

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Progettazione e sintesi di coppie ioniche
("soft salts") basate su complessi Ir(III)
tetrazolici

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Andrea D’Ignazio

RELATORE

Prof. Stefano Stagni

CORRELATORE

Dott.ssa Valentina Fiorini

Sessione III

Anno Accademico 2014-2015

ABSTRACT (ITA)

In questo lavoro di tesi sperimentale si è sintetizzata e caratterizzata la prima classe di complessi tetrazolici di Ir(III) anionici con formula generale $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{L})_2]^-$, in cui oltre ai leganti ciclometallanti "C[∧]N" quali 2-fenilpiridinato (ppy) o 2-(2,4-difluorofenil)piridinato (F₂ppy), sono stati introdotti due anioni tetrazolato (L) come il 5-fenil tetrazolato (Tph) oppure 5-(4-cianofenil) tetrazolato (TphCN). I complessi di Ir(III) anionici ottenuti si sono mostrati intensamente fosforescenti, con emissioni centrate nella regione del blu o del verde ($460 < \lambda_{\text{max}} < 520$ nm). I derivati anionici sono stati poi combinati con complessi Ir(III) tetrazolici cationici in grado di fornire emissione nella regione del rosso ($\lambda_{\text{max}} > 650$ nm), formando così i primi esempi di coppie ioniche ("soft salts") a matrice puramente tetrazolica. In tutti i casi si è osservato come il colore emesso da parte dei soft salts sia il risultato di una vera propria sintesi additiva delle emissioni derivanti da componenti ioniche con proprietà fotoemittive differenti. La sostanziale assenza di fenomeni di *energy* o *electron transfer* tra la componente anionica e cationica e il giusto bilancio tra le emissioni blu o verdi e rosse si sono tradotte, in taluni casi, nell'ottenimento di luce bianca, con la possibilità di variare ulteriormente i colori emessi in seguito all'allontanamento dell'ossigeno molecolare disciolto nelle soluzioni dei *soft salts* stessi.

ABSTRACT (ENG)

This experimental work was at first aimed at completing the family of cyclometalated Ir(III) tetrazolate complexes with the preparation of the corresponding anionic bis-tetrazolato derivatives with the general formula $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{L})_2]^-$, where "C[∧]N" represents cyclometalating ligands such as 2-phenylpyridinato (ppy) or 2-(2,4-difluorophenyl)pyridinato (F₂ppy), while L denotes tetrazolato anions such as 5-phenyl tetrazolato (Tph) or 5-(4-cyanophenyl) tetrazolato (TphCN). The new Ir(III) anionic complexes, all of which displayed bright blue or green phosphorescence ($460 < \lambda_{\text{max}} < 520$ nm), were successively combined with red emitters ($\lambda_{\text{max}} > 650$ nm) made of cationic Ir(III) tetrazole derivatives, to form a set of ion pairs that represented the first reported examples of "fully tetrazolate soft salts". In all cases, the emission colours originating from the soft salts resulted as the sum of those of the two distinct ionic counterparts. The occurrence of such an additive character, beyond suggesting the absence of intermolecular energy- or electron-transfer processes between the ionic components, allowed to obtain the emission of white light as the result of an appropriate balance between blue and red emitters. Finally, the removal of the molecular oxygen from the solutions of the soft salts, involved the further modulation of their emission colours.

INDICE

INTRODUZIONE	1
• Fotofisica dei complessi di metalli di transizione	2
• OLED: Organic Light Emitting Diodes	7
• Emettitori a base di Ir(III) per la tecnologia OLED	7
• Ir(III) soft salts – coppie ioniche	9
• Complessi ciclometallati di Ir(III) ionici: LEEC	10
• Complessi tetrazolici di Ir(III)	10
RISULTATI E DISCUSSIONE	12
• Sintesi dei complessi anionici di Ir(III)	14
• Sintesi dei complessi cationici di Ir(III)	18
• Preparazione dei soft salts	21
• Caratterizzazione fotofisica	23
• Spettroscopia di assorbimento	23
• Spettroscopia di emissione: complessi anionici di Ir(III)	24
• Spettroscopia di emissione: complessi neutri e cationici di Ir(III)	27
• Caratterizzazione fotofisica dei soft salts	30
CONCLUSIONI	42
PARTE SPERIMENTALE	44
• Procedura generale	44
• Abbreviazioni utilizzate	46
• Sintesi di 2-(2,4-difluorofenil)piridina	47
• Sintesi di $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$	48
• Sintesi di $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$	49
• Sintesi di $[\text{Ir}(\text{bq})_2\text{Cl}]_2$	50
• Sintesi di 2-(1H-tetrazol-5-il)pirazina	51
• Sintesi di 4-(1H-tetrazol-5-il)benzonnitrile	52
• Sintesi di 5-fenil-1H-tetrazolo	53
• Sintesi di $[\text{F}_2\text{Ir}(\text{TphCN})_2][\text{Et}_3\text{NH}]^+$	54
• Sintesi di $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2][\text{Et}_3\text{NH}]^+$	55
• Sintesi di $[\text{F}_2\text{Ir}(\text{Tph})_2][\text{Et}_3\text{NH}]^+$	56
• Sintesi di $[\text{Ir}(\text{Tph})_2][\text{Et}_3\text{NH}]^+$	57

• Sintesi di [Ir(ppy) ₂ TPYZ]	58
• Sintesi di [Ir(ppy) ₂ TPYZ-Me] ⁺ [PF ₆] ⁻	59
• Sintesi di [Ir(bq) ₂ TPYZ]	60
• Sintesi di [Ir(bq) ₂ TPYZ-Me] ⁺ [PF ₆] ⁻	61
• Sintesi di SS1	62
• Sintesi di SS2	63
• Sintesi di SS3	64
• Sintesi di SS4	65
• Sintesi di SS5	66
• Sintesi di SS6	67
• Sintesi di SS7	68
• Sintesi di SS8	69
BIBLIOGRAFIA	70

INTRODUZIONE

Nel panorama più recente della ricerca scientifica incentrata sulla chimica inorganica e di coordinazione, poche classi di composti hanno ricevuto una attenzione pari a quella che è stata dedicata ad alcune tipologie di complessi ciclometallati di Ir(III). I numerosissimi studi apparsi in letteratura hanno riguardato - e riguardano tuttora - derivati omolettici con formulazione $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_3]$, dove $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ indica un legante aromatico ciclometallato, e i congeneri eterolettici di tipo $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{L}^{\wedge}\text{L})]^{+/0/-}$, dove $\text{L}^{\wedge}\text{L}$ rappresenta generalmente un legante chelante diimminico.¹ Le ragioni per un interesse così esteso derivano principalmente dalle spiccate proprietà fotoemittive che questi complessi mostrano, sia in termini di intensità di emissione che di modulabilità dei colori emessi. Per questi motivi, nel corso degli ultimi anni, i complessi ciclometallati di Ir(III) sono stati studiati ed utilizzati in svariati ambiti di ricerca, a partire dal loro impiego come sensori per la rilevazione di una vasta gamma di analiti organici ed inorganici,² arrivando al campo “elettivo” dell’illuminazione.¹ In tale contesto, i complessi di Ir(III) ciclometallati hanno trovato spazio come emettitori per dispositivi elettroluminescenti quali OLED (*Organic Light Emitting Devices*),³ dove sono necessari sistemi elettricamente neutri, o in celle di tipo LEEC (*Light Emitting Electrochemical Cells*), dove invece è necessaria la presenza di un emettitore ionico.⁴

Nonostante la maggior parte dei complessi ionici di Ir(III) riportati in letteratura abbia carica positiva, nel corso degli ultimi anni è cresciuto l’interesse verso la sintesi di complessi anionici, con formulazione generale $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{L})_2]^-$.⁵ Studi che vertono sul complesso capostipite $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CN})_2]^-$, dove ppy rappresenta formalmente l’anione fenil 2-piridinato, la cui struttura è stata a tutt’oggi variata solo sui leganti ciclometallati ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$), hanno dimostrato come questi sistemi siano materiali fotoemissivi con prestazioni particolarmente promettenti (fosforescenti, con elevate rese quantiche) per essere utilizzati come emettitori in dispositivi LEEC.⁶ Gli sviluppi relativi ai complessi ionici di Ir(III) hanno anche riguardato l’ottenimento di coppie ioniche (*soft salts*) formate unendo un complesso di Ir(III) anionico e un analogo derivato cationico.⁷ Sebbene sia apparso un numero ancora limitato di esempi in tal senso, è emerso come le proprietà fotoemittive dei *soft salts* siano decisamente peculiari, con risultati che prefigurano interessanti sviluppi per il loro utilizzo in dispositivi elettroluminescenti, come sensori verso l’ossigeno molecolare,⁸ e come *markers* luminescenti per sistemi biologici.^{2,9}

Fotofisica dei complessi di metalli di transizione

La prima teoria proposta per comprendere le proprietà fotofisiche dei composti di coordinazione e di complessi di metalli di transizione è quella nota come “teoria del campo cristallino” o CFT, nella quale i leganti sono considerati come cariche negative puntiformi in grado di generare un campo elettromagnetico. Dal momento che i metalli appartenenti alla seconda e terza serie di transizione possiedono orbitali *d* parzialmente occupati o vuoti, gli effetti sul loro campo elettrostatico dovuti all’avvicinamento di leganti sono riscontrabili in seguito alla loro interazione con gli orbitali *d* del metallo.

Una descrizione più rigorosa per quanto riguarda la struttura elettronica di complessi ottaedrici è fornita dalla teoria dell’orbitale molecolare o MOT, che prevede la rappresentazione degli orbitali molecolari di un complesso metallico come combinazione lineare degli orbitali, aventi le stesse proprietà di simmetria, del metallo e dei leganti ad esso coordinati. Ogni orbitale molecolare viene indicato riportando le caratteristiche di simmetria, il simbolo * denota il carattere di antilegame.

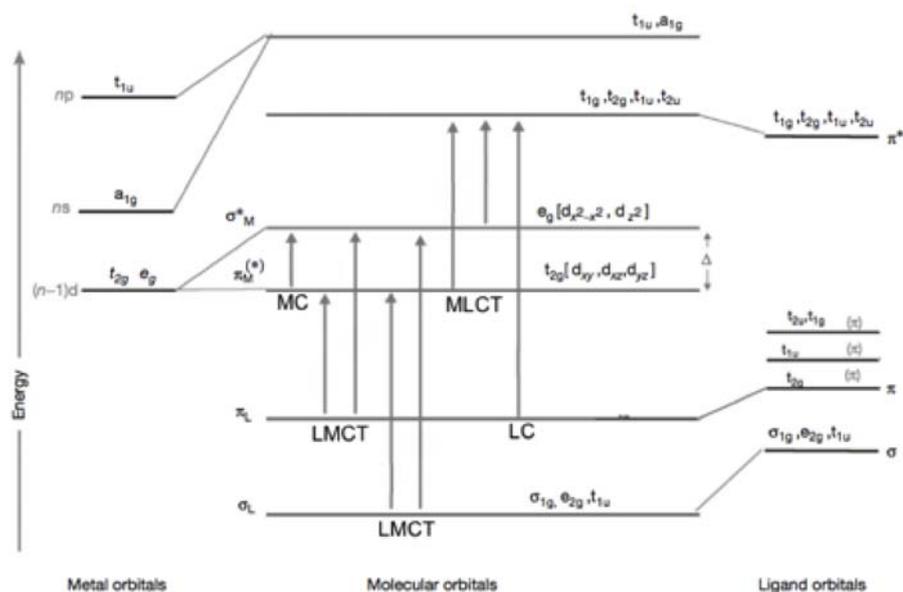


Figura 1: transizioni elettroniche per un complesso con simmetria ottaedrica.

La discussione delle proprietà elettroniche di questi sistemi è notevolmente semplificata se, per la loro descrizione, viene utilizzata la configurazione MO preponderante per classificare le transizioni elettroniche. Seguendo questo criterio quindi, sono quindi

possibili:

- *Transizioni metallo centrate (MC) o transizioni d-d*; sono quelle derivanti dagli orbitali di non legame del metallo $\pi (t_{2g})$ all'orbitale di antilegame localizzato sullo ione metallico $\sigma^*(e_g)$
- *Transizioni CT o a trasferimento di carica*; queste transizioni prendono il nome a seconda della posizione iniziale occupata dall'elettrone che passa dallo stato fondamentale a quello eccitato è possibile distinguere transizioni LMCT (ligand-to-metal-charge-transfer), che avvengono dal sistema π centrato sui leganti all'orbitale di antilegame centrato sul metallo $\sigma^*(e_g)$, o MLCT (metal-to-ligand-charge-transfer) che avvengono a partire dall'orbitale di non legame del metallo $\sigma(t_{2g})$ o dall'orbitale di antilegame $\sigma^*(e_g)$ al sistema π^* centrato sui leganti;
- *Transizioni LC (ligand-centered)*; queste transizioni coinvolgono gli orbitali dei leganti che non risentono della coordinazione al metallo. Avvengono dal sistema π di legame al sistema π^* di antilegame dei leganti.

In complessi ottaedrici di metalli con configurazione d^6 come quelli di Ir(III) tetrazolici descritti in questo elaborato, l'assorbimento di radiazione luminosa può portare alla formazione di stati eccitati che derivano dalla popolazione di livelli energetici diversi, la cui natura deriva da transizioni di tipo MC, da processi CT ed LC. La natura dello stato eccitato più accessibile è influenzata e modulata dalle caratteristiche del metallo e dalle proprietà strutturali ed elettroniche dei leganti entro la sua sfera di coordinazione.

La luminescenza è quel fenomeno fisico che coinvolge l'emissione spontanea di radiazione elettromagnetica da atomi, molecole o complessi eccitati elettronicamente nel momento in cui questi decadono a stati elettronici inferiori.

Secondo la distribuzione di Boltzmann, a temperatura ambiente la popolazione dei livelli elettronici più alti è trascurabile rispetto a quella dello stato fondamentale. Per questo motivo, si assume che la maggior parte delle molecole siano normalmente in questo stato ad energia minore. Nel caso particolare di complessi in configurazione d_6 , il *ground state* è costituito da tre coppie di elettroni disposte sui tre livelli t_{2g} , con una molteplicità di spin pari a 1 e la conseguente denominazione di stato di singoletto (*singlet ground state* S_0). In seguito all'assorbimento di energia, le molecole passano dallo stato fondamentale S_0 allo

stato eccitato S_n , non è stabile. Le molecole torneranno quindi spontaneamente allo stato fondamentale attraverso processi di decadimento radiativo, se avvengono con l'emissione di fotoni, o non radiativo. I processi non radiativi che avvengono senza l'emissione di fotoni possono avvenire secondo i seguenti meccanismi:

- *Vibrational relaxation*: la molecola eccitata trasferisce energia vibrazionale mediante collisione con le molecole di solvente circostante ($\approx 10^{-12}$ s);
- *Internal conversion*: transizione mediante due stati elettronici aventi la stessa molteplicità ($\approx 10^{-13}$ s);
- *Conversion between systems (intersystem crossing, ISC)*: transizione mediante due stati elettronici aventi differenti molteplicità ($\approx 10^{-8}$ s).

Se il decadimento ad S_0 avviene per via radiativa, si osserva il fenomeno fisico della luminescenza: sulla base del meccanismo con cui avviene e in relazione alla natura degli stati eccitati coinvolti, può essere distinta in diverse tipologie:

- *Fluorescenza*: transizioni dallo stato di singoletto eccitato ad energia inferiore S_1 allo stato fondamentale S_0 ($\approx 10^{-9}$ s);
- *Fosforescenza*: transizioni dallo stato di tripletto eccitato ad energia inferiore T_1 allo stato fondamentale di singoletto S_0 ($\approx 10^{-6}$ s);
- *Radiazione di risonanza*: emissione con una frequenza uguale a quella assorbita. Avviene solo per gas a basse pressioni ($\approx 10^{-8}$ s).

Sulla base dei tempi di vita dei singoli processi, è evidente come quelli non radiativi siano sempre in concorrenza con quelli radiativi, motivo per cui a volte non sono osservabili.

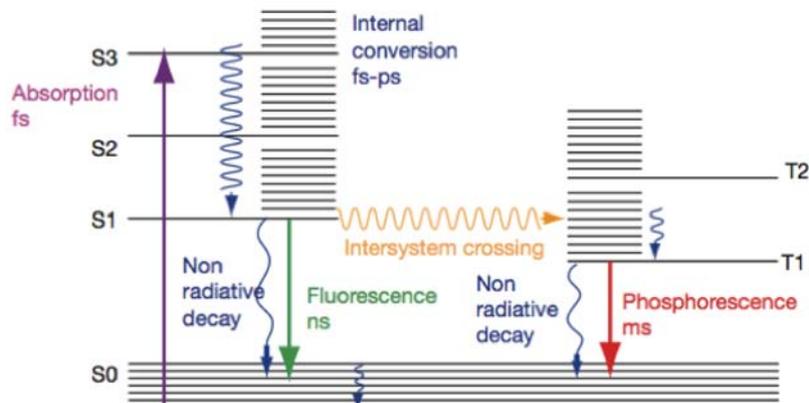


Figura 2: Diagramma di Jablonski.

Ciò dipende da vari fattori, come ad esempio l'elevata flessibilità della struttura molecolare, alte temperature che favoriscono le collisioni o la presenza di un solvente in grado di assorbire l'energia della molecola eccitata. Il diagramma di Jablonski mostrato in figura 2 riassume tutte le casistiche appena elencate.

Una molecola eccitata ad uno stato S_n decade ad uno stato eccitato ad energia inferiore S_i mediante conversione interna (Regola di Kasha). La fluorescenza quindi è osservabile solo per i decadimenti da S₁ ad S₀, ma pur essendo sempre in competizione con il fenomeno della conversione interna.

La fosforescenza è osservabile invece solamente quando l'intersystem crossing è abbastanza efficiente da competere con gli altri meccanismi discussi in precedenza, consentendo agli stati eccitati T_n di essere popolati a partire dai corrispondenti stati eccitati S_n, in quanto una transizione S₀ T_n non sarebbe permessa dalle regole di selezione. Sulla base del principio di massima molteplicità, inoltre, gli stati di tripletto hanno energia inferiore rispetto ai corrispondenti stati di singoletto, motivo per cui l'emissione fosforescente è osservabile a lunghezze d'onda più alte dell'emissione fluorescente.

La capacità di una sostanza di emettere è quantificata con una grandezza nota come resa quantica, calcolabile mediante la relazione:

$$\Phi = \frac{K_r}{K_r + K_{NR} + K_Q[Q]}$$

dove K_r , K_{NR} e K_Q sono rispettivamente le costanti di velocità dei processi radiativi, non radiativi e di quenching.

Un altro parametro importante è il tempo di vita (*decay time*, τ che corrisponde al tempo medio che la molecola trascorre nello stato eccitato prima di decadere mediante un processo radiativo.

$$\tau = \frac{1}{K_r + K_{NR} + K_Q[Q]}$$

La fluorescenza e la fosforescenza sono distinte inoltre anche dal tempo di vita: la prima ha un tempo di vita medio nell'ordine dei nanosecondi, mentre la seconda è nell'ordine dei microsecondi.

Per emettere luce una molecola deve rispettare alcuni importanti requisiti, primo tra tutti deve avere uno stato eccitato con geometria simile a quello fondamentale. Inoltre, la probabilità di avere emissione di luce è inversamente proporzionale alla separazione energetica tra stato fondamentale e stato eccitato. Per quanto riguarda i complessi con metalli di transizione, le classi in grado di soddisfare tali requisiti sono quelle che prevedono l'uso di metalli appartenenti alla seconda e terza serie di transizione, circondati da leganti aromatici e sufficientemente rigidi. La presenza di ioni metallici pesanti induce un forte accoppiamento spin-orbita con conseguente ottenimento di emissione fosforescente.

OLED: Organic Light Emitting Diodes

Nella sua rappresentazione generale, un dispositivo OLED, schematizzato in figura 3, è costituito da uno o più strati semiconduttori intercalati tra due elettrodi, uno dei quali è in materiale trasparente, così da consentire il passaggio della luce emessa dallo strato emittivo.

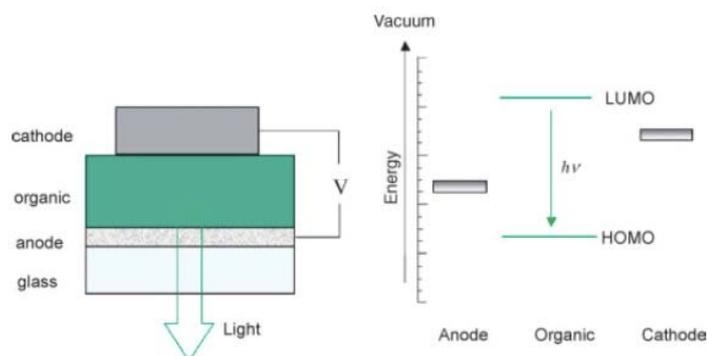


Figura 3: Schematizzazione di un dispositivo OLED.

Il dispositivo OLED mostrato in figura è quello più comunemente reperibile, il cui assemblaggio avviene per deposizione dei vari strati emittivi su un materiale trasparente, tipicamente vetro o plastiche trattate con ITO (*Indium Tin Oxide*). Gli strati responsabili dell'emissione di luce sono depositi per *spin coating* sulla superficie compresa tra due elettrodi così che gli elettroni, iniettati attraverso il catodo (costituito da leghe a base di Ca-Mg-Ag), passino attraverso lo strato emittivo per raggiungere il comparto anodico. Applicando un voltaggio tra i due elettrodi, si osserva passaggio di corrente ed emissione di luce attraverso il substrato trasparente. L'intero dispositivo OLED al termine viene posto sotto vuoto, onde evitare l'ingresso sia di ossigeno che di acqua. Ad oggi, i materiali più utilizzati negli OLED sono costituiti da complessi fosforescenti di metalli della seconda e terza serie di transizione, come Re, Os, Ir, Pt ed Au.

Emettitori a base di Ir(III) per la tecnologia OLED

I complessi di Ir(III) sono noti per le loro prestazioni fotofisiche: elevate rese quantiche e tempi di vita lunghi rendono questi sistemi tra i più interessanti per essere utilizzati nella tecnologia OLED. Il primo complesso impiegato in questo ambito è stato il *fac*-tris(2-fenilpiridina) iridio(III) [*fac*-Ir(ppy)₃]^{1, 3, 6} con l'intento di migliorare le performances dei

dispositivi OLED, modificando i leganti che vanno a completare la sfera di coordinazione del centro metallico sono stati successivamente ottenuti altri sistemi, come ad esempio il complesso neutro $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$, che è a tutt'oggi uno dei complessi più utilizzati in questo ambito.

A partire dagli anni '80 sono stati fatti grandi progressi nella sintesi dei complessi di Ir(III) ciclometallati, soprattutto per quanto riguarda la modulazione del colore emesso attraverso la variazione dei leganti impiegati (Figura 4). In letteratura sono riportati svariati esempi di complessi di Ir(III) ciclometallati, principalmente eterolettici, in grado di emettere in quasi la totalità dello spettro UV-Vis.

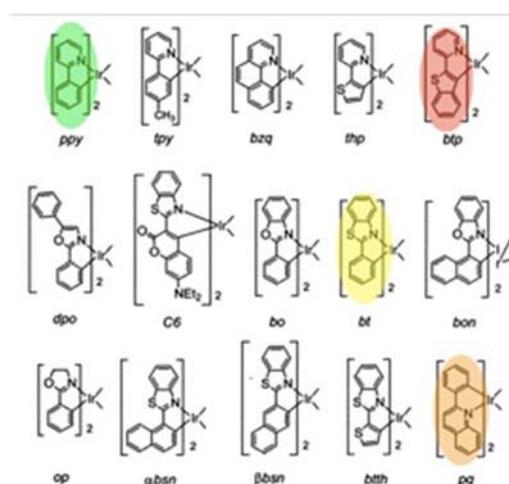


Figura 4: Complessi ciclometallati di Ir(III) riportati in letteratura con diversi colori in emissione.

Ir(III) soft salts - coppie ioniche

Una delle maggiori sfide nel campo della tecnologia OLED, ed in generale in quello dell'illuminazione, è senz'altro l'ottenimento di luce bianca che può avvenire mescolando tre colori primari o due colori complementari. Da un punto di vista prettamente tecnologico, in un dispositivo OLED è più semplice e conveniente utilizzare due strati emittivi costituiti da complessi diversi, che emettono colori tra loro complementari, così come dimostrato dall'approccio proposto da Tokito *et al.* nel 2003.

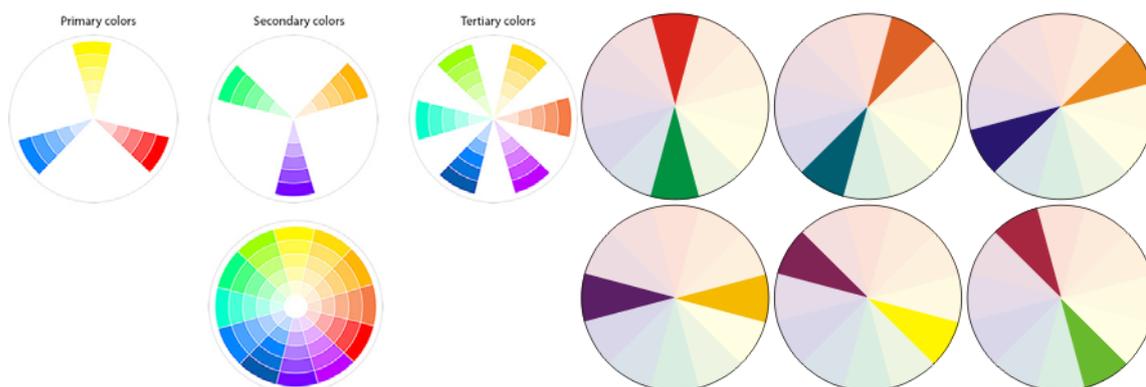


Figura 5: Ruota dei colori: colori primari, secondari e terziari; sinistra: colori complementari.

Nell'ottica di ridurre ulteriormente il numero di componenti necessari in un OLED, lo strato emittivo può essere costituito da una coppia ionica (complessivamente neutra quindi) formata da due complessi contenenti metalli di transizione. Il termine “*soft salt*” è stato introdotto per descrivere materiali ionici a matrice puramente organometallica, senza quindi la presenza di controioni classici come alogenuri, metalli alcalini o ioni di altro tipo. Il termine “*soft*” deriva dal fatto che gli ioni non sono altro che complessi metallici: il raggio ionico quindi è necessariamente più grande rispetto a quello di un semplice ione monoatomico. In quest'ottica, coppie ioniche basate esclusivamente su complessi di Ir(III) sono state studiate da Thompson *et al.*, come valida alternativa ai complessi neutri da impiegare nella tecnologia OLED: oltre alle caratteristiche classiche in termini di performances (Φ e τ) di cui un materiale deve disporre per essere considerato un buon emettitore, utilizzando una coppia ionica è possibile modulare il colore emesso ad un livello più ampio rispetto al semplice *color tuning* effettuato andando a modificare la sfera dei leganti attorno ad un singolo centro metallico.

Complessi ciclometallati di Ir(III) ionici: LEEC

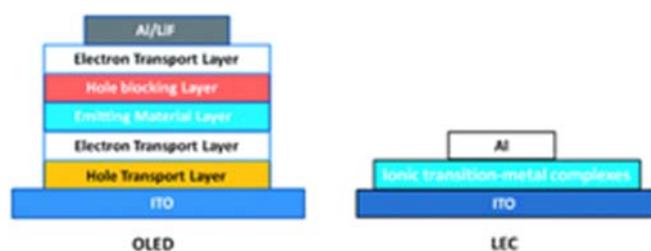


Figura 6: Funzionamento di un dispositivo OLED e LEEC a confronto.

Le celle LEEC, introdotte nel 1995 da Pei *et al.* (*Light Emitting Electrochemical Cells* o LECs), hanno un'architettura più semplice rispetto ai dispositivi OLED: oltre ad avere un assemblaggio più semplice che richiede un numero inferiore di componenti, non richiedono elettrodi metallici sensibili all'aria o all'acqua. Inizialmente, nella costruzione di una cella LEEC erano impiegati un sale inorganico, un polimero ionico-conduttore in grado di trasportare le cariche dagli elettrodi a un polimero luminescente in grado di emettere luce, il tutto depositato su un substrato trasparente in ITO. L'evoluzione del dispositivo ha fatto sì che tutti questi passaggi necessari al funzionamento della cella possano essere svolti da un unico materiale ionico. I complessi ciclometallati di Ir(III) nella fattispecie, si sono dimostrati essere più facilmente processabili rispetto alle specie ioniche di Ru(II) utilizzate inizialmente per questi scopi.

Complessi tetrazolici di Ir(III)

In definitiva, lo stato dell'arte della ricerca incentrata sulla proposizione di dispositivi OLED basati sui complessi ciclometallati di Ir(III) si evolve seguendo due precise strategie. La prima è rivolta all'ottimizzazione delle proprietà di conduzione dei dispositivi stessi mentre l'altra, non meno importante, è diretta alla proposizione di nuovi emettitori in grado di riprodurre la più ampia gamma di colori emessi. In quest'ultimo contesto si è inserita una parte importante dell'attività di ricerca condotta dal gruppo presso cui è presso cui è stata svolta questa tesi sperimentale, con studi che si sono tradotti nella descrizione di una classe di complessi di Ir(III) neutri e cationici il cui denominatore comune è dato dalla presenza di leganti 5-aril tetrazolici nella sfera di coordinazione del centro di Ir(III). Con il presente lavoro di tesi sperimentale si è voluta

estendere la casistica dei complessi Ir(III)-tetrazolici verso la proposizione di nuovi derivati anionici in cui la struttura dei complessi capostipite $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{L})_2]^-$ viene modificata inserendo due anioni tetrazolato in luogo dei leganti CN^- . Ultimata la loro caratterizzazione come complessi singoli, si è intrapreso lo studio delle proprietà fotofisiche delle entità molecolari derivanti dalla loro combinazione con complessi Ir(III)-tetrazolici carichi positivamente a formare dei veri e propri “*fully-tetrazolate soft salts*”.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I derivati 5-aryl tetrazolici [R-CN₄H], sotto forma dei corrispondenti anioni tetrazolato [R-CN₄]⁻ (Figura 7), costituiscono una classe di leganti aromatici particolarmente idonea per la loro incorporazione nella struttura di composti metallici a base di Ir(III), derivati che compongono una delle principali classi di complessi luminescenti.

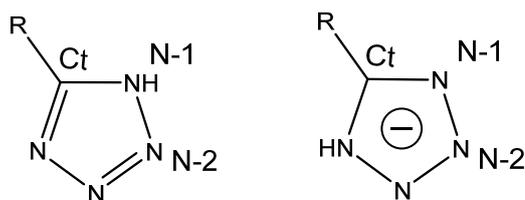


Figura 7: Esempio di legante tetrazolico generico (sinistra) ed anione tetrazolato (destra).

In tutti i casi, il legante tetrazolico determina fortemente il comportamento fotoemittivo dei relativi complessi. In particolare, le proprietà di emissione dei sistemi Ir(III) tetrazolici risultano altamente sensibili alle variazioni strutturali apportate sul legante stesso, come ad esempio succede nei composti riportati in figura 8, dove è possibile osservare come la variazione della natura dell'eterociclo sostituito all'anello tetrazolico comporti la sostanziale variazione dello spettro di emissione. Un ulteriore spostamento verso energie minori del massimo di emissione è ottenibile in seguito all'aggiunta regioselectiva di un gruppo elettrofilo come -CH₃⁺ all'azoto N-2 dell'anello tetrazolico coordinato [R-CN₄]⁻,^{10,11} ancora a testimonianza dell'influenza esercitata dal legante tetrazolico sulle performances fotofisiche dei complessi di Ir(III).

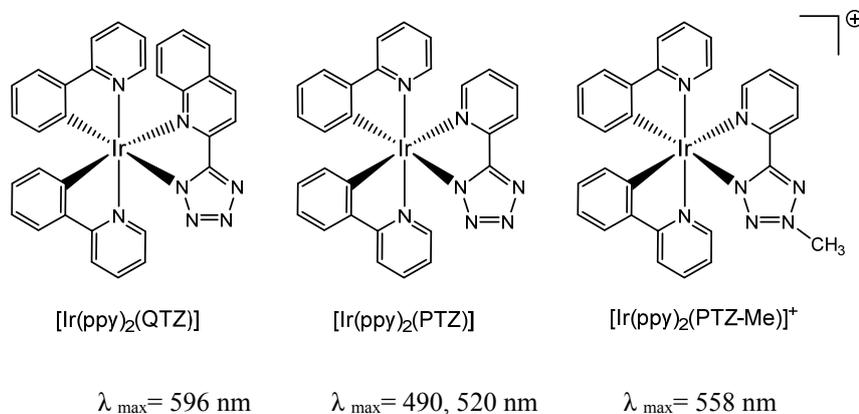


Figura 8: Esempi di complessi tetrazolici di Ir(III).

Alla luce della versatilità sintetica e delle potenzialità offerte dai leganti tetrazolici in termini di *color tuning*, è possibile quindi progettare sistemi, neutri o ionici, in grado di emettere in una specifica regione dello spettro UV-Vis.

Gli esempi di complessi di Ir(III) tetrazolici riportati finora in letteratura, comprendono sistemi neutri e cationici, mentre non sono stati al momento descritti i corrispondenti derivati anionici. Le performances fotofisiche di complessi con formulazione generale $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{CN})_2]^-$ hanno indirizzato l'attenzione del gruppo di ricerca verso la messa a punto di un protocollo sintetico che portasse alla formazione di complessi Ir(III) anionici contenenti due anioni tetrazolato monocoordinati al centro metallico (Figura 9).

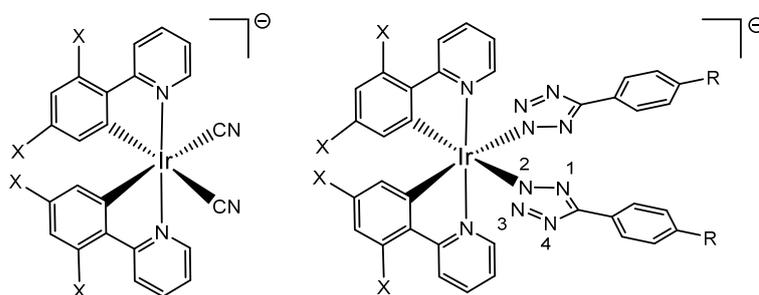
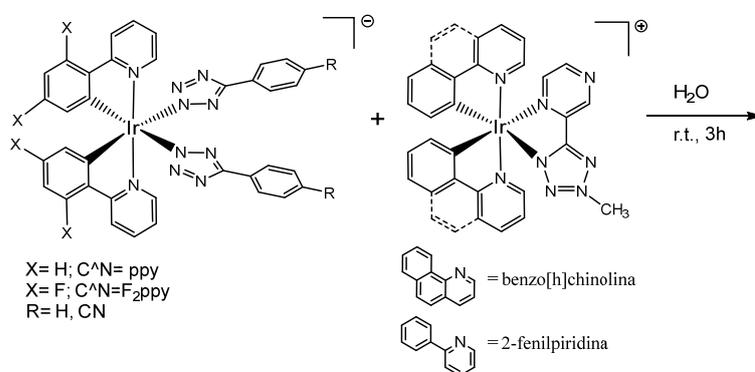


Figura 9: Struttura del complesso $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{CN})_2]^-$; struttura generica dei derivati Ir(III) tetrazolici con formula generale $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{R}-\text{CN}_4)_2]^-$ e relativa numerazione degli atomi di azoto.

In concomitanza, sono stati sintetizzati due nuovi complessi tetrazolici di Ir(III) cationici sfruttando la reazione di metilazione dei corrispettivi derivati neutri.¹⁰

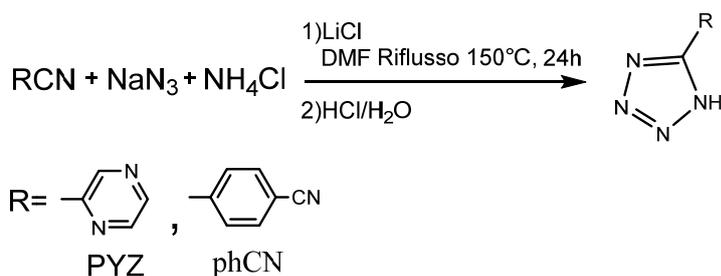
La combinazione di complessi tetrazolici anionici e cationici ha portato all'ottenimento di una serie di coppie ioniche o *soft salts* di cui sono state studiate le proprietà luminescenti.⁸



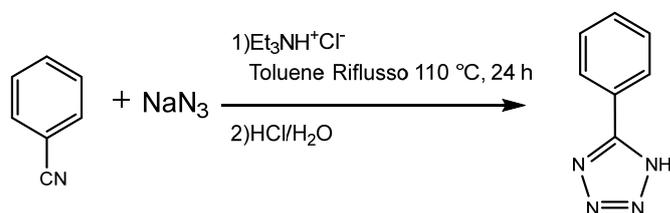
Schema 1: Sintesi dei soft salts.

Sintesi dei complessi anionici di Ir(III)

Per la sintesi di questa nuova classe di complessi sono stati scelti i leganti 5-fenil-1*H*-tetrazolo (Tph) e 4-(1*H*-tetrazol-5-il)benzocnitrile (TphCN). I leganti tetrazolici sono stati tutti ottenuti mediante due procedure sintetiche riportate in letteratura¹² (Schemi 2 e 3), che prevedono la reazione di cicloadizione 1,3 dipolare tra il nitrile desiderato e lo ione N_3^- . La complessazione dei leganti tetrazolici al centro di Ir(III) è stata fatta previa deprotonazione con Et_3N a dare il corrispondente anione tetrazolato.



Schema 2: Procedura sintetica utilizzata per la sintesi dei leganti “TPYZ” e “TphCN”.



Schema 3: Procedura sintetica utilizzata per la sintesi del legante “Tph”.

Tutti i complessi tetrazolici di Ir(III) sono stati tutti ottenuti a partire dai dimeri $[Ir(ppy)_2Cl]_2$, $[Ir(bq)_2Cl]_2$ e $[Ir(F_2ppy)_2Cl]_2$ (Figura 10).

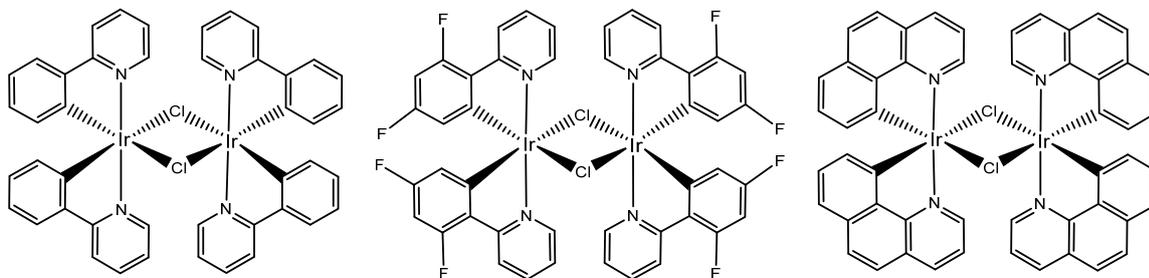
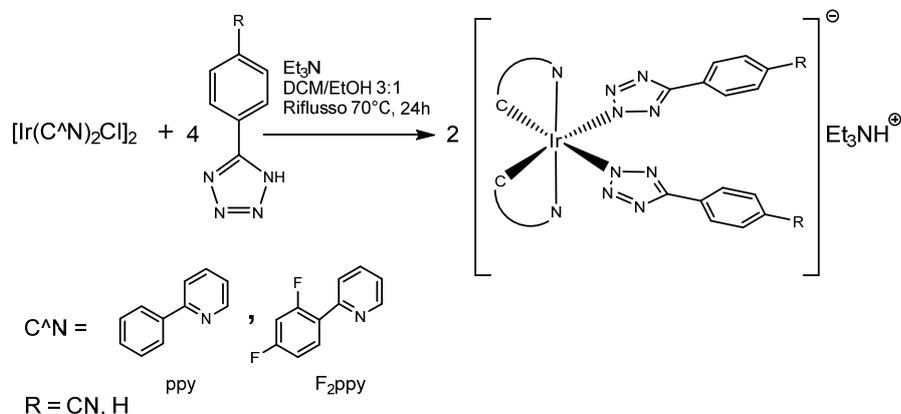


Figura 10: Dimeri di Ir(III). Da sinistra a destra: $[Ir(ppy)_2Cl]_2$, $[Ir(F_2ppy)_2Cl]_2$ e $[Ir(bq)_2Cl]_2$.

Per quanto riguarda la preparazione delle specie anioniche di Ir(III), è stata messa a punto una procedura⁸ (Schema 4) che ricalca un protocollo sintetico presente in letteratura.⁵



Schema 4: Procedura sintetica utilizzata per i complessi anionici di Ir(III)

I dimeri di Ir(III) sono stati fatti reagire con un largo eccesso di legante tetrazolico (10 equiv.) in presenza di trietilammina (Et_3N).

I prodotti (Figura 11) sono stati ottenuti per semplice precipitazione dalla miscela di reazione e sono stati caratterizzati mediante spettrometria ESI-MS e spettroscopia ^1H -NMR e ^{13}C -NMR.

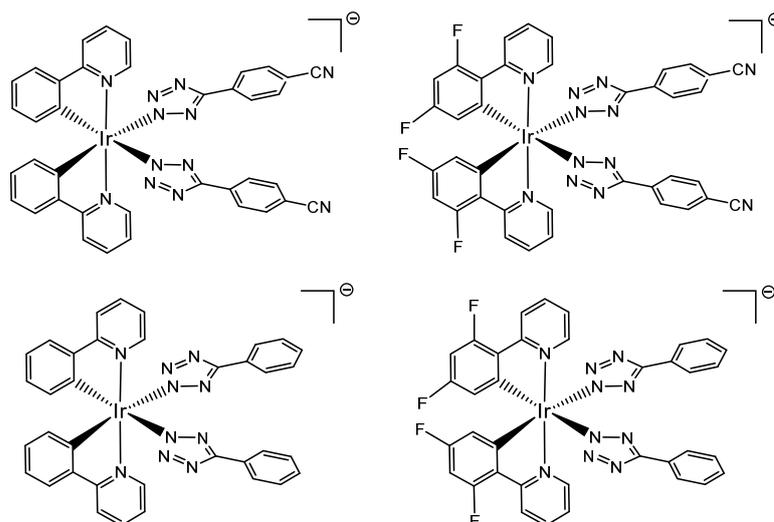


Figura 11: Complessi anionici di Ir(III). In alto a sinistra $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$, in alto a destra $[\text{F}_2\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$; in basso a sinistra $[\text{Ir}(\text{Tph})_2]^-$, in basso a destra $[\text{F}_2\text{Ir}(\text{Tph})_2]^-$.

La caratterizzazione ESI-MS ha permesso di identificare un unico pattern isotopico relativo allo ione molecolare nella scansione in ioni negativi, indice della formazione di un prodotto anionico. In particolare $[M]^- = 841 \text{ m/z}$ per $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$, $[M]^- = 913 \text{ m/z}$ per $[\text{F}_2\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$, $[M]^- = 791 \text{ m/z}$ per $[\text{Ir}(\text{Tph})_2]^-$ e $[M]^- = 863 \text{ m/z}$ per $[\text{F}_2\text{Ir}(\text{Tph})_2]^-$. Per tutti i complessi sintetizzati, nella regione in ioni positivi è stata riscontrata la presenza del segnale relativo allo ione $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$ a $[M]^+ = 102 \text{ m/z}$.

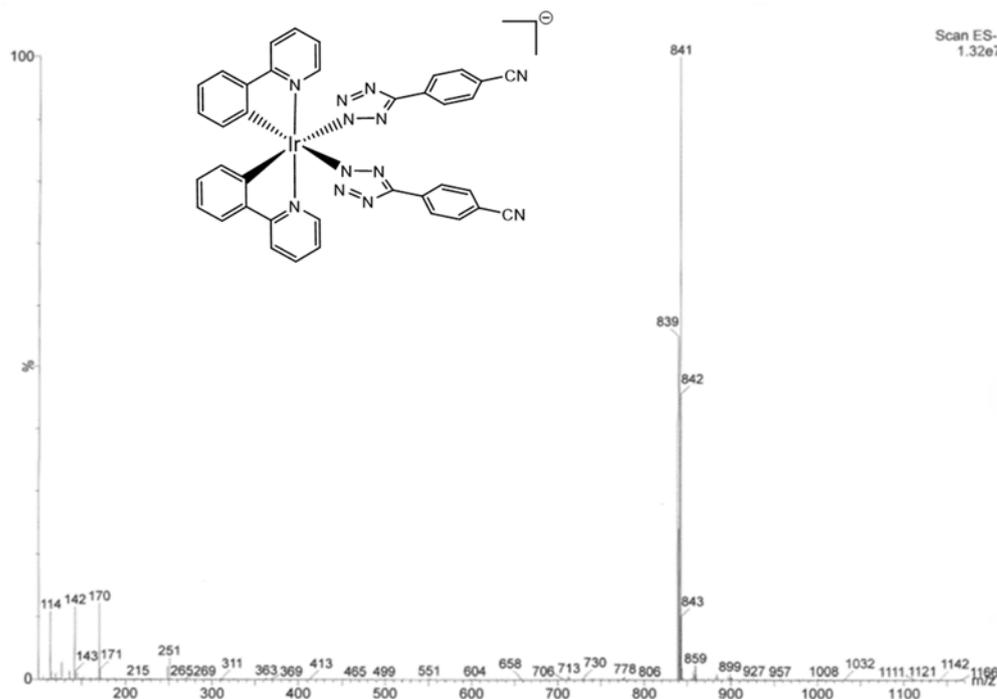


Figura 12: ESI-MS (regione relativa agli ioni negativi) del complesso $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$.

Dall'analisi NMR è possibile ricavare indicazioni sulle caratteristiche strutturali e geometriche del complesso oltre che sulla coordinazione dei leganti tetrazolici. Nella figura 13 è riportato lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$, in cui si può notare la presenza di un numero di risonanze dimezzate rispetto al numero effettivo di protoni presente nella molecola. Partendo dai campi più alti, si nota a 6.5 ppm la presenza di un unico segnale relativo al protone vicinale al carbonio ciclometallato delle fenilpiridine; proseguendo, è inoltre possibile notare la presenza del pattern caratteristico delle fenilpiridine, intervallato da due segnali più intensi relativi ai protoni fenilici (*orto*, *para*) dei leganti tetrazolici. Sulla base di queste informazioni è possibile ipotizzare la formazione di un unico prodotto con simmetria C_2 . Dall'analisi $^{13}\text{C-NMR}$ (Figura 14) è

possibile notare la presenza del segnale relativo al carbonio tetrazolico (Ct) a 161.52 ppm, diagnostico della coordinazione del tetrazolato mediante l'azoto N-2 al centro di Ir(III).¹⁰

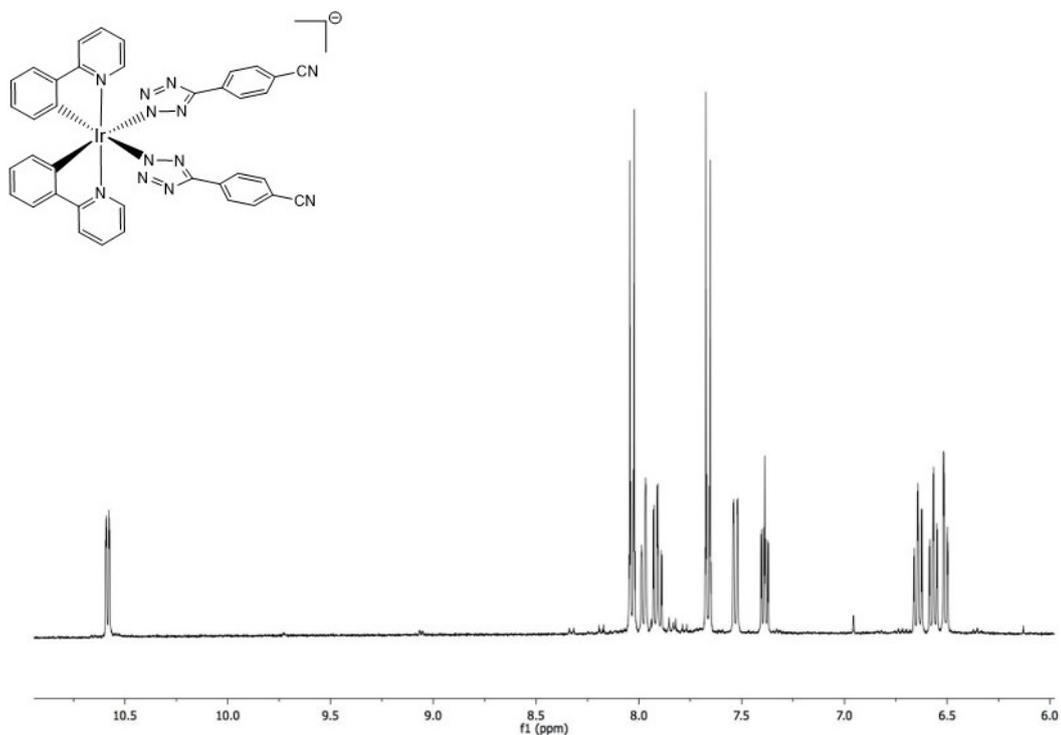


Figura 13: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$, $\text{Acetone-}d_6$, 400 MHz, r.t.

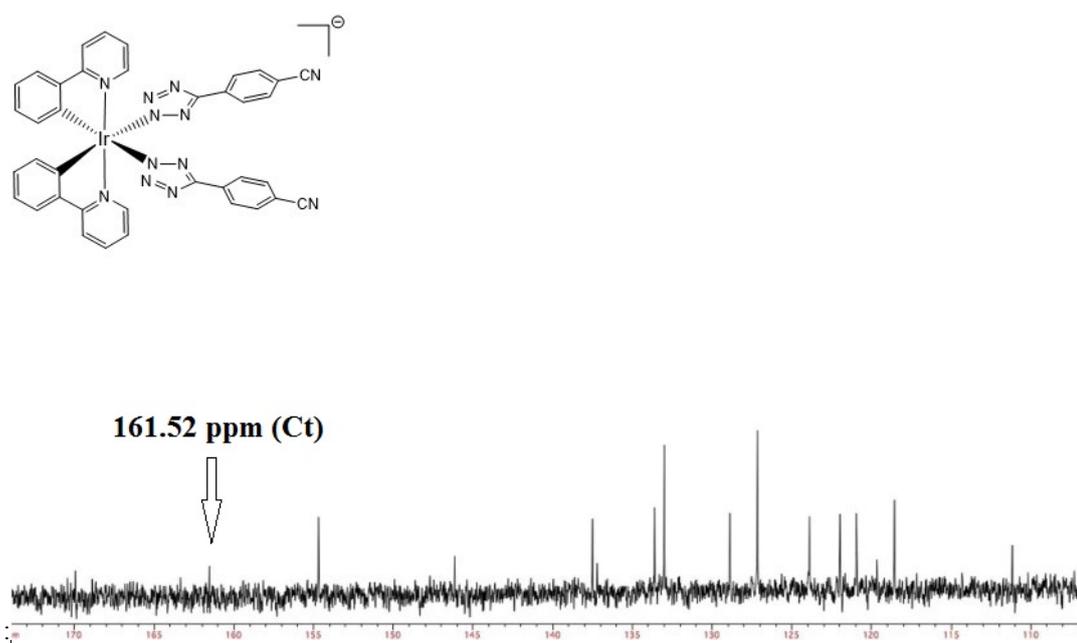
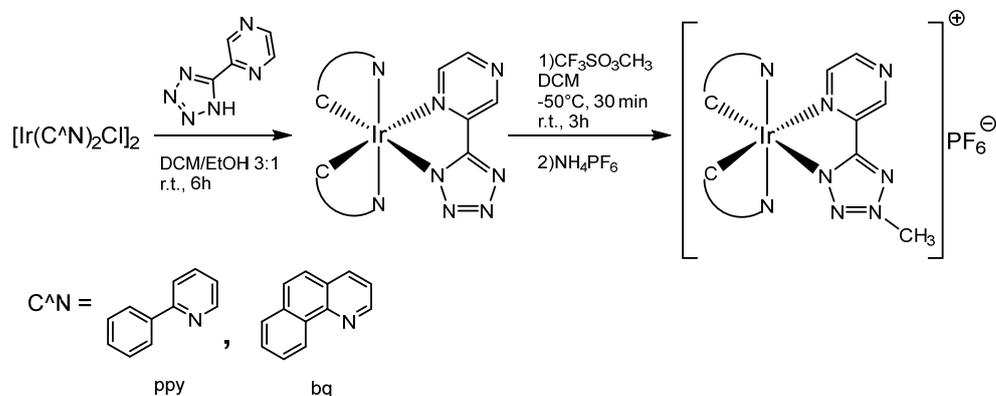


Figura 14: Spettro $^{13}\text{C-NMR}$ del complesso $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$, $\text{Acetone-}d_6$, 100 MHz, r.t.

Sintesi dei complessi cationici di Ir(III)

I complessi cationici sono stati sintetizzati secondo una procedura sintetica precedentemente riportata dal gruppo di ricerca.¹⁰ (Schema 5).



Schema 5: Procedura sintetica utilizzata per la sintesi dei complessi cationici di Ir(III).

I prodotti ottenuti (Figura 15), purificati mediante colonna cromatografica su allumina eluita con una miscela DCM/Acetone 9:1 (DCM indica diclorometano) arricchita gradualmente in acetone, sono stati caratterizzati mediante spettrometria ESI-MS e spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C NMR}$.

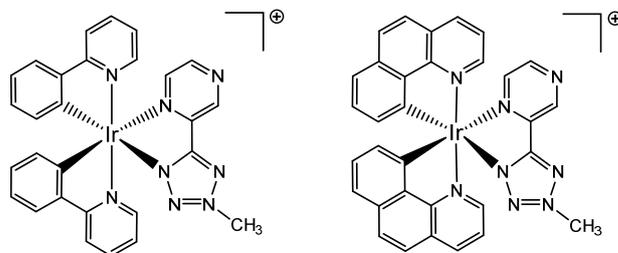


Figura 15: Complessi cationici di Ir(III). A sinistra $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$, a destra $[\text{Ir}(\text{bq})_2\text{TPYZ-Me}]^+$.

La caratterizzazione ESI-MS dei prodotti ottenuti ha fornito risultati congruenti con la formazione di complessi cationici sotto forma dei corrispettivi sali esafluorofosfato. In particolare, nella regione degli ioni positivi sono stati rilevati gli ioni $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$ a $[\text{M}]^+ = 663 \text{ m/z}$ (Figura 16) e $[\text{Ir}(\text{bq})_2\text{TPYZ-Me}]^+$ a $[\text{M}]^+ = 711 \text{ m/z}$, mentre, per entrambi i complessi sintetizzati, nella regione in ioni negativi è stata riscontrata la presenza del segnale relativo allo ione $[\text{PF}_6]^-$ a $[\text{M}]^- = 145 \text{ m/z}$.

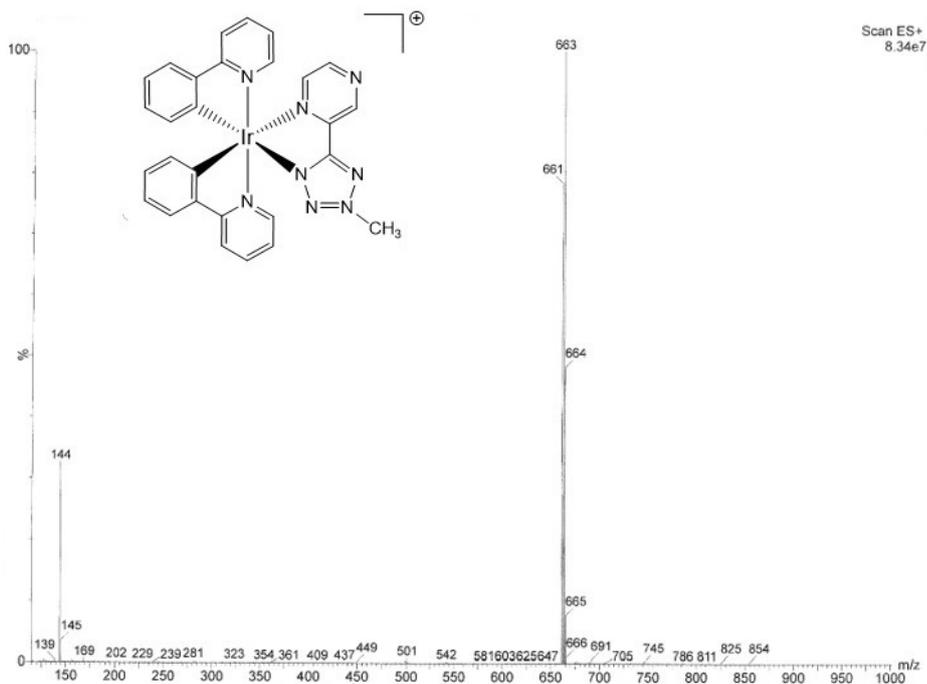


Figura 16: ESI-MS (regione relativa agli ioni positivi) del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$.

Dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$ (Figura 17) è stato possibile identificare la presenza del singoletto a 4.5 ppm relativo al gruppo $-\text{CH}_3$, mentre nella regione aromatica sono visibili i pattern relativi alle due fenilpiridine ciclometallate e al legante TPYZ coordinato al centro di Ir(III). Dallo spettro $^{13}\text{C-NMR}$ (Figura 18) si osserva come l'addizione elettrofila sia regioselettiva all'azoto N-2 dell'anello tetrazolico, evidenza riscontrata dalla presenza di un solo segnale relativo al un solo segnale relativo al carbonio tetrazolico (Ct) a campi significativamente più alti rispetto ai precursori neutri.

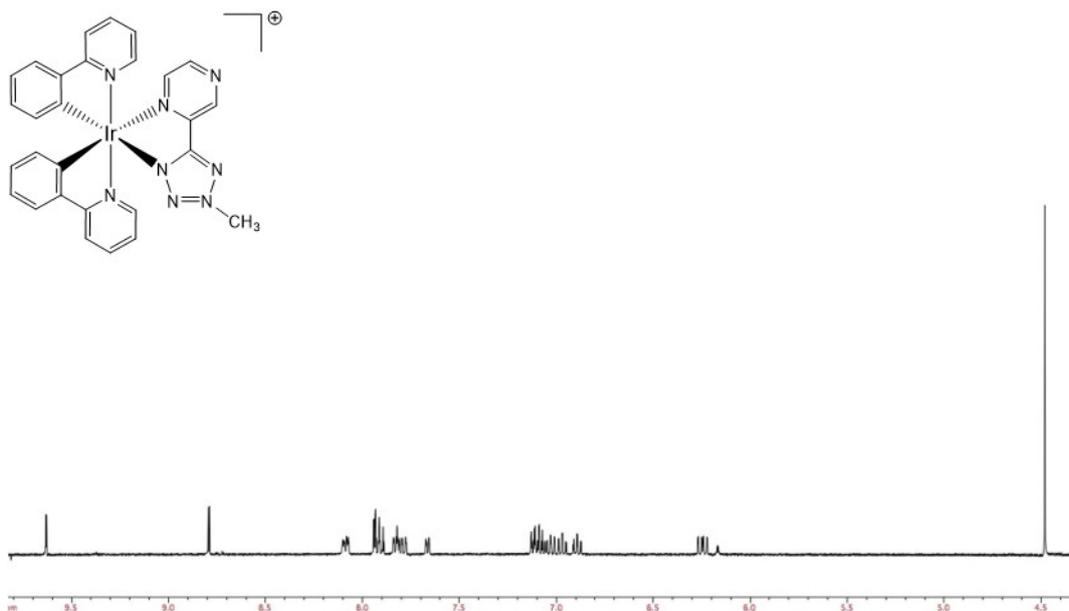


Figura 17: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$, Acetone- d^6 , 400 MHz, r.t.

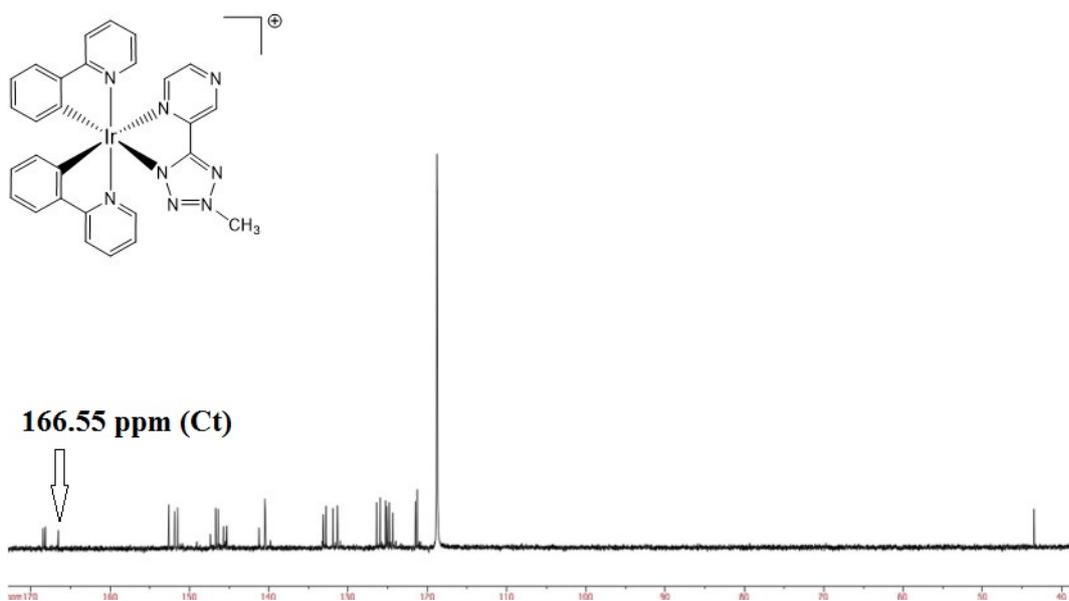
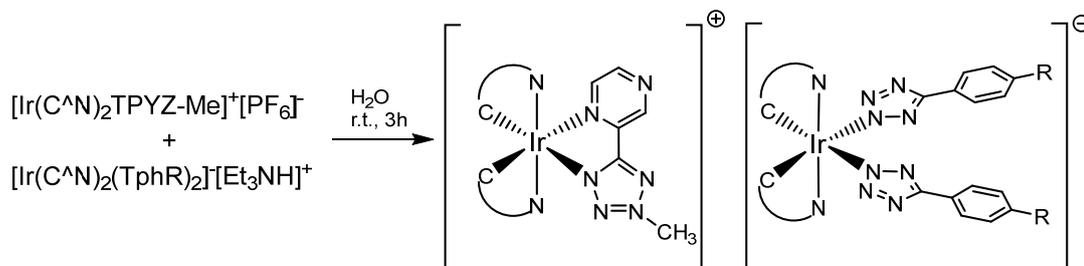


Figura 18: Spettro $^{13}\text{C-NMR}$ del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$, CD_3CN , 100 MHz, r.t.

Preparazione dei soft salts

Le coppie ioniche note anche come “*soft salts*” sono state ottenute combinando un complesso anionico con uno cationico, avendo cura di allontanare gli ioni indesiderati. A tale scopo è stata seguita una procedura riportata in letteratura⁷ (Schema 6).



Schema 6: Procedura sintetica utilizzata per la sintesi dei soft salts.

I complessi vengono fatti reagire in rapporto equimolare in ambiente acquoso, per tre ore a temperatura ambiente. Al termine, la miscela viene estratta con diclorometano e la fase organica così ottenuta viene sottoposta a ripetuti lavaggi con acqua allo scopo di allontanare i controioni $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$ e $[\text{PF}_6]^-$.

L'effettiva assenza dello ione trietilammonio è stata verificata mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$. Nello spettro riportato in figura 19 relativo al soft salt formato dai complessi $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$ e $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$ (SS1), è possibile osservare l'assenza di altri segnali oltre a quelli relativi ai due complessi impiegati nella formazione della coppia ionica.

Inoltre, tra i segnali caratteristici dei due complessi è possibile individuare, per quanto riguarda il complesso cationico, un singoletto a 9.76 ppm riconducibile al protone adiacente al carbonio quaternario della pirazina, e, per l'anione, due doppietti a 7.67 e 8.04 ppm riconducibili ai protoni benzilici dei leganti tetrazolici. Infine, dall'integrazione dell'area sottesa ai segnali, è possibile stabilire come venga rispettata la stechiometria 1:1 tra le due specie.

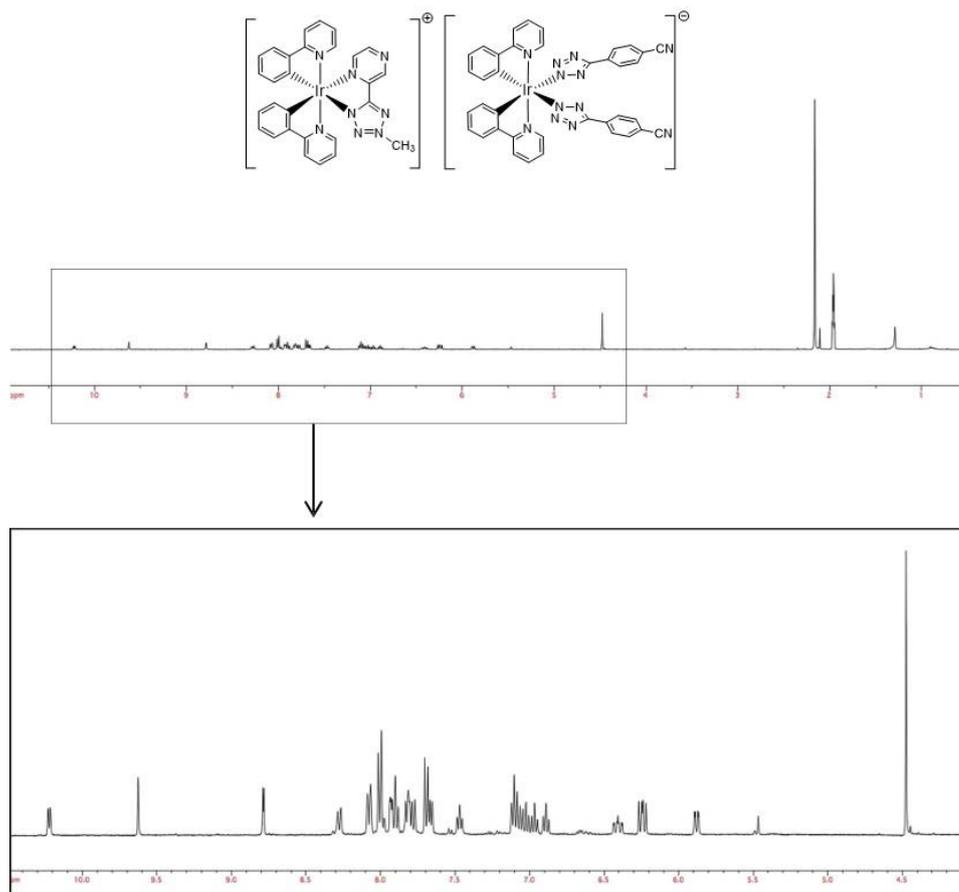


Figura 19: $^1\text{H-NMR}$ di SS1, CD_3CN , 400 MHz, r.t

Utilizzando la stessa procedura sintetica, sono stati preparati i soft salts riportati nella tabella 1.

Anioni	Cationi	
	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$	$[\text{Ir}(\text{bq})_2\text{TPYZ-Me}]^+$
$[\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$	SS1	SS5
$[\text{F}_2\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$	SS2	SS6
$[\text{Ir}(\text{Tph})_2]^-$	SS3	SS7
$[\text{F}_2\text{Ir}(\text{Tph})_2]^-$	SS4	SS8

Tabella 1: Acronimi utilizzati per le coppie ioniche presentate e complessi che vi prendono parte.

Caratterizzazione fotofisica

Ultimata la preparazione dei nuovi complessi Ir(III) tetrazolici, è stato intrapreso lo studio delle loro caratteristiche fotofisiche, intese come proprietà di assorbimento ed emissione. In quest'ultimo caso, sono stati registrati gli spettri di fotoluminescenza "steady state" e sono state stimate le rese quantiche di emissione. Inoltre, avvalendosi della tecnica del "Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC)" è stata condotta l'analisi risolta nel tempo dei fenomeni di luminescenza, con cui sono stati determinati i tempi di vita dei processi radiativi.

Spettroscopia di assorbimento

Gli spettri di assorbimento dei nuovi complessi tetrazolici sono stati ottenuti da soluzioni diluite (10^{-5} M) in diclorometano (DCM) mantenute a temperatura ambiente. I profili risultano tutti simili tra loro e sono riconducibili a quelli tipici dei complessi di metalli di transizione con geometria ottaedrica. In particolare, nella regione spettrale compresa tra 250 e 350 nm si osservano le transizioni legando centrate (LC), mentre i processi a trasferimento di carica di tipo MLCT sono stati localizzati a valori di energia inferiori ($\lambda_{\text{max}} = 350\text{-}420$ nm). Questa rappresentazione è del tutto generale e le differenze tra i vari profili sono risultate in accordo con le diverse cariche nette dei complessi (Figura 20).

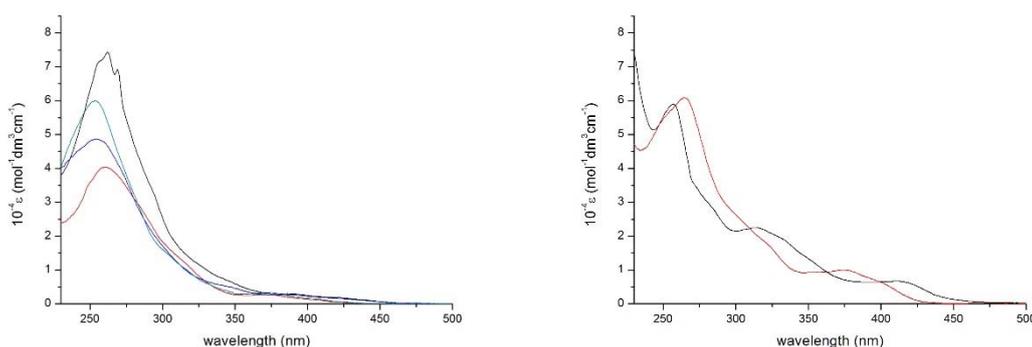


Figura 20, sinistra: Spettri di assorbimento dei complessi anionici: $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$ (linea nera), $[\text{F}_2\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$ (linea rossa), $[\text{Ir}(\text{Tph})_2]^-$ (linea blu) e $[\text{F}_2\text{Ir}(\text{Tph})_2]^-$ (linea verde); destra: complessi cationici $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$ (linea rossa) e $[\text{Ir}(\text{bq})_2\text{TPYZ-Me}]^+$ (linea nera).

Spettroscopia di emissione: complessi anionici di Ir(III)

In seguito a eccitazione in corrispondenza del massimo delle transizioni MLCT (ca. 370 nm) le soluzioni diluite (10^{-5} M) in diclorometano dei complessi anionici di Ir(III) restituiscono un'intensa luminescenza blu (λ_{em} ca. 460 e 490 nm) o blu-verde (λ_{em} ca. 490 e 520 nm) a seconda della presenza di leganti ciclometallati fluorurati (F₂ppy, complessi di tipo [(F₂ppy)₂Ir(L)₂]⁻) o non fluorurati (ppy, complessi di tipo [(ppy)₂Ir(L)₂]⁻), rispettivamente (Figura 21).

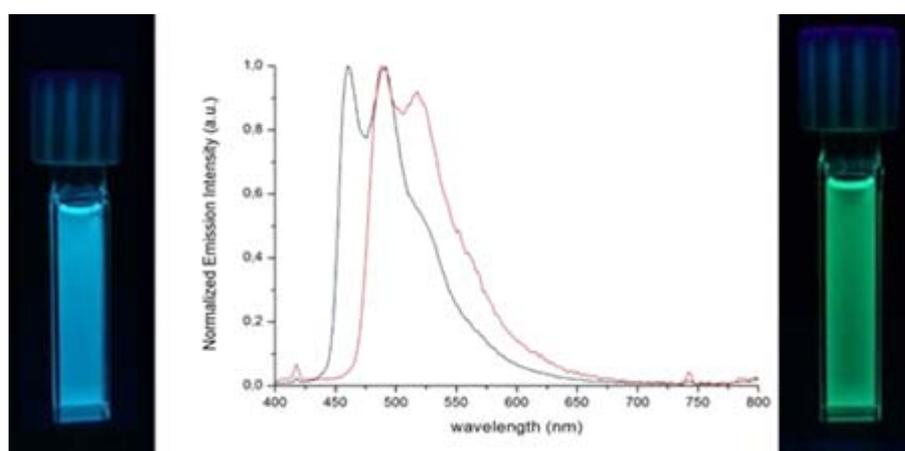


Figura 21: Spettri di emissione dei complessi [Ir(TphCN)₂]⁻ (linea rossa) e [F₂Ir(TphCN)₂]⁻ (linea nera) registrati in presenza di O₂, r.t.

Una prima analisi degli spettri di fotoluminescenza mette in evidenza come nelle due serie di complessi di tipo [(F₂ppy)₂Ir(L)₂]⁻ e [(ppy)₂Ir(L)₂]⁻, l'aspetto dei profili di emissione e le energie dei relativi massimi siano invarianti rispetto ai diversi leganti tetrazolici impiegati (TphCN o Tph) e dipendono unicamente dalla natura dei leganti ciclometallati (Figure 21 e 22).

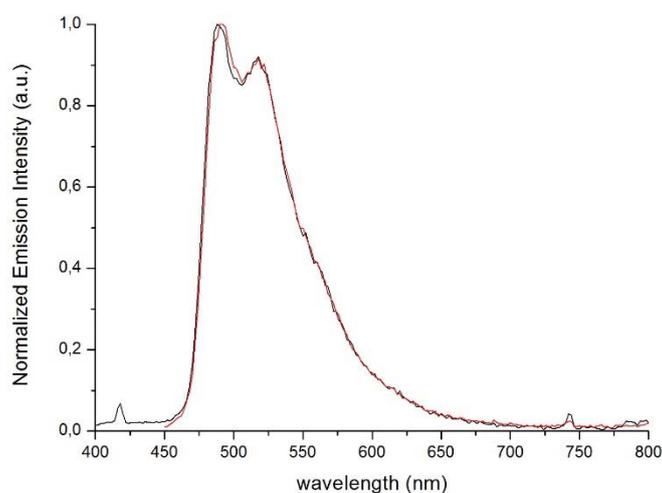


Figura 22: Spettri di emissione dei complessi $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^+$ (linea nera) e $[\text{Ir}(\text{Tph})_2]^+$ (linea rossa) registrati in presenza di O_2 , r.t..

In ogni singolo caso, la natura di tripletto degli stati eccitati da cui si originano i processi radiativi è evidenziata dall'elevato aumento dei valori di resa quantica (ϕ) che si osserva registrando lo spettro in assenza di O_2 (Figura 23). L'analisi dei tempi di vita (τ) di tali processi fornisce la conferma della natura fosforescente dell'emissione, con valori di τ che vanno da *ca.* 100-190 ns, per le soluzioni in equilibrio con l'aria, a *ca.* 1.0-2.0 μs per i medesimi campioni privati dell'ossigeno disciolto in soluzione (Tabella 2).

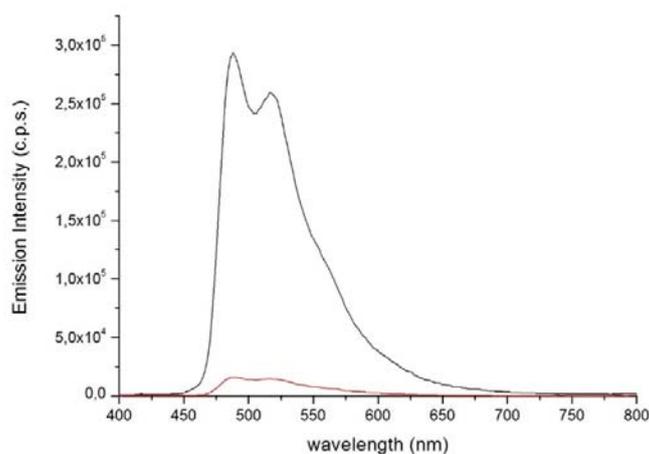


Figura 23: Spettri di emissione del complesso $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^+$ registrati in presenza di O_2 (linea rossa) e in assenza di O_2 (linea nera).

Per quanto riguarda la natura degli stati eccitati da cui si origina fosforescenza, il profilo strutturato degli spettri di emissione fornisce una prima indicazione di come essa possa

essere rappresentata come una commistione di stati derivanti da transizioni legando centrate (^3LC) e *metal to ligand charge transfer* ($^3\text{MLCT}$).¹ La plausibile prevalenza del carattere ^3LC è suggerita dall'analisi dagli spettri di emissione registrati in matrice congelata 77K. Lo spostamento ridotto (da 492 nm a 478 nm per $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$, $\Delta\lambda_{\text{max}} = 10$ nm) del profilo di emissione verso energie maggiori (*rigidochromic blue-shift*), mostrato a confronto con quello registrato a 298 K (Figura 24), è tipico di stati eccitati con prevalente carattere ^3LC .¹

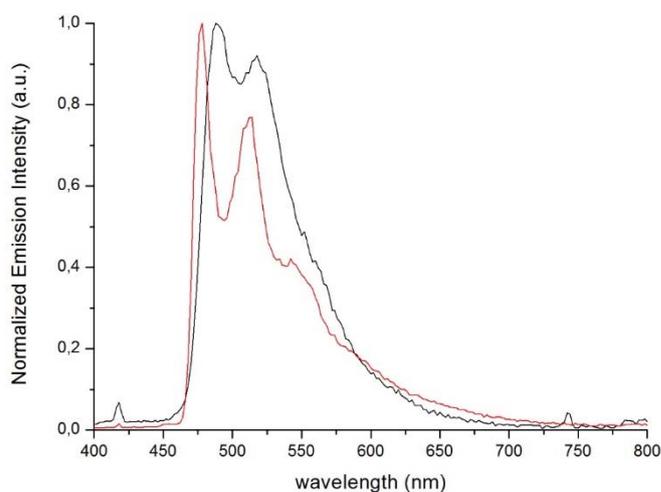


Figura 24. Complesso $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$: sovrapposizione degli spettri registrati in presenza di O_2 , r.t. (linea nera) e a 77 K (linea rossa).

In tabella 2 sono riportate le caratterizzazioni per i quattro complessi anionici sintetizzati.

Tabella 2: dati fotofisici relativi ai complessi anionici di Ir(III) presentati.

Complesso (Solvente: DCM)	Assorbimento	Emissione 298 K				Emissione 77 K		
	λ_{abs} ($10^{-4}\epsilon$) ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	τ_{air} (ns)	τ_{deox} (ns)	ϕ_{air} (%)	ϕ_{deox} (%)	λ_{em} (nm)	τ (ns)
$[\text{Ir}(\text{Tph})_2]^-$	255(4.8), 346(0.44),	492	112	1141	3.31	37.8	476	3330
	387(0.2)	518	113	884			510	3070
$[\text{F}_2\text{Ir}(\text{Tph})_2]^-$	254(5.9), 308(1.2),	462	157	1945	5.90	49.0	454	3223
	370(0.22)	490	156	1992			486	2951
$[\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$	260(7.3), 295(3.1),	490	99	1460	2.95	28.4	478	1980
	377(0.2)	518	100	1493			512	2200
$[\text{F}_2\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$	260(4.0), 318(1.1),	462	171	1618	5.12	64.5	454	2796
	377(0.24)	490	174	1571			486	3086

Spettroscopia di emissione: complessi neutri e cationici di Ir(III)

In generale, la natura dell'anello sostituito all'anione tetrazolato svolge un ruolo fondamentale nel determinare le proprietà fotoemittive dei rispettivi complessi. Tale peculiarità risulta estremamente marcata nel caso dei complessi tetrazolici di Ir(III), dove la semplice introduzione di un anello pirazinico in luogo di uno piridinico nella struttura del legante tetrazolato chelante al centro di Ir(III) comporta il *red shift* di circa 100 nm del massimo di emissione dei rispettivi complessi. Accanto a tale variazione, si osserva anche la sostanziale perdita del carattere ^3LC nella composizione degli stati eccitati da cui si origina l'emissione stessa. Un ulteriore spostamento verso energie minori del colore emesso da parte dei complessi tetrazolici è ottenibile in seguito all'aggiunta di un gruppo metilico all'anello tetrazolico coordinato al centro metallico. Sulla base di queste premesse, per la progettazione di complessi tetrazolici cationici in grado di comportarsi da emettitori nella regione del rosso ($\lambda > 600$ nm) è stato preso in esame il legante pirazinil-tetrazolico. In particolare, i complessi pirazinil tetrazolici neutri $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ}]$ e $[\text{Ir}(\text{bq})_2\text{TPYZ}]$ mostrano l'atteso profilo di emissione allargato e centrato a *ca.* 628 nm e 635 nm, rispettivamente. L'aggiunta di un gruppo metilico all'anello tetrazolato coordinato comporta l'altrettanto atteso¹⁰ *red shift* degli spettri emissione, con massimi osservati a 686 nm, per $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$ (Figura 25) e 671 nm nel caso di $[\text{Ir}(\text{bq})_2\text{TPYZ-Me}]^+$.

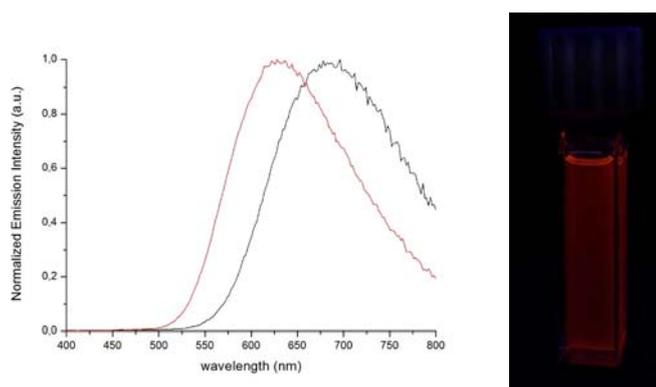


Figura 25: Spettri di emissione dei complessi $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ}]$ (linea rossa) e $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$ (linea nera).

Per entrambi i complessi, i profili mantengono l'aspetto allargato a riprova della prevalente natura $^3\text{MLCT}$ degli stati eccitati, la quale viene confermata dal significativo *shift* rigidocromico che si osserva negli stessi campioni congelati a 77K (Figura 26).

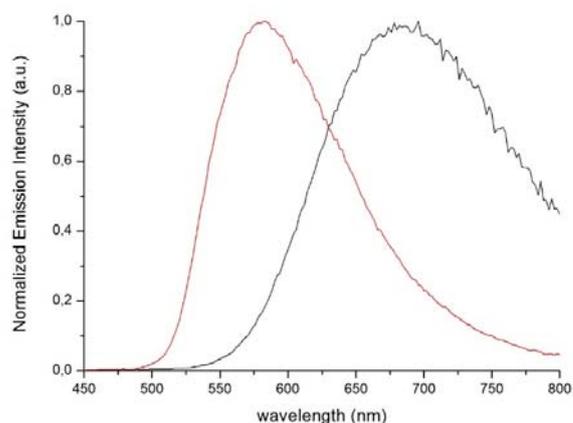


Figura 26: Spettri di emissione del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$ registrati in presenza di O_2 , r.t. (linea nera) e a 77 K (linea rossa).

Rimane invariato anche il carattere fosforescente dell'emissione, peculiarità che, seppure in modo meno marcato rispetto ai complessi anionici (Figura 27), risulta evidente confrontando i valori di resa quantica e di tempo di vita dei campioni (Tabella 3) in equilibrio con l'aria con quelli da cui è stato allontanato l'ossigeno disciolto nelle soluzioni.

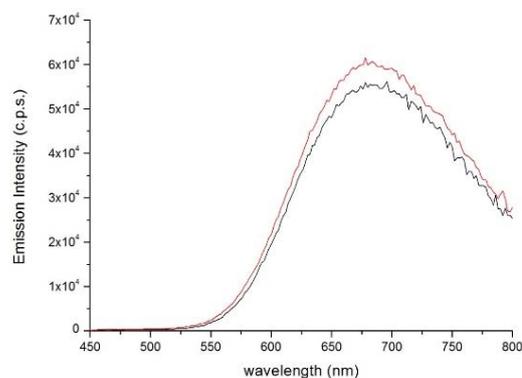


Figura 27: Spettri di emissione di $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$ registrati in presenza (linea nera) e in assenza (linea rossa) di O_2 disciolto in soluzione.

In tabella 3 sono riportati i dati fotofisici relativi ai due complessi neutri e ai due complessi cationici.

Tabella 3: dati fotofisici relativi ai complessi neutri e cationici di Ir(III).

Complesso (Solvente: DCM)	Assorbimento		Emissione 298 K				Emissione 77 K	
	λ_{abs} ($10^{-4}\epsilon$) ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	τ_{air} (ns)	τ_{deox} (ns)	Φ_{air} (%)	Φ_{deox} (%)	λ_{em} (nm)	τ (ns)
[Ir(ppy) ₂ TPYZ]	258(5.8), 340(1.5), 410(0.58)	628	147	164	3.59	5.54	560	5895
[Ir(bq) ₂ TPYZ]	255(6.8), 316(3.1), 422(1.0)	635	133	220	2.74	4.53	569	4900
[Ir(ppy) ₂ TPYZ-Me] ⁺	265(6.8), 327(1.7), 377(1.1)	686	90	96	2.05	2.09	582	4500
[Ir(bq) ₂ TPYZ-Me] ⁺	257(5.9), 312(2.2), 411(0.67)	671	97	110	2.27	2.40	580	2500

Caratterizzazione fotofisica dei soft salts

L'analisi comparativa delle proprietà fotofisiche dei nuovi complessi anionici con quelle dei derivati cationici, accanto a una sostanziale similitudine delle proprietà di assorbimento, ha messo in evidenza una marcata differenza tra le performances di luminescenza, con colori emessi compresi tra il blu e il verde da parte complessi anionici e emissioni rosse originate dai complessi cationici.

Si è voluto quindi studiare il comportamento di sistemi dinucleari in cui sono abbinate entità dal comportamento fotoemittivo così differente. A tale scopo, i complessi tetrazolici anionici e cationici sono stati combinati a formare dei veri e propri sali o coppie ioniche. In particolare, sono state preparate otto combinazioni, la cui rappresentazione completa dei relativi acronimi è riportata in tabella 4.

Anioni	Cationi	
	[Ir(ppy) ₂ TPYZ-Me] ⁺	[Ir(bq) ₂ TPYZ-Me] ⁺
[Ir(TphCN) ₂] ⁻	SS1	SS5
[F ₂ Ir(TphCN) ₂] ⁻	SS2	SS6
[Ir(Tph) ₂] ⁻	SS3	SS7
[F ₂ Ir(Tph) ₂] ⁻	SS4	SS8

Tabella 4: Acronimi utilizzati per le otto coppie ioniche.

Gli spettri di assorbimento dei soft salts mostrano la sostanziale sovrapposizione tra gli andamenti relativi ai componenti anionici e cationici (Figura 28). Sebbene risulti impossibile eccitare selettivamente il catione o l'anione, gli spettri di emissione dei soft salts, registrati eccitando il campione ad una $\lambda_{exc} = 370$ nm, hanno mostrato in tutti i casi la contemporanea presenza dell'emissione blu o verde dell'anione e di quella rossa del catione. Per una discussione più dettagliata, verranno prese in esame le coppie ioniche accomunate dalla stessa controparte cationica e da anioni differenti.

In particolare, i soft salts SS1 e SS2 risultano dalla combinazione del catione [Ir(ppy)₂TPYZ-Me]⁺ con il complesso anionico [Ir(TphCN)₂]⁻, nel caso di SS1, o con l'anione fluorurato [F₂Ir(TphCN)₂]⁻ a formare la coppia ionica SS2.

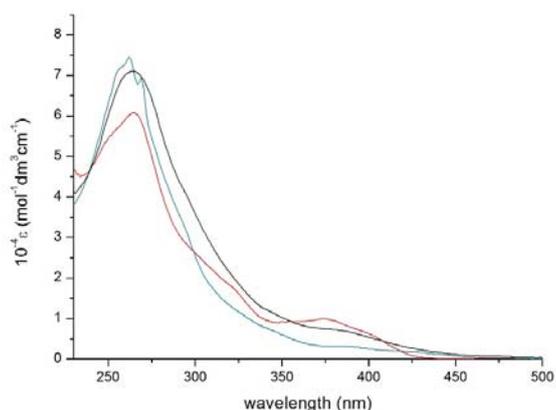


Figura 28: Spettri di assorbimento di SS1 (linea nera), $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$ (linea rossa) e $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$ (linea verde).

Per quanto riguarda la coppia ionica SS1, lo spettro di emissione ottenuto da una soluzione diluita (10^{-5} M in diclorometano) in equilibrio con l'aria, consiste di due emissioni distinte. La prima, a più alta energia ($\lambda_{\text{max}} = 486$ e 518 nm) e di forma strutturata, è dovuta alla controparte anionica, mentre il processo allargato e centrato a *ca.* 664 nm deriva dalla componente cationica del soft salt (Figura 29).

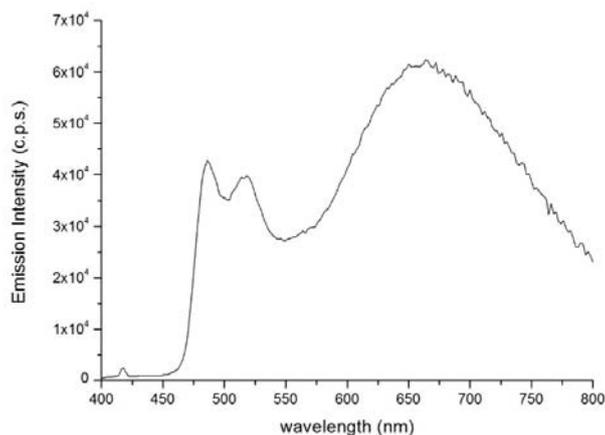


Figura 29: Spettro di emissione di SS1 registrato in presenza di O_2 , r.t..

Le intensità dei due fenomeni sono paragonabili e i valori dei tempi di vita delle emissioni, misurati in corrispondenza dei diversi massimi, sono del tutto in linea con quelli relativi ai complessi anionici e cationici considerati singolarmente (Tabella 5). In

queste condizioni sperimentali si verifica come il colore arancio-ocra ($\lambda_{exc}= 370$ nm, figura 30, sinistra) emesso dal soft salt risulti approssimativamente dalla somma dei colori emessi dai singoli componenti.

Dall'analisi del comportamento del soft salt SS1 in assenza di O_2 in soluzione (Figura 30), si osserva come la responsività verso l'ossigeno, in termini di intensità di emissione e di variazione dei tempi di vita, dei componenti della coppia ionica sia sostanzialmente invariata rispetto a quando vengono considerati singolarmente. In particolare, l'aumento dell'intensità di emissione dell'anione $[Ir(TphCN)_2]^-$ è decisamente più marcato rispetto all'incremento registrato per il complesso cationico $[Ir(ppy)_2TPYZ-Me]^+$. Questo comportamento si traduce nello "sbilanciamento" del colore emesso da parte del soft salt SS1 a favore dell'emissione verde tipica del complesso anionico $[Ir(TphCN)_2]^-$ ($\lambda_{exc}= 370$ nm, figura 30, destra). I colori emessi e le variazioni osservate sono stati razionalizzati (Figura 31) con l'ausilio dei diagrammi ternari C.I.E. (*Commission Internationale de l'Eclairage*).

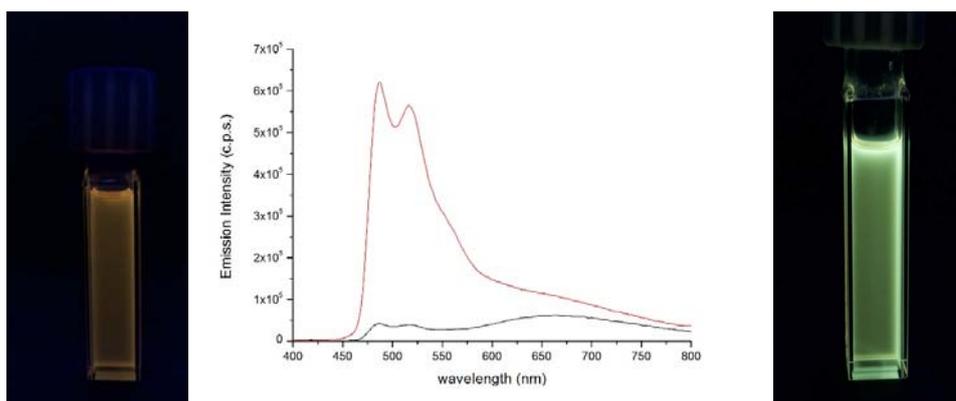


Figura 30: Spettri di emissione di SS1 registrati in presenza di O_2 (linea nera) e in assenza di O_2 (linea rossa).

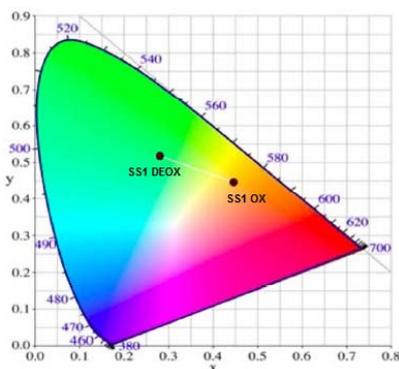


Figura 31: C.I.E. per la coppia ionica SS1, in soluzione in equilibrio con l'aria (OX) e deossigenata (DEOX).

Questi risultati, nel loro insieme, suggeriscono la natura additiva delle proprietà fotofisiche del catione e dell'anione nella coppia ionica, peculiarità verificata anche nei campioni congelati a 77K (Figura 32), escludendo quasi totalmente la presenza di processi di *Energy e/o Electron transfer*.

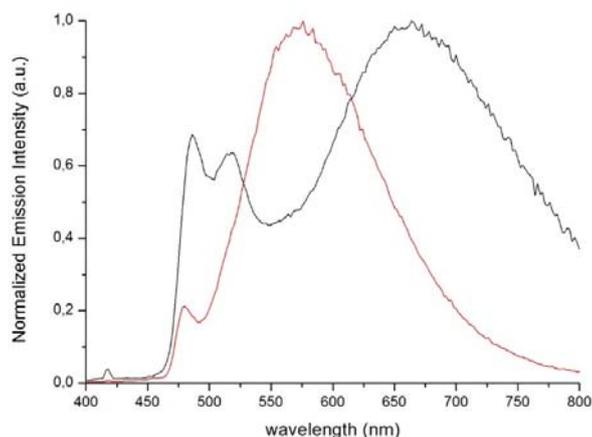


Figura 32: Spettri di emissione di SS1, registrati in presenza di O₂, r.t. (linea nera) e a 77 K (linea rossa).

Il passaggio alla coppia ionica SS2 prevede l'introduzione del complesso fluorurato [F₂Ir(TphCN)₂]⁻ come parte anionica del soft salt. Dal punto di vista delle proprietà fotoemittive, tale variazione comporta una spaziatura tra le emissioni dei singoli elementi ancora più pronunciata rispetto al caso della coppia ionica SS1.

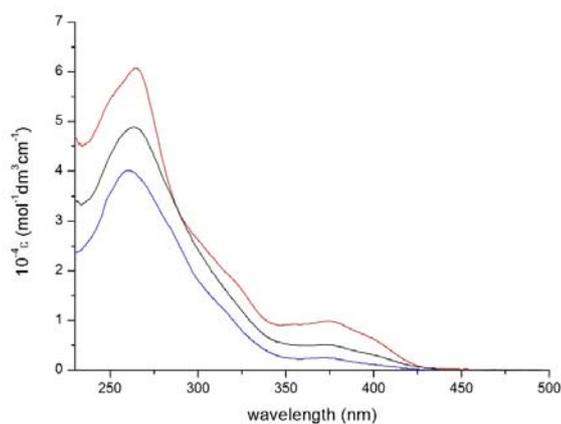


Figura 33: Spettri di assorbimento di SS2 (linea nera), [Ir(ppy)₂TPYZ-Me]⁺ (linea rossa) e [F₂Ir(TphCN)₂]⁻ (linea blu).

L'effetto di una simile modifica è subito riscontrabile nell'analisi dello spettro di emissione della soluzione del soft salt SS2 in equilibrio con l'aria, dove l'emissione blu del componente $[F_2Ir(TphCN)_2]^-$ mostra intensità paragonabile a quella rossa del catione (Figura 34). Eccitando in corrispondenza del massimo di assorbimento 1MLCT (ca. 370 nm), si ottiene un profilo di emissione strutturato, con tre massimi a $\lambda = 460, 490, 680$ nm. A differenza del soft salt SS1, il massimo di emissione proprio del complesso cationico $[Ir(ppy)_2TPYZ-Me]^+$ non subisce spostamenti verso energie maggiori, fornendo così un profilo in grado di coprire quasi totalmente la regione visibile dello spettro elettromagnetico.

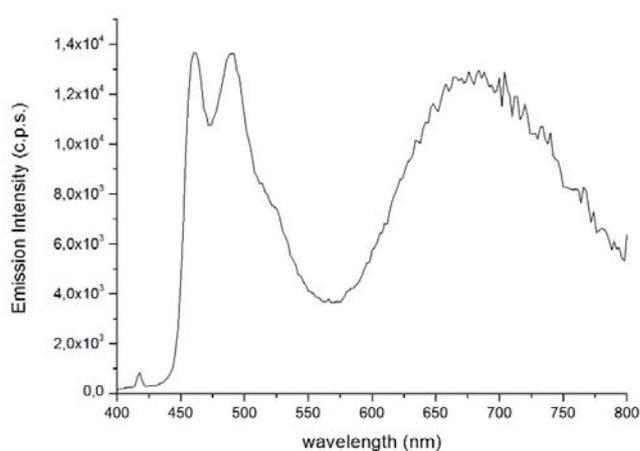


Figura 34: Spettro di emissione di SS2 registrato in presenza di O_2 , r.t..

Le intensità di emissione relative alla componente anionica e cationica di SS2 sono ancor più paragonabili rispetto a quelle osservate per SS1, in un bilancio che complessivamente risulta in emissione di luce bianca (coordinate C.I.E.: $X = 0.3288$; $Y = 0.3284$, figura 35, sinistra).

La soluzione deossigenata di SS2 restituisce un profilo di emissione in cui la componente dominante è, come per SS1, quella anionica del complesso $[F_2Ir(TphCN)_2]^-$ (Figura 35, linea rossa), la cui intensità di emissione aumenta di una quantità paragonabile a quella osservata per il complesso considerato singolarmente, pertanto anche in questo caso si osserva uno “sbilanciamento” del colore emesso in favore dell'emissione blu del complesso anionico $[F_2Ir(TphCN)_2]^-$ ($\lambda_{exc} = 370$ nm, figura 35, destra).

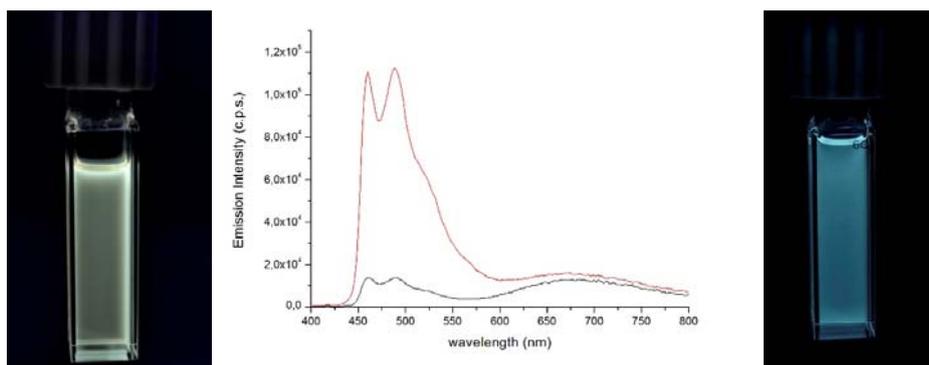


Figura 35: Spettri di emissione di SS2 registrati in presenza di O₂ (linea nera) e in assenza di O₂ (linea rossa).

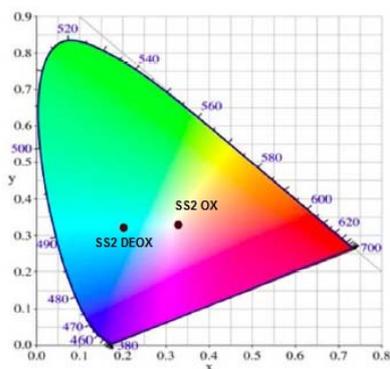


Figura 36: Diagramma C.I.E. per la coppia ionica SS2, in soluzione in equilibrio con l'aria (OX) e deossigenata (DEOX).

Data la natura polare dello stato eccitato del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$, la componente cationica dello spettro di emissione registrato a 77 K (Figura 37) del soft salt SS2 subisce, come atteso, uno spostamento verso energie maggiori nettamente più marcato rispetto a quanto accade per i massimi di emissione attribuibili al complesso anionico, che restano invece sostanzialmente invariati rispetto alla situazione incontrata a 298 K data la diversa natura degli stati eccitati responsabili dell'emissione (^3LC).

In generale, il comportamento di SS2 rispecchia quello osservato per i singoli componenti, inoltre l'analisi dei tempi di vita e delle rese quantiche (Tabella 5) suggerisce, anche in questo caso, l'assenza di processi di *Energy* e/o *Electron transfer*.

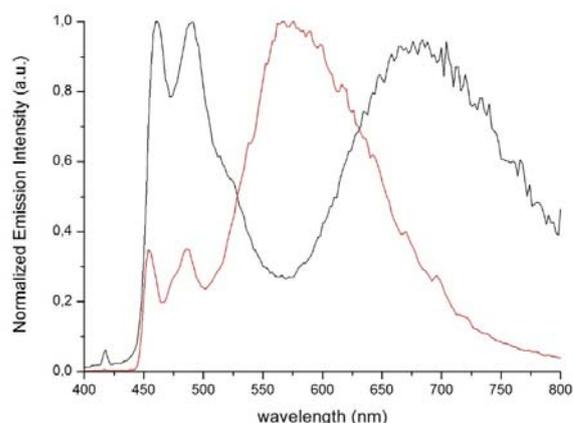


Figura 37: Spettri di emissione di SS2, registrati in presenza di O₂, r.t. (linea nera) e a 77 K (linea rossa).

Nella tabella 5 sono riportate le caratterizzazioni fotofisiche relative ai sali SS1 e SS2.

Soft Salt	Assorbimento		Emissione 298 K				Emissione 77 K		C.I.E.	
	λ_{abs} (10 ⁻⁴ ε) (M ⁻¹ cm ⁻¹) 1)	λ_{em} (nm)	τ_{air} (ns)	τ_{deox} (ns)	Φ_{air} (%)	Φ_{deox} (%)	λ_{em} (nm)	τ (ns)	air	deox
SS1	263(7.09)	486	102	659	3.42	14.8	480	1076	X=0.4483	X=0.2825
	343(1.18)	518	100	654			574	2425	Y=0.4461	Y=0.5171
	385(0.69)	664	110	137						
SS2	261(4.93)	460	156	1188	2.82	10.1	454	3750	X=0.3288	X=0.2033
	314(1.50)	490	156	1116			486	3930	Y=0.3284	Y=0.3202
	377(0.39)	680	99	105			580	4570		

Tabella 5: Dati fotofisici relativi a SS1 e SS2.

Per la coppia di soft salts SS3 ed SS4, a differenza di SS1 e SS2, sono stati impiegati rispettivamente i complessi anionici [Ir(Tph)₂]⁻ ed il suo analogo fluorurato [F₂Ir(Tph)₂]⁻, mantenendo costante la parte cationica delle coppie ioniche, costituita anche in questo caso dal complesso [Ir(ppy)₂TPYZ-Me]⁺.

Gli spettri di emissione dei sali SS3 (Figura 38) e SS4 (Figura 39) mostrano andamenti del tutto analoghi quelli di SS1 e SS2. Infatti, anche per SS4 in cui è presente il complesso anionico fluorurato [F₂Ir(Tph)₂]⁻, si ottiene emissione di luce bianca, a conferma del fatto che un'emissione di questo tipo derivi dalla combinazione di un emettitore fortemente rosso ($\lambda_{\text{max}} = 686 \text{ nm}$) con un emettitore blu ($\lambda_{\text{max}} \text{ ca. } 460, 490 \text{ nm}$),

indipendentemente dalla natura dei leganti tetrazolici impiegati nella sintesi di questi ultimi. Analogamente, la coppia ionica SS3 mostra una emissione di colore giallo-ocra.

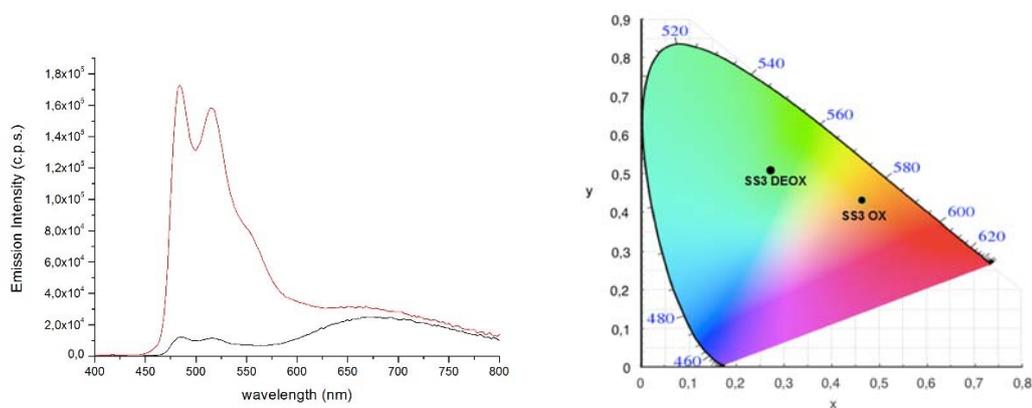


Figura 38: A sinistra: spettri di emissione di SS3 registrati in presenza di O₂ (linea nera) e in assenza di O₂ (linea rossa). A destra: C.I.E. per la coppia ionica SS3, in soluzione in equilibrio con l'aria (OX) e deossigenata (DEOX).

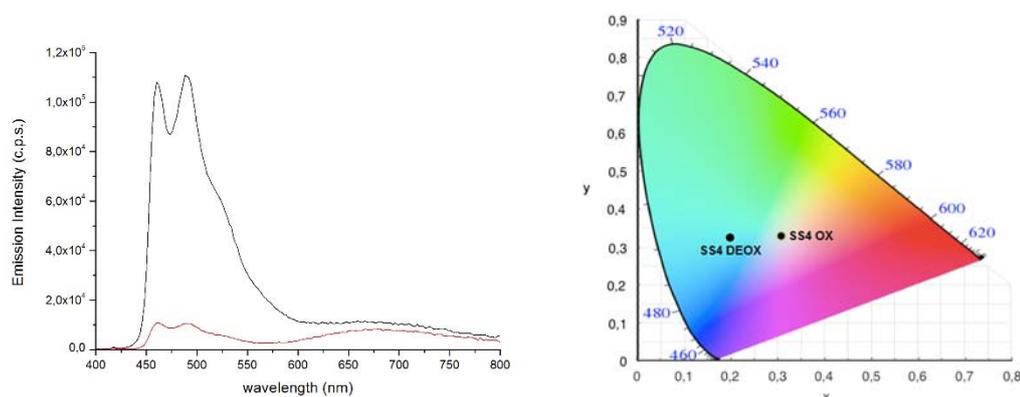


Figura 39: A sinistra: spettri di emissione di SS4 registrati in presenza di O₂ (linea rossa) e in assenza di O₂ (linea nera). A destra: C.I.E. per la coppia ionica SS4, in soluzione in equilibrio con l'aria (OX) e deossigenata (DEOX).

A ulteriore riprova dei risultati ottenuti, l'analisi eseguita in assenza di O₂ conferma come i complessi cationici ed anionici che formano la coppia ionica si comportino essenzialmente come due entità distinte, ottenendo emissioni di colore tendente al verde per SS3 o blu per SS4. Nella tabella 6, in cui sono riportate le caratterizzazioni fotofisiche per i soft salts SS3 e SS4, si può notare come anche i valori dei tempi di vita misurati per ogni massimo di emissione siano in linea con quelli relativi ai complessi anionici e cationici considerati singolarmente.

Tabella 6: dati fotofisici relativi a SS3 e SS4.

Soft Salt (Solvente: DCM)	Assorbimento	Emissione 298 K				Emissione 77 K				C.I.E.	
	λ_{abs} ($10^{-4}\epsilon$) (M^{-1} cm^{-1})	λ_{em} (nm)	τ_{air} (ns)	τ_{deox} (ns)	Φ_{air} (%)	Φ_{deox} (%)	λ_{em} (nm)	τ (ns)	air	deox	
SS3	262(5.19)	486	121	1461	3.56	12.3	480	3130	X=0.4634	X=0.2730	
	320(1.49)	518	120	1440			510	3270	Y=0.4308	Y=0.5102	
	381(0.63)	680	98	105			574	3160			
SS4	255(3.60)	462	190	1280	3.02	16.9	454	2880	X=0.3080	X=0.1972	
	317(0.95)	490	198	1220			488	2800	Y=0.3298	Y=0.3277	
	377(0.43)	680	94	103			578	3066			

Nel progettare le coppie ioniche SS5, SS6, SS7 e SS8, è stato sostituito il complesso cationico $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$ con $[\text{Ir}(\text{bq})_2\text{TPYZ-Me}]^+$. Il nuovo complesso cationico differisce dal primo unicamente per la presenza di un legante ciclometallato diverso dalla 2-fenilpiridina, ovvero la benzo[h]chinolina,. In particolare (Tabella 2), il catione $[\text{Ir}(\text{bq})_2\text{TPYZ-Me}]^+$ presenta un massimo di emissione ad energia leggermente più alta ($\lambda_{\text{max}}= 671 \text{ nm}$) rispetto al complesso cationico $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$ ($\lambda_{\text{max}}= 686 \text{ nm}$).

Quest'ultimo aspetto comporta una variazione di colore emesso rispetto ai primi quattro soft salts discussi. L'additività delle emissioni dell'anione e del catione è stata riscontrata anche per il soft salt SS5 (Figura 40), preparato utilizzando il complesso anionico non fluorurato $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2]^-$, da cui si origina un'emissione di colore giallo.

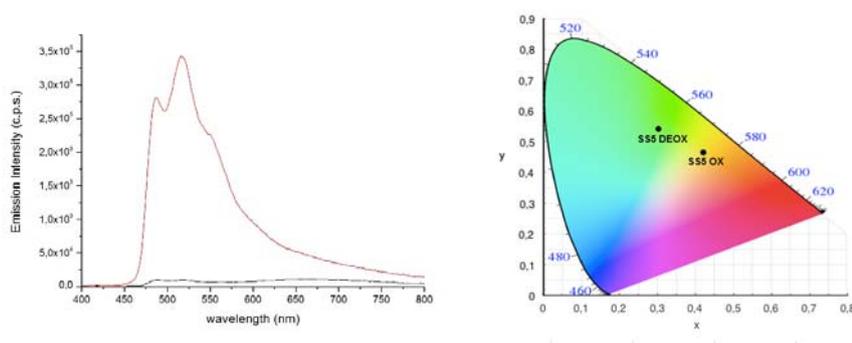


Figura 40: A sinistra: spettri di emissione di SS5 registrati in presenza di O_2 (linea nera) e in assenza di O_2 (linea rossa). A destra: C.I.E. per la coppia ionica SS5, in soluzione in equilibrio con l'aria (OX) e deossigenata (DEOX).

Dallo spettro di emissione registrato in equilibrio con aria (Figura 41, sinistra, linea nera) e dalle C.I.E. ($X = 0.365$; $Y = 0.356$, figura 41, destra) del soft salt SS6, preparato

utilizzando il complesso anionico fluorurato $[F_2Ir(TphCN)_2]^-$ ed il catione $[Ir(bq)_2TPYZ-Me]^+$, si può osservare come la minore spaziatura, in termini di profilo di emissione, tra i componenti della coppia ionica si ripercuota sul colore emesso che tende all'arancione.

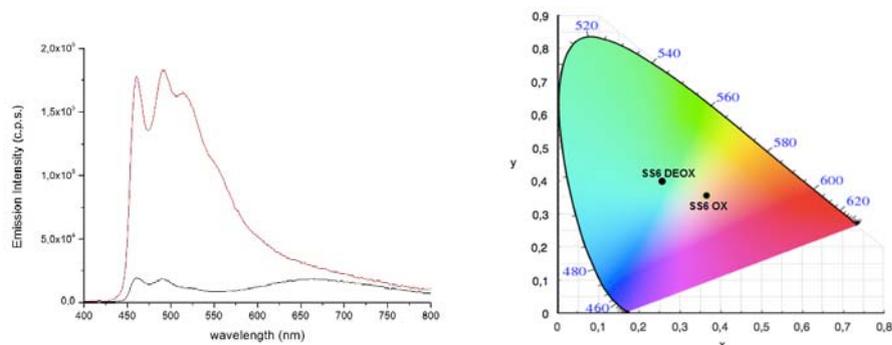


Figura 41: A sinistra: spettri di emissione di SS6 registrati in presenza di O_2 (linea nera) e in assenza di O_2 (linea rossa). A destra: C.I.E. per la coppia ionica SS6, in soluzione in equilibrio con l'aria (OX) e deossigenata (DEOX).

Anche per la coppia di soft salts SS5 e SS6 è riscontrato, dall'analisi effettuata in assenza di ossigeno (Figura 40, sinistra, linea rossa per SS5; Figura 41, sinistra, linea rossa per SS6), lo stesso comportamento osservato per i soft salts presentati in precedenza. L'assenza di ossigeno causa un aumento dell'intensità di emissione proporzionale a quello che si osserva per i complessi anionici e per i complessi cationici considerati singolarmente, restituendo un'emissione verde per SS5 e blu per SS6. Dalla tabella 7, in cui sono riportati i dati fotofisici relativi a SS5 e SS6, si può osservare come, anche in questo caso, i valori dei tempi di vita misurati in presenza ed in assenza di ossigeno, lascino pensare ad un comportamento indipendente dei singoli componenti della coppia ionica.

Tabella 7: Dati fotofisici relativi a SS5 e SS6.

Soft Salt (Solvente: DCM)	Assorbimento		Emissione 298 K				Emissione 77 K		C.I.E.	
	λ_{abs} ($10^{-4}\epsilon$) ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ¹⁾	λ_{em} (nm)	τ_{air} (ns)	τ_{deox} (ns)	Φ_{air} (%)	Φ_{deox} (%)	λ_{em} (nm)	τ (ns)	air	deox
SS5	257(5.7)	488	83	1000	2.05	6.33	480	3830	X=0.4208	X=0.2987
	310(2.1)	520	96	1023			510	4053	Y=0.4659	Y=0.5421
	413(0.26)	664	86	101			552	3504		
SS6	257(6.1)	462	136	1135	1.89	9.71	452	3251	X=0.365	X=0.2582
	314(2.3)	490	125	1190			484	3402	Y=0.356	Y=0.4037
	413(0.43)	666	103	110			546	3746		

Per la coppia di soft salts SS7 (Figura 42) e SS8 (Figura 43), sono stati impiegati rispettivamente i complessi anionici $[\text{Ir}(\text{Tph})_2]^-$ ed il suo analogo fluorurato $[\text{F}_2\text{Ir}(\text{Tph})_2]^-$, mantenendo costante la parte cationica, la quale è costituita, come per SS5 e SS6, dal complesso $[\text{Ir}(\text{bq})_2\text{TPYZ-Me}]^+$. Anche in questo caso, analogamente a quanto mostrato dai soft salts la cui controparte cationica è costituita dal complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$, è osservabile come, andando a modificare la natura dei leganti tetrazolici nella struttura delle controparti anioniche dei soft salts il comportamento degli stessi non si discosti da quello osservato per le altre coppie per cui sono stati utilizzati complessi anionici il cui legante tetrazolico fosse “TphCN”, ovvero SS5 e SS6.

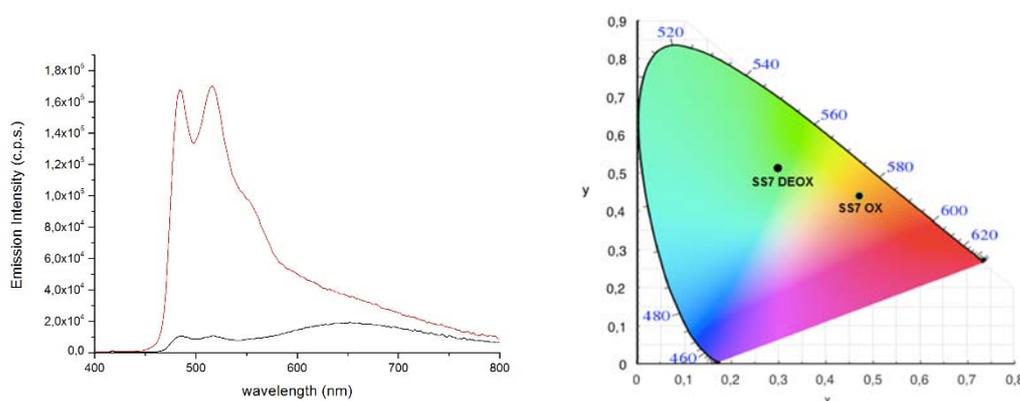


Figura 42: A sinistra: spettri di emissione di SS7 registrati in presenza di O_2 (linea nera) e in assenza di O_2 (linea rossa). A destra: C.I.E. per la coppia ionica SS7, in soluzione in equilibrio con l'aria (OX) e deossigenata (DEOX).

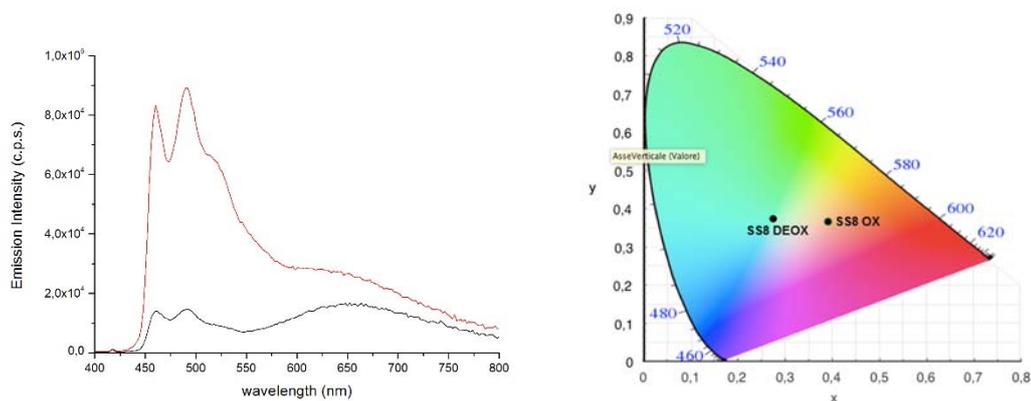


Figura 43: A sinistra: spettri di emissione di SS8 registrati in presenza di O₂ (linea nera) e in assenza di O₂ (linea rossa). A destra: C.I.E. per la coppia ionica SS8, in soluzione in equilibrio con l'aria (OX) e deossigenata (DEOX).

Nella tabella 8 sono riportate le caratterizzazioni fotofisiche relative alle coppie ioniche SS7 e SS8.

Tabella 8: Dati fotofisici relativi a SS7 e SS8.

Soft Salt (Solvente: DCM)	Assorbimento		Emissione 298 K				Emissione 77 K		C.I.E.	
	λ_{abs} (10 ⁻⁴ ϵ) (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	τ_{air} (ns)	τ_{deox} (ns)	ϕ_{air} (%)	ϕ_{deox} (%)	λ_{em} (nm)	τ (ns)	air	deox
SS7	257(5.1)	486	125	1587	2.11	10.0	474	3268	X=0.4713	X=0.2999
	314(1.8)	518	125	1557			510	5653	Y=0.4402	Y=0.5153
	415(0.45)	654	114	169			548	5864		
SS8	253(5.1)	460	243	2047	1.90	5.70	454	3161	X=0.3910	X=0.2776
	310(1.8)	490	232	1959			486	3215	Y=0.3655	Y=0.3779
	417(0.46)	656	115	164			544	6399		

CONCLUSIONI

Il primo obiettivo di questo lavoro di tesi sperimentale è stato rivolto al completamento della famiglia dei complessi Ir(III) tetrazolici con la preparazione dei rispettivi derivati anionici.

I nuovi complessi hanno manifestato un'intensa fosforescenza, con emissioni dettate unicamente dalla natura dei leganti ciclometallati che spaziano dal blu (λ_{em} ca. 460, 490 nm) al verde (λ_{em} c.a. 490, 520 nm).

Dalla combinazione dei complessi anionici anioni ottenuti con composti Ir(III) tetrazolici cationici, i quali manifestano emissioni nella regione spettrale del rosso ($\lambda_{em} > 650$ nm), è stato possibile ottenere dei primi esempi di soft salts di Ir(III) completamente tetrazolici. In generale, lo studio delle proprietà fotoemittive dei soft salts ha evidenziato come i due complessi che li compongono si comportino in maniera indipendente gli uni dagli altri. In questo modo, è stato possibile effettuare una vera e propria sintesi additiva dei colori di emissione che si originano dalla componente anionica e da quella cationica.

Nello specifico, i soft salts preparati combinando un emettitore “*deep red*” quale il complesso cationico $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+$ ($\lambda_{em} = 686$ nm) con emettitori blu quali i complessi anionici fluorurati (λ_{em} c.a. 460, 490 nm), hanno dato luogo ad emissioni di colore bianco in presenza di ossigeno e a temperatura ambiente, esempio unico per quanto riguarda i soft salts di Ir(III). Dalle coppie ioniche costituite da complessi anionici non fluorurati (λ_{em} c.a. 490, 520 nm) si sono originate emissioni di colore giallo-ocra. Il comportamento osservato è di carattere del tutto generale e riproducibile in tutti i soft salts che sono stati preparati. Un'ulteriore peculiarità è stata riscontrata in seguito all'allontanamento dell'ossigeno disciolto nella soluzione delle coppie ioniche. In queste condizioni si è invariabilmente osservata la prevalenza del colore emesso dalla componente anionica, evidenziando un comportamento che può prefigurare all'utilizzo di questi sistemi come sensori luminescenti per l'ossigeno eventualmente presente in soluzione.

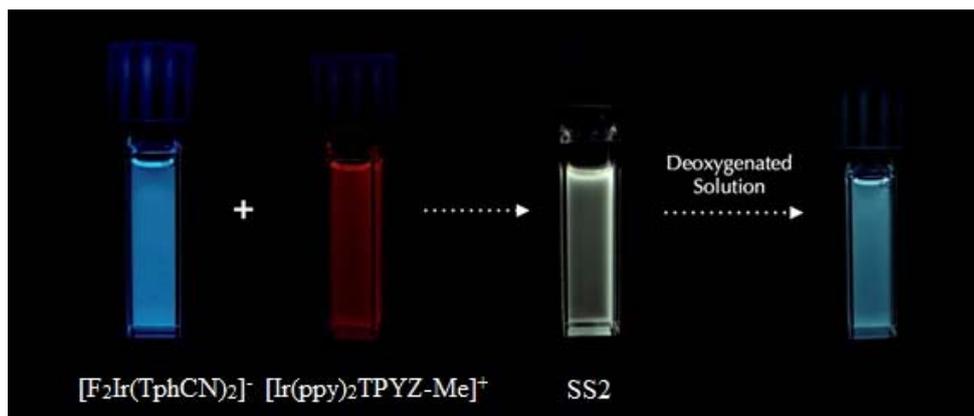


Figura 44: Emissione di SS2 passando da una soluzione in equilibrio con l'aria ad una soluzione posta in ambiente inerte.

Ulteriori studi saranno svolti allo scopo di ottenere coppie ioniche in grado di emettere con colore bianco anche in assenza di ossigeno, favorendo così la loro eventuale applicazione come emettitori in light emitting devices.

PARTE SPERIMENTALE

Procedura Generale

Le reazioni, ove necessario, sono state condotte in atmosfera inerte utilizzando una linea vuoto-argon. I solventi utilizzati durante le sintesi: DCM, EtOH, Toluene, THF, Etossietanolo, Metossietanolo, Esano, Etil Acetato, Etere Dietilico e Acetone (Sigma Aldrich), Et₃N (Alfa Aesar), DMF (Fluka) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. I reagenti: acido (2,4-difluorofenil) boronico, 2-bromopiridina, benzo[h]chinolina, NaN₃, HCl 37% v/v, NaOH, NH₄Cl, LiCl, pirazin-2-carbonitrile, 1,4-dicianobenzene, benzonitrile, CF₃SO₃CH₃, tetrakis(trifenilfosfina)palladio(0), Na₂CO₃, Na₂SO₄ (Sigma Aldrich), IrCl₃*xH₂O (III) (Strem Chemicals), 2-fenilpiridina e NH₄PF₆ (Alfa Aesar), sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. Il gel di silice utilizzato nelle cromatografie (40-63 μm, Merck) e Al₂O₃ (Brockmann Activity I, Sigma Aldrich) sono stati utilizzati senza trattamenti ulteriori. I prodotti sono stati caratterizzati attraverso spettroscopia NMR, IR, UV-Vis ed ESI-MS. Gli spettri NMR sono stati registrati a 298K impiegando gli strumenti Varian Gemini XL300 (¹H, 300 MHz; ¹³C, 75.5 MHz), Varian Mercury Plus VX400 (¹H, 399.9 MHz, ¹³C, 100.6 MHz). Tutti i valori di chemical shift sono riportati in ppm (scala δ) ricorrendo, come standard interno, alla risonanza del residuo protonico non deuterato: CDCl₃ (7.26 ppm), DMSO-*d*⁶ (1.93 ppm), Acetone-*d*⁶ (2.05 ppm). I solventi deuterati utilizzati (Euriso-top) sono stati impiegati senza ulteriori purificazioni. Gli spettri UV-Vis sono stati registrati su spettrofotometro a doppio raggio VARIAN CARY IE, utilizzando cuvette di quarzo di spessore 1.00 cm ed una larghezza di banda superiore (SBW) pari a 1.0 nm. Le analisi ESI-MS sono state eseguite per iniezione diretta di una soluzione di CH₃CN dei composti impiegando uno spettrometro di massa WATERS ZQ 4000.

Gli spettri di emissione sono stati registrati con uno spettrofluorimetro Edinburgh FLS920P dotato di una lampada ad arco di xeno, un monocromatore a doppia eccitazione e singola emissione, un tubo fotomoltiplicatore Hamamatsu R928P (185-850 nm) con raffreddamento Peltier. Gli spettri di eccitazione ed emissione sono stati corretti per intensità della sorgente (lampada e reticolo) e risposta spettrale di emissione (detector e reticolo) mediante una curva di calibrazione dello strumento. I tempi di vita sono stati determinati con lo stesso strumento mediante la tecnica Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC), usando come fonte di eccitazione dispositivi LED (EPLD 369,

FHWM <800 ps, repetition rate compreso tra 10 kHz e 1 MHz) ed il tubo fotomoltiplicatore come detector. Le misure effettuate in assenza di ossigeno sono effettuate dopo aver degasato le soluzioni per 10 minuti in atmosfera di Ar utilizzando una cuvetta in quarzo dotata di setto in silicone. Gli spettri di emissione a 77K sono stati registrati impiegando un tubo portacampione in quarzo posto all'interno di un apposito dewar contenente azoto liquido.

Le rese quantiche di emissione (Φ_s) sono state determinate mediante il metodo delle soluzioni otticamente diluite riportato da Crosby e Demas, impiegando una soluzione madre avente assorbanza >0.1; sono state quindi ottenute due soluzioni diluite con fattori 1:20 ed 1:10, corrispondenti a valori di assorbanza prossimi rispettivamente a 0,02 e 0,08. La legge di Lambert-Beer è stata considerata quindi rientrante nell'intervallo di linearità alle concentrazioni delle soluzioni utilizzate.

Una soluzione di $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}[\text{Cl}]^-/\text{H}_2\text{O}$ ($\Phi_r = 0.028$) è stata utilizzata come riferimento.

La resa quantica di emissione è stata quindi calcolata utilizzando la relazione:

$$\phi_s = \phi_r \left[\frac{A_r(\lambda_r)}{A_s(\lambda_s)} \right] \left[\frac{I_r(\lambda_r)}{I_s(\lambda_s)} \right] \left[\frac{n_s^2}{n_r^2} \right] \left[\frac{D_s}{D_r} \right]$$

dove A è il valore di assorbanza alla lunghezza d'onda di eccitazione λ , I è l'intensità della sorgente di eccitazione alla lunghezza d'onda di eccitazione λ , n è l'indice di rifrazione del solvente, D il valore dell'integrale dello spettro di emissione steady-state registrato a parità di condizioni strumentali. I pedici r ed s si riferiscono rispettivamente a riferimento e campione. La resa quantica è stata determinata usando la medesima λ_{exc} sia per il riferimento che per il campione, rendendo quindi nullo il termine $I(\lambda_r)/I(\lambda_s)$ all'interno dell'equazione riportata.

Abbreviazioni utilizzate

[Ir(ppy)₂Cl]₂= dimero di Ir(III) con 2-fenilpiridina

[Ir(F₂ppy)₂Cl]₂= dimero di Ir(III) con 2-(2,4-difluorofenil)piridina

[Ir(bq)₂Cl]₂= dimero di Ir(III) con benzo[h]chinolina

[F₂Ir(TphCN)₂][Et₃NH]⁺= complesso di Ir(III) con 2-(2,4-difluorofenil)piridina e 4-(1H-tetrazol-5-il)benzocnitrile

[Ir(TphCN)₂][Et₃NH]⁺= complesso di Ir(III) con 2-fenilpiridina e 4-(1H-tetrazol-5-il)benzocnitrile

[F₂Ir(Tph)₂][Et₃NH]⁺= complesso di Ir(III) con 2-(2,4-difluorofenil)piridina e 5-fenil-1H-tetrazolo

[Ir(Tph)₂][Et₃NH]⁺= complesso di Ir(III) con 2-fenilpiridina e 5-fenil-1H-tetrazolo

[Ir(ppy)₂TPYZ]= complesso di Ir(III) con 2-fenilpiridina e 2-(1H-tetrazol-5-il)pirazina

[Ir(bq)₂TPYZ]= complesso di Ir(III) con benzo[h]chinolina e 2-(1H-tetrazol-5-il)pirazina

[Ir(ppy)₂TPYZ-Me]⁺[PF₆]⁻= complesso metilato di Ir(III) con 2-fenilpiridina e 2-(1H-tetrazol-5-il)pirazina

[Ir(bq)₂TPYZ-Me]⁺[PF₆]⁻= complesso metilato di Ir(III) con benzo[h]chinolina e 2-(1H-tetrazol-5-il)pirazina

DCM= diclorometano

Et₂O= etere dietilico

DMF= dimetilformammide

EtOH= etanolo

Et₃N= trietilammina

[Et₃NH]⁺= trietilammonio

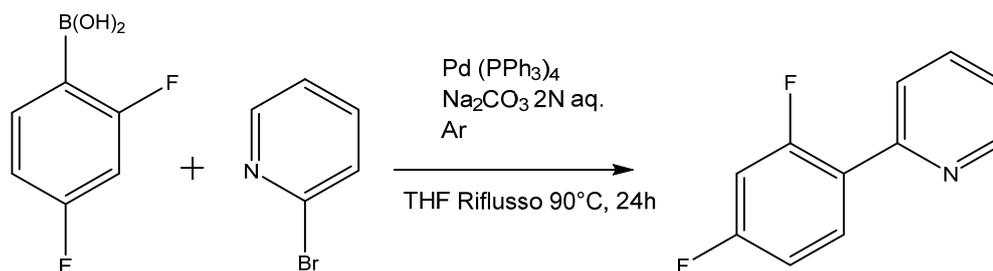
THF= tetraidrofurano

DMSO= dimetilsolfossido

Hex= esano

EtOAc= etil acetato

Sintesi di 2-(2,4-difluorofenil)piridina



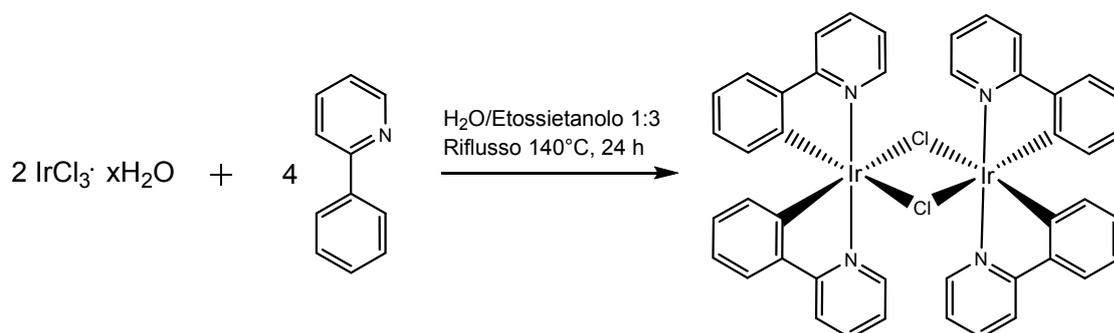
In un pallone a due colli da 100 mL, in atmosfera inerte, si pongono 2g di acido (2,4-difluorofenil) boronico (12.7 mmol), e 0.995 mL di 2-bromopiridina ($\rho=1,657$ Kg/L, 10.2 mmol) in rapporto 1:0.8. Si aggiungono successivamente 15 mL di una soluzione acquosa 2N di Na₂CO₃ (3.18 g, 30 mmol) e 0.366 g di tetrakis(trifenilfosfina)palladio(0) (3.17 mmol). Si aggiungono 15 mL di THF e si lascia reagire scaldando a riflusso alla temperatura di circa 90°C per 24 h sotto agitazione.

Al termine si evapora il solvente e si aggiungono circa 15 mL di acqua al grezzo di reazione. Successivamente viene aggiunta un'aliquota di diclorometano alla soluzione e si estrae con imbuto separatore la fase organica, la quale viene poi anidrificata con Na₂SO₄. L'estratto viene filtrato e portato a secco.

Il prodotto viene purificato tramite colonna su SiO₂, eluendo con una miscela Hex:EtOAc 9:1, ottenendo così un prodotto oleoso di colore giallo.

Resa 2-(2,4-difluorofenil)piridina = 75.4 %

Sintesi di $[Ir(ppy)_2Cl]_2$

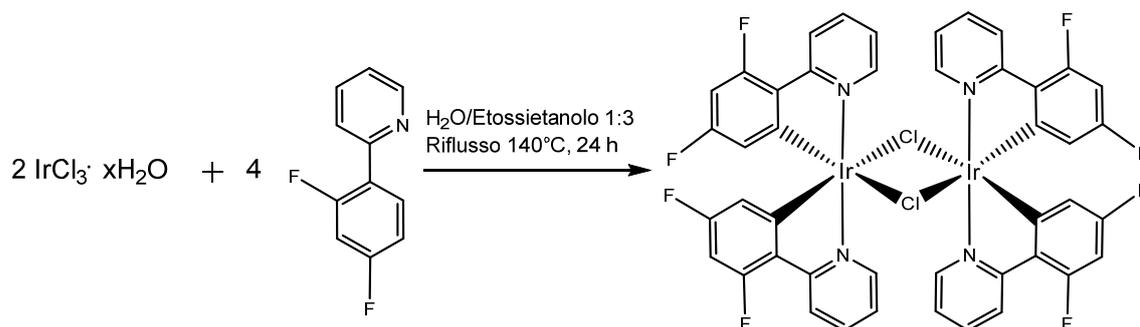


In un pallone a due colli da 250 mL, si pongono 0.740 g di $IrCl_3 \cdot xH_2O$ (III) (2.48 mmol) e 0.886 mL di 2-fenilpiridina ($\rho=1,086 \text{ Kg/L}$, 6.1 mmol) in rapporto 1:2.5. Si sciolgono i reagenti con una miscela 1:3 $H_2O/Etossietanolo$ (20 mL/ 60 mL) e si lascia reagire scaldando a riflusso alla temperatura di circa $140^\circ C$ per 24h sotto agitazione.

Al termine si interrompe la reazione ponendo il pallone in un bagno di ghiaccio e aggiungendo 15 mL di H_2O . Successivamente, il solido ottenuto viene filtrato e lavato con DCM e il prodotto recuperato dalla soluzione in DCM evaporando il solvente.

Resa $[Ir(ppy)_2Cl]_2 = 74.3 \%$

Sintesi di $[Ir(F_2ppy)_2Cl]_2$

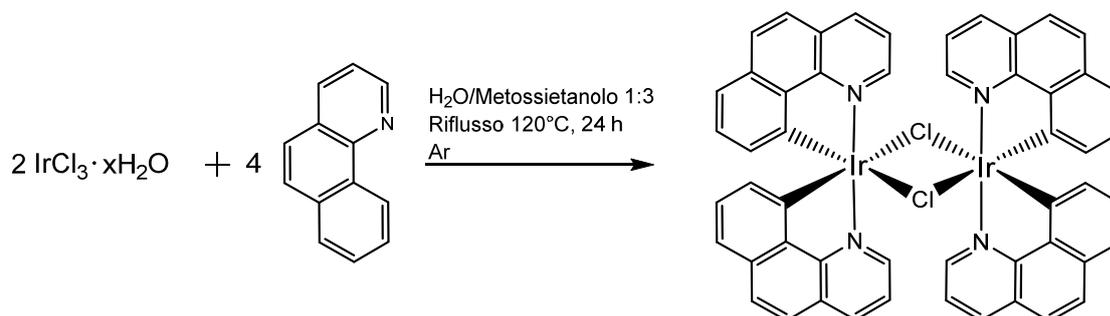


In un pallone a due colli da 250 mL, si pongono 1.126 g di $IrCl_3 \cdot xH_2O(III)$ (3.77 mmol) e 1.44 mL di 2-(2,4-difluorofenil)piridina ($\rho=1,254 \text{ Kg/L}$, 9.43 mmol) in rapporto 1:2.5. Si sciolgono i reagenti con una miscela 1:3 H_2O /Etossietanolo (20 mL/ 60 mL) e si lascia reagire scaldando a riflusso alla temperatura di circa 140°C per 24h sotto agitazione.

Al termine si interrompe la reazione ponendo il pallone in un bagno di ghiaccio e aggiungendo 15 mL di H_2O . Successivamente, il solido ottenuto viene filtrato e lavato con DCM e il prodotto recuperato dalla soluzione in DCM evaporando il solvente.

Resa $[Ir(F_2ppy)_2Cl]_2 = 80.6 \%$

Sintesi di $[Ir(bq)_2Cl]_2$

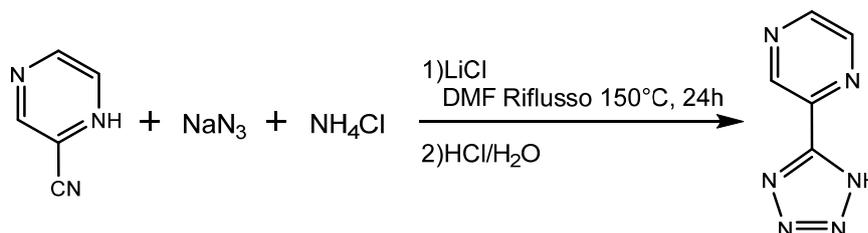


In un pallone a due colli da 100 mL, in atmosfera inerte, si pongono 0.250 g di $IrCl_3 \cdot xH_2O$ (III) (0.837 mmol) e 0.386 g di benzo[h]chinolina (2.09 mmol) in rapporto 1:2.5. Si sciolgono i reagenti con una miscela 1:3 H_2O /Metossietanolo (6.7 mL/ 20 mL) e si lascia reagire scaldando a riflusso alla temperatura di circa 140 °C per 24h sotto agitazione.

Al termine si interrompe la reazione ponendo il pallone in un bagno di ghiaccio e aggiungendo 15 mL di H_2O . Successivamente, il solido ottenuto viene filtrato e lavato con DCM e il prodotto recuperato dalla soluzione in DCM evaporando il solvente.

Resa $[Ir(bq)_2Cl]_2 = 61.9 \%$

Sintesi di 2-(1H-tetrazol-5-il)pirazina



In un pallone a due colli da 50 mL, si pongono 1.069 g di ammonio cloruro (20 mmol), 0.868 g di litio cloruro (20 mmol), 0.895 mL di pirazin-2-carbonitrile ($\rho=1,174$ Kg/L, 10 mmol) e 0.845 g di sodio azide (13 mmol), con questi due ultimi reagenti in rapporto 1:1.3. Si sciolgono i reagenti in 20 mL di DMF e si lascia reagire scaldando a riflusso alla temperatura di circa 150 °C per 24h sotto agitazione.

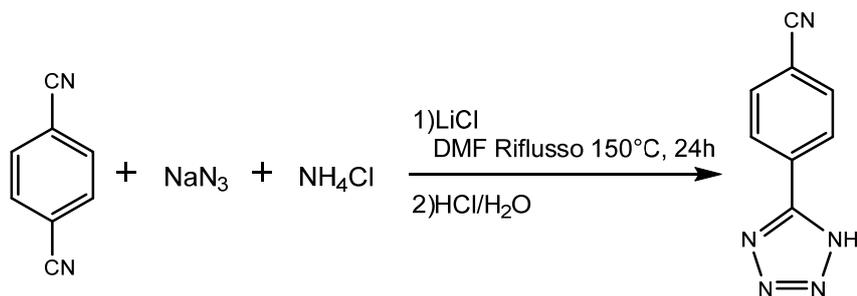
Al termine si porta a secco il grezzo e si aggiungono circa 15 mL di H₂O. Per favorire la solubilizzazione del grezzo, si effettuano piccole aggiunte di NaOH_(s), controllando di volta in volta il pH.

Vengono quindi poste nella soluzione piccole aliquote di una soluzione H₂O/HCl 37% v/v in rapporto 3:1 fino ad osservare la precipitazione di un solido color sabbia, il quale viene recuperato per filtrazione mediante l'utilizzo di un filtro a due vie. Per recuperare l'aliquota del prodotto di reazione restante nelle acque madri, è stata effettuata un'estrazione con EtOAc.

¹H-NMR, 400 MHz, DMSO-*d*⁶ δ (ppm) = 9.39 (m, 1H); 8.87 (m, 2H).

Resa 2-(1H-tetrazol-5-il)pirazina= 69.5 %

Sintesi di 4-(1H-tetrazol-5-il)benzotrile



In un pallone a due colli da 50 mL, si pongono 1.069 g di ammonio cloruro (20 mmol), 0.868 g di litio cloruro (20 mmol), 1.281 g di 1,4-dicianobenzene (10 mmol) e 0.650 g di sodio azide (10 mmol). Si sciolgono i reagenti in 20 mL di DMF e si lascia reagire scaldando a riflusso alla temperatura di circa 150°C per 24h sotto agitazione.

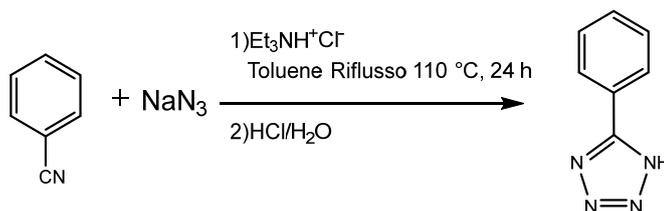
Al termine si porta a secco il grezzo e si aggiungono circa 15 mL di H_2O . Per favorire la solubilizzazione del grezzo, si effettuano piccole aggiunte di $\text{NaOH}_{(s)}$, controllando di volta in volta il pH.

Vengono quindi poste nella soluzione piccole aliquote di una soluzione $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ 37% v/v in rapporto 3/1 fino ad osservare la precipitazione di un solido bianco, il quale viene recuperato per filtrazione mediante l'utilizzo di un filtro a due vie.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO d_6 , 400 MHz) δ (ppm) = 8.06 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 3.99$ Hz) 8.31 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 7.99$ Hz).

Resa 4-(1H-tetrazol-5-il)benzotrile = 96.3 %

Sintesi di 5-fenil-1H-tetrazolo



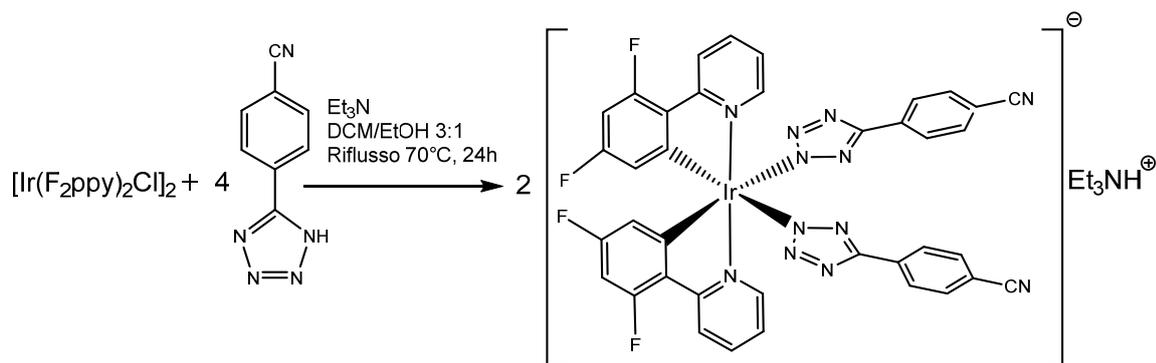
In un pallone a due colli da 100 mL, posto in un bagno di ghiaccio a 0°C, si versano 30 mL di Toluene e, sotto agitazione, 4.2 mL di Et_3N ($\rho=0.726 \text{ Kg/L}$) e 2.6 mL di HCl 37% v/v. Successivamente si aggiungono 0.594 mL di benzonitrile ($\rho=1,01 \text{ Kg/L}$, 5.82 mmol) e 1.701 g di sodio azide (26.2 mmol) e si lascia reagire scaldando a riflusso alla temperatura di circa 110 °C per 24h sotto agitazione.

Al termine si porta a secco il grezzo e si aggiungono circa 10 mL di H_2O . Una volta solubilizzato il grezzo, vengono poste nella soluzione piccole aliquote di una soluzione $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ 37% v/v in rapporto 3:1 fino ad osservare la precipitazione di un solido bianco, il quale viene recuperato per filtrazione mediante l'utilizzo di un filtro a due vie.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO } d_6$, 400 MHz) δ (ppm) = 8.06 - 8.03 (m, 2H), 7.62 -7.60 (m, 3H).

Resa 5-fenil-1H-tetrazolo = 46.0 %

Sintesi di $[F_2Ir(TphCN)_2][Et_3NH]^+$



In un pallone a due colli da 50 mL, si pongono 0.100 g di $[Ir(F_2ppy)_2Cl]_2$ (0.09 mmol) e 0.154 g di 4-(1H-tetrazol-5-il)benzonitrile (0.9 mmol) in rapporto 1:10 e si scioglie il tutto con una miscela DCM/EtOH in rapporto 3:1 (15 mL:5 mL).

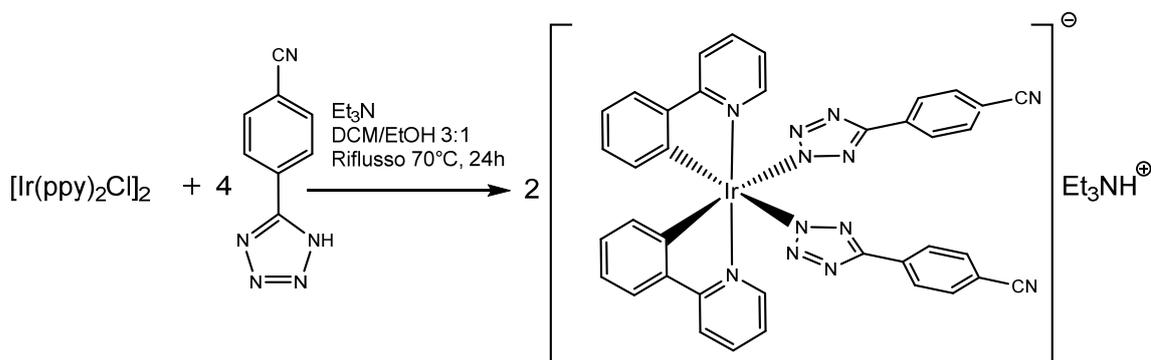
Una volta posto il pallone sotto agitazione, si aggiungono 125 μL di Et_3N ($\rho=0.726$ Kg/L, 0.9 mmol) e si lascia reagire scaldando a riflusso alla temperatura di $70^\circ C$ per 24 h sotto agitazione.

Al termine si riduce di volume il grezzo di reazione e si lascia precipitare mediante aggiunte di aliquote di Et_2O . Il prodotto viene poi recuperato tramite filtrazione.

1H -NMR (Acetone- d_6 , 400 MHz) δ (ppm) = 5.95 (m, 2H), 6.35 (m, 2H), 7.51 (m, 2H), 7.69 (d, 4H, $J_{H-H} = 7.9$ Hz), 7.76 (m, 2H), 8.04 (d, 4H, $J_{H-H} = 7.6$ Hz), 8.35 (m, 2H), 10.45 (m, 2H). **^{19}F -NMR** (Acetone- d_6 , 376 MHz) δ (ppm) = -111.53, -113.24. **^{13}C -NMR** (Acetone- d_6 , 100 MHz) δ (ppm) = 166.03, 161.94, 154.66, 151.54, 138.87, 136.66, 133.97, 133.17, 133.14, 129.72, 127.55, 127.27, 127.24, 122.77, 119.57, 115.01, 111.57. **ESI-MS** (m/z): $[M]^- = 913$; $[M]^+ = 102$ (Et_3NH^+).

Resa $[F_2Ir(TphCN)_2][Et_3NH]^+ = 68.3 \%$

Sintesi di $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2][\text{Et}_3\text{NH}]^+$



In un pallone a due colli da 50 mL, si pongono 0.100 g di $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (0.093 mmol) e 0.159 g di 4-(1H-tetrazol-5-il)benzonitrile (0.93 mmol) in rapporto 1:10 e si scioglie il tutto con una miscela DCM/EtOH in rapporto 3:1 (15 mL:5 mL).

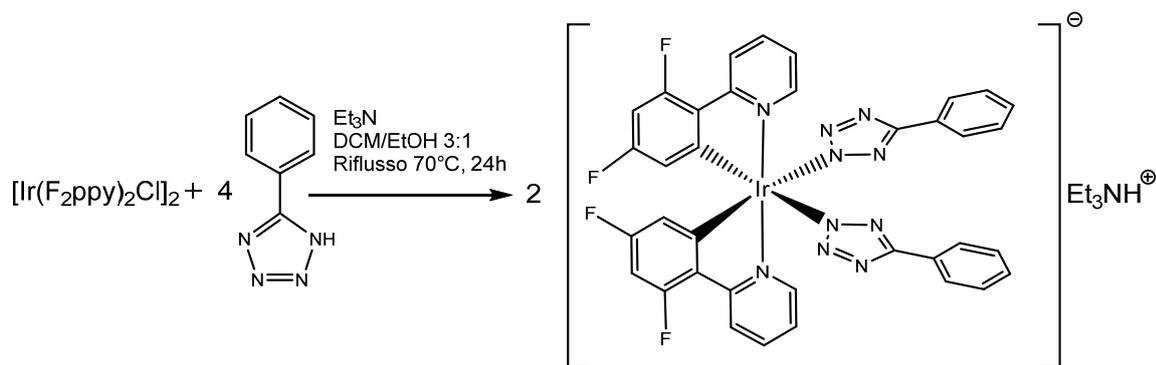
Una volta posto il pallone sotto agitazione, si aggiungono 130 μL di Et_3N ($\rho=0.726$ Kg/L, 0.93 mmol) e si lascia reagire scaldando a riflusso alla temperatura di 70°C per 24 h sotto agitazione.

Al termine si riduce di volume il grezzo di reazione e si lascia precipitare mediante aggiunte di aliquote di Et_2O . Il prodotto viene poi recuperato tramite filtrazione.

$^1\text{H-NMR}$ (Acetone- d_6 , 400 MHz) δ (ppm) = 6.50 (m, 2H), 6.56 (m, 2H), 6.64 (m, 2H), 7.39 (m, 2H), 7.54 (m, 2H), 7.67 (d, 4H, $J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz), 7.91 (m, 2H), 7.99 (m, 2H), 8.04 (d, 4H, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 10.57 (m, 2H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (Acetone- d_6 , 100 MHz) δ (ppm) = 169.98, 161.52, 154.71, 146.17, 137.52, 136.37, 133.63, 133.02, 128.91, 127.17, 123.91, 121.99, 120.96, 119.17, 118.58, 111.19. **ESI-MS** (m/z): $[\text{M}]^- = 841$; $[\text{M}]^+ = 102$ (Et_3NH^+).

Resa $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2][\text{Et}_3\text{NH}]^+ = 95.9\%$

Sintesi di $[F_2Ir(Tph)_2]^- [Et_3NH]^+$



In un pallone a due colli da 50 mL, si pongono 0.100 g di $[Ir(F_2ppy)_2Cl]_2$ (0.09 mmol) e 0.131 g di 5-fenil-1H-tetrazolo (0.9 mmol) in rapporto 1:10 e si scioglie il tutto con una miscela DCM/EtOH in rapporto 3:1 (15 mL:5 mL).

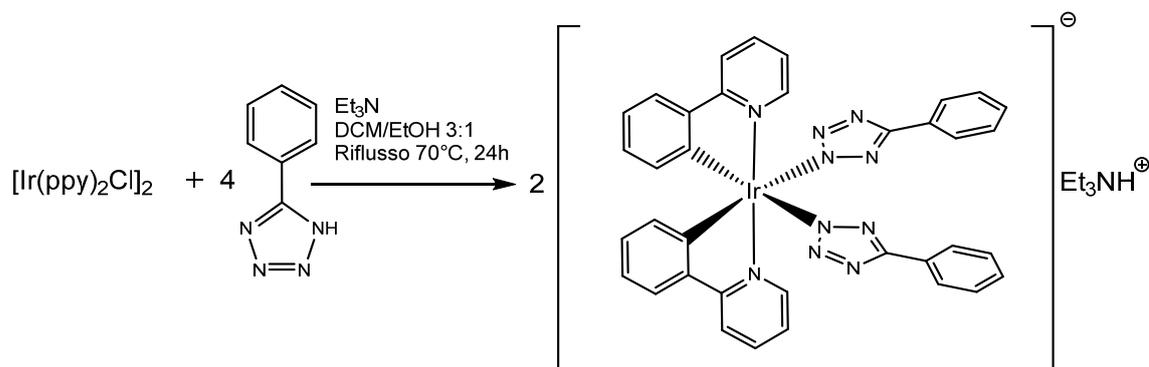
Una volta posto il pallone sotto agitazione, si aggiungono 125 μL di Et_3N ($\rho=0.726$ Kg/L, 0.9 mmol) e si lascia reagire scaldando a riflusso alla temperatura di $70^\circ C$ per 24 h sotto agitazione.

Al termine si riduce di volume il grezzo di reazione e si lascia precipitare mediante aggiunte di aliquote di Et_2O . Il prodotto viene poi recuperato tramite filtrazione.

1H -NMR (Acetone- d_6 , 400 MHz) δ (ppm) = 5.97 (m, 2H), 6.35 (m, 2H), 7.25 (m, 2H), 7.30 (d, 4H, $J_{H-H} = 7.9$ Hz), 7.50 (m, 2H), 7.89 (d, 4H, $J_{H-H} = 7.9$ Hz), 8.04 (m, 2H), 8.26 (m, 2H), 10.51 (m, 2H). **^{19}F -NMR** (CD_3CN - d_6 , 376 MHz) δ (ppm) = -111.48, -112.75. **^{13}C -NMR** (Acetone- d_6 , 100 MHz) δ (ppm) = 165.03, 162.16, 153.81, 150.67, 137.88, 131.35, 128.22, 127.67, 125.99, 121.79, 121.62, 114.27, 114.10, 114.08, **ESI-MS** (m/z): $[M]^- = 863$; $[M]^+ = 102$ (Et_3NH^+).

Resa $[F_2Ir(Tph)_2]^- [Et_3NH]^+ = 76.7 \%$

Sintesi di $[\text{Ir}(\text{Tph})_2][\text{Et}_3\text{NH}]^+$



In un pallone a due colli da 50 mL, si pongono 0.100 g di $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (0.09 mmol) e 0.131 g di 5-fenil-1H-tetrazolo (0.9 mmol) in rapporto 1:10 e si scioglie il tutto con una miscela DCM/EtOH in rapporto 3:1(15 mL:5 mL).

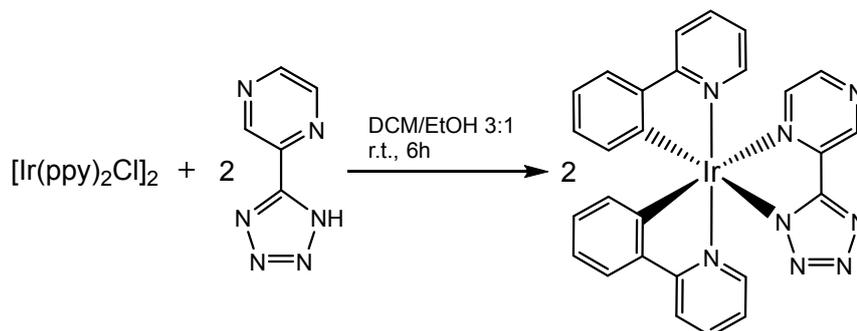
Una volta posto il pallone sotto agitazione, si aggiungono 125 μL di Et_3N ($\rho=0.726$ Kg/L, 0.9 mmol) e si lascia reagire scaldando a refluxo alla temperatura di 70°C per 24 h sotto agitazione.

Al termine si riduce di volume il grezzo di reazione e si lascia precipitare mediante aggiunte di aliquote di Et_2O . Il prodotto viene poi recuperato tramite filtrazione.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz) δ (ppm) = 6.41 (m, 2H), 6.69 (m, 2H), 6.76 (m, 2H), 7.31 (m, 2H), 7.36 (m, 4H), 7.44 (m, 2H), 7.59 (m, 2H), 7.85 (d, 4H, $J_{\text{H-H}} = 5.6$ Hz), 7.95 (m, 4H), 10.42 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 5.6$ Hz). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CD_3CN , 100 MHz) δ (ppm) = 168.52, 164.77, 153.34, 145.25, 137.06, 132.47, 131.07, 128.41, 128.38, 127.86, 126.00, 123.28, 121.81, 121.71, 120.55, 118.05. **ESI-MS** (m/z): $[\text{M}]^- = 791$; $[\text{M}]^+ = 102$ (Et_3NH^+).

Resa $[\text{Ir}(\text{Tph})_2][\text{Et}_3\text{NH}]^+ = 74.5 \%$

Sintesi di [Ir(ppy)₂TPYZ]



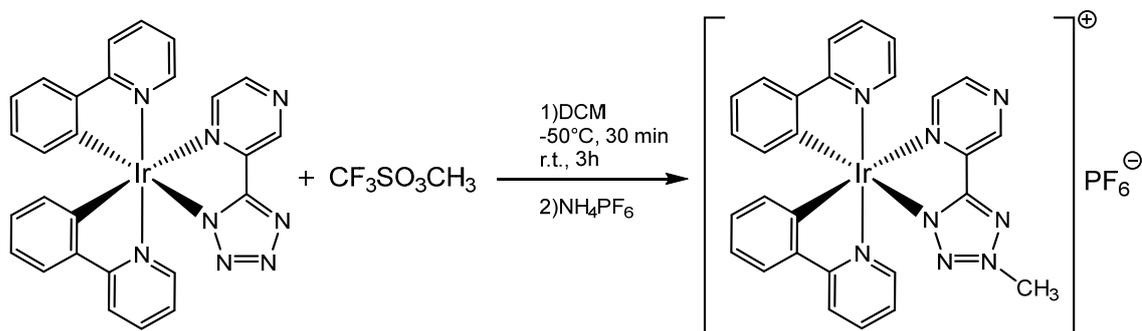
In un pallone a due colli da 100 mL, si pongono 0.209 g di [Ir(ppy)₂Cl]₂ (0.196 mmol) e 0.0725 g di 2-(1H-tetrazol-5-il)pirazina (0.49 mmol) in rapporto 1:2.5, si discioglie il tutto in una miscela DCM/EtOH in proporzioni 3:1 (30 mL:10 mL) e si lascia reagire a temperatura ambiente per 6h.

Al termine si porta a secco il grezzo di reazione e si purifica il prodotto tramite colonna su Al₂O₃ eluendo con una miscela DCM/Acetone in rapporto 8:2.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 9.78 (s, 1H), 8.53 (d, 1H, *J*_{H-H} = 2.8 Hz), 7.89-7.84 (m, 2H), 7.76-7.60 (m, 6H), 7.38 (d, 1H, *J*_{H-H} = 6 Hz), 7.03-6.82 (m, 6H), 6.37 (d, 1H, *J*_{H-H} = 7.6 Hz), 6.27 (d, 1H, *J*_{H-H} = 7.6 Hz). **¹³C-NMR** (CD₃CN, 100 MHz) δ (ppm) = 167.48, 150.18, 149.78, 149.42, 147.59, 147.22, 144.76, 144.22, 144.08, 144.026, 143.8, 138.32, 138.11, 131.82, 131.64, 130.16, 130.00, 129.53, 124.69, 124.32, 123.58, 123.13, 122.51, 122.12, 121.87, 119.56, 119.39.

Resa [Ir(ppy)₂TPYZ] = 85.6 %

Sintesi di $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+[\text{PF}_6]^-$



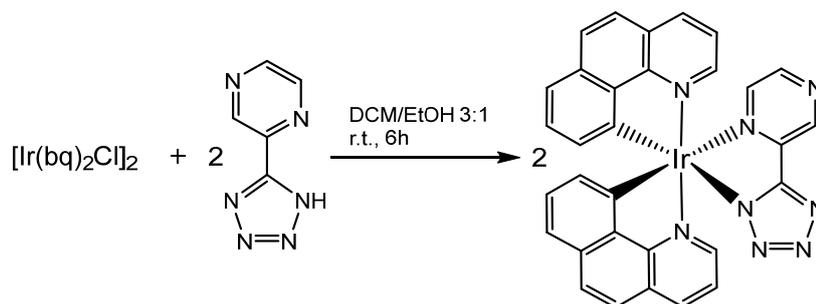
In un pallone a 2 colli da 100 mL, immerso in una miscela refrigerante di EtOH denaturato e $\text{N}_2(\text{l})$, si sciolgono, con 65 mL di DCM, il 0.160 g di $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pyzy-Tet})]$ (0.247 mmol) e il $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ ($\rho=1.496 \text{ Kg/L}$) (0.0358 g, 0.222 mmol) in rapporto 1:0.9. Dopo circa 30 minuti di agitazione, si porta il sistema a temperatura ambiente, lasciandolo quindi reagire per 3h.

Al termine si discioglie nel grezzo di reazione un eccesso di NH_4PF_6 e si lascia il tutto sotto agitazione per circa 5 minuti, allo scadere dei quali vengono aggiunti circa 20 mL di H_2O . Mediante l'utilizzo di un imbuto separatore viene poi recuperata la fase organica, la quale viene anidrificata con Na_2SO_4 . Il grezzo viene poi fatto precipitare tramite aggiunte di Et_2O e il prodotto viene purificato mediante colonna su Al_2O_3 , eluendo con una miscela DCM/Acetone in rapporto 6:4.

$^1\text{H-NMR}$ (Acetone- d_6 , 400 MHz) δ (ppm) = 9.76 (s, 1H), 8.99 (m, 1H), 8.26 (d, 2H, $J_{H-H} = 8.79 \text{ Hz}$), 8.11 (s, 1H), 8.02 – 7.95 (m, 3H), 7.91 – 7.85 (m, 3H), 7.15 – 6.85 (m, 6H), 6.32 – 6.27 (m, 2H), 4.61 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100 MHz) δ (ppm) = 168.48, 168.18, 166.55 (Ct), 152.62, 151.90, 151.52, 147.39, 146.72, 146.38, 145.74, 145.69, 145.30, 141.25, 140.51, 133.14, 132.77, 131.93, 131.36, 126.41, 125.98, 125.26, 125.11, 124.80, 124.38, 121.51, 121.28, 118.81, 43.47. **ESI-MS** (m/z): $[\text{M}]^+ = 662$ $[\text{M}]^- = 145$ (PF_6^-).

Resa $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+[\text{PF}_6]^- = 44.9 \%$

Sintesi di [Ir(bq)₂TPYZ]



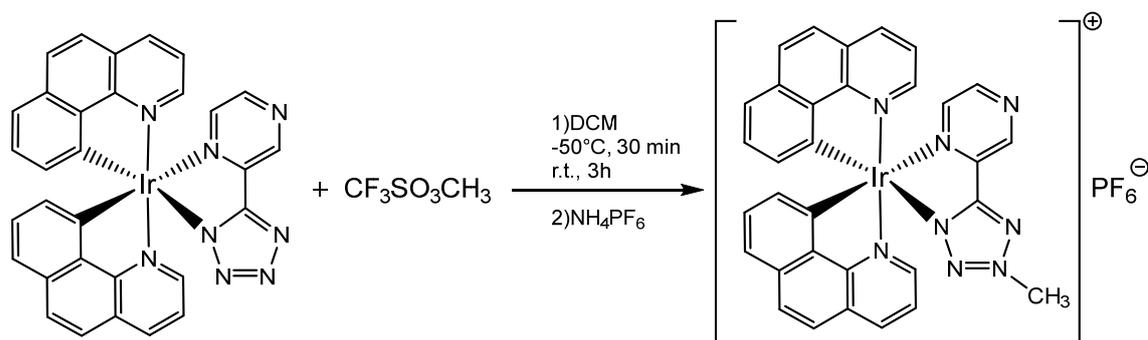
In un pallone a due colli da 50 mL, si pongono 0.050 g di [Ir(bq)₂Cl]₂ (0.0428 mmol) e 0.0158 g di 2-(1H-tetrazol-5-il)pirazina (0.107 mmol) in rapporto 1:2.5, si discioglie il tutto in una miscela DCM/EtOH in proporzioni 3:1 (9 mL:3 mL) e si lascia reagire a temperatura ambiente per 6h.

Al termine si porta a secco il grezzo di reazione e si purifica il prodotto tramite colonna su Al₂O₃ eluendo con una miscela DCM/Acetone in rapporto 9:1.

¹H-NMR (Acetone-*d*⁶, 400 MHz) δ (ppm) = 9.41 (d, 1H, *J*_{H-H} = 1.2 Hz), 8.43 (d, 1H, *J*_{H-H} = 3.2 Hz), 8.39-8.33 (m, 2H), 8.21 (d, 1H, *J*_{H-H} = 5.6 Hz), 7.84-7.66 (m, 6H), 7.51-7.48 (m, 1H), 7.40-7.37 (m, 2H), 7.30 (d, 1H, *J*_{H-H} = 8 Hz), 7.06-7.02 (m, 1H), 6.96-6.92 (m, 1H), 6.30 (d, 1H, *J*_{H-H} = 7.2 Hz), 6.18 (d, 1H, *J*_{H-H} = 7.4 Hz). **¹³C-NMR** (CD₃CN, 100 MHz) δ (ppm) = 168.11 (Ct), 157.05, 156.95, 149.32, 148.85, 147.53, 146.82, 145.01, 144.43, 144.37, 143.98, 143.90, 137.17, 137.09, 129.52, 129.49, 129.45, 129.14, 129.04, 128.81, 126.95, 126.91, 124.05, 123.81, 122.53, 122.10, 120.45, 119.78.

Resa [Ir(bq)₂TPYZ] = 51.6 %

Sintesi di $[\text{Ir}(\text{bq})_2\text{TPYZ-Me}]^+[\text{PF}_6]^-$



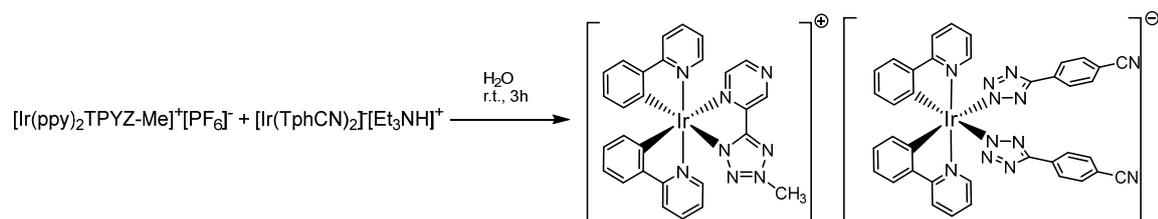
In un pallone a 2 colli da 50 mL, immerso in una miscela refrigerante di EtOH denaturato e $\text{N}_2(\text{l})$, si sciolgono, con 15 mL di DCM, 0.029 g di $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pyz-Tet})]$ (0.0417 mmol) e il $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ ($\rho=1.496$ Kg/L) (0.0358 g, 0.0376 mmol) in rapporto 1:0.9. Dopo circa 30 minuti di agitazione, si porta il sistema a temperatura ambiente, lasciandolo quindi reagire per 3h.

Al termine si discioglie nel grezzo di reazione un eccesso di NH_4PF_6 e si lascia il tutto sotto agitazione per circa 5 minuti, allo scadere dei quali vengono aggiunti circa 10 mL di H_2O . Mediante l'utilizzo di un imbuto separatore viene poi recuperata la fase organica, la quale viene anidrificata con Na_2SO_4 . Il grezzo viene poi fatto precipitare tramite aggiunte di Et_2O e il prodotto viene purificato mediante colonna su Al_2O_3 , eluendo con una miscela DCM/Acetone in rapporto 5:5.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz) δ (ppm) = 9.66 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 1.2$ Hz), 8.69 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz), 8.51-8.48 (m, 2H), 8.28 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 5.4$ Hz), 8.12 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 5.6$ Hz), 7.98-7.90 (m, 3H), 7.87-7.81 (m, 2H), 7.61-7.49 (m, 4H), 7.23-7.20 (m, 1H), 7.16-7.12 (m, 1H), 6.30 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 6.25 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz), 4.44 (s, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CD_3CN , 100 MHz) δ (ppm) = 165.74 (Ct), 156.77, 156.56, 151.36, 150.33, 149.94, 145.81, 145.48, 142.86, 140.87, 138.20, 138.18, 134.58, 134.25, 129.97, 129.88, 129.86, 129.64, 129.52, 129.32, 129.20, 129.09, 127.70, 127.52, 124.55, 124.33, 124.27, 122.90, 122.79, 121.62, 121.15, 42.27. **ESI-MS** (m/z): $[\text{M}]^+ = 711$ $[\text{M}]^- = 145$ (PF_6^-).

Resa $[\text{Ir}(\text{bq})_2\text{TPYZ-Me}]^+[\text{PF}_6]^- = 28.8\%$

Sintesi di SS1

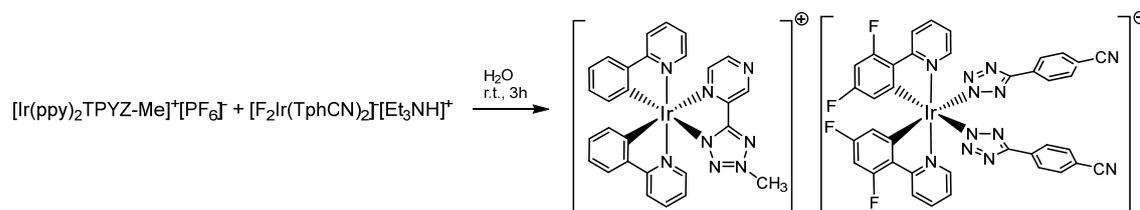


In un pallone a due colli da 50 mL, si pongono 0.010 g di $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+[\text{PF}_6]^-$ (0.0124 mmol), 0.0117 g di $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2][\text{Et}_3\text{NH}]^+$ (0.0124 mmol), 15 mL di H_2O e si lascia reagire per 3h sotto agitazione.

Al termine si procede con un'estrazione con DCM recuperando la fase organica, la quale viene lavata più volte con H_2O fino ad osservare, dall'analisi $^1\text{H-NMR}$, la scomparsa del segnale relativo al controione $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$. La fase organica viene successivamente anidrificata con MgSO_4 e il prodotto recuperato facendo evaporare il solvente.

Resa SS1= 93.4 %

Sintesi di SS2

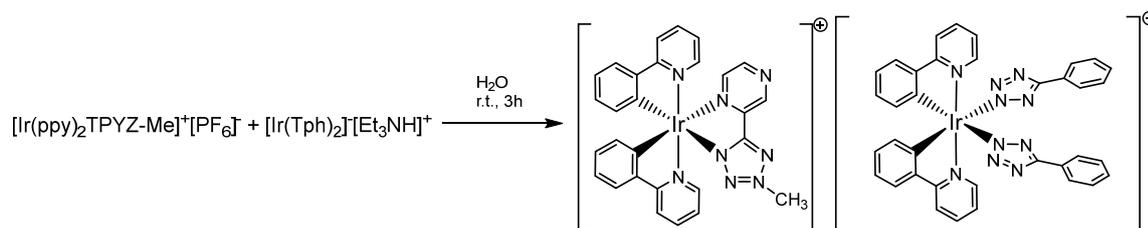


In un pallone a due colli da 50 mL, si pongono 0.005 g di $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+[\text{PF}_6]^-$ (0.0062 mmol), 0.0063 g di $[\text{F}_2\text{Ir}(\text{TphCN})_2][\text{Et}_3\text{NH}]^+$ (0.0062 mmol), 10 mL di H_2O e si lascia reagire per 3h sotto agitazione.

Al termine si procede con un'estrazione con DCM recuperando la fase organica, la quale viene lavata più volte con H_2O fino ad osservare, dall'analisi $^1\text{H-NMR}$, la scomparsa del segnale relativo al controione $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$. La fase organica viene successivamente andrificata con MgSO_4 e il prodotto recuperato facendo evaporare il solvente.

Resa SS2= 95.3 %

Sintesi di SS3

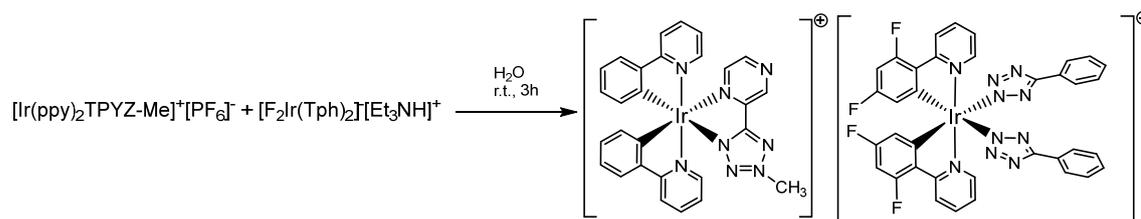


In un pallone a due colli da 50 mL, si pongono 0.0051 g di $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+[\text{PF}_6]^-$ (0.0063 mmol), 0.00564 g di $[\text{Ir}(\text{Tph})_2][\text{Et}_3\text{NH}]^+$ (0.0063 mmol), 12 mL di H_2O e si lascia reagire per 3h sotto agitazione.

Al termine si procede con un'estrazione con DCM recuperando la fase organica, la quale viene lavata più volte con H_2O fino ad osservare, dall'analisi $^1\text{H-NMR}$, la scomparsa del segnale relativo al controione $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$. La fase organica viene successivamente anidrificata con MgSO_4 e il prodotto recuperato facendo evaporare il solvente.

Resa SS3= 67.7 %

Sintesi di SS4

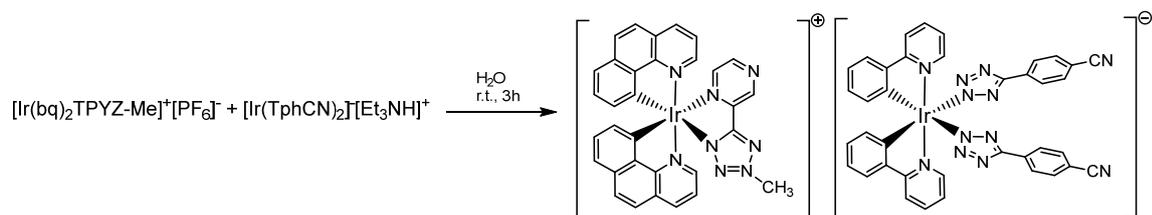


In un pallone a due colli da 50 mL, si pongono 0.0045 g di $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{TPYZ-Me}]^+[\text{PF}_6]^-$ (0.00558 mmol), 0.0054 g di $[\text{F}_2\text{Ir}(\text{Tph})_2][\text{Et}_3\text{NH}]^+$ (0.00558 mmol), 12 mL di H_2O e si lascia reagire per 3h sotto agitazione.

Al termine si procede con un'estrazione con DCM recuperando la fase organica, la quale viene lavata più volte con H_2O fino ad osservare, dall'analisi $^1\text{H-NMR}$, la scomparsa del segnale relativo al controione $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$. La fase organica viene successivamente andrificata con MgSO_4 e il prodotto recuperato facendo evaporare il solvente.

Resa SS4= 97.5 %

Sintesi di SS5

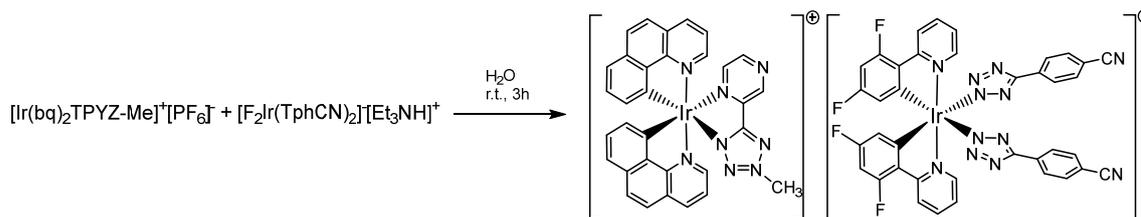


In un pallone a due colli da 50 mL, si pongono 0.0023 g di $[\text{Ir}(\text{bq})_2\text{TPYZ-Me}]^+[\text{PF}_6]^-$ (0.00269 mmol), 0.00253 g di $[\text{Ir}(\text{TphCN})_2][\text{Et}_3\text{NH}]^+$ (0.00269 mmol), 10 mL di H_2O e si lascia reagire per 3h sotto agitazione.

Al termine si procede con un'estrazione con DCM recuperando la fase organica, la quale viene lavata più volte con H_2O fino ad osservare, dall'analisi $^1\text{H-NMR}$, la scomparsa del segnale relativo al controione $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$. La fase organica viene successivamente andrificata con MgSO_4 e il prodotto recuperato facendo evaporare il solvente.

Resa SS5= 74.3 %

Sintesi di SS6



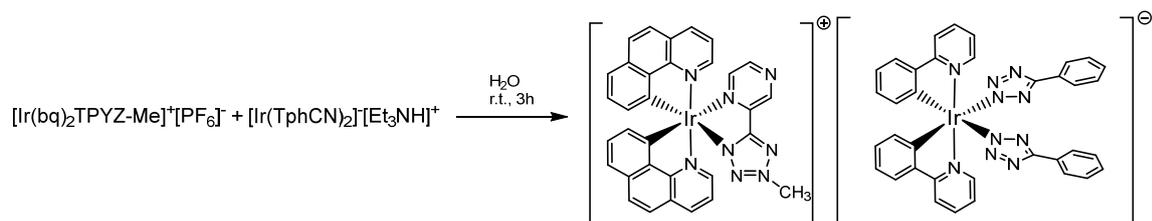
PROCEDURA:

In un pallone a due colli da 50 mL, si pongono 0.0039 g di $[\text{Ir}(\text{bq})_2\text{TPYZ-Me}]^+[\text{PF}_6]^-$ (0.00456 mmol), 0.0046 g di $[\text{F}_2\text{Ir}(\text{TphCN})_2][\text{Et}_3\text{NH}]^+$ (0.00456 mmol), 12 mL di H_2O e si lascia reagire per 3h sotto agitazione.

Al termine si procede con un'estrazione con DCM recuperando la fase organica, la quale viene lavata più volte con H_2O fino ad osservare, dall'analisi $^1\text{H-NMR}$, la scomparsa del segnale relativo al controione $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$. La fase organica viene successivamente andrificata con MgSO_4 e il prodotto recuperato facendo evaporare il solvente.

Resa SS6= 66.2 %

Sintesi di SS7



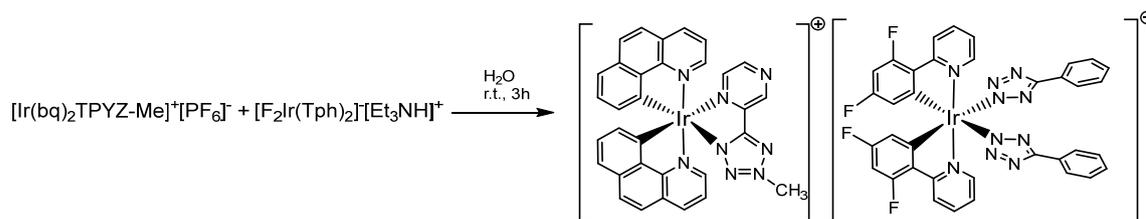
PROCEDURA:

In un pallone a due colli da 50 mL, si pongono 0.006 g di $[\text{Ir}(\text{bq})_2\text{TPYZ-Me}]^+[\text{PF}_6]^-$ (0.007 mmol), 0.00625 g di $[\text{Ir}(\text{Tph})_2][\text{Et}_3\text{NH}]^+$ (0.007 mmol), 12 mL di H_2O e si lascia reagire per 3h sotto agitazione.

Al termine si procede con un'estrazione con DCM recuperando la fase organica, la quale viene lavata più volte con H_2O fino ad osservare, dall'analisi $^1\text{H-NMR}$, la scomparsa del segnale relativo al controione $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$. La fase organica viene successivamente andrificata con MgSO_4 e il prodotto recuperato facendo evaporare il solvente.

Resa SS7= 90.7 %

Sintesi di SS8



In un pallone a due colli da 50 mL, si pongono 0.00541 g di $[\text{Ir}(\text{bq})_2\text{TPYZ-Me}]^+[\text{PF}_6]^-$ (0.00632 mmol), 0.0061 g di $[\text{F}_2\text{Ir}(\text{Tph})_2][\text{Et}_3\text{NH}]^+$ (0.00632 mmol), 12 mL di H_2O e si lascia reagire per 3h sotto agitazione.

Al termine si procede con un'estrazione con DCM recuperando la fase organica, la quale viene lavata più volte con H_2O fino ad osservare, dall'analisi $^1\text{H-NMR}$, la scomparsa del segnale relativo al controione $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$. La fase organica viene successivamente anidrificata con MgSO_4 e il prodotto recuperato facendo evaporare il solvente.

Resa SS8= 89.5 %

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, *Top. Curr. Chem.*, **2007**, *281*, 143-203;
- [2] a) K. Y. Zhang, K. K. W. Lo, *Chemosensing and Diagnostics*, in *Coordination and Organometallic Chemistry* (Volume 8) of *Comprehensive Inorganic Chemistry II*; b) V. W. W. Yam, Elsevier, Amsterdam, **2013**, 657-732 e riferimenti ivi citati;
- [3] H. Yersin, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 1-26;
- [4] R. D. Costa, E. Orti, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 8178-8211;
- [5] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. Berner, S. Rivier, L. Zuppiroli, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8790-8797;
- [6] a) H. Chen, C. Wu, M. Kuo, M. E. Thompson, K. Wong, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 9556; b) D. Di Censo, S. Fantacci, F. De Angelis, C. Klein, N. Evans, K. Kalyanasundaram, H. J. Bolink, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 980-989;
- [7] a) C. Wu, H. Chen, K. Wong, M. E. Thompson *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3133-3139; b) M. Mauro, K. C. Schuermann, R. Prétôt, A. Hafner, P. Mercandelli, A. Sironi, L. De Cola, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 1222-1226;
- [8] V. Fiorini, A. D'Ignazio, K. D. M Magee, M. I. Ogden, M. Massi, S. Stagni, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 3256-3259;
- [9] Y. Ma, H. Liang, Y. Zeng, H. Yang, C.-L. Ho, W. Xu, Q. Zhao, W. Huang, W.-Y. Wong, *Chem. Sci.* **2016**, DOI: 10.1039/c5sc04624f;
- [10] S. Stagni, S. Colella, A. Palazzi, G. Valenti, S. Zacchini, F. Paolucci, M. Marcaccio, R. Q. Albuquerque, L. De Cola, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 10509–10521;

[11] M.V. Werrett, G. S. Huff, S. Muzzioli, V. Fiorini, S. Zacchini, B. W. Skelton, A. Maggiore, J. M. Malicka, M. Cocchi, K. C. Gordon, S. Stagni, M. Massi, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 8379-8393;

[12] a) K. Koguro, T. Oga, S. Mitsui, R. Orita, *Synthesis*, **1998**, 910; b) W. G. Finnegan, R. A. Henry, R. Lofquist, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 3908-3911;