee, C. H. Leung and C. Y. Wong, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, **6**, 14008–14015.
- 58 S. Ji, W. Wu, W. Wu, P. Song, K. Han, Z. Wang, S. Liu, H. Guo and J. Zhao, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 1953–1963.

- 59 T. Tang, J. Qu, K. Müllen and S. E. Webber, *Langmuir*, 2006, **22**, 26–28.
- 60 A. L. Bramblett, M. S. Boeckl, K. D. Hauch, B. D. Ratner and T. Sasaki, *Surface and Interface Analysis*, 2002, **33**, 506–515.
- 61 A. L. Bramblett, M. S. Boeckl, K. D. Hauch, B. D. Ratner and T. Sasaki, *Surface and Interface Analysis*, 2002, **33**, 506–515.
- 62 R. Pugliese and F. Gelain, *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, **21**, 1–14.
- 63 C. Wang, Q. Yan, H. B. Liu, X. H. Zhou and S. J. Xiao, *Langmuir*, 2011, **27**, 12058–12068.
- 64 D. Bartczak and A. G. Kanaras, *Langmuir*, 2011, **27**, 10119–10123.
- 65 A. Y. Gitlina, M. V. Ivonina, V. V. Sizov, G. L. Starova, A. P. Pushkarev, D. Volyniuk, S. P. Tunik, I. O. Koshevoy and E. V. Grachova, *Dalton Transactions*, 2018, **47**, 7578–7586.
- 66 J. R. Acharya, H. Zhang, X. Li and E. E. Nesterov, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 880–881.
- 67 B. G. Imsick, J. R. Acharya and E. E. Nesterov, *Advanced Materials*, 2013, **25**, 120–124.
- 68 B. G. Imsick, J. Raj Acharya and E. E. Nesterov, *Chemical Communications*, 2013, **49**, 7043–7045.