

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

**SINTESI DI COMPLESSI LUMINESCENTI**

**ANIONICI DI Ir(III)**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

**Sara Raoudi**

**RELATORE**

**Prof. Letizia Sambri**

**CORRELATORI**

**Dr. Elia Matteucci**

**Dr. Filippo Monti**

**Dr. Andrea Baschieri**

**Sessione III**

---

**Anno Accademico 2014-2015**

---

## Indice

SOMMARIO .....	1
ABSTRACT .....	2
LISTA DELLE ABBREVIAZIONI .....	3
INTRODUZIONE .....	4
Dispositivi elettroluminescenti: OLEDs e LECs .....	4
Il fenomeno della luminescenza .....	6
I complessi di Ir(III) come materiali luminescenti .....	9
OBIETTIVI.....	15
DISCUSSIONE .....	16
1. Sintesi dei leganti ciclometallanti HC <sup>N</sup> .....	16
2. Sintesi dei dimeri [Ir(C <sup>N</sup> ) <sub>2</sub> (μ-Cl)] <sub>2</sub> .....	18
3. Sintesi del legante ancillare chelante .....	19
4. Sintesi dei complessi luminescenti anionici [Ir(C <sup>N</sup> ) <sub>2</sub> (tbz)][TBA] .....	19
5. Sintesi del “soft salt” [Ir(pqu) <sub>2</sub> (tbz)][Ir(ppy) <sub>2</sub> (bpy)].....	27
Proprietà fotofisiche.....	28
CONCLUSIONI .....	33
PARTE SPERIMENTALE.....	34
Metodi generali .....	34
Materiali.....	34
SR1 .....	35
SR2 .....	36
SR3 .....	38
SR4 .....	39
SR5 .....	40
SR6 .....	41
SR7 .....	42
SR8 .....	44
SR9 .....	46
SR10 .....	48
SR11 .....	49
BIBLIOGRAFIA .....	50

## SOMMARIO

Negli ultimi anni si è osservato un crescente sviluppo della ricerca nel campo dei materiali luminescenti per le loro diverse applicazioni reali e potenziali, fra cui l'impiego in dispositivi elettroluminescenti, quali OLEDs (Organic Light-Emitting Diodes) e LECs (Light-Emitting Electrochemical Cells).

In modo particolare, si rivolge grande attenzione ai complessi ciclometallati di Ir(III) grazie alle peculiari caratteristiche che li contraddistinguono fra i materiali luminescenti, come l'emissione fosforescente, alte rese quantiche di emissione, lunghi tempi di vita e buona stabilità nei dispositivi. Oltre a tali caratteristiche uno dei principali vantaggi presentati dai complessi di Ir(III) è la possibilità di modulare la lunghezza d'onda di emissione modificando la struttura dei leganti ciclometallanti e ancillari.

Considerata la versatilità di questi sistemi e la loro conseguente rilevanza, diverse sono state le strategie applicate per l'ottenimento di complessi di Ir(III) generalmente neutri e cationici; al contrario pochi esempi di complessi di Ir(III) anionici sono attualmente riportati in letteratura.

Lo scopo del mio lavoro di tesi è stato quindi quello di sintetizzare tre nuovi complessi anionici luminescenti di Ir(III) con tre diversi leganti ciclometallanti.

Il piano di lavoro è stato suddiviso in stadi successivi, partendo dalla sintesi dei tre leganti ciclometallanti, impiegati poi nella preparazione dei dimeri di Ir(III) precursori dei miei complessi; infine facendo reagire questi ultimi con un legante ancillare bis-anionico, derivato dal di(1*H*-tetrazol-5-il)metano, si è giunti all'ottenimento di tre complessi anionici luminescenti di Ir(III).

Dopo questa prima parte, il lavoro di tesi è proseguito con la caratterizzazione spettroscopica dei tre complessi anionici e la determinazione delle loro proprietà fotofisiche tramite la registrazione di spettri di assorbimento, di emissione e la determinazione delle rese quantiche di emissione e dei tempi di vita.

Infine si è preparato un "soft salt" costituito da un complesso anionico e uno cationico di Ir(III) le cui caratteristiche sono tutt'ora oggetto di studio del gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il mio lavoro di tesi.

## ABSTRACT

In recent years, an increasing interest in the preparation of luminescent materials with various applications have been observed, including their use in electroluminescent devices, such as OLEDs (Organic Light-Emitting Diodes) and LECs (Light-Emitting Electrochemical Cells).

In particular, great attention has been devoted to cyclometalated Ir(III) complexes due to their unique characteristics, such as the phosphorescent nature of the emission, the very high quantum yields, the relatively long lifetimes and the good stability in devices. In addition to these features, one of the main advantages of Ir(III) complexes is the possibility to fine tune the emission wavelength by modifying both the cyclometalating and the ancillary ligands.

Several strategies have been pursued in order to obtain neutral and cationic Ir(III) complexes, while anionic complexes are extremely rare in literature.

For this reason, the goal of my thesis was to synthesize three anionic Ir(III) complexes with three different cyclometalated ligands and to study their photophysical properties.

The work has been divided in different steps, starting from the synthesis of the cyclometalating ligands, which have then been employed in the preparation of iridium dimers used as complex precursors; finally, the reaction of the dimers with an appropriate bis-anionic ligand, derived from di(1*H*-tetrazol-5-yl)methane, gave the desired anionic Ir(III) complexes, which structure was determined by various spectroscopic analysis.

The photophysical properties of the three anionic Ir(III) complexes have been studied, by recording absorption and emission spectra in solution at both room temperature and in glass matrix, and the emission quantum yields and lifetimes have been measured.

Finally, I prepared a "soft salt", which is a salt formed by an anionic and a cationic Ir(III) complexes, whose photophysical characteristics are still under investigation.

## **LISTA DELLE ABBREVIAZIONI**

THF: tetraidrofurano

Et<sub>2</sub>O: etere dietilico

E.P.: etere di petrolio

EtOAc: etilacetato

ACN: acetonitrile

DMF: dimetilformammide

MeOH: metanolo

DCM: diclorometano

EtOH: etanolo

TBAOH: tetrabutylammonio idrossido

TBACl: tetrabutylammonio cloruro

# INTRODUZIONE

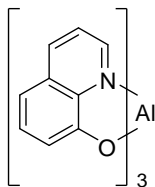
Negli ultimi anni si è osservato un crescente interesse nel mondo della ricerca scientifica riguardo ai materiali che mostrano proprietà luminescenti, le cui caratteristiche permettono un'ampia gamma di potenziali applicazioni.

In modo particolare, il campo della ricerca chimica guarda con elevata attenzione i complessi di metalli di transizione per il loro utilizzo in dispositivi elettroluminescenti, quali OLEDs (Organic Light-Emitting Devices) e LECs (Light Emitting Electrochemical Cells).

## Dispositivi elettroluminescenti: OLEDs e LECs

I primi studi riguardanti le molecole luminescenti e il loro impiego in dispositivi elettroluminescenti risalgono agli anni sessanta, ma non destarono grande interesse a causa delle scarse proprietà fotofisiche mostrate dai complessi utilizzati, quali brevi tempi di vita e bassa efficienza quantica.

Risultati poco soddisfacenti rimasero una costante fino al 1987, quando Tang e VanSlyke svilupparono, nei laboratori della Kodak, un LED organico utilizzando come materiale emissivo  $\text{Alq}_3$  (tris(8-idrossi)chinolina-alluminio), la cui struttura è riportata in Figura 1, ottenendo un'elevata efficienza quantica, elevata luminosità e migliori tempi di vita.<sup>1</sup>



**Figura 1:** Struttura di  $\text{Alq}_3$

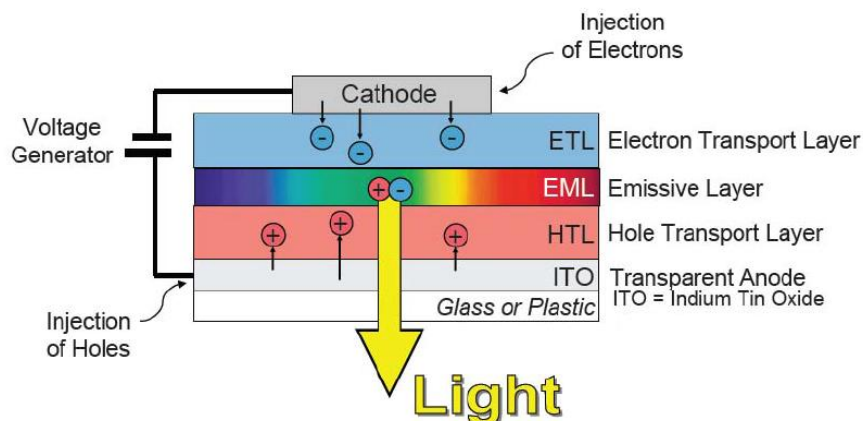
Un altro rilevante lavoro, nel campo dei dispositivi elettroluminescenti, è stato effettuato da Burroughes e i suoi collaboratori che utilizzarono per la prima volta una materiale polimerico (PPV) nello strato emissivo dando vita ad una variante dei LED, detta PLED.<sup>2</sup>

Da allora fino ai giorni nostri, numerosissime sono state le pubblicazioni e i brevetti riguardanti molecole emissive per la loro applicazione in dispositivi elettroluminescenti quali OLEDs, PLEDs, LECs ecc.

La struttura di un OLED, riportata in Figura 2, è costituita da diversi strati:

- Substrato: di vetro o di plastica, ha la funzione di supportare il dispositivo;
- Anodo: inietta buche quando la corrente attraversa il dispositivo;
- Strato trasportatore di buche (HTL);
- Strato emissivo (EML);
- Strato trasportatore di elettroni (ETL);
- Catodo: può essere sia trasparente che non, inietta elettroni quando la corrente attraversa il dispositivo.

Quando si applica una differenza di potenziale, vengono iniettate cariche negative e positive nei materiali organici: elettroni e buche migrano, entrambi, verso lo strato emissivo nel quale si ricombinano formando eccitoni, responsabili dell'emissione luminosa.



**Figura 2:** struttura multi-strato di un dispositivo OLED

Questi dispositivi possono essere fabbricati attraverso diverse tecniche, fra cui la sublimazione sottovuoto, che risulta quella maggiormente utilizzata. Tale tecnica prevede la deposizione dei diversi strati mantenendo un elevato grado di purezza e quindi lavorando in “camera pulita” con atmosfera priva di inquinanti, particolato e umidità.

Le difficili condizioni operative della tecnica sopra descritta comportano elevati costi di produzione che non rendono competitivi tali dispositivi nel mercato, per questo si è assistito ad un esponenziale aumento della ricerca verso il miglioramento delle caratteristiche di tali dispositivi e lo sviluppo di tecniche di fabbricazione che ne riducano i costi di produzione.<sup>3</sup>

Inoltre, la tecnica della sublimazione sottovuoto richiede necessariamente l'impiego di molecole organiche neutre termicamente stabili, riducendo drasticamente la scelta fra i complessi dei metalli di transizione che sono spesso specie ioniche.<sup>4</sup>

I complessi di metalli di transizioni carichi trovano, però, un vasto impiego nei LECs: dispositivi che presentano una struttura molto simile a quella osservata per gli OLEDs ma nettamente più semplice, data da un singolo strato di un materiale organico semiconduttore costituito da una soluzione posta fra due elettrodi.

Essi non sono sensibili alla tensione operativa degli elettrodi, per questo non sono richiesti catodi a bassa tensione operativa che richiedono un complesso incapsulamento come quello degli OLEDs.<sup>5</sup>

Il primo LEC è stato prodotto nel 1995 da Pei e il suo gruppo di ricerca, il quale ha addizionato un sale inorganico ad una miscela costituita da un polimero coniugato luminescente e un polimero ionico conduttivo.<sup>6</sup>

## **Il fenomeno della luminescenza**

La luminescenza viene definita come quel fenomeno fisico in cui un materiale (o altro) rilascia parte dell'energia assorbita tramite l'emissione di fotoni.

In base alla natura della sorgente eccitante è possibile distinguere la luminescenza in diverse categorie, fra cui:

- Chemiluminescenza: l'emissione della radiazione elettromagnetica si ha in seguito ad una reazione chimica, in cui il prodotto, formato allo stato eccitato, decade emettendo fotoni;
- Fotoluminescenza: la sorgente eccitante è una radiazione elettromagnetica che



porta al rilascio dell'energia assorbita sotto forma di fotoni;

- Elettroluminescenza: l'eccitazione del materiale avviene quando questo è attraversato da una corrente elettrica.

Osservando il diagramma di Jablonsky, in Figura 3, è possibile descrivere il fenomeno della luminescenza: quando una molecola viene colpita da una sorgente di energia un suo elettrone passa dallo stato fondamentale  $S_0$  ad uno stato a maggiore energia ( $S_1, S_2, \dots, S_n$ ), in cui la differenza di energia fra i due stati corrisponde all'energia assorbita.

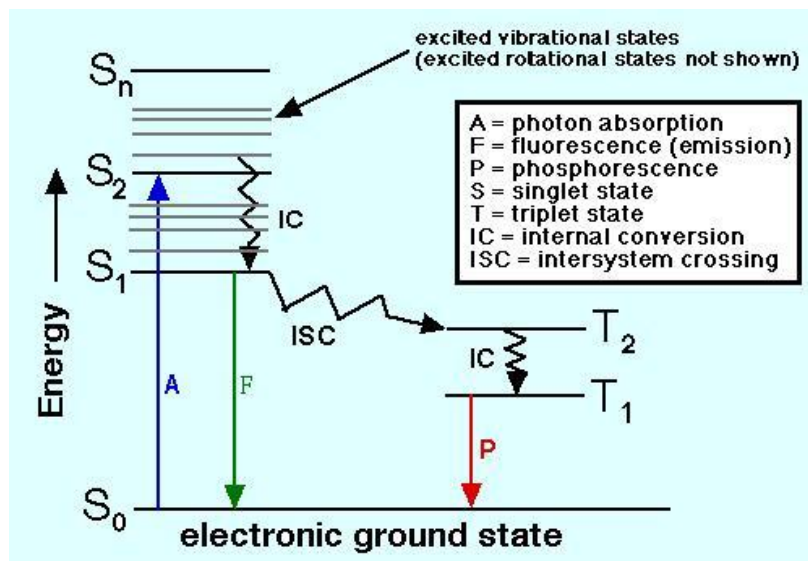


Figura 3: Diagramma di Jablonsky

L'elettrone eccitato può decadere, ossia tornare allo stato fondamentale  $S_0$  in diversi modi:

- Rilassamento vibrazionale: è un processo non radiativo in cui l'energia assorbita viene dissipata come energia cinetica, tramite transizioni fra gli stati vibrazionali dello stesso stato elettronico. Presenta tempi di vita brevissimi, nell'ordine di  $10^{-14}$ - $10^{-11}$  secondi.
- Conversione interna: ad alte energie i vari stati elettronici si trovano molto vicini fra di loro, di conseguenza i loro stati vibrazionali tendono a sovrapporsi. Ne consegue che un elettrone può muoversi fra gli stati vibrazionali di diversi stati elettronici, dissipando parte dell'energia assorbita. Questo processo, anch'esso non radiativo, non avviene quando l'elettrone passa dallo stato eccitato  $S_1$  allo stato fondamentale  $S_0$ , a causa dell'elevata differenza di energia fra i due stati;

- Fluorescenza: l'elettrone può dissipare l'energia assorbita, passando dallo stato elettronico eccitato  $S_1$  allo stato fondamentale  $S_0$ , tramite emissione di fotoni. Tale decadimento risulta più lento dei processi non radiativi sopra descritti, presentando tempi di vita dell'ordine di  $10^{-9}$ - $10^{-7}$  secondi.
- Fosforescenza: processo radiativo in cui un elettrone decade direttamente da uno stato eccitato di tripletto allo stato fondamentale di singoletto. Tale decadimento è preceduto da una transizione chiamata inter-system crossing (ISC) in cui la molecola varia la sua molteplicità passando da uno stato di singoletto ad uno tripletto, o viceversa. Tali transizioni sono vietate dalle regole di selezione, poiché comportano la variazione dello spin, per questo i tempi di vita sono maggiori rispetto alla fluorescenza, dell'ordine di  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  secondi.

Nonostante l'emissione fosforescente sia conseguente ad una transizione proibita, la presenza di un atomo pesante, come un metallo di transizione, tende ad attenuare la regola di selezione di spin grazie all'elevato accoppiamento spin-orbita.

Per questo motivo, i complessi dei metalli di transizione sono ampiamente studiati nel campo dei materiali luminescenti.

La capacità di un materiale di emettere luce è quantificata con il parametro della resa quantica di emissione ( $\Phi$ ), che esprime il rapporto fra il numero di fotoni emessi rispetto a quelli assorbiti:

$$\Phi = kr / (kr + knr)$$

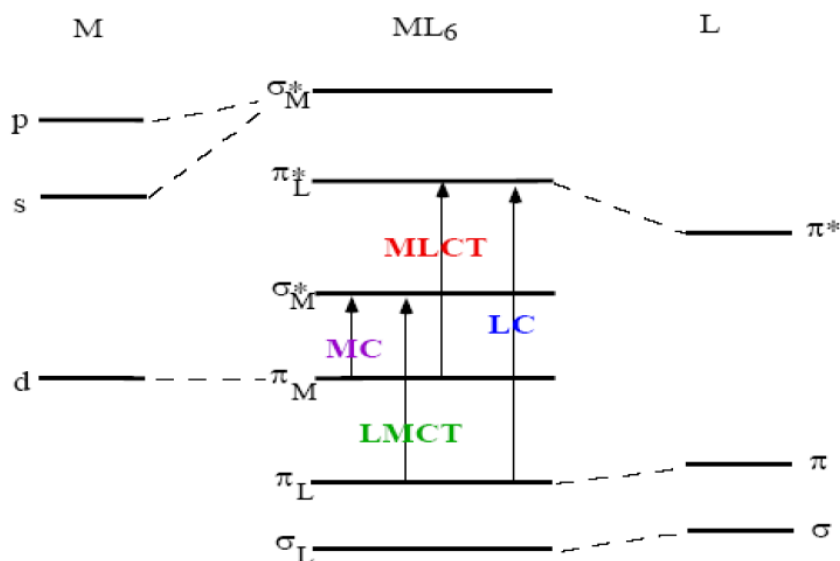
dove  $kr$  e  $knr$  indicano rispettivamente la costante di velocità di decadimento radiativo e la costante di velocità di decadimento non radiativo (quenching, rilassamento vibrazionale ecc).

Un altro parametro importante è il tempo di vita ( $\tau$ ) che esprime il tempo medio di permanenza dell'elettrone allo stato eccitato, prima del suo decadimento allo stato fondamentale con conseguente emissione di un fotone:

$$\tau = 1 / (kr + knr)$$

Risulta, quindi, evidente che per favorire l'emissione fosforescente è necessario limitare i processi di decadimento non radiativo, che sono in competizione con l'emissione radiativa.

L'emissione fosforescente è originata da transizioni elettroniche di tipo MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) e LC (Ligand Centered) (Figura 4).



**Figura 4:** esempi di transizioni elettroniche di complessi fosforescenti

### I complessi di Ir(III) come materiali luminescenti

Un'ampia parte della ricerca nel campo dei materiali luminescenti è dedicata ai complessi di Ir(III) che a differenza di altri complessi di metalli di transizione, quali Re(I), Ru(II) e Os(II), soddisfano maggiormente alcune proprietà richieste in dispositivi elettroluminescenti, quali OLEDs e LECs, come l'efficienza di emissione, stabilità termica e fotochimica, lunghi tempi di vita e modulabilità del colore emesso.

Oltre ai diversi vantaggi sopra descritti, i complessi di Ir(III) possono presentare un'emissione che copre l'intero spettro del visibile scegliendo opportunamente il tipo e la struttura dei leganti da utilizzare nella formazione del complesso (Figura 5).<sup>7</sup> Tale caratteristica riveste una notevole importanza, poiché è possibile indirizzare la ricerca verso l'ottenimento dei tre colori primari ossia il rosso, il verde e il blu.

Il differente colore di emissione dei complessi di metalli di transizione è dovuto al gap energetico fra gli orbitali di frontiera HOMO e LUMO.

Gli orbitali HOMO, in un complesso, si trovano generalmente centrati sul legante ciclo metallante, mentre gli orbitali LUMO sui leganti ancillari. Nel caso di leganti ancillari come R-NC (isocianuro) o acac (acetilacetionato) l'orbitale LUMO si trova ad un'energia molto elevata, per questo il contributo LUMO del complesso ricade sul legante ciclo metallante.

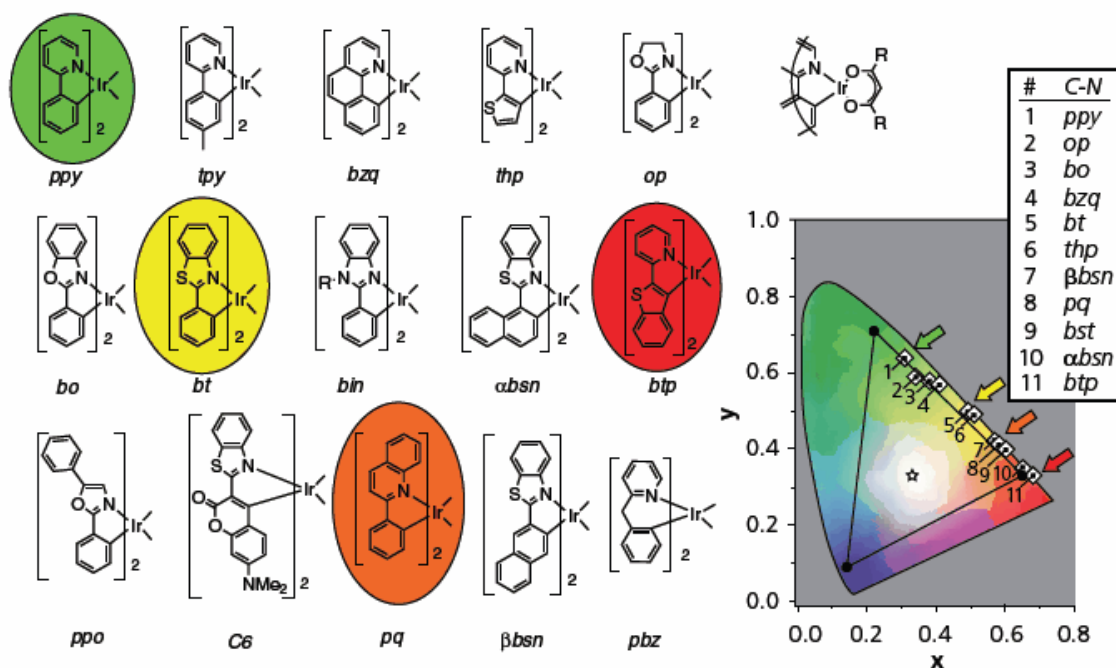


Figura 5: esempi di complessi di Ir(III) con diversi colori di emissione

Il colore di emissione può essere spostato verso il campo del rosso, ossia a lunghezze d'onda maggiori, riducendo il gap energetico fra gli orbitali HOMO e LUMO di tali complessi. Questo può essere ottenuto modificando:

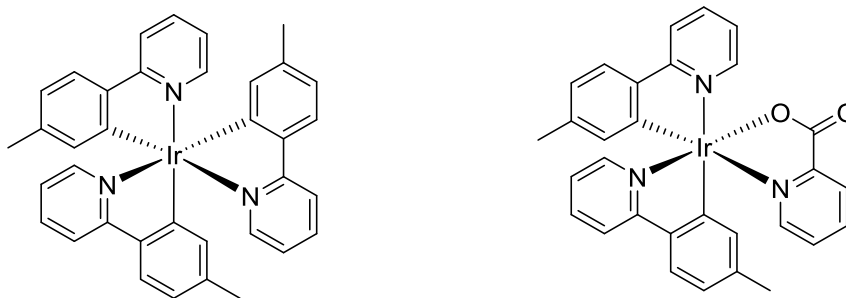
- la struttura dei leganti ancillari: aggiungendo sostituenti elettron-attrattori in posizione -para rispetto al sito di coordinazione, oppure usando leganti con un esteso sistema  $\pi$ ;
- la struttura dei leganti ciclo metallanti: inserendo sostituenti elettron-donatori in posizione -meta rispetto al sito di coordinazione, o aumentando la delocalizzazione del sistema  $\pi$ .

Per ottenere emissioni a lunghezze d'onda minori, ossia verso il blu, è necessario

aumentare il gap energetico fra gli orbitali di frontiera. Anche in questo caso, è possibile agire sulla struttura dei:

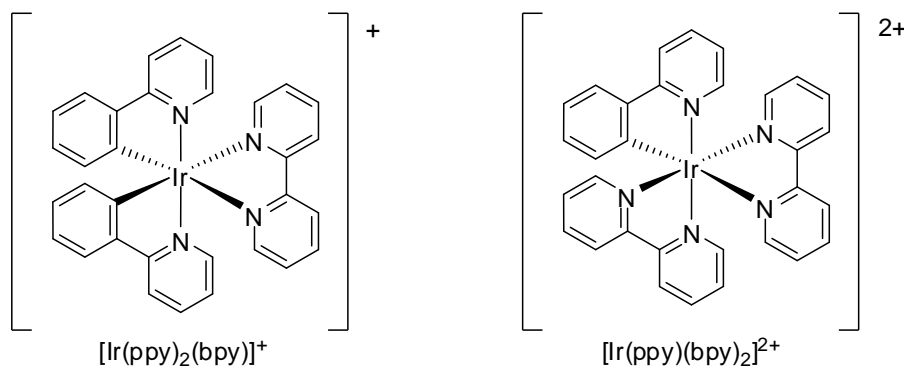
- leganti ancillari: destabilizzando l'orbitale LUMO tramite l'aggiunta di sostituenti elettron-donatori in posizione -para rispetto al sito di coordinazione;
- leganti ciclometallanti: inserendo sostituenti elettron-attrattori, come gli alogeni, in posizione -meta rispetto al sito di coordinazione, oppure aumentando il numero di atomi di N nella parte eterociclica del legante.

I complessi di Ir(III) possono essere distinti in complessi omolettici, che presentano tre leganti ciclometallati (C^N) uguali, di tipo  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_3]$ , e complessi eterolettici, che presentano due leganti ciclometallanti e uno ancillare, di tipo  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{L}]^{0/+}$ . Due di questi esempi sono riportati in Figura 6.



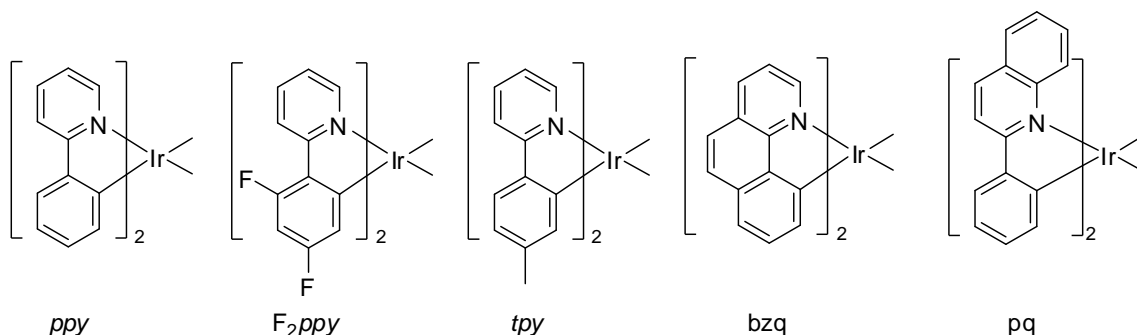
**Figura 6:** esempi di complessi omolettici ed eterolettici

Uno dei primi lavori riportati in letteratura, riguardanti complessi di Ir(III) con interessanti proprietà fotofisiche, risale al 1987 in cui si utilizzò 2-fenilpiridina (Hppy) come legante ciclometallante, e 2,2'-bipiridina (bpy) come legante ancillare (Figura 7).<sup>8</sup>



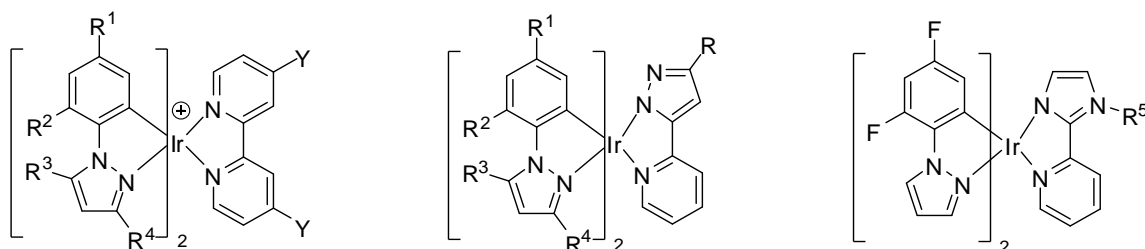
**Figura 7:** primi esempi di complessi di Ir(III)

Da allora si è assistito ad un esponenziale aumento di pubblicazioni in cui si sono preparati complessi analoghi al complesso  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  variando la natura dei leganti ciclometallanti e ancillari. Alcuni esempi di leganti ciclometallanti derivanti dalla 2-fenilpiridina sono riportati in Figura 8:



**Figura 8:** esempi di leganti ciclometallanti

La modulazione del colore emesso, quindi, può essere effettuata decorando con sostituenti diversi i leganti ciclometallanti e ancillari, oppure variando i sistemi eterociclici stessi, incrementando, ad esempio, il numero di atomi di azoto presenti nel legante ciclometallante, come negli esempi mostrati in Figura 9:

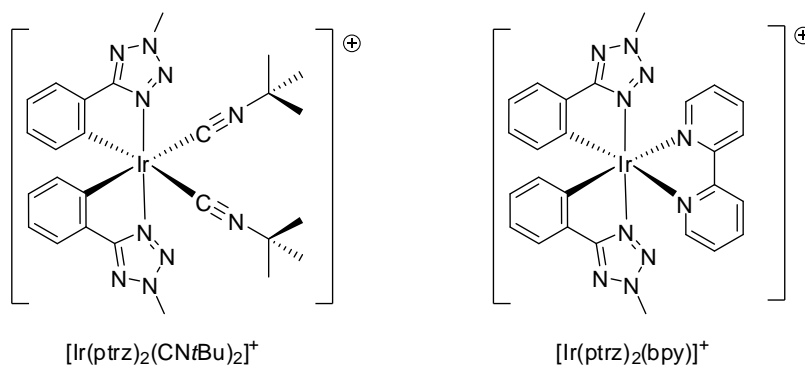


**Figura 9:** esempi di complessi di Ir(III) con aril-eterocicli come leganti ciclometallanti

Aumentando il numero di atomi di N presenti nell'anello eterociclico del legante ciclometallante diminuiscono proporzionalmente i lavori pubblicati in letteratura. Infatti sono riportati diversi esempi di complessi di Ir(III) aventi come leganti ciclometallanti aril-eterocicli contenenti due atomi di azoto, come arilpirazoli<sup>9</sup> e fenilimidazoli,<sup>10</sup> mentre le pubblicazioni riguardanti aril-triazoli<sup>11</sup> sono in numero nettamente minore.

In particolare, viene riportato un solo esempio in letteratura per quanto riguarda complessi di Ir(III) con leganti ciclometallanti contenenti quattro atomi di azoto, come i

fenil-tetrazoli.<sup>12</sup>

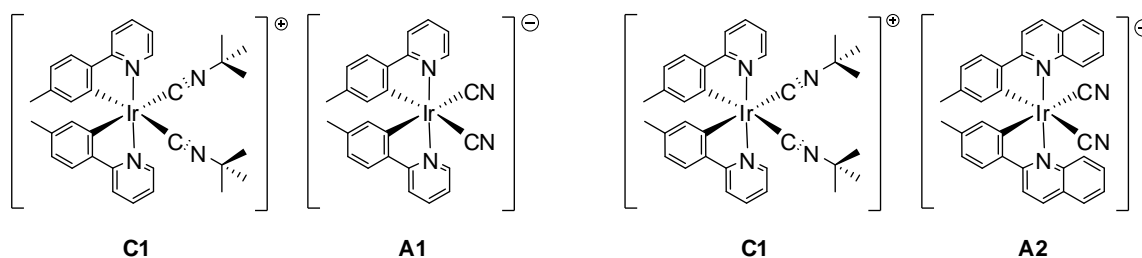


**Figura 10:** esempi di complessi di Ir(III) con fenil-tetrazoli come leganti ciclometallanti

Fra i complessi di Ir(III) carichi quelli studiati maggiormente sono i complessi cationici, poiché essi presentano, rispetto ai complessi anionici, processi di sintesi più semplici, elevate rese quantiche e una maggiore scelta di leganti ciclometallanti (C<sup>^</sup>N) e ancillari (N<sup>^</sup>N) da poter utilizzare.<sup>13,14,15,16</sup>

I complessi di Ir(III) anionici, invece, sono stati finora oggetto di un numero minore di studi. Uno dei primi lavori risale al 2003 in cui furono preparati una serie di complessi anionici con una buona resa quantica,<sup>17</sup> mentre negli anni successivi sono stati riportati in letteratura pochi altri esempi.<sup>18,19,20</sup>

Una delle applicazioni dei complessi anionici è il loro utilizzo nella preparazione di composti “soft salts”, ossia di sali contenenti un complesso anionico e uno cationico di Ir(III).<sup>3,20,21,22,23</sup>



**Figura 11:** esempi di soft salts

I “soft salts” vengono definiti come materiali ionici costituiti da componenti organometallici privi di alogenuri, metalli alcalini, o altri ioni comunemente presenti come controioni di tali materiali.<sup>22</sup> Il termine soft è dovuto al fatto che i componenti

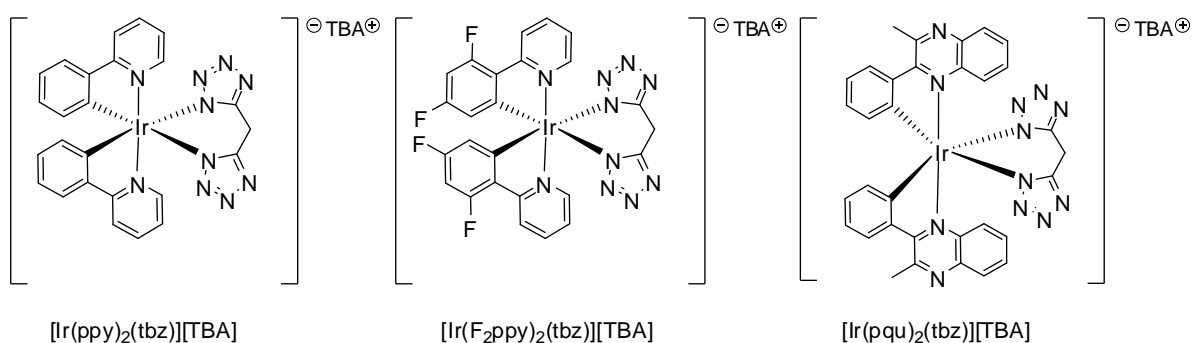
ionici di questi sali sono legati fra di loro tramite forze di Van der Waals a causa delle grosse dimensioni degli ioni stessi.<sup>23</sup>

Questi sali, oltre a presentare una semplice sintesi,<sup>3</sup> presentano il vantaggio di fornire un'emissione data dalla combinazione delle singole emissioni dei due complessi che compongono il sale. Variando la natura dei due complessi, si ha, quindi, una maggiore flessibilità nella modulazione del colore di emissione nel dispositivo elettroluminescente.



## OBIETTIVI

Come anticipato nell'introduzione, in letteratura sono presenti solo pochi studi riguardanti la sintesi, le proprietà e l'impiego di complessi luminescenti anionici di Ir(III) e le possibilità di ricerca in questo campo sono quindi ancora ampie. Lo scopo del mio lavoro di tesi è stato quello di sintetizzare e studiare le proprietà fotofisiche di una serie costituita da tre complessi luminescenti anionici di Ir(III) contenenti diversi leganti ciclometallanti ed un legante ancillare bis-anionico, come illustrato nella Figura 12:



**Figura 12:** struttura dei complessi [Ir(ppy)<sub>2</sub>(tbz)]<sup>-</sup>[TBA], [Ir(F<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>(tbz)]<sup>-</sup>[TBA] e [Ir(pqu)<sub>2</sub>(tbz)]<sup>-</sup>[TBA]

La natura del legante ciclometallante è stata variata allo scopo di variare i colori di emissione dei complessi: in dettaglio, impiegando rispettivamente 2-(2,4-difluorofenil)piridina, 2-fenilpiridina e 2-metil-3-fenilchinossalina è stato possibile coprire l'intero range di lunghezze d'onda dello spettro del visibile, dal blu al rosso.

I tre complessi anionici sopra riportati sono stati preparati utilizzando come legante ancillare di(1*H*-tetrazol-5-il)metano, un legante chelante impiegato per la prima volta nella sintesi di complessi luminescenti.

I complessi sintetizzati sono stati ottenuti come sali di tetrabutylammonio (TBA<sup>+</sup>) perché è noto come questo catione conferisca una migliore stabilità al complesso nel dispositivo elettroluminescente.

Inoltre ho iniziato a studiare la possibilità di formare sali "soft" utilizzando i complessi anionici da me sintetizzati e complessi cationici di Ir(III) noti o già sintetizzati dal gruppo di ricerca dove ho svolto la tesi.

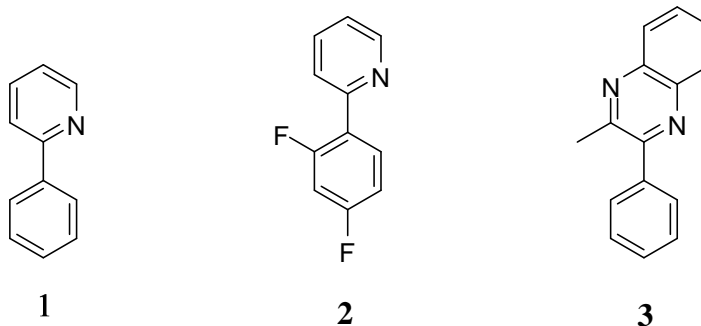
## DISCUSSIONE

Per sintetizzare i tre complessi di Ir(III) anionici,  $[\text{Ir}(\text{pqu})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$ ,  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  e  $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  mostrati in precedenza, si è organizzato il lavoro in stadi successivi:

1. Sintesi dei leganti ciclometallanti HC<sup>N</sup>;
2. Sintesi dei dimeri  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ ;
3. Sintesi del legante ancillare chelante di(1*H*-tetrazol-5-il)metano;
4. Sintesi dei complessi anionici  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$ ;
5. Sintesi del “soft salt”  $[\text{Ir}(\text{pqu})_2(\text{tbz})][\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ .

### 1. Sintesi dei leganti ciclometallanti HC<sup>N</sup>

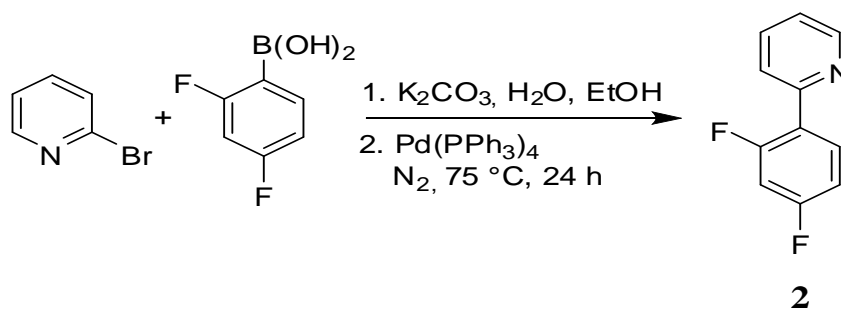
Innanzitutto mi sono dedicata all'ottenimento dei leganti da utilizzare nella preparazione dei dimeri, e in particolare delle molecole mostrate in Figura 1, cioè 2-fenilpiridina (**1**), 2-(2,4-difluorofenil)piridina (**2**) e 2-metil-3-fenilchinossalina (**3**).



**Figura 13:** struttura leganti **1**, **2** e **3**

La 2-fenilpiridina è commercialmente disponibile, ed è stata usata senza ulteriori trattamenti.

Gli altri due composti sono stati invece sintetizzati. Il legante **2** è stato ottenuto attraverso un coupling di Suzuki-Miyaura tra 2-bromopiridina e acido 2,4-difluoro fenilboronico, come mostrato nello Schema 1.<sup>24</sup>



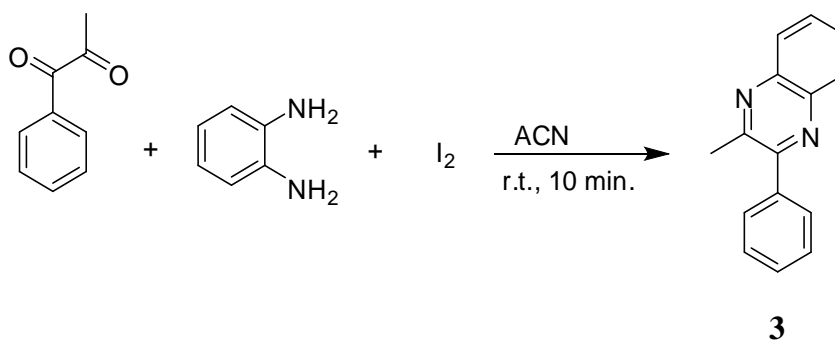
**Schema 1:** sintesi di 2-(2,4-difluorofenil)piridina **2**

La reazione tra 2-bromopiridina e acido 2,4-difluoro fenilboronico viene condotta in THF, in presenza di una soluzione acquosa 2M di  $K_2CO_3$  e etanolo, aggiungendo  $Pd(PPh_3)_4$  come catalizzatore. La reazione viene condotta a  $75^\circ C$  per 24 ore in atmosfera di  $N_2$ . Al termine della reazione la miscela, che appare di colore ocra, viene estratta con  $Et_2O$ , e le fasi organiche raccolte vengono anidricate con  $MgSO_4$ .

Dopo aver concentrato la soluzione, si purifica il solido ottenuto mediante colonna cromatografica utilizzando  $SiO_2$  come fase stazionaria e E.P./EtOAc=95:5 come miscela eluente.

Si ottiene, quindi, il prodotto **2** come solido giallo, che viene identificato da analisi spettroscopica  $^1H$  NMR e  $^{19}F$  NMR (resa 46.0%).

Il legante **3** si ottiene per reazione tra 1-(fenil)propan-1,2-dione e 1,2-diamminobenzene in ACN, in presenza di  $I_2$ , come illustrato nello Schema 2.<sup>25</sup>



**Schema 2:** sintesi di 2-metil-3-fenilchinossalina **3**

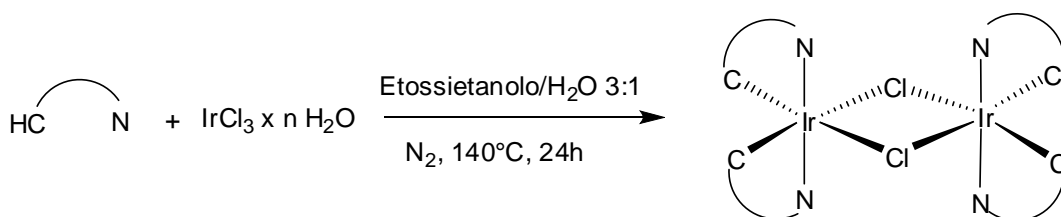
I reagenti vengono posti in agitazione per 10 minuti, dopo i quali la miscela viene concentrata, ottenendo un solido rosso che viene purificato tramite colonna cromatografica flash utilizzando  $SiO_2$  come fase stazionaria e come miscela eluente esano/EtOAc=5:1.

Lo spettro  $^1H$  NMR conferma che si è ottenuto il prodotto **3** (resa 93.0 %).

## 2. Sintesi dei dimeri $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\mu\text{-Cl})_2]$

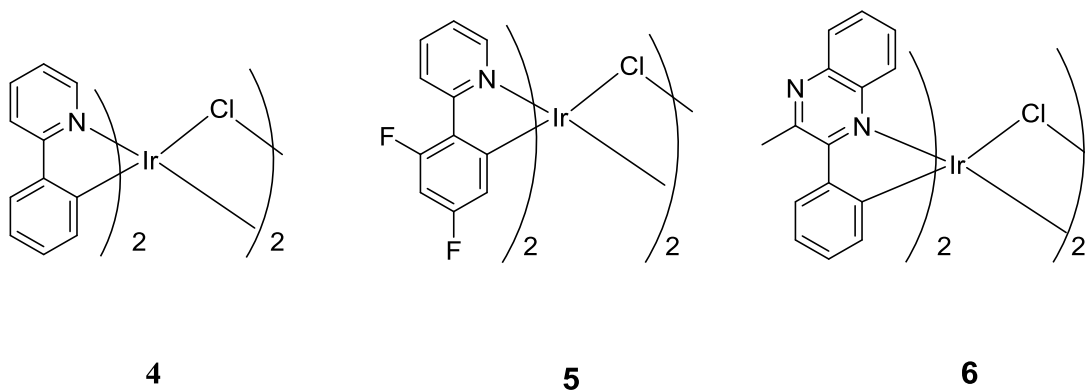
Dopo aver sintetizzato i leganti desiderati, si è proceduto con la sintesi dei rispettivi dimeri  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  utilizzando la procedura riportata da Nonoyama.<sup>26</sup>

Questa procedura prevede la reazione fra  $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  con 3 equivalenti dell'opportuno legante  $\text{HC}^{\wedge}\text{N}$  a refluxo in una miscela di 2-etossietanolo/ $\text{H}_2\text{O}$  in rapporto 3:1. La reazione procede per 24 ore e al suo termine si osserva la formazione di un solido, che viene precipitato completamente con l'aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}$ , filtrato e lavato con altra  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Schema 3:** reazione di formazione del dimero di Ir(III)

Con la procedura sopra descritta è stato possibile ottenere con successo i dimeri **4**, **5** e **6**, mostrati in Figura 14.



**Figura 14:** struttura dei dimeri di Ir(III) **4**, **5** e **6**

I dimeri ottenuti **4**, **5** e **6** sono stati identificati con analisi  $^1\text{H}$  NMR, paragonando i dati ottenuti con quelli riportati in letteratura.

In particolare, il dimero  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  **4**, ottenuto con una resa del 67.0 %, è stato identificato da sette segnali osservati nella parte aromatica che corrispondono agli otto protoni del legante ciclo metallato.

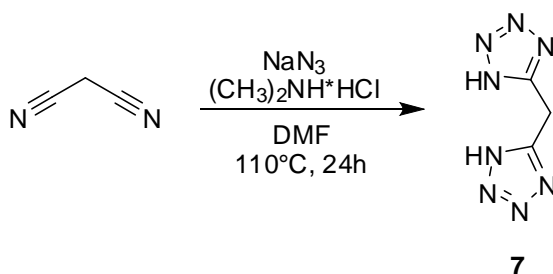
Il dimero  $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  **5** è stato ottenuto con una resa pari al 66.7% e anch'esso è

stato identificato dall'analisi spettroscopica  $^1\text{H}$  NMR in cui si sono osservati sei segnali relativi ai sei protoni del legante 2-(2,4-difluorofenil)piridina ciclometallato.

Infine, si osserva che anche la reazione per la sintesi del dimero  $[\text{Ir}(\text{pqu})_2(\mu\text{-Cl})]_2$  **6** è andata buon fine, con una resa pari al 67.0 %, poiché il prodotto è stato identificato da spettri  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR.

### 3. Sintesi del legante ancillare chelante

Dopo aver preparato i dimeri, che verranno utilizzati nella sintesi dei complessi anionici descritti, è stato necessario procedere anche con la sintesi del legante ancillare chelante di(1*H*-tetrazol-5-il)metano.<sup>27</sup> Questo viene ottenuto per reazione fra dimetilammina cloridrato e malononitrile in DMF a 110°C per 24 ore, come riportato nello Schema 4.



**Schema 4:** sintesi di di(1*H*-tetrazol-5-il)metano **7**

Dopo aver filtrato i sali insolubili, si concentra la soluzione al rotavapor e si aggiunge HCl 1M fino a portare il pH a 1, ponendo, di seguito, la miscela sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore.

Dopo aver essiccato il precipitato formatosi, si aggiunge ad esso MeOH e carboni attivi, ottenendo una soluzione che viene posta nuovamente sotto agitazione per ulteriori 24 ore. Si osserva la formazione di un precipitato nero, il quale viene eliminato tramite filtrazione, mentre la soluzione viene concentrata ottenendo il prodotto **7** come solido bianco che viene identificato da spettri  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR. Tale reazione è stata, quindi, condotta con successo portando ad una resa pari al 60.0 %.

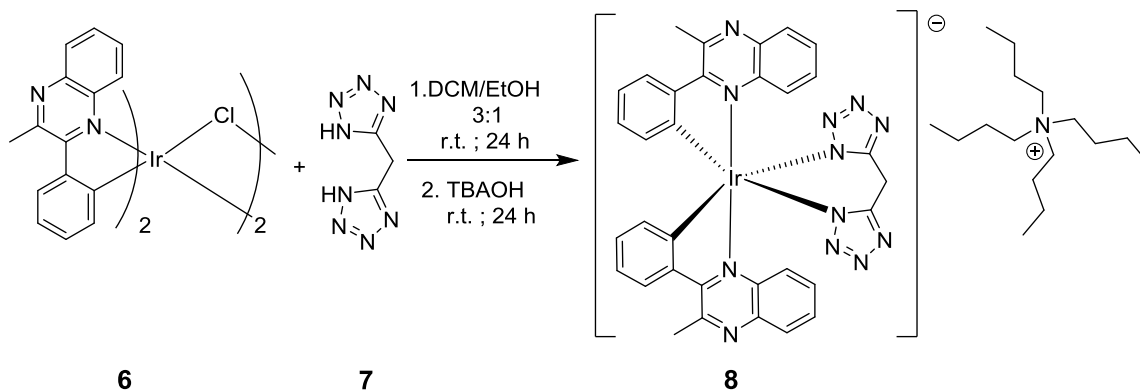
### 4. Sintesi dei complessi luminescenti anionici $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$

Una volta ottenuti i dimeri e il legante ancillare si procede con la sintesi dei complessi luminescenti anionici di Ir(III), sperimentando diverse procedure che hanno, poi, permesso la messa a punto della metodica adeguata per ogni complesso.

Il primo tentativo effettuato è stato la sintesi del complesso **8** mediante la reazione fra il

dimero **5** e il bistetrazolo **7**.

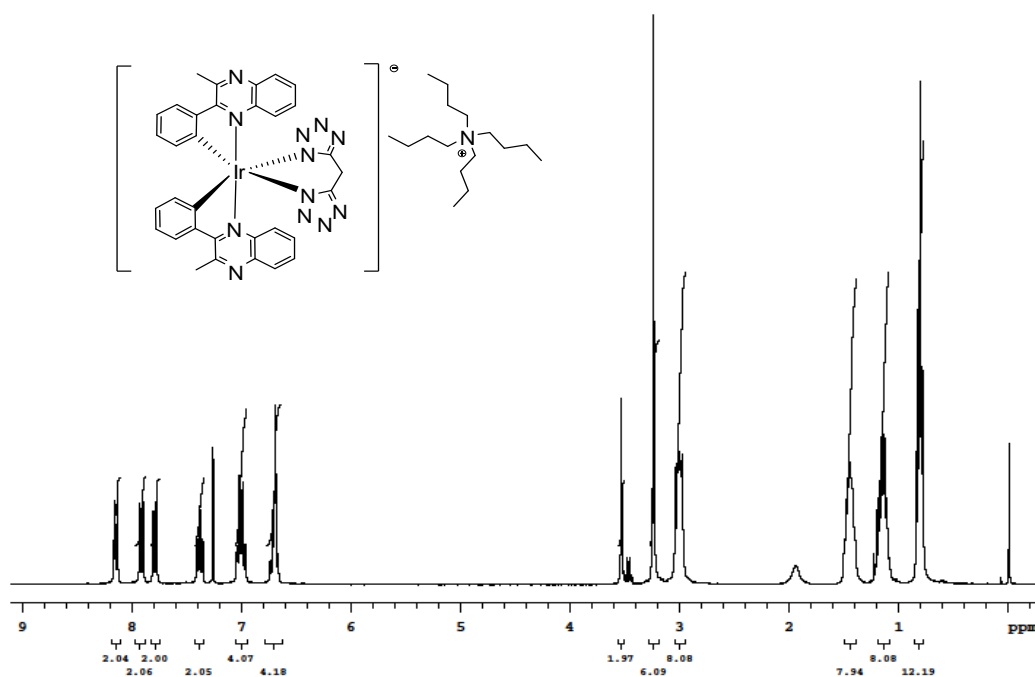
La reazione è stata condotta in una miscela di DCM/EtOH in rapporto 3:1 a temperatura ambiente. Trascorse 24 ore, alla soluzione viene aggiunto TBAOH e la reazione viene posta nelle medesime condizioni per ulteriori 24 ore, come riportato nello Schema 5.



**Schema 5:** sintesi di  $[\text{Ir}(\text{pqu})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  **8**

Terminato il tempo di reazione, la soluzione viene lavata con  $\text{H}_2\text{O}$  per eliminare il TBAOH in eccesso, dopodiché si concentrano le fasi organiche ottenendo un solido rosso, che viene sciolto in ACN e precipitato con  $\text{Et}_2\text{O}$  per eliminare eventuali impurezze residue.

Lo spettro  $^1\text{H}$  NMR, riportato in Figura 15, presenta otto segnali nella regione aromatica che corrispondono agli otto protoni del legante ciclometallato e cinque segnali nella regione alifatica, di cui uno a 3.54 ppm corrisponde al  $\text{CH}_2$  del bistetrazolato, mentre gli altri quattro, che integrano circa 8, 8, 8 e 12 corrispondono al  $\text{TBA}^+$ . Si osserva un solo set di segnali poiché la molecola risulta simmetrica.



**Figura 15:** spettro  $^1\text{H}$  NMR di **8**

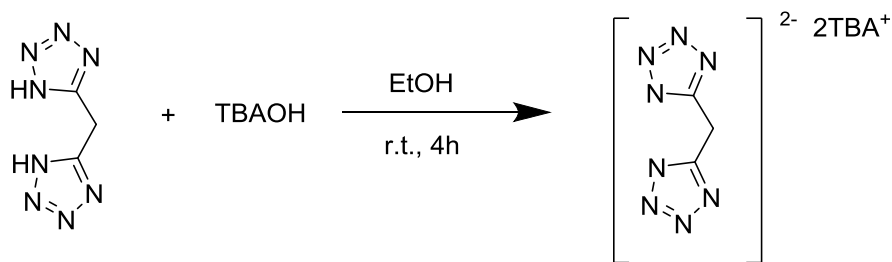
L'analisi spettroscopica  $^{13}\text{C}$  NMR, con il relativo DEPT, mostra il pattern di segnali atteso per il complesso  $[\text{Ir}(\text{pqu})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  **8**, e il peso molecolare viene confermato dallo spettro di massa ESI.

Dalle varie analisi strumentali effettuate è, quindi, possibile affermare che la reazione ha avuto successo, ottenendo il complesso anionico  $[\text{Ir}(\text{pqu})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  **8** con una resa pari al 73.3 %.

La stessa procedura è stata ripetuta sia per la sintesi del complesso  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  **9** che per il complesso  $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  **10**, ma in entrambi i casi la reazione non ha avuto successo. Infatti le TLC eseguite al termine di entrambe le reazioni mostrano diverse macchie, fra cui quella relativa al reagente di partenza. La conferma del fallimento di tali prove è stata fornita dagli spettri  $^1\text{H}$  NMR in cui non solo non si osservano i segnali relativi ai prodotti desiderati, ma mostrano diversi segnali relativi a un'alta concentrazione di impurezze.

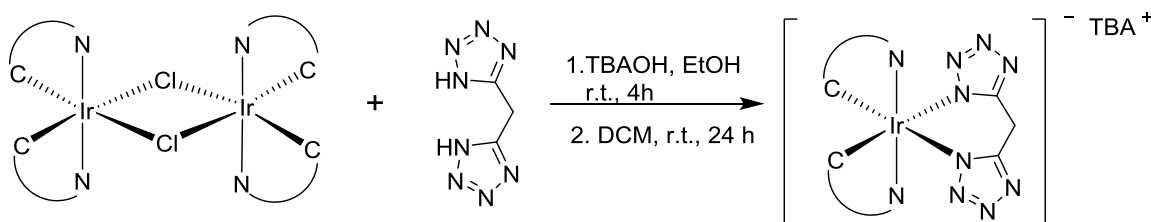
Dopo il fallimento della procedura sopra riportata si è deciso di modificare le condizioni di reazione andando a trattare, nel primo stadio, il legante ancillare **7** con la base TBAOH in modo tale da deprotonarlo, rendendo più semplice la formazione dei legami Ir-N fra il

legante stesso e il centro metallico.



**Schema 6:** sintesi ione bistetrazolato

Lo stadio sopra descritto è stato introdotto come variante della prima metodica sia per la sintesi del complesso  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  **9** che per quella del complesso  $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  **10**, come riportato nello Schema 7.



**Schema 7:** reazione di formazione del complesso anionico di tipo  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$

Il primo stadio prevede il trattamento del legante ancillare con 4 equivalenti di TBAOH in EtOH a temperatura ambiente per 4 ore. Di seguito si scioglie il dimero  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\mu\text{-Cl})]_2$  (dove  $\text{HC}^{\wedge}\text{N}$  sono Hppy e  $\text{HF}_2\text{ppy}$ ) in DCM e lo si aggiunge lentamente alla soluzione, che viene posta in agitazione a temperatura ambiente per ulteriori 24 ore.

Il giorno seguente, la soluzione viene concentrata e il grezzo ottenuto viene sciolto in DCM e lavato con  $\text{H}_2\text{O}$  per eliminare il TBAOH in eccesso. La fase organica viene poi concentrata e il prodotto viene sciolto ancora in DCM e precipitato con  $\text{Et}_2\text{O}$  per eliminare eventuali impurezze. Tale procedura è stata eseguita sia per il complesso  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  **9** che per il  $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  **10**, ottenendo in entrambi i casi il prodotto desiderato, che si trova però in miscela con il legante ancillare e con ulteriori impurezze, come evidenziato da analisi  $^1\text{H}$  NMR.

Per cercare di purificare i prodotti, sono state eseguite diverse precipitazioni con DCM ed



Et<sub>2</sub>O, ma questo non ha portato ad un significativo cambiamento degli spettri successivamente eseguiti.

Si è quindi deciso di provare a purificare il prodotto tramite colonna cromatografica, utilizzando Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> come fase stazionaria. Durante la separazione cromatografica del complesso [Ir(ppy)<sub>2</sub>(tbz)][TBA] **9** si è notato che il complesso scambia il catione TBA<sup>+</sup> con la fase stazionaria, per questo motivo si è giunti alla conclusione che i complessi di tipo [Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>(tbz)][TBA] non siano adatti ad essere purificati tramite la tecnica della separazione cromatografica.

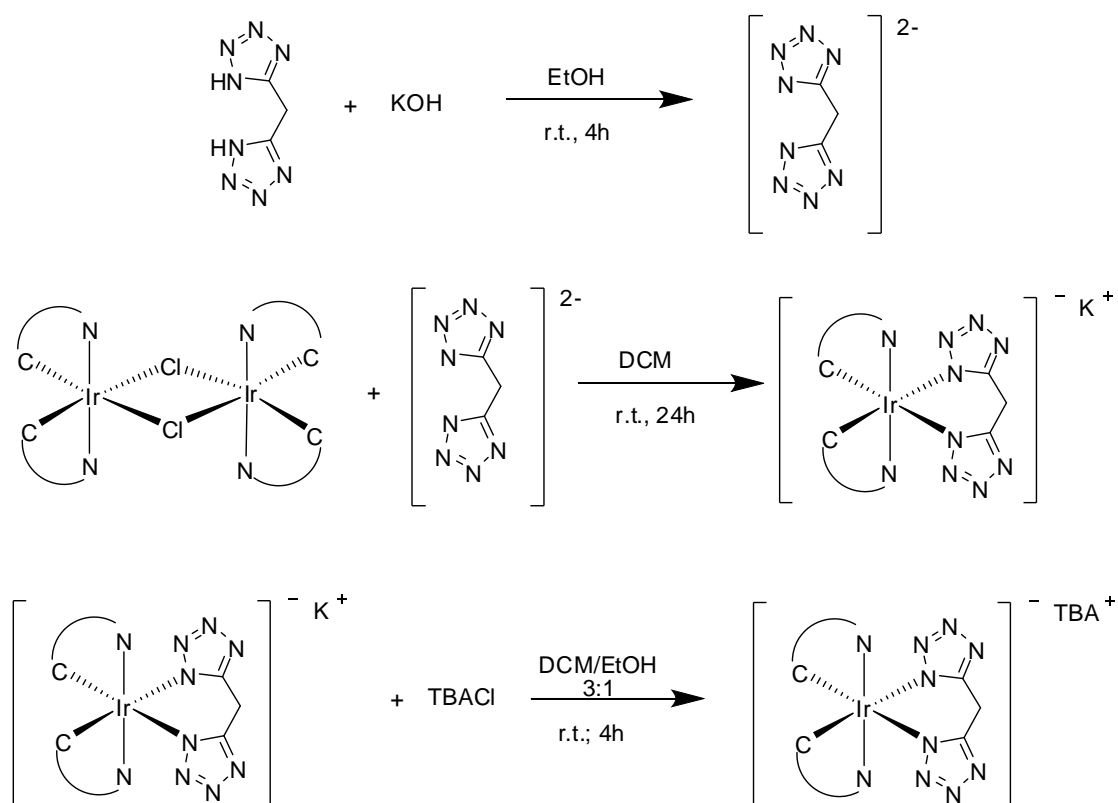
Il tetrabuttilammonio è utilizzato come controione in diversi complessi anionici luminescenti di Ir(III),<sup>28</sup> poiché presenta una migliore solubilità in solventi organici, rispetto allo ione K<sup>+</sup>, migliorando la stabilità del complesso nel dispositivo.

Nonostante il mancato successo di tali prove, esse hanno permesso di individuare due note fondamentali per la sintesi di tali complessi, ossia che è necessario trattare il legante ancillare con una base forte per favorire la reazione con il dimero, e che non è possibile purificare il complesso [Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>(tbz)][TBA] in colonna cromatografica poiché esso tende a scambiare il controione con la fase stazionaria.

Si è, quindi, messa a punto una strategia a tre stadi tenendo conto dei nodi problematici sopra descritti, che prevede nell'ordine:

1. Trattamento del legante **7** con una base forte quale KOH, a formare la specie deprotonata;
2. Reazione fra il legante ancillare deprotonato e il dimero [Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>(μ-Cl)]<sub>2</sub>, per ottenere una specie di tipo [Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>(tbz)][K];
3. Scambio del controione per ottenere un complesso di tipo [Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>(tbz)][TBA].

Tale strategia ci permette da un lato di poter trattare il legante ancillare con una base forte per favorire la formazione dei legami Ir-N, dall'altro di purificare il prodotto [Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>(tbz)][K] in colonna cromatografica e di introdurre il controione desiderato come stadio finale della sintesi.

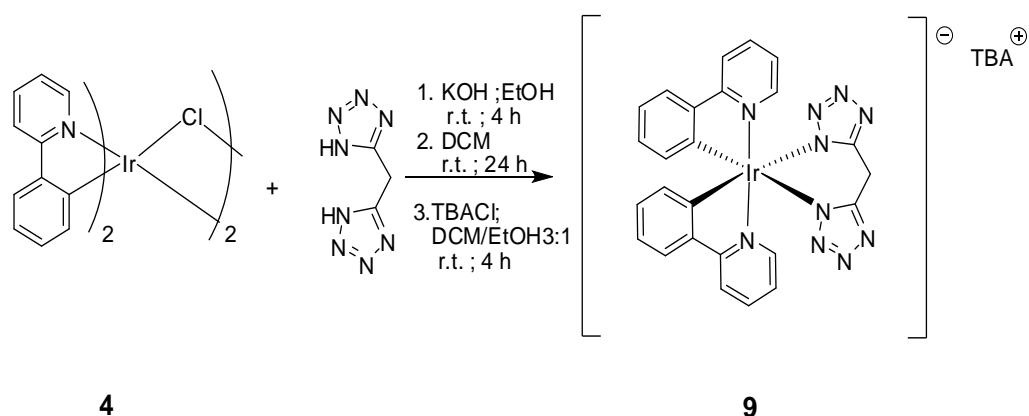


**Schema 8:** procedura per la sintesi del complesso anionico di tipo  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$

Come illustrato nello Schema 8, il legante ancillare di(1*H*-tetrazol-5-il)metano viene sciolto in EtOH ed addizionato a 5 equivalenti di KOH. La soluzione risultante viene posta sotto agitazione a temperatura ambiente per 4 ore. Di seguito si scioglie il dimero  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\mu\text{-Cl})]_2$  in DCM e lo si aggiunge lentamente alla soluzione, ponendola nelle medesime condizioni di reazione per 24 ore.

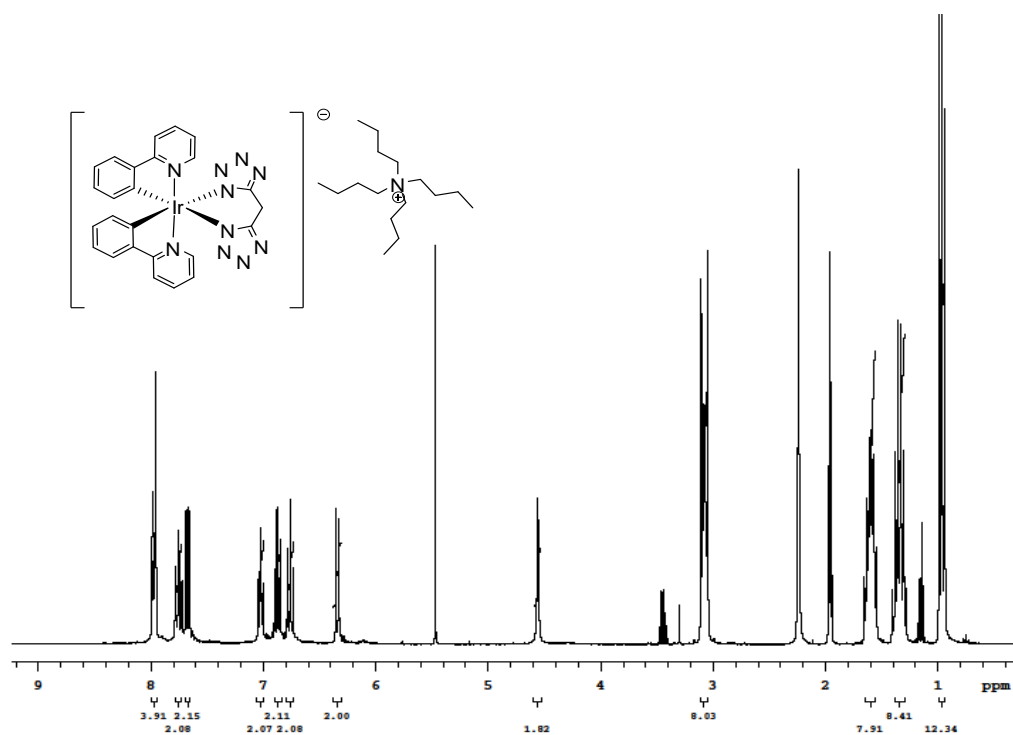
Successivamente, si concentra la soluzione e si purifica il grezzo tramite colonna cromatografica utilizzando come fase stazionaria  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e come miscela eluente DCM/MeOH=3:1. L'ultima frazione raccolta viene individuata dall'analisi  $^1\text{H}$  NMR come quella relativa al prodotto. Si procede, quindi, con l'ultimo stadio sciogliendo il prodotto in una miscela di DCM/EtOH in rapporto 3:1 ed aggiungendo alla soluzione ottenuta 4 equivalenti di TBACl. Dopo aver mantenuto la miscela di reazione sotto agitazione a temperatura ambiente per 4 ore, si procede effettuando il lavaggio con  $\text{H}_2\text{O}$  della stessa per eliminare il TBACl in eccesso. Infine si concentra la soluzione e si esegue sul solido ottenuto l'analisi spettroscopica  $^1\text{H}$  NMR.

La metodica sopra descritta è stata eseguita sia per la sintesi del complesso **9** (Schema 9) che per il complesso **10** (Schema 10), entrambi ottenuti come solidi gialli.



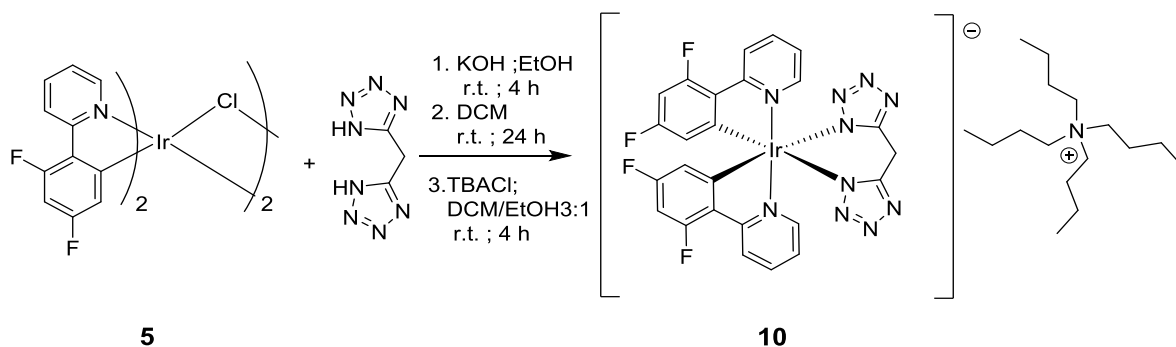
**Schema 9:** sintesi di  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  **9**

Lo spettro  $^1\text{H}$  NMR, in Figura 16, eseguito per il complesso **9** mostra sette segnali relativi agli otto protoni aromatici del legante ciclometalato, e il segnale relativo al  $\text{CH}_2$  del legante ancillare. Si individuano anche i segnali, nella parte alifatica dello spettro, relativi al controione  $\text{TBA}^+$ .



**Figura 16:** spettro  $^1\text{H}$  NMR di **9**

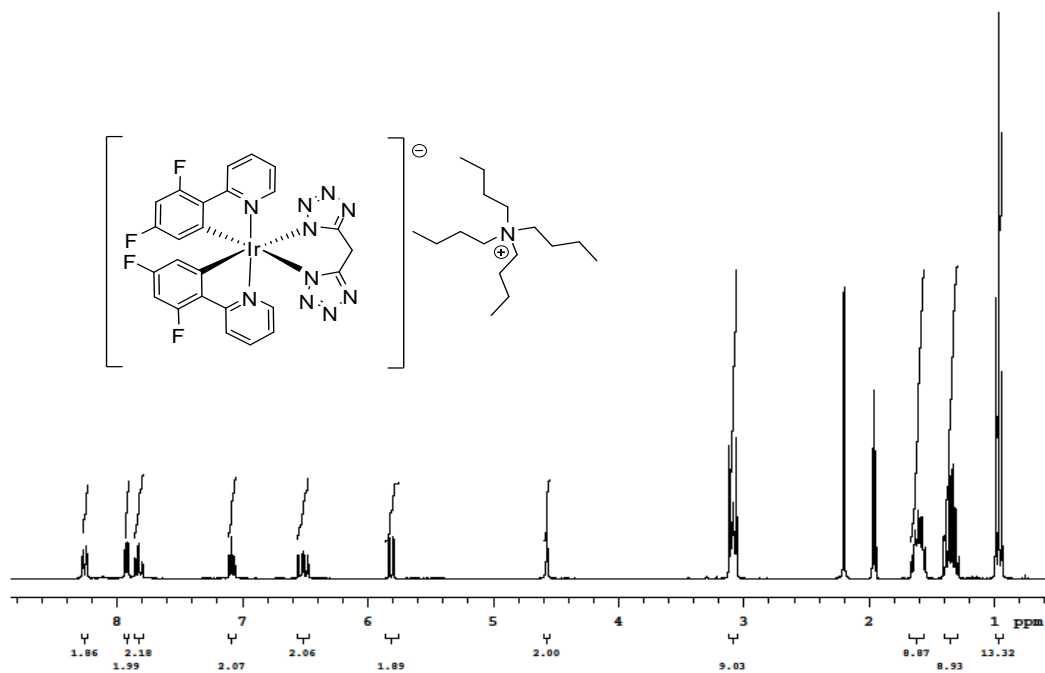
L'analisi spettroscopica  $^{13}\text{C}$  NMR, con il relativo DEPT, mostra il pattern di segnali atteso per il complesso  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  **9**, e il peso molecolare viene confermato dallo spettro di massa ESI.



**Schema 10:** sintesi di  $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  **10**

Lo spettro  $^1\text{H}$  NMR, in Figura 17, per il complesso **10** mostra sei segnali nella parte aromatica relativa ai protoni del legante ciclom metallato, un segnale a 4.57 ppm relativo al  $\text{CH}_2$  del bistetrazolo ed infine i 4 segnali nella parte alifatica relativi a  $\text{TBA}^+$ .

Analogamente al complesso **9**, il complesso  $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  **10** è stato identificato anche da analisi spettroscopica  $^{13}\text{C}$  NMR e da spettroscopia di massa ESI.



**Figura 17:** spettro  $^1\text{H}$  NMR di **10**

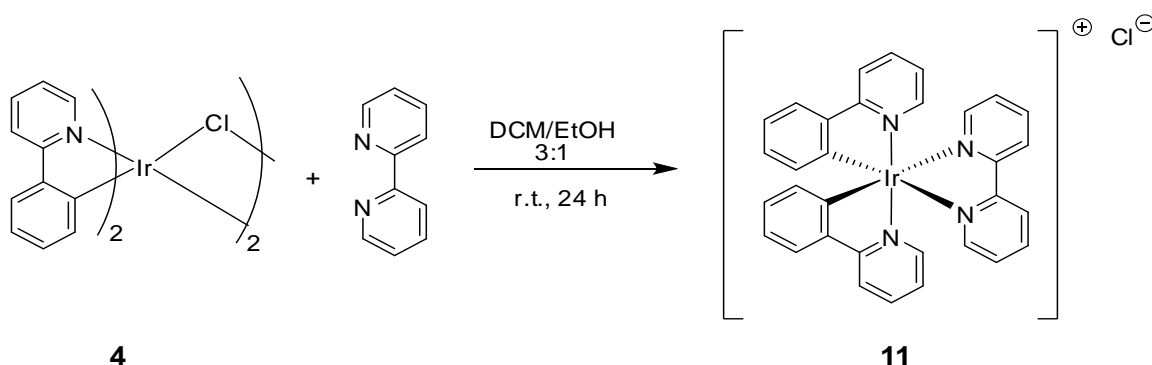
Si può concludere che quest'ultima procedura ha permesso di ottenere con successo il complesso  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  **9**, con una resa pari al 50.0 %, e il complesso  $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  **10** con una resa pari al 37.5 %. Le rese di tali reazioni risultano basse, ma l'obiettivo del mio studio è quello di ottenere i complessi descritti, non tanto

ottimizzarne i processi di sintesi.

## 5. Sintesi del “soft salt” $[\text{Ir}(\text{pqu})_2(\text{tbz})][\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]$

Dopo aver raggiunto lo scopo principale del mio lavoro di tesi, ossia la sintesi di complessi anionici luminescenti di Ir(III), si è proceduto con la sintesi di un sale definito “soft salt” le cui proprietà fotofisiche sono tutt’ora oggetto di studio del gruppo di ricerca dove ho svolto la tesi.

Innanzitutto ho provveduto alla sintesi del complesso cationico di Ir(III) **11**, avente come legante ciclometallante 2-fenilpiridina e come legante ancillare 2,2’ bipiridina. La sintesi del complesso  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{Cl}]$  (**11**) viene riportata nello Schema 11.

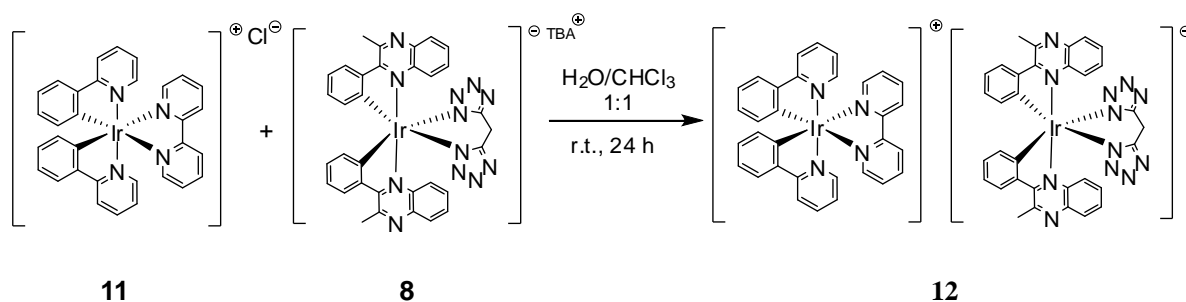


**Schema 11:** sintesi di  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{Cl}]$  **11**

Come si può osservare dallo schema di reazione sopra riportato, il complesso **11** è stato ottenuto dalla reazione fra il dimero  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$  **4** e 2,2’-bipiridina in una miscela di DCM/EtOH in rapporto 3:1.<sup>8</sup>

Dopo aver condotto la reazione a temperatura ambiente per 24 ore, si concentra la soluzione al rotavapor ottenendo un solido che viene, di seguito, lavato con  $\text{Et}_2\text{O}$  per eliminare la 2,2’-bipiridina in eccesso. Si ottiene, quindi, il complesso cationico di Ir(III) **11** come un solido giallo con un’elevata resa, pari al 90.7 %. La struttura del complesso  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{Cl}]$  viene confermata da analisi spettroscopica NMR per confronto con i dati già riportati in letteratura.

Per la sintesi del sale “soft” di tipo  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{tbz})][\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{bpy})]$  si è utilizzato il complesso anionico  $[\text{Ir}(\text{pqu})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  (**8**) e il complesso cationico  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{Cl}]$  (**11**) di cui si è appena descritta la procedura di sintesi.



**Schema 12:** sintesi di  $[\text{Ir}(\text{pqu})_2(\text{tbz})][\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]$  **12**

Per ottenere il sale “soft salt” **12** i due complessi di Ir(III),  $[\text{Ir}(\text{pqu})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  **8** e  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{Cl}]$  **11**, sono stati sciolti in una miscela di  $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$  in rapporto 1:1, e la soluzione risultante è stata mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore (Schema 12).<sup>3</sup>

Terminato il tempo di reazione, la soluzione è stata estratta con DCM, e le fasi organiche raccolte sono state lavate con  $\text{H}_2\text{O}$  per eliminare il TBACl residuo. Il solido ottenuto dall'evaporazione del solvente viene lavato con  $\text{Et}_2\text{O}$  per eliminare eventuali impurezze, e identificato come il sale **12** da analisi spettroscopica  $^1\text{H}$  NMR. Tale reazione ha quindi portato alla formazione del “soft salt”  $[\text{Ir}(\text{pqu})_2(\text{tbz})][\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]$  con una resa pari 46.4 %.

Ulteriori caratterizzazioni strutturali e fotofisiche del composto ottenuto sono ancora in corso, così come la possibilità di ottenere altri “soft salts” variando la natura dei due ioni a base di Ir(III), sfruttando tutti i complessi anionici che sono stati ottenuti nel presente lavoro di tesi.

### Proprietà fotofisiche

Dopo aver identificato i complessi **8**, **9** e **10** mediante spettroscopia NMR e di massa, si è proceduto alla determinazione delle loro proprietà fotofisiche.

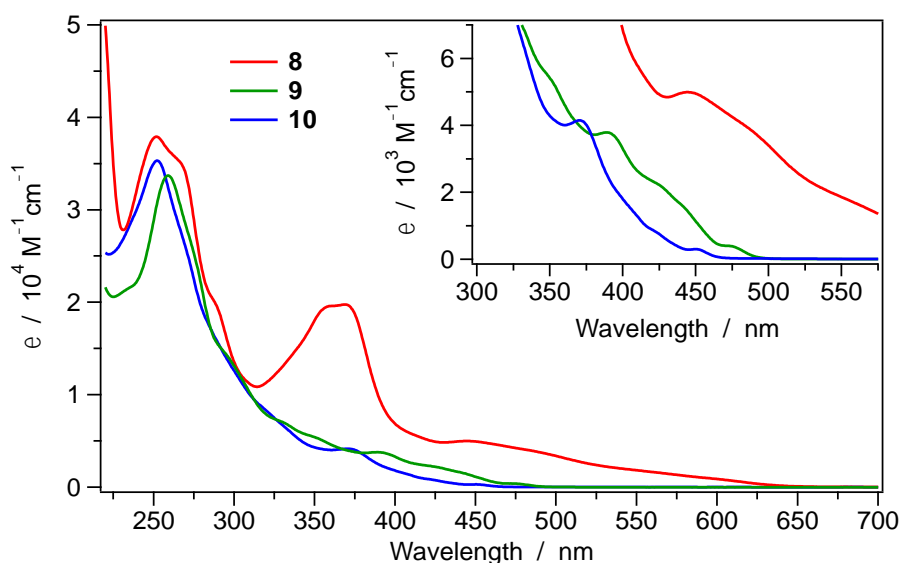
Per ogni complesso sono state eseguite le seguenti misure:

- Spettri di assorbimento a 298 K in soluzione di acetonitrile;
- Spettri di emissione, calcolo delle rese quantiche di fotoluminescenza ( $\Phi$ ) e dei tempi di vita degli stati eccitati ( $\tau$ ) a 298 K in soluzione di acetonitrile;

- Spettri di emissione e calcolo dei tempi di vita ( $\tau$ ) a 77 K, in matrice rigida ottenuta per congelamento delle summenzionate soluzioni di acetonitrile.

Le misure di assorbimento dei complessi **8**, **9** e **10** sono state effettuate a temperatura ambiente su soluzioni di acetonitrile diluite (concentrazione del complesso ca.  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  M) in un intervallo di lunghezze d'onda comprese fra i 230 e gli 800 nm. L'acetonitrile, infatti, inizia ad assorbire radiazione elettromagnetica a lunghezze d'onda inferiori a 220 nm, non permettendo di estendere la registrazione degli spettri d'assorbimento oltre tale frequenza (effetto *cut-off* del solvente).

In Figura 18 sono riportati gli spettri di assorbimento dei tre complessi in soluzione di acetonitrile a 298 K. Tali spettri, sfruttando la legge di Lambert-Beer, sono stati espressi come coefficiente di assorbimento molare ( $\epsilon$ ) in funzione della lunghezza d'onda.



**Figura 18:** Spettri di assorbimento dei complessi **8**, **9** e **10** in soluzione di acetonitrile a 298 K. Nell'ingrandimento in alto a destra sono riportate le transizioni a più bassa energia.

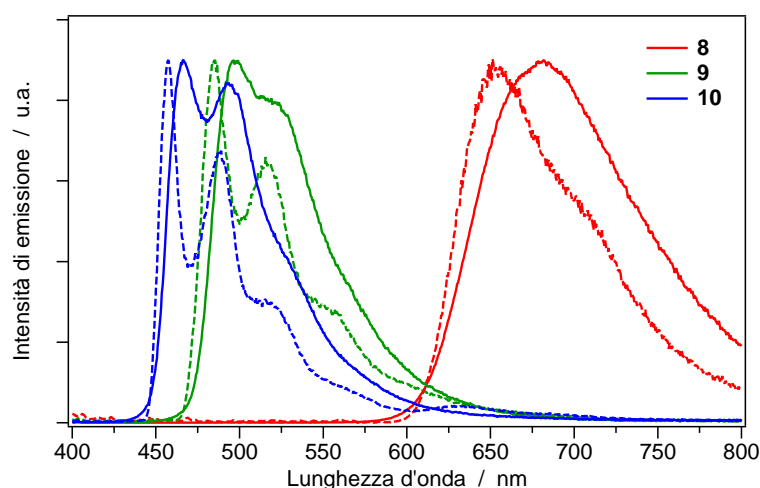
A lunghezze d'onda inferiori a 300 nm si osservano i picchi ad elevata intensità ( $\epsilon \approx 2 - 4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) attribuibili alle transizioni  $\pi\text{-}\pi^*$  dei leganti dei complessi. Si noti come, nel caso del complesso **8**, a causa della maggior delocalizzazione  $\pi$  del legante chinossalinico, queste transizioni si estendono fin oltre i 400 nm. Invece, negli altri due complessi (**9** e **10**) i picchi osservati a  $\lambda > 300$  nm si possono tentativamente attribuire a transizioni con parziale carattere a trasferimento di carica (CT), che per uno ione metallico  $d^6$  come Ir(III), sono generalmente di tipo MLCT (Metal-to Ligand Charge

Transfer). Tali transizioni possono avere molteplicità sia di singoletto che di tripletto a causa dell'elevato accoppiamento spin-orbita dell'iridio.

Nell'ingrandimento di Figura 18, sono riportate inoltre le transizioni a più bassa energia dei complessi **9** e **10** che, proprio in virtù dell'accoppiamento spin-orbita dell'iridio, coinvolgono l'eccitazione diretta dello stato fondamentale (singoletto) al più basso stato di tripletto ovvero quello stato che sarà responsabile dell'emissione.

Gli spettri di emissione dei complessi **8**, **9** e **10** sono stati registrati in soluzione di acetonitrile prive di ossigeno. Le soluzioni sono state degasate facendo gorgogliare Argon per circa 20 minuti al fine di evitare lo spegnimento della fosforescenza dei complessi ad opera dell'ossigeno atmosferico normalmente disciolto in soluzione.

In Figura 19 vengono riportati gli spettri di emissione dei complessi in esame, sia a temperatura ambiente (a 298 K, linee continue), sia in soluzione congelata (a 77 K, linee tratteggiate).



**Figura 19:** Spettri di emissione normalizzati dei complessi **8**, **9** e **10** in soluzione ca.  $10^{-5}$  M di acetonitrile a 298 K (linee continue) e 77 K (linee tratteggiate). Lunghezza d'onda di eccitazione 360 nm.

In Tabella 1 sono riportati le lunghezze d'onda dei massimi di emissione ( $\lambda_{EM}$ ) dei complessi e i loro tempi di vita ( $\tau$ ) sia a 298 K che a 77 K.

Le rese quantiche di emissione ( $\Phi$ ) sono state misurate unicamente a temperatura ambiente per confronto con standard in soluzione a resa quantica nota: (i) la chinina solfato in  $H_2SO_4$  0.2 M ( $\Phi = 54.6\%$ ) per i complessi **9** e **10**, emittenti nella regione spettrale del blu e del verde; (ii) il rutenio tris-(2,2'-bipiridina) dicloruro in acqua ( $\Phi = 2.8\%$ ) per il complesso **8**, che emette a 600-800 nm.



Complesso	$\lambda_{EM}$ (nm) 298 K	$\Phi$ 298 K	$\tau$ ( $\mu$ s) 298 K	$\lambda_{EM}$ (nm) 77 K	$\tau$ ( $\mu$ s) 77 K
<b>8</b>	682	19 %	1.32	651, 708 <sup>sh</sup>	4.72
<b>9</b>	498, 520 <sup>sh</sup>	57 %	1.74	485, 516, 549 <sup>sh</sup> , 600 <sup>sh</sup>	4.06
<b>10</b>	467, 494, 530 <sup>sh</sup>	61 %	2.01	457, 488, 515 <sup>sh</sup> , 562 <sup>sh</sup>	3.74

**Tabella 1:** Tabella 1. Parametri fotofisici dei complessi **8**, **9** e **10** in soluzione ca.  $10^{-5}$  M di acetonitrile a 298 K e 77 K. Lunghezza d'onda di eccitazione 360 nm.

Tutti e tre i complessi emettono da uno stato di tripletto (ovvero in fosforescenza) come testimonia il pronunciato spegnimento dell'emissione in presenza di ossigeno. Questo fenomeno è tipico dei complessi di iridio che, essendo un metallo ad elevato numero atomico, presenta un considerevole accoppiamento spin-orbita. Anche i tempi di vita riportati in Tabella 1 (nell'ordine dei microsecondi) testimoniano la natura spin proibita del processo.

Gli spettri di emissione di **9** e **10** presentano una spiccata struttura vibronica, indice del forte carattere ligand-centered (LC) dello stato emittente di entrambi i complessi. Questa ipotesi è corroborata dal confronto tra gli spettri registrati a 298 K con quelli a bassa temperatura (vedi Figura 18). Infatti, abbassando la temperatura della soluzione, sia per **9** che per **10**, si osserva solo un leggero shift rigidocromico dell'emissione ed unicamente una miglior risoluzione della progressione vibronica degli spettri che, però, resta fondamentalmente inalterata. Ulteriore prova della sostanziale natura LC dello stato emittente nei complessi **9** e **10** risiede nel tempo di vita dello stato eccitato che, essendo nell'ordine dei microsecondi, suggerisce una disattivazione con costante cinetica tipica di transizioni principalmente centrate sui leganti (stati MLCT hanno tipicamente cinetiche più veloci).

Lo spettro di emissione di **10**, se confrontato con quello di **9**, mostra sempre uno shift ipsocromico di circa 30 nm (vedi Figura 19 e Tabella 1). Questo fenomeno è comunemente osservato anche in altri complessi ciclometallati ionici di iridio(III) quando le due 2-fenilpiridine ciclometallanti vengono sostituite da analoghi fluorurati, come 2-(2,4-difluorofenil)piridine.<sup>4,7,29,30</sup>

Nel caso del complesso **8**, invece, l'emissione non è strutturata e risulta fortemente

spostata verso il rosso, con un massimo di emissione a 682 nm (vedi Tabella 1). La perdita della struttura vibrazionale in **8** non si deve tanto attribuire ad uno stato emittente di natura diversa rispetto a quella dei complessi **9** e **10**, ma piuttosto alla spiccata distorsione strutturale dei due leganti ciclometallanti di tipo chinossalinico che provocano un collasso della progressione vibrazionale della banda di emissione.<sup>31</sup> In altre parole, l'emissione del complesso **8** è anch'essa di tipo LC e centrata, dunque, su uno dei due leganti ciclometallanti. Infatti, anche in questo caso, abbassando la temperatura della soluzione da 298 a 77 K, si osserva solo un leggero shift rigidocromico dell'emissione. Si noti, inoltre, come la riduzione del moto termico degli atomi e la rigidità della matrice congelata a 77 K permettano di risolvere meglio la progressione vibrazionale dello spettro di **8**, che risulta invece difficilmente apprezzabile a temperatura ambiente (vedi Figura 19).

Altro dato a sostegno della natura LC dello stato emittente in **8** è il sostanziale red-shift della sua emissione, se confrontata con quella dei complessi **9** e **10**. Infatti, la maggior coniugazione  $\pi$  del legante ciclometallante del complesso **8** stabilizza fortemente l'energia dello stato emittente rispetto a quanto non accada per le 2-fenilpiridine variamente sostituite nei complessi **9** e **10**.

Tutti i complessi studiati mostrano elevate rese quantiche (comprese fra il 19 % e il 61 %, vedi Tabella 1). Si noti, però, che la resa quantica di emissione del complesso **8** è sostanzialmente inferiore a quella di **9** e **10**. Questo è dovuto principalmente al fatto che **8** mostra un'emissione ad elevate lunghezze d'onda e, di conseguenza, il piccolo gap energetico tra il più basso stato eccitato e lo stato fondamentale favorisce i decadimenti di tipo non radiativo rispetto ai decadimenti di tipo radiativo (*energy-gap law*).

## CONCLUSIONI

In definitiva, nel mio lavoro di tesi ho sintetizzato e caratterizzato tre diversi complessi anionici luminescenti di Ir(III) usando un appropriato legante ancillare chelante.

La sintesi è stata effettuata con successo. I leganti ciclometallanti e i dimeri sono stati sintetizzati in buone rese con metodi già noti nel mio gruppo di ricerca, mentre diverse strategie sono state impiegate per la sintesi dei complessi finali, che sono stati comunque ottenuti in rese soddisfacenti, comprese fra 37.5 % e 73.3 %.

Lo studio delle proprietà fotofisiche di tali complessi ha evidenziato come modificando opportunamente il legante ciclometallante è possibile modulare l'emissione dei complessi, riuscendo a coprire tutto il range dello spettro visibile. In tutti tre i casi è stata osservata un'emissione fosforescente, indicata dai lunghi tempi di vita, nell'ordine dei microsecondi (comprese fra 1.32 e 2.01  $\mu\text{s}$ , a 298 K). Le elevate rese quantiche, comprese fra il 19 % e il 61%, mostrano invece una buona intensità dell'emissione dei complessi in esame.

Inoltre, si è sintetizzato un esempio di sale "soft salt", formato da due diversi complessi di Ir(III), la cui completa caratterizzazione fotofisica è ancora in corso.

## PARTE SPERIMENTALE

### Metodi generali

Gli spettri  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR sono stati realizzati con strumentazioni a 300, 400 o 600 MHz. I chemical shifts ( $\delta$ ) per  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  sono stati riportati in ppm utilizzando come riferimenti i segnali residui dei solventi deuterati.

Solvente	$^1\text{H}$ NMR (ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR (ppm)
$\text{CDCl}_3$	7.26	77
$\text{CD}_3\text{OD}$	4.78	49.2
$\text{CD}_3\text{CN}$	1.96	1.32, 118.26

I tipi di atomi di carbonio sono stati determinati attraverso esperimenti NMR DEPT.

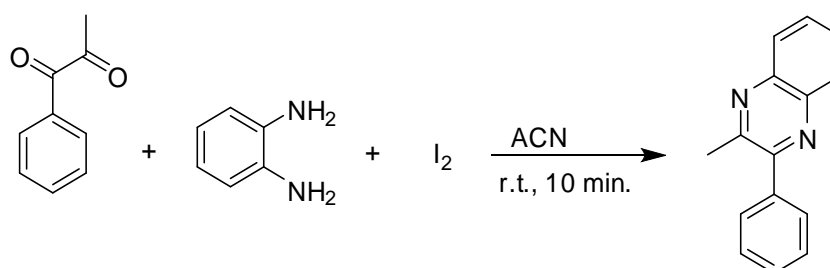
Per indicare la molteplicità sono state usate le seguenti abbreviazioni: s, singoletto; d, doppietto; t, tripletto; q, quartetto; quint, quintetto; sest, sestetto; m, multipletto.

La purificazione dei prodotti di reazione è stata effettuata attraverso colonne cromatografiche flash (flash chromatography, FC) utilizzando gel di silice o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  come fase stazionaria e l'opportuno eluente.

### Materiali

I reagenti di grado commerciale della ditta Sigma Aldrich, ed i solventi, sono stati utilizzati tali e quali senza ulteriori purificazioni.

### SR1



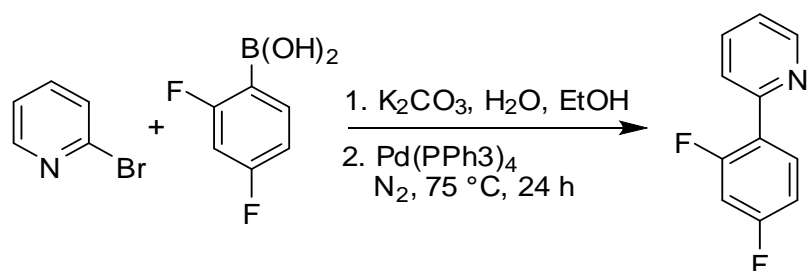
	1-(fenil)-1,2-propandione	1,2-diamminobenzene	I <sub>2</sub>
M.M. (g/mol)	148.16	108.1	253.80
Equivalenti	1	1.2	0.1
mmol	0.147	0.176	0.015
Massa (g)	0.0218	0.0191	0.0037
Densità (g/mL)	1.01	-	-
Volume (mL)	0.0216	-	-

**Sintesi di 2-metil-3-fenilchinossalina:**<sup>25</sup> in 15 mL di ACN si sciolgono 1-(fenil)propan-1,2-dione (21.8 mg, 0.147 mmol) e 1,2-diamminobenzene (0.0216 mL, 0.176 mmol), ai quali viene aggiunto I<sub>2</sub> (3.7 mg, 0.015 mmol). La miscela di reazione viene posta sotto agitazione a temperatura ambiente per 10 minuti.

Terminata la reazione, si evapora il solvente al rotavapor, e si procede con la purificazione del grezzo di reazione mediante colonna cromatografica utilizzando come fase stazionaria SiO<sub>2</sub> e come miscela eluente esano/EtOAc=5:1 ottenendo, così, il prodotto desiderato 2-metil-3-fenilchinossalina come solido giallo-arancio (33.7 mg, resa 93.0 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 8.15-8.02 (m, 2H), 7.77-7.69 (m, 2H), 7.69-7.63 (m, 2H), 7.57-7.47 (m, 3H), 2.78 (s, 3H).

SR2



	2-bromo piridina	acido 2,4-difluoro fenil boronico	$K_2CO_3$ (2M)	EtOH	$Pd(PPh_3)_4$
M.M. (g/mol)	157.904	157.81	138.18	-	1155.59
Equivalenti	1	1	-	-	0.03
mmol	5	5	-	-	0.3
Massa (g)	0.7895	0.7891	-	-	0.1734
Densità (g/mL)	1.657	-	-	-	-
Volume (mL)	0.475	-	5	0.625	-

**Sintesi di 2-(2,4-difluorofenil)piridina:**<sup>24</sup> in un pallone a 2 colli da 100 mL vengono sciolti, in 30 mL di THF e in atmosfera di  $N_2$ , 2-bromopiridina (789.5 mg; 5 mmol), acido 2,4-difluoro fenilboronico (789.1 mg; 5 mmol),  $K_2CO_3$  (10 mL, 2M) e 1.25 mL di EtOH. Dopo aver degasato la soluzione per 15 minuti con  $N_2$ , si introduce nel pallone  $Pd(PPh_3)_4$  (173.4 mg; 0.3 mmol) ed infine lo si pone sotto agitazione, in atmosfera di  $N_2$ , a riflusso ( $75^\circ\text{C}$ ) per 24 ore.

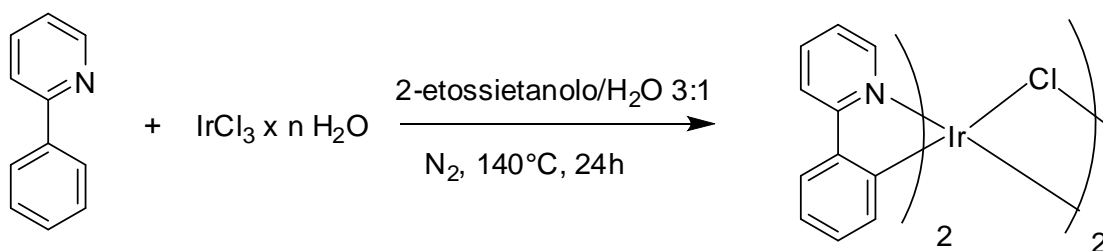
Al termine della reazione, si procede con l'estrazione della soluzione con  $Et_2O$  (2 x 40 mL), raccogliendo le fasi organiche e anidrificandole con  $MgSO_4$ .

Infine si purifica il grezzo di reazione mediante colonna cromatografica utilizzando come fase stazionaria  $SiO_2$  e come miscela eluente E.P./EtOAc=95:5 ottenendo, così, il prodotto 2-(2,4-difluorofenil)piridina come olio giallo chiaro (447.6 mg; resa 46.0 %).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$  8.71 (dt,  $J_{HH} = 4.7$  Hz,  $J_{HH} = 1.6$  Hz, 1H), 8.00 (dt,  $J_{HH} = 6.7$  Hz,  $J_{HH} = 8.9$  Hz, 1H), 7.77-7.73 (m, 2H), 7.25 (sest,  $J_{HH} = 4.8$  Hz, 1H), 7.03-6.97 (m, 1H), 6.94-6.88 (m, 1H).

$^{19}\text{F}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  -109.4(quint,  $J_{\text{HF}} = 7.8$  Hz, 1F), -113.0 (q,  $J_{\text{HF}} = 10.1$  Hz, 1F).

### SR3



	$\text{IrCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	2-fenilpiridina
M.M. (g/mol)	298.58	156
Equivalenti	1	2.5
mmol	0.5	1.26
Massa (g)	0.1500	0.1967

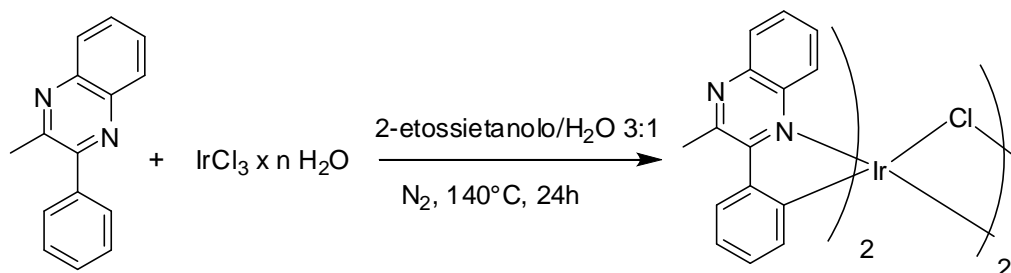
**Sintesi di  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]_2$ :**<sup>26</sup> in un pallone a 2 colli da 25 mL si introducono 8 mL di una miscela 2-etossietanolo/ $\text{H}_2\text{O}$  in rapporto 3:1, i quali vengono degasati con  $\text{N}_2$  per 15 minuti; dopodichè in essi viene sciolto il legante 2-fenilpiridina (196.7 mg; 1.26 mmol) ed infine  $\text{IrCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (150 mg; 0.5 mmol). La soluzione di reazione viene posta sotto agitazione, in atmosfera di  $\text{N}_2$ , a riflusso (140 °C) per 24 ore.

Al termine della reazione, si raffredda la soluzione a temperatura ambiente osservando la formazione di un solido giallo, dopodichè si aggiungono 2 mL di  $\text{H}_2\text{O}$  per ottenere la completa precipitazione dello stesso. Il solido viene, quindi, filtrato con imbuto Buckner sotto pompa a vuoto e lavato con  $\text{H}_2\text{O}$ , ottenendo il prodotto finale  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]_2$  (179.4 mg; resa 67.0 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  9.25 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz, 1H), 7.87 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 1H), 7.73 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1H), 7.48 (dd,  $J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1H), 6.80-6.70 (m, 2H), 6.56 (dt,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 1H), 5.93 (dd,  $J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 1H).



### SR4



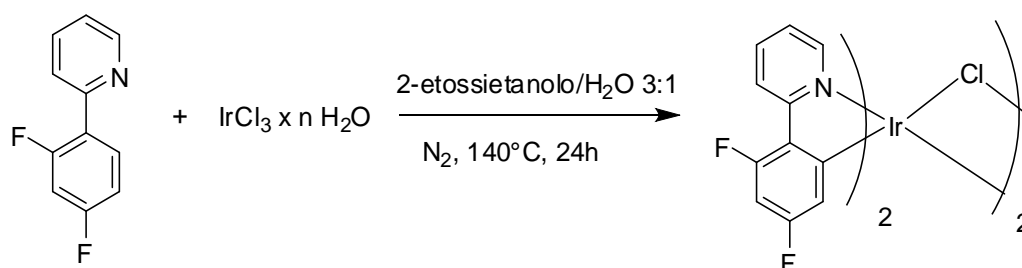
	$\text{IrCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	2-metil-3-fenilchinossalina
M.M. (g/mol)	298.58	220.3
Equivalenti	1	2.5
mmol	0.5	1.25
Massa (g)	0.1500	0.2754

**Sintesi di  $[\text{Ir}(\text{pqu})_2(\mu\text{-Cl})_2]_2$ :**<sup>26</sup> in un pallone a 2 colli da 25 mL si introducono 8 mL di una miscela 2-etossietanolo/ $\text{H}_2\text{O}$  in rapporto 3:1, i quali vengono degasati con  $\text{N}_2$  per 15 minuti; dopodiché in essi viene sciolto il legante 2-metil-3-fenilchinossalina (275.4 mg; 1.26 mmol) ed infine  $\text{IrCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (150 mg; 0.5 mmol). La soluzione di reazione viene posta sotto agitazione, in atmosfera di  $\text{N}_2$ , a riflusso (140 °C) per 24 ore.

Al termine della reazione, si raffredda la soluzione a temperatura ambiente osservando la formazione di un solido rosso, dopodiché si aggiungono 2 mL di  $\text{H}_2\text{O}$  per ottenere la completa precipitazione dello stesso. Il solido viene, quindi, filtrato con imbuto Buckner sotto pompa a vuoto e lavato con  $\text{H}_2\text{O}$ , ottenendo il prodotto  $[\text{Ir}(\text{pqu})_2(\mu\text{-Cl})_2]_2$  come solido rosso (222.8 mg; resa 67.0 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  8.15 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz, 1H), 7.95 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H), 7.68 (dd,  $J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 0.9$  Hz, 1H), 7.56 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 1H), 6.93 -6.78 (m, 2H), 6.31 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1H); 5.75 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H), 3.18 (s, 3H).

## SR5



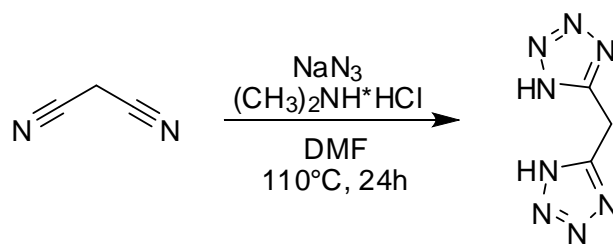
	$\text{IrCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	2-(2,4 difluorofenil) piridina
M.M. (g/mol)	298.58	192
Equivalenti	1	2.5
mmol	0.5	1.26
Massa (g)	0.1500	0.2411

**Sintesi di  $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ :**<sup>26</sup> in un pallone a 2 colli da 25 mL si introducono 8 mL di una miscela 2-etossietanolo/ $\text{H}_2\text{O}$  in rapporto 3:1, i quali vengono degasati con  $\text{N}_2$  per 15 minuti; dopodiché in essi viene sciolto il legante 2-(2,4 difluorofenil) piridina (241.1 mg; 1.26 mmol) ed infine  $\text{IrCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (150 mg; 0.5 mmol). La soluzione di reazione viene posta sotto agitazione, in atmosfera di  $\text{N}_2$ , a riflusso ( $140^\circ\text{C}$ ) per 24 ore.

Al termine della reazione, si raffredda la soluzione a temperatura ambiente osservando la formazione di un solido giallo, dopodiché si aggiungono 2 mL di  $\text{H}_2\text{O}$  per ottenere la completa precipitazione dello stesso. Il solido viene, quindi, filtrato con imbuto Buckner sotto pompa a vuoto e lavato con  $\text{H}_2\text{O}$ , ottenendo il prodotto finale  $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  come solido giallo (202.3 mg; resa 66.7 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  9.12 (dd,  $J_{\text{HH}} = 5.9 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{HH}} = 0.7 \text{ Hz}$ , 1H), 8.31 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$ , 1H), 7.83 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$ , 1H), 6.86-6.80 (m, 1H), 6.38-6.29 (m, 1H), 5.29 (dd,  $J_{\text{HH}} = 9.2 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ , 1H).

SR6



	NaN <sub>3</sub>	malononitrile	dimetilammina cloridrato
M.M. (g/mol)	65.01	66.06	81.54
Equivalenti	1	0.46	1
Mmol	400	182	400
Massa (g)	26.0	12.0	32.6

**Sintesi di di(1*H*-tetrazol-5-il)metano:**<sup>27</sup> in 70 mL di DMF si sciolgono malononitrile (12.0 g; 182 mmol), NaN<sub>3</sub> (26 g; 400 mmol) e dimetilammina cloridrato (32.6 g; 400 mmol), la soluzione risultante viene posta sotto agitazione a 110°C per 24 ore.

Al termine della reazione, i sali insolubili vengono filtrati, mentre la soluzione viene concentrata al rotavapor. Il solido ottenuto viene, poi, sciolto in HCl 1M (50 mL), e la miscela viene posta sotto agitazione per 24 ore.

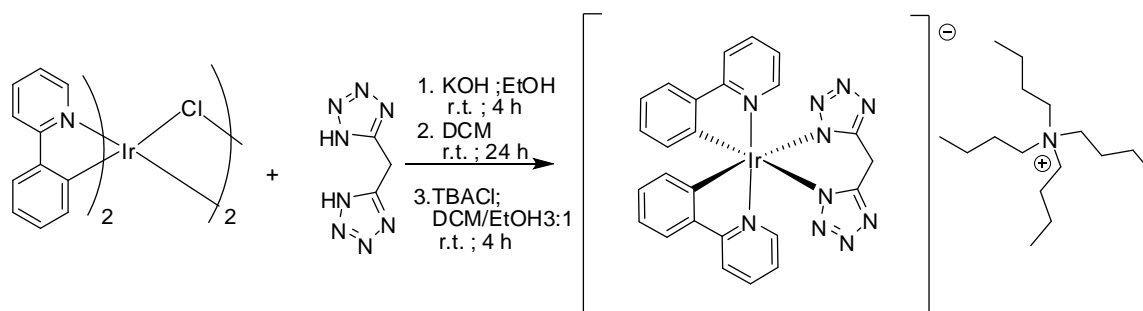
Il pH della soluzione viene portato a ~1 utilizzando HCl concentrato, ottenendo, così, un precipitato che viene raccolto e essiccato. Di seguito, si aggiunge MeOH (30 mL) e carboni attivi ottenendo una miscela che viene posta sotto agitazione per 24 ore.

Il precipitato nero formatosi viene eliminato tramite filtrazione mentre la soluzione viene concentrata ottenendo, così, il prodotto di(1*H*-tetrazol-5-il)metano come solido bianco (16.6 g, resa 60.0 %).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz) δ 5.30 (s, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz) δ 155.3 (C), 21.2 (CH<sub>2</sub>).

SR7



	[Ir(ppy) <sub>2</sub> (μ-Cl)] <sub>2</sub>	di(1 <i>H</i> -tetrazol-5-il)metano	KOH	TBACl
M.M. (g/mol)	1071	152	36	277.91
Equivalenti	1	2.5	5	4
mmol	0.04	0.1	0.2	0.17
Massa (g)	0.0428	0.0152	0.0112	0.0477
Densità (g/mL)	-	-	-	-
Volume (mL)	-	-	-	-

**Sintesi di [Ir(ppy)<sub>2</sub>(tbz)][TBA]:** in un pallone da 100 mL si pongono a reagire di(1*H*-tetrazol-5-il)metano (15.2 mg; 0.1 mmol) e KOH (11.2 mg; 0.2 mmol) in 8 mL di EtOH . La soluzione viene posta sotto agitazione, a temperatura ambiente per 4 ore; di seguito si scioglie il dimero [Ir(ppy)<sub>2</sub>(μ-Cl)]<sub>2</sub> in 24 mL di DCM e lo si aggiunge, lentamente, al pallone di reazione, che viene mantenuto nelle medesime condizioni di reazione per 24 ore.

Al termine della reazione, si evapora il solvente al rotavapor, dopodiché si purifica il prodotto grezzo mediante colonna cromatografica utilizzando Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> come fase stazionaria e DCM/MeOH=9:1 come miscela eluente.

Si procede, quindi, con lo scambio del controione ponendo il complesso ottenuto a reagire con TBACl (47.7 mg; 0.17 mmol) in 12 mL di DCM/EtOH=3:1 a temperatura ambiente per 4 ore. Di seguito, si effettua l'estrazione della soluzione con H<sub>2</sub>O per eliminare il TBACl in eccesso ed infine si precipita il prodotto con Et<sub>2</sub>O ottenendo [Ir(ppy)<sub>2</sub>(tbz)][TBA] come solido giallo (10.71 mg, resa 50.0 %).

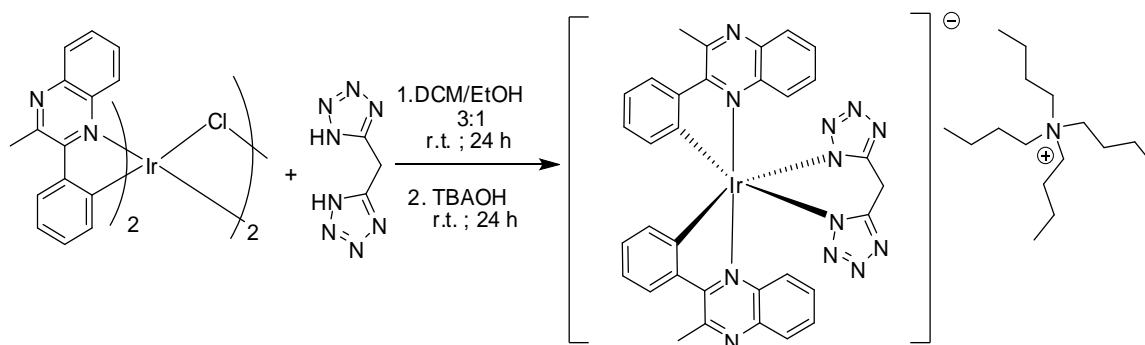
<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz) δ 7.97 (d, *J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H), 7.75 (t, *J*<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 1H), 7.67 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 1H), 7.02 (t, *J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 1H), 6.87 (dt, *J*<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, *J*<sub>HH</sub> = 1.1 Hz

1H), 6.76 (dt,  $J_{HH} = 7.1$  Hz,  $J_{HH} = 1.3$  Hz, 1H), 6.34 (dd,  $J_{HH} = 7.5$  Hz,  $J_{HH} = 0.9$  Hz, 1H), 4.56 (s, 1H), 3.13-3.02 (m, 4H), 1.67-1.53 (m, 4H), 1.34 (sext,  $J_{HH} = 7.5$  Hz, 4H), 0.96 (t,  $J_{HH} = 7.3$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  169.2 (C), 156.1 (C), 154.3 (C), 149.6 (CH), 144.3 (C), 136.2 (C), 132.3 (CH), 129.0 (CH), 123.5 (CH), 121.3 (CH), 120.2 (CH), 118.4 (CH).

ESI-MS<sup>+</sup>: 242 [TBA]<sup>+</sup>; ESI-MS<sup>-</sup>: 651 [M-TBA]<sup>-</sup>.

## SR8



	$[\text{Ir}(\text{pqu})_2(\mu\text{-Cl})]_2$	di(1 <i>H</i> -tetrazol-5-il)metano	TBAOH (40% m/m)
M.M. (g/mol)	1330	152	2759.48
Equivalenti	1	2.	4
mmol	0.02	0.04	0.08
Massa (g)	0.026	0.006	0.0519
Densità (g/mL)	-	-	0.910
Volume (mL)	-	-	0.057

**Sintesi di  $[\text{Ir}(\text{pqu})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$ :** in un pallone da 50 mL si pongono a reagire  $[\text{Ir}(\text{pqu})_2(\mu\text{-Cl})]_2$  (26 mg; 0.02 mmol) e di(1*H*-tetrazol-5-il)metano (6 mg; 0.04 mmol) in 8 mL di solvente (DCM/MeOH=3:1) a temperatura ambiente per 24 ore.

Al termine della reazione si procede con lo scambio del controione aggiungendo TBAOH (0.0570 mL; 0.08 mmol) al pallone di reazione, il quale viene posto nelle medesime condizioni di reazione per altre 24 ore. Dopodiché si estrae la soluzione con  $\text{H}_2\text{O}$  per eliminare il TBAOH in eccesso, e si precipita il prodotto con  $\text{Et}_2\text{O}$  ottenendo  $[\text{Ir}(\text{pqu})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  come solido rosso (30 mg; resa 73.3 %).

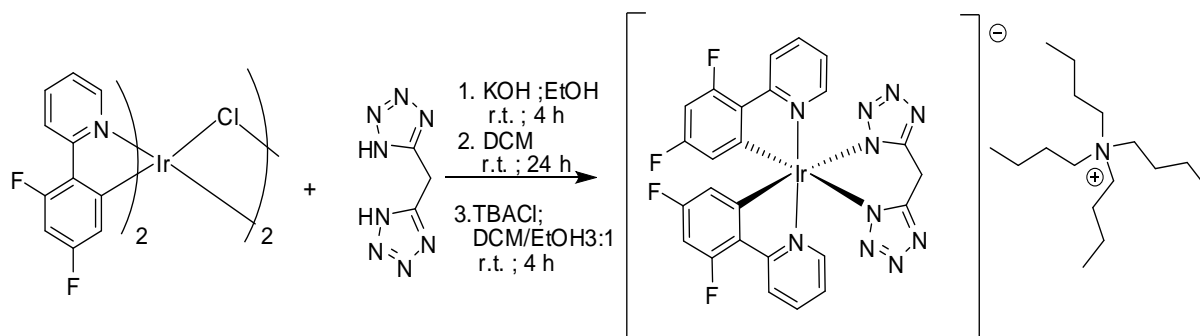
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  8.14 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 1H), 7.89 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H), 7.79 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H), 7.38 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H), 7.05-6.95 (m, 2H), 6.75-6.65 (m, 2H), 3.54 (s, 1H), 3.23 (s, 3H), 3.12-3.02 (m, 4H), 1.56-1.44 (m, 4H), 1.31-1.18 (m, 4H), 0.86 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  167.1 (C), 156.4 (C), 155.4 (C), 151.9 (C), 146.6 (C), 141.3 (C), 139.4 (C), 135.1 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 128.9 (CH), 128.4 (CH),

127.7 (CH), 126.9 (CH), 121.2 (CH), 58.7 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CH<sub>3</sub>), 23.7 (CH<sub>2</sub>), 21.9 (CH<sub>2</sub>)  
19.5 (CH<sub>2</sub>), 13.5 (C).

ESI-MS<sup>+</sup>: 242 [TBA]<sup>+</sup>; ESI-MS<sup>-</sup>: 781 [M-TBA]<sup>-</sup>.

## SR9



	$[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$	di(1H-tetrazol-5-il)metano	KOH	TBACl
M.M. (g/mol)	1214	152	36	277.91
Equivalenti	1	2.5	5	4
mmol	0.04	0.1	0.2	0.17
Massa (g)	0.0486	0.0152	0.0112	0.0477
Densità (g/mL)	-	-	-	-
Volume (mL)	-	-	-	-

**Sintesi di  $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$ :** in un pallone da 100 mL si pongono a reagire di(1H-tetrazol-5-il)metano (15.2 mg; 0.1 mmol) e KOH (11.2 mg; 0.2 mmol) in 8 mL di EtOH . La soluzione viene posta sotto agitazione, a temperatura ambiente per 4 ore; di seguito si scioglie  $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$  in 24 mL di DCM e lo si aggiunge, lentamente, al pallone di reazione, che viene mantenuto nelle medesime condizioni di reazione per 24 ore.

Al termine della reazione, si evapora il solvente al rotavapor, dopodiché si purifica il prodotto grezzo mediante colonna cromatografica utilizzando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  come fase stazionaria e DCM/MeOH=7:3 come miscela eluente.

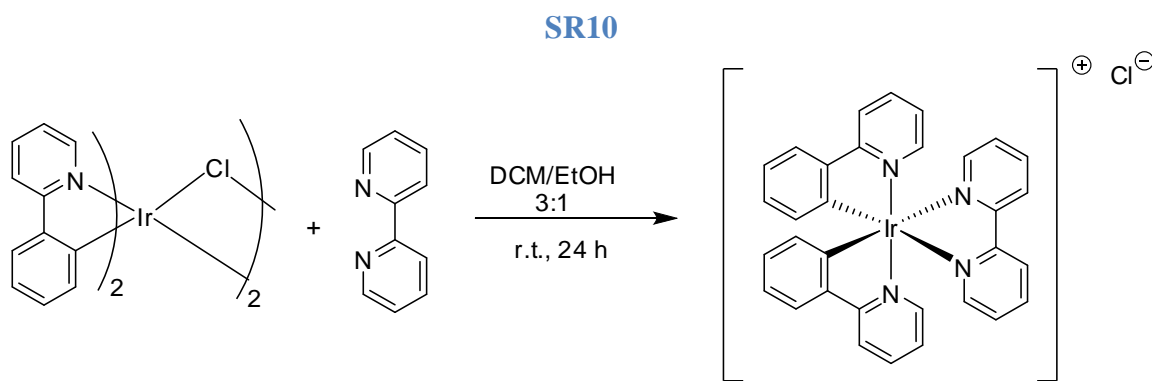
Si procede, quindi, con lo scambio del controione ponendo il complesso ottenuto a reagire con TBACl (47.7 mg; 0.17 mmol) in 12 mL di DCM/EtOH 3:1 a temperatura ambiente per 4 ore. Di seguito, si effettua l'estrazione della soluzione con  $\text{H}_2\text{O}$  per eliminare il TBACl in eccesso, infine si precipita il prodotto con  $\text{Et}_2\text{O}$  ottenendo  $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{tbz})][\text{TBA}]$  come solido giallo (21.4 mg, resa complessiva 27.6 % ).



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz)  $\delta$  8.26 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 1H), 7.92 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, 1H), 7.83 (t,  $J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H), 7.08 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 1H), 6.55-6.48 (m, 1H), 5.81 (dd,  $J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 1H), 4.57 (s, 1H), 3.13-3.04 (m, 4H), 1.65-1.55 (m, 4H), 1.42-1.28 (m, 4H), 0.97 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100 MHz)  $\delta$  166.1 (C, d,  $J_{\text{CF}} = 7.2$  Hz), 163.8 (C, dd,  $J_{\text{CF}} = 253.0$  Hz,  $J_{\text{CF}} = 12.2$  Hz), 161.9 (C, dd,  $J_{\text{CF}} = 257.4$  Hz,  $J_{\text{CF}} = 12.8$  Hz), 160.4 (C, d,  $J_{\text{CF}} = 6.6$  Hz), 156.5 (C), 150.7 (CH), 139.1 (CH), 129.6 (C, t,  $J_{\text{CF}} = 3.2$  Hz), 123.8 (CH), 123.5 (CH), 114.7 (CH, dd,  $J_{\text{CF}} = 16.8$  Hz,  $J_{\text{CF}} = 2.8$  Hz), 97.5 (CH, t,  $J_{\text{CF}} = 27.4$  Hz), 59.3 ( $\text{CH}_2$ ), 24.3 ( $\text{CH}_2$ ), 22.8 ( $\text{CH}_2$ ), 20.3 ( $\text{CH}_2$ ), 13.2 ( $\text{CH}_3$ ).

ESI-MS $^+$ : 242 [TBA] $^+$ ; ESI-MS $^-$ : 723 [M-TBA] $^-$ .



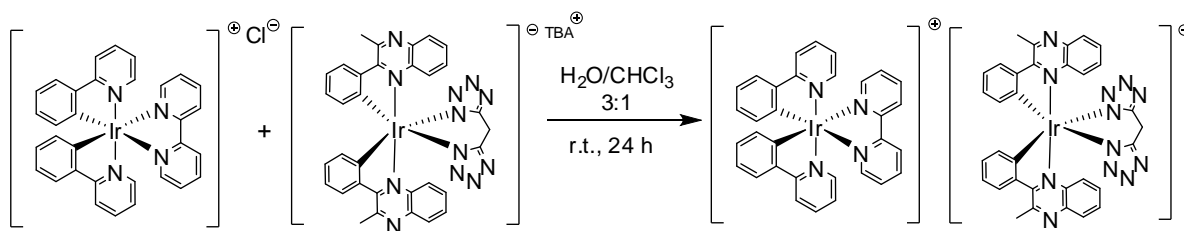
	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$	2,2' bipyridina
M.M. (g/mol)	1071	156
Equivalenti	1	2.5
mmol	0.02	0.05
Massa (g)	0.0214	0.0078

**Sintesi di  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{Cl}]$ :**<sup>8</sup> in un pallone da 50 mL si scioglie  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$  (21.4 mg; 0.02 mmol) in 8 mL di solvente (DCM/EtOH=3:1) aggiungendo, di seguito, 2,2' bipyridina (7.8 mg; 0.05 mmol). La miscela di reazione viene posta sotto agitazione, a temperatura ambiente per 24 ore.

Terminato il tempo di reazione si evapora il solvente al rotavapor, e si lava il solido formatosi con  $\text{Et}_2\text{O}$  per eliminare la 2,2'-bipyridina in eccesso. Dopodiché si pone il pallone di reazione prima al rotavapor e poi alla pompa a vuoto per eliminare il solvente di lavaggio residuo, ottenendo il prodotto desiderato  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{Cl}]$  come solido giallo (25.1 mg; resa 90.7 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  9.78 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 1H), 8.28 (dt,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 1H), 7.94-7.88 (m, 2H), 7.79-7.74 (m, 1H), 7.79 (dd,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 0.9$  Hz, 1H), 7.49-7.46 (m, 1H), 7.39 (ddd,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 1H), 7.08-6.97 (m, 2H), 6.92 (dt,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 1H), 6.30 (dd,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 1H).

## SR11



	<b>[Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)][Cl]</b>	<b>[Ir(pqu)<sub>2</sub>(tbz)][TBA]</b>
M.M. (g/mol)	692.2	1023
Equivalenti	1	1
mmol	0.0048	0.0048
Massa (g)	0.0033	0.0050

**Sintesi di [Ir(pqu)<sub>2</sub>(tbz)][Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)]<sup>3</sup>** in 2 mL di solvente (CHCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O=1:1) si sciolgono [Ir(pqu)<sub>2</sub>(tbz)][TBA] (5 mg; 0.0048 mmol) e [Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)][Cl] (3.3 mg; 0.0048 mmol) ponendo la soluzione di reazione sotto agitazione, a temperatura ambiente per 24 ore.

Terminata la reazione, si estrae la fase acquosa con DCM (5 ml x2), e le fasi organiche raccolte vengono lavate con H<sub>2</sub>O (5ml x2) per eliminare il TBACl residuo, dopodiché si evapora il solvente in eccesso al rotavapor. Infine si scioglie il solido ottenuto in 0.5 mL di DCM e lo si precipita in Et<sub>2</sub>O ottenendo così il prodotto di reazione come solido rosso [Ir(pqu)<sub>2</sub>(tbz)][Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)] (3.2 mg, resa 46.4 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz): δ 8.17 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 1H), 8.02 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, 1H), 7.89 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2H), 7.79 (d, *J*<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, 1H), 7.72 (t, *J*<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 1H), 7.68-7.64 (m, 2H), 7.44 (d, *J*<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, 1H), 7.39 (bs, 1H), 7.19 (t, *J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1H), 7.12 (t, *J*<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 1H), 7.05-7.01 (m, 2H), 6.97 (t, *J*<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 1H), 6.91 (dq, *J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *J*<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, 2H), 6.74-6.71 (m, 2H), 6.25 (d, *J*<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H), 3.49 (s, 1H), 3.25 (s, 3H).

## BIBLIOGRAFIA

---

- <sup>1</sup> C. W. Tang, S. VanSlyke, *A. Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- <sup>2</sup> J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539.
- <sup>3</sup> G. Nasr, A. Guerlin, F. Dumur, L. Beouch, E. Dumas, G. Clavier, F. Miomandre, F. Goubard, D. Gigmes, D. Bertin, G. Wantz, C. R. Mayer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10698.
- <sup>4</sup> R. D. Costa, E. Ortì, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8178.
- <sup>5</sup> P. Pla, J. M. Junquera-Hernàrdez, H. J. Bolink, E. Ortì, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8497.
- <sup>6</sup> Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *269*, 1086.
- <sup>7</sup> S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.-E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4304.
- <sup>8</sup> K. A. King, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1589.
- <sup>9</sup> a) L. He, L. Duan, J. Qiao, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3535. b) A. B. Tamayo, S. Garon, T. Sajoto, P. I. Djurovich, I. M. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8723. c) C.-H. Yang, S.-W. Li, Y. Chi, Y.-M. Cheng, Y.-S. Yeh, P.-T. Chou, G.-H. Lee, C.-H. Wang, C.-F. Shu, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7770. d) M.-L. Ho, F.-M. Hwang, P.-N. Chen, Y.-H. Hu, Y.-M. Cheng, K.-S. Chen, G.-H. Lee, Y. Chi, P.-T. Chou, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 98.
- <sup>10</sup> E. Baranoff, S. Fantacci, F. De Angelis, X. Zhang, R. Scopelliti, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.* **2010**, *50*, 451.

- 
- <sup>11</sup> a) S. Ladouceur, D. Fortin, E. Zysman-Colman, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11514. b) B. Beyer, C. Ulbricht, D. Escudero, C. Friebe, A. Winter, L. Gonzalez, U. S. Schubert, *Organometallics* **2009**, *28*, 5478. c) J. M. Fernandez-Hernandez, C.-H. Yang, J. I. Beltran, V. Lemaur, F. Polo, R. Fröhlich, J. Cornil, L. De Cola, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10543. d) W.-Y. Lai, J. W. Levell, A. C. Jackson, S.-C. Lo, P. V. Bernhardt, I. D. W. Samuel, P. L. Burn, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6986. e) S.-C. Lo, C. P. Shipley, R. N. Bera, R. E. Harding, A. R. Cowley, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5119.
- <sup>12</sup> F. Monti, A. Baschieri, I. Gualandi, J. J. Serrano-Pérez, J. M. Junquera-Hernández, D. Tonelli, A. Mazzanti, S. Muzzioli, S. Stagni, C. Roldan-Carmona, A. Pertegás, H. J. Bolink, E. Ortí, L. Sambri, N. Armaroli, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7709.
- <sup>13</sup> J. D. Slinker, A. A. Gorodetsky, M. S. Lowry, J. Wang, S. Parker, R. Rohl, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2763.
- <sup>14</sup> H.-C. Su, H.-F. Chen, C.-C. Wu, K.-T. Wong, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1922.
- <sup>15</sup> Q. Zhao, M. Yu, L. Shi, S. Liu, C. Li, M. Shi, Z. Zhou, C. Huang, F. Lim, *Organometallics* **2010**, *29*, 1085.
- <sup>16</sup> Y. Kwon, C. D. Sunesh, Y. Choe, *Optical Materials* **2015**, *39*, 40.
- <sup>17</sup> M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. Berner, S. Rivier, L. Zuppiroli, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8790.
- <sup>18</sup> 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.
- <sup>19</sup> H. F. Chen, C. Wu, M. C. Kuo, M. E. Thompson, K. T. Wong, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9556.
- <sup>20</sup> V. Fiorini, A. D'Ignazio, K. D. M. Magee, M. I. Ogden, M. Massi, S. Stagni, *Dalton*

---

*Trans.* **2016**, *45*, 3256.

<sup>21</sup> K. N. Swanick, M. Sandroni, Z. Ding, E. Zysman-Colman, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7435.

<sup>22</sup> M. L. H. Green, A. Hamnett, J. Qin, P. Baird, J. A. Bandy, K. Prout, E. Marseglia, S. D. J. Obertelli, *Chem. Commun.* **1987**, 1811.

<sup>23</sup> C. Wu, H. F. Chen, K. T. Wong, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3133.

<sup>24</sup> P. Coppo, E. A. Plummer, L. De Cola, *Chem. Commun.* **2004**, *15*, 1774.

<sup>25</sup> D. Schneidenbach, S. Ammermann, M. Debeaux, A. Freund, M. Zöllner, C. Daniliuc, P. G. Jones, W. Kowalsky, H. -H. Johannes, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 397.

<sup>26</sup> M. Nonoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 767.

<sup>27</sup> V. Y. Zubarev, R. E. Trifonov, V. V. Poborchii, V. A. Ostrovskii, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2006**, *42*, 4.

<sup>28</sup> a) T.-H. Kwon, Y. H. Oh, I.-S. Shin, J.-I. Hong, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 711. b) M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. Berner, S. Rivier, L. Zuppiroli, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8790.

<sup>29</sup> E. C. Constable, M. Neuburger, P. Rösel, G. E. Schneider, J. A. Zampese, C. E. Housecroft, F. Monti, N. Armaroli, R. D. Costa, E. Ortí, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 885.

<sup>30</sup> T. Hu, L. He, L. Duan, Y. Qiu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4206.

<sup>31</sup> F. Monti, A. Baschieri, E. Matteucci, A. Mazzanti, L. Sambri, A. Barbieri, N. Armaroli, *Faraday Discuss.* **2015**, *185*, 233.