

**Alma Mater Studiorum - Università degli Studi di Bologna**

**SCUOLA DI SCIENZE**

**Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”**

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologia della Chimica Industriale

**STUDIO DELLA  
FUNZIONALIZZAZIONE DI  
MATERIALI POLIMERICI CON  
COMPLESSI DI IRIDIO LUMINESCENTI**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Marco Tomesani

**RELATORE**

Dott.ssa Tiziana Benelli

**CORRELATORE**

Dott. Andrea Baschieri

Dott.ssa Letizia Sambri

**Sessione I**

---

**Anno Accademico 2012-2013**

## INDICE

ACRONIMI	3
1. INTRODUZIONE	4
1.1 La luminescenza	4
1.2 I materiali luminescenti e i dispositivi luminosi	8
1.2.1 Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)	8
1.2.2 Light-Emitting Electrochemicals Cells (LEECs)	11
1.3 Complessi metallorganici dell'iridio come composti luminescenti per OLEDs e LEECs	13
1.4 Atom Transfer Radical Polymerization	16
2. SCOPO	20
3. RISULTATI E DISCUSSIONI	24
3.1 Sintesi e caratterizzazione di copolimeri metacrilici contenenti il complesso di iridio	24
3.2 Funzionalizzazione di catene polimeriche	29
3.2.1 Sintesi degli omopolimeri mediante Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)	29
3.2.2 Funzionalizzazione del gruppo terminale	33
4. CONCLUSIONI	36
5. PARTE SPERIMENTALE	38
5.1 Solventi e materiali	38
5.2 Caratterizzazione dei prodotti	39
5.3 Sintesi dei copolimeri di poli[ $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{ptuma})\text{Cl-co-MMA}$ ]	41
5.3.1 Sintesi del monomero bis-(2-fenilpiridina)-9-(4-(piridin-2-il)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il) undecil metacrilato-Iridio(III)	41
5.3.2 Sintesi dei copolimeri	43
5.4 Sintesi di omopolimeri di MMA mediante Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)	45

5.4.1 Sintesi dell'iniziatore 1,4-(2-bromo-2metilpropionato) benzene	45
5.4.2 Sintesi degli omopolimeri	46
5.5 Funzionalizzazione del gruppo terminale	49
5.5.1 Conversione a tiolo	49
5.5.2 Funzionalizzazione del gruppo terminale mediante reazione con sodio metantiosulfonato	51
5.5.2.1 Sintesi di sodio metantiosulfonato	51
5.5.2.2 Conversione a metantiosulfonato	52
5.5.2.3 Reazione "one pot": sintesi di MCP-PMMA-50-6h-BA	53
5.6 Preparazione dei campioni per le misure di fotoemissione	54
BIBLIOGRAFIA	55

## ACRONIMI

OLED = Organic Light Emitting Diode

LEEC = Light-emitting Electrochemical Cell

ppy = 2-fenilpiridina

ptuma = 9-(4-(piridin-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)undecil metacrilato

AIBN = 2-2'-azo-*bis*-isobutirronitrile

Ir(ppy)<sub>2</sub>(ptuma)Cl = bis-(2-fenilpiridina)-9-(4-(piridin-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il) undecil metacrilato-Iridio(III) cloruro

MMA = metil metacrilato

MLCT = Metal to Ligand Charge Transfer

PMMA= polimetilmetacrilato

ATRP= Atom Transfer Radical Polimerization

BA= butilacrilato

TEA= trietilammina

ABIB= allil-2-bromo-2-metilpropionato

MCP= metil-2cloropropionato

1,4 BMPB= 1,4-(2-bromo-2metilpropionato) benzene

HMTETA= 1,1,4,7,10,10-esametiltrietilentetrammina

# 1. INTRODUZIONE

## 1.1. La luminescenza

L'emissione di luce da parte di una sostanza è un fenomeno che avviene in seguito a una sollecitazione esterna, che può essere sotto forma di energia termica, elettrica o chimica. Tale fenomeno è detto luminescenza e assume denominazioni diverse a seconda dello stimolo esterno, come riportato in Tabella 1.

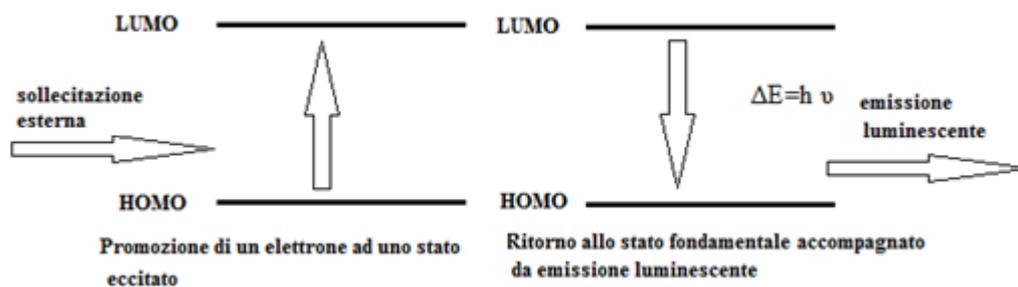
**Tabella 1:** Tipi di luminescenza in base alla fonte eccitatrice.

Denominazione	Fonte stimolatrice
Bioluminescenza	Reazione enzimatica
Chemiluminescenza	Reazione chimica
Elettrochemiluminescenza	Reazione chimica indotta per via elettrochimica
Elettroluminescenza	Corrente elettrica
Fotoluminescenza	Fotoni
Radioluminescenza	Radiazioni ionizzanti
Sonoluminescenza	Onde sonore
Termoluminescenza	Alte temperature
Triboluminescenza	Sforzi meccanici

Il più comune è la *fotoluminescenza*, dove lo stimolo esterno è costituito da una radiazione luminosa e le sostanze in grado di emettere luce dopo aver assorbito una certa radiazione luminosa vengono dette *fluorofori*.

In generale quando una molecola assorbe energia in seguito ad una certa sollecitazione esterna, un elettrone presente nell'orbitale HOMO (high occupied molecular orbital) viene portato ad uno stato eccitato e passa all'orbitale LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), ad un livello energetico superiore. Tuttavia la molecola ha la naturale tendenza a tornare allo stato fondamentale, ossia lo stato con minore energia possibile, e per fare questo tende a disperdere l'energia in eccesso mediante due fenomeni fisici:

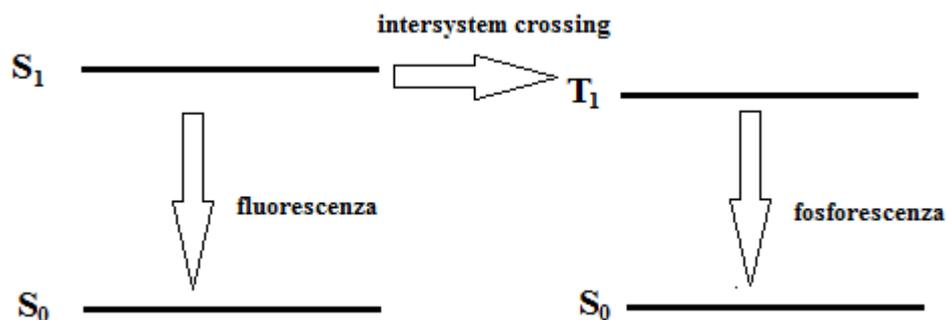
- Rilassamento vibrazionale: la molecola eccitata disperde l'energia in eccesso incrementando le sue vibrazioni molecolari e tramite urti con le molecole circostanti (es. il solvente). Questo è un fenomeno non radiativo ed è favorito ad alte temperature.
- Luminescenza: l'elettrone allo stato eccitato torna allo stato fondamentale emettendo un fotone di frequenza  $\nu$  pari alla differenza di energia tra questi stati (Figura 1). Questo fenomeno prevede quindi l'emissione di radiazioni luminose.



**Figura 1:** Meccanismo generale dei fenomeni di luminescenza

In realtà la luminescenza, come riportato in Figura 2, si può differenziare in:

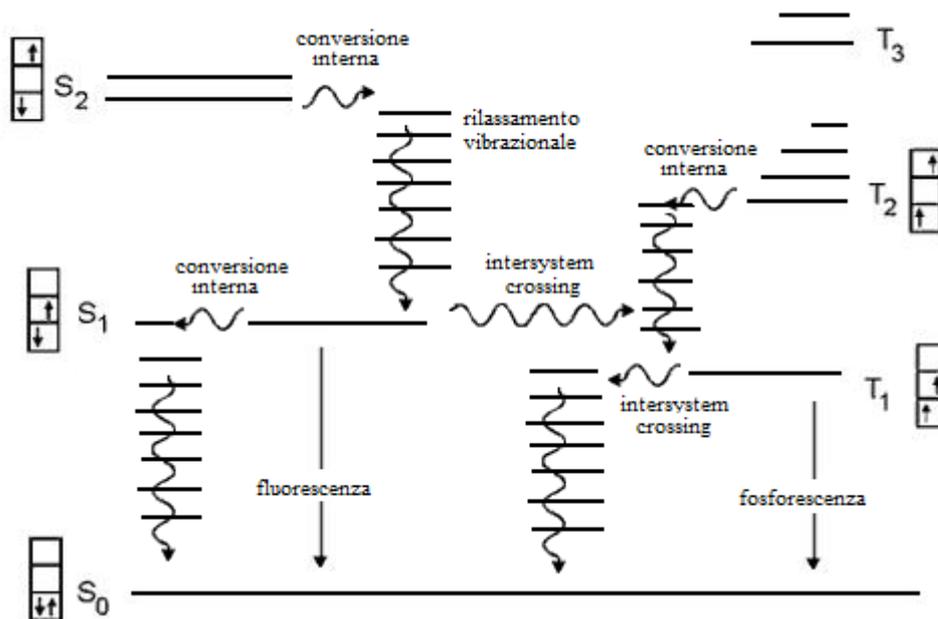
- ❖ Fluorescenza: si ha emissione di un fotone nel passaggio da uno stato eccitato di singoletto allo stato fondamentale di singoletto.
- ❖ Fosforescenza: si ha emissione di un fotone nel passaggio da uno stato eccitato di tripletto allo stato fondamentale di singoletto.



**Figura 2:** Differenza tra fluorescenza e fosforescenza

Generalmente quando una molecola assorbe energia, un elettrone passa da uno stato fondamentale di singoletto ad uno stato eccitato sempre di singoletto e non di tripletto: infatti una variazione accompagnata da un cambiamento della molteplicità di spin non sarebbe permessa dalle regole di selezione. Tuttavia è possibile l'*intersystem crossing*, ossia il passaggio da uno stato eccitato di singoletto ad uno di tripletto: ne consegue che

per avere il fenomeno della fosforescenza, è necessario che si verifichi l'intersystem crossing. I vari meccanismi sono riassunti più nel dettaglio nel diagramma di Jablonski<sup>1</sup> (Figura 3).



**Figura 3:** Diagramma di Jablonski.

In realtà il fenomeno della luminescenza è assai raro: la maggior parte delle sostanze, infatti, cedono energia mediante fenomeni non radiativi, ossia vibrazioni molecolari. Inoltre anche le molecole dotate di proprietà luminescenti tendono a disperdere parte dell'energia in eccesso anche tramite vibrazioni e non esclusivamente tramite emissione di radiazione luminosa. Questo fenomeno è tanto più accentuato quanto più è alta la temperatura, la quale favorisce il moto molecolare.

Inoltre esistono fenomeni che possono portare allo “spegnimento” (*quenching*) o disattivazione di uno stato eccitato. I principali sono:

- **Quenching collisionale:** è un processo bimolecolare dovuto all'urto tra il fluoroforo e una sostanza (quencher) in grado di ricevere l'energia in eccesso posseduta dalla molecola eccitata.
- **Quenching statico:** è un processo che avviene con la formazione di complessi fluoroforo-quencher.
- **Self-quenching:** è un processo che si verifica quando sono le molecole di fluoroforo stesso a fungere da quencher.

In particolare, la sostanza che più facilmente può causare il fenomeno del quenching è l'ossigeno molecolare<sup>2</sup>: se si eseguono delle analisi allo spettrofluorimetro su una

soluzione di un composto luminescente, se si degasano le soluzioni da analizzare si potranno osservare picchi ad intensità maggiore, proprio perché si elimina l'interferenza dovuta all'ossigeno molecolare.

La presenza dei vari fenomeni di quenching e della competizione dei processi non radiativi (vibrazioni molecolari) con quelli radiativi influisce sulla *resa quantica*. La resa quantica di una sostanza viene definita come il rapporto tra l'energia emessa per radiazione e l'energia totale assorbita:

$$\Phi = \frac{k_R}{k_R + k_{NR} + k_Q [Q]}$$

dove  $K_R$ ,  $K_{NR}$  e  $K_Q$  sono rispettivamente le costanti cinetiche dei processi radiativi, non radiativi e di quenching, mentre  $[Q]$  rappresenta la concentrazione di quencher. Guardando l'equazione appare abbastanza intuitivo che per massimizzare la luminescenza occorre minimizzare l'effetto dei processi non radiativi e di quenching. In casi ideali, se il contributo dei processi non radiativi e di quenching fosse nullo, si arriverebbe ad avere una resa quantica del 100%.

Un altro parametro molto utile per valutare lo studio dei fluorofori è il *tempo di vita*, detto anche tempo di decadimento ( $\tau$ ), ossia il tempo medio che la molecola trascorre nello stato eccitato prima di decadere e tornare allo stato fondamentale.

$$\tau = \frac{1}{k_R + k_{NR} + k_Q [Q]}$$

Tale parametro è essenziale per valutare le applicazioni in cui adoperare i composti luminescenti. Solitamente lo studio approfondito delle proprietà luminescenti è volto a migliorare il più possibile tale tempo di vita. Occorre ricordare che fluorescenza e fosforescenza hanno tempi di vita molto diversi: mentre la fluorescenza ha tempi di vita medi dell'ordine dei nanosecondi, la fosforescenza ha tempi di vita medi dell'ordine dei microsecondi e in certi casi addirittura dei secondi.

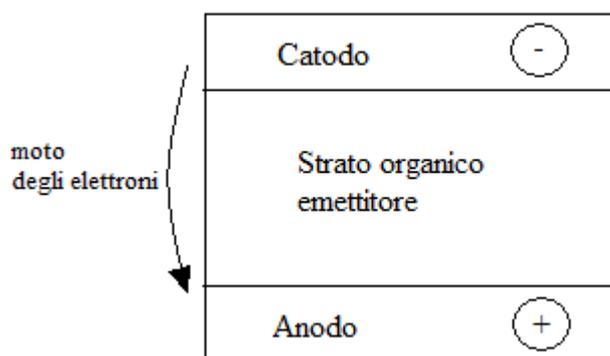
## 1.2. I materiali luminescenti e i dispositivi luminosi

Negli ultimi anni i materiali con proprietà luminescenti hanno suscitato un interesse sempre maggiore, grazie alla loro possibile applicazione nei dispositivi in emissione luminosa, ossia gli OLEDs (organic light-emitting diodes) e LEECs (light-emitting electrochemical cells), che sono le tecnologie di nuova generazione utilizzate nei display piatti di computer, televisori, cellulari, ecc...<sup>3,4</sup>

### 1.2.1. Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)

I dispositivi OLEDs (organic light-emitting diodes) si possono dividere in due categorie<sup>5</sup>: “single layer” e multilayer”. Gli OLEDs “single layer”, schematizzati in Figura 4, sono costituiti da:

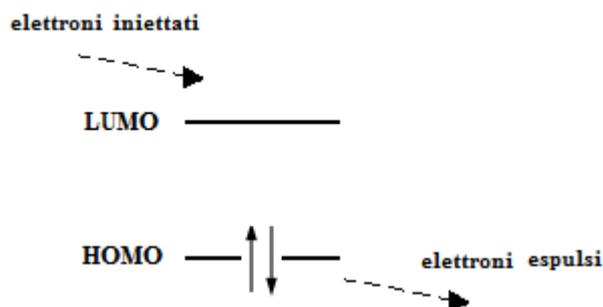
- ❖ Un catodo metallico (per esempio calcio, alluminio o bario)
- ❖ Uno strato di materiale organico emettitore
- ❖ Un anodo trasparente, di solito fatto di ITO (un ossido non stechiometrico di indio e stagno), depositato su vetro o un polimero flessibile



**Figura 4:** Schema generale di un dispositivo OLED single layer

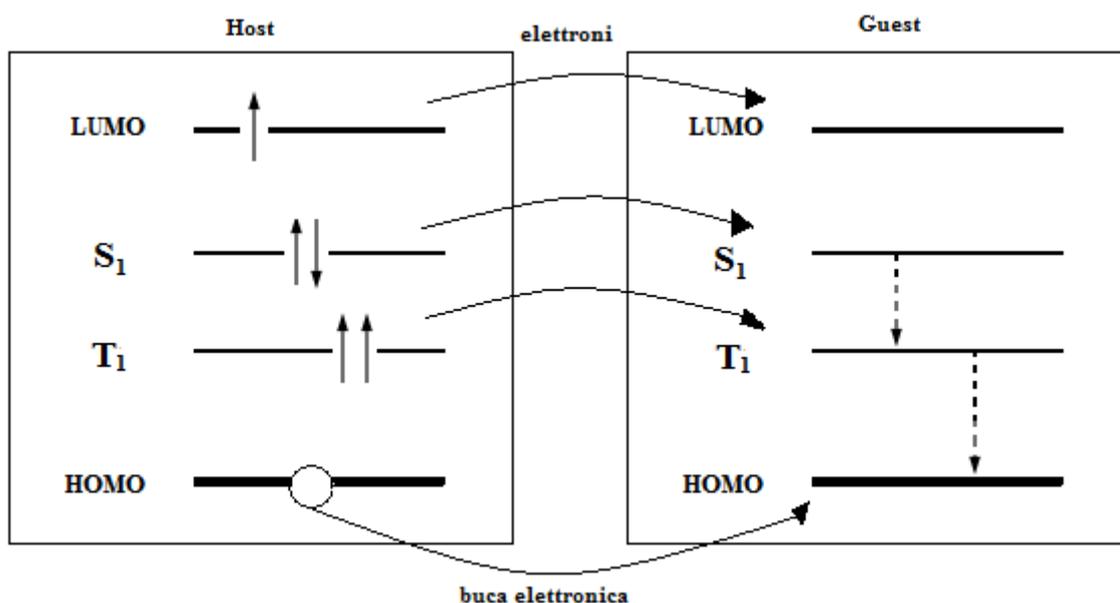
Il materiale organico emettitore è la chiave di funzionamento dell’OLED. Esso è solitamente costituito da una matrice polimerica contenente gruppi aromatici o legami coniugati (*host*) che garantisce un film organico stabile in cui viene disperso un composto dotato di proprietà luminescenti (*guest o dopante*), solitamente un complesso di un metallo di transizione. Se si applica una differenza di potenziale di qualche volt ai due elettrodi, gli elettroni fluiscono dal catodo verso l’anodo, passando attraverso lo strato organico emettitore. Gli elettroni provenienti dal catodo vengono iniettati negli orbitali LUMO (lowest unoccupied molecular orbitals) di questo materiale organico e come conseguenza, gli elettroni presenti invece negli orbitali HOMO (highest occupied

molecular orbitals) vengono espulsi e possono spostarsi in direzione dell'anodo, continuando ad attraversare il materiale organico: questo permette la conducibilità elettrica in maniera continua attraverso il dispositivo (Figura 5).



**Figura 5:** Meccanismo di conduzione della carica in un polimero semiconduttore.

In seguito si instaurano dei processi di trasferimento elettronico dagli orbitali LUMO dell'*host* a quelli del *guest* e, formalmente, un trasferimento di lacune elettroniche tra i loro orbitali HOMO (quindi un passaggio in senso inverso di elettroni), come riportato in Figura 6.



**Figura 6:** Le principali transizioni elettroniche tra il materiale host e guest

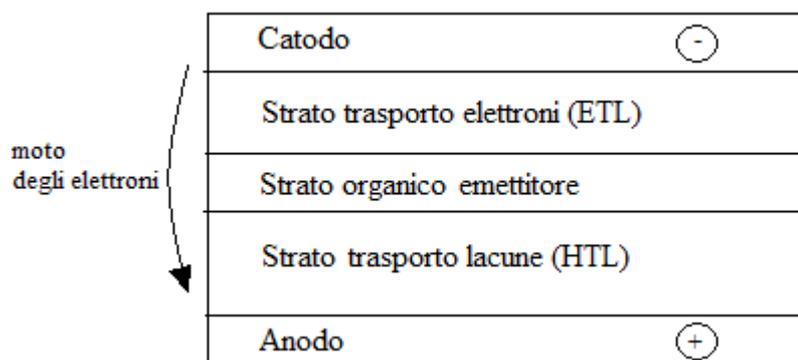
Il dopante risulta quindi in uno stato eccitato e, avendo proprietà luminescenti, può rilasciare l'energia in eccesso emettendo una radiazione luminosa.

Affinché il funzionamento dell'intero dispositivo sia ottimizzato è necessario che il trasporto di elettroni e di lacune sia efficiente e che i due processi siano bilanciati. La matrice organica deve quindi essere adatta sia a ricevere elettroni dal catodo sia le lacune dall'anodo e dovrebbe avere mobilità elevata per entrambi i portatori di carica. È molto

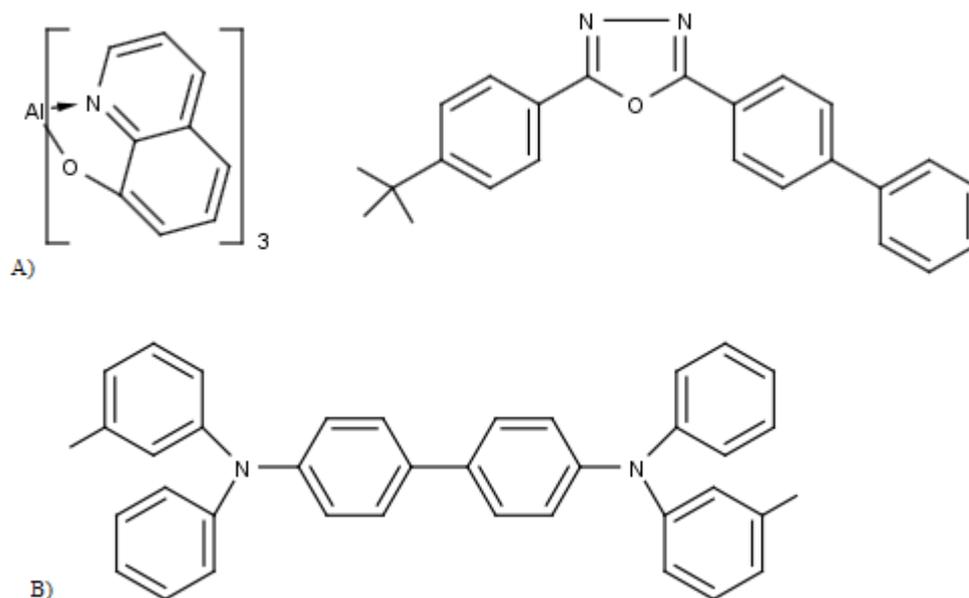
difficile che un singolo materiale organico manifesti queste proprietà e quindi solitamente si hanno problemi di bilanciamento di carica. Inoltre se la ricombinazione elettrone-lacuna avviene in prossimità degli elettrodi si possono avere fenomeni di quenching: nonostante fluisca molta corrente non si ha elettroluminescenza e ciò si traduce in scarse prestazioni da parte del dispositivo.

Per ovviare a questi problemi sono stati studiati gli OLEDs multilayer (Figura 7), che prevedono inserimento di due strati organici a contatto con gli elettrodi, uno predisposto a ricevere le lacune e l'altro a ricevere gli elettroni. Essi sono generalmente costituiti da:

- ❖ Un catodo formato solitamente da leghe di Mg-Al o Li-Al
- ❖ Uno strato organico trasportatore di elettroni (ETL: electron transport layer), costituito solitamente da complessi di tris-(8-idrossichinolina) alluminio ( $Alq_3$ ) oppure 2-(4-bifenil)-5-(4-t-butilfenil)-1,3,4-ossadiazolo (PBD) (Figura 8A)
- ❖ Uno strato organico emettitore, contenente molecole con proprietà luminescenti
- ❖ Uno strato organico trasportatore di lacune (HTL: hole transport layer) costituito da derivati di arilammine, ad esempio N,N-bifenil-N,N-bis(3-metilfenil)-1,1-bifenil-4,4 diammina (TPD) (Figura 8B)
- ❖ Un anodo di ITO (*indium titanium oxide*, un ossido non stechiometrico di titanio e indio) depositato su un substrato trasparente che permette il passaggio della luce emessa



**Figura 7:** Schema generale di un OLED multilayer.



**Figura 8:** In figura A) Esempi di molecole utilizzabili per lo strato trasportatore di elettroni (ETL): Alq<sub>3</sub> e PDB. In figura B) TPD, molecola adatta al trasporto di lacune elettroniche (HTL).

I dispositivi OLEDs stanno entrando nel mercato come possibile sostituiti degli LCD (liquid crystal displays). Infatti presentano alcuni vantaggi rispetto ad essi. Innanzitutto sono più leggeri, più sottili e non richiedono di essere messi contro luce, essendo visibili anche se colpiti da luce diretta. Essi presentano inoltre un migliore contrasto, con colori più realistici e luminosi ed infine è possibile usare pressoché qualsiasi tipo di substrato trasparente protettivo, sia rigido che flessibile. Rimangono però problemi legati a fenomeni di degradazione dei composti organici di cui sono composti i vari strati, specialmente dovuti a foto-ossidazione.

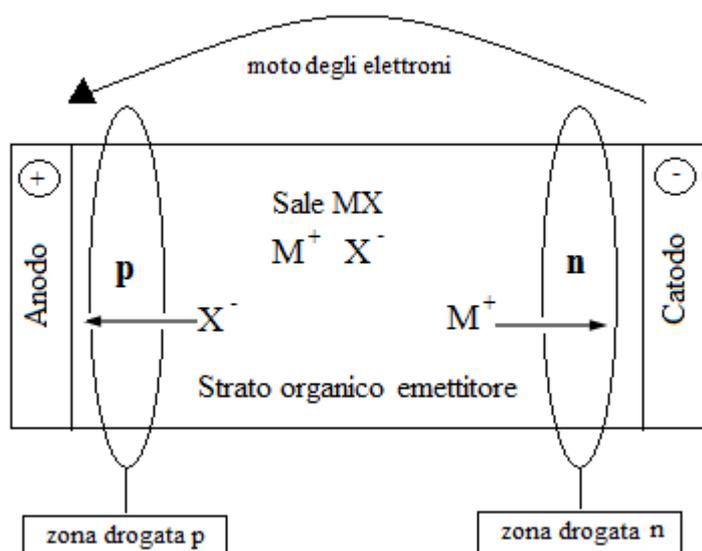
### 1.2.2. Light-Emitting Electrochemicals Cells (LEECs)

I dispositivi LEECs hanno una struttura abbastanza simile agli OLEDs. Sono costituiti da:

- ❖ Un catodo
- ❖ Uno strato organico emissivo
- ❖ Un anodo

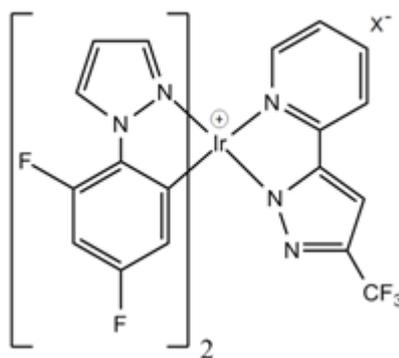
Lo strato organico emissivo è un polimero semiconduttore contenente dei sali, i quali forniscono degli ioni in grado di muoversi all'interno del polimero. Se si applica una differenza di potenziale ai capi dei due elettrodi, il polimero si ossida nei pressi dell'anodo e si riduce nei pressi del catodo. Il processo risulta reversibile e genera una

zona drogata-p (povera di elettroni) vicino all'anodo ed una drogata-n (con eccesso di elettroni) vicino al catodo (Figura 9). Si crea così una situazione simile a quella che si ha in un diodo semiconduttore collegato in polarizzazione diretta che facilita l'iniezione di elettroni da parte del catodo. Ciò permette di non dover utilizzare degli elettrodi di materiale così ricercato come negli OLEDs. Contemporaneamente i sali contenuti nel polimero forniscono ioni mobili che fungono da compensatori di carica.



**Figura 9:** Schema generale di un dispositivo LEEC.

I sali svolgono anche la funzione di emettitori: essi infatti sono solitamente complessi di metalli di transizione carichi, dotati di proprietà luminescenti, come quello riportato in Figura 10.



**Figura 10:** Sale di iridio con proprietà luminescenti utilizzabile nei dispositivi LEECs

Analogamente a quanto succede nei dispositivi OLEDs, gli elettroni vengono iniettati negli orbitali LUMO del complesso causando l'espulsione di elettroni dagli orbitali

HOMO. In seguito vi è il rilassamento accompagnato da emissione luminescente che permette agli elettroni negli orbitali LUMO di passare agli orbitali HOMO.

I dispositivi LEECs presentano alcuni vantaggi rispetto agli OLEDs. Si può notare che mentre questi ultimi richiedono vari strati per funzionare, i LEECs richiedono un singolo strato emettitore<sup>6</sup>, che può essere depositato da soluzione, metodo abbastanza economico. Inoltre si possono usare elettrodi costruiti di materiale inerte stabili all'aria, come l'oro<sup>7</sup>, senza bisogno degli elettrodi particolari di ITO e di Ca, Ba o Al, che invece sono necessari negli OLEDs per ottenere un'efficiente iniezione di elettroni.

Purtroppo i LEECs presentano il problema del *turn-on time*<sup>8</sup>, il tempo che bisogna attendere per vedere l'emissione dopo l'applicazione del voltaggio. Ciò è dovuto alla lenta diffusione delle cariche lungo lo strato organico e può essere dell'ordine di minuti, ma anche di ore, motivo per il quale è in corso un'intensa attività di ricerca per sostituire le tradizionali matrici polimeriche<sup>9</sup> con liquidi ionici.

### **1.3. Complessi metallorganici dell'iridio come composti luminescenti per OLEDs e LEECs**

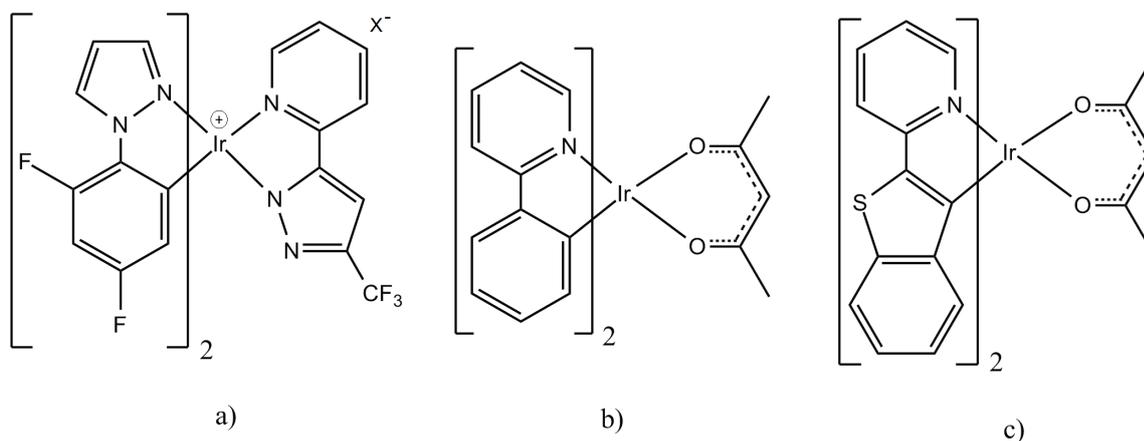
Negli ultimi anni la sintesi e lo studio di complessi organometallici costituiti da metalli di transizione coordinati con leganti organici come composti luminescenti da usare nei dispositivi OLEDs e LEECs ha visto una notevole espansione. La ragione è che tali composti presentano caratteristiche luminescenti uniche e possiedono un'ottima stabilità termica e fotochimica. Inoltre molti di essi presentano lunghi tempi di vita degli stati eccitati e alte rese quantiche, requisiti fondamentali per poter essere commercializzati e adoperati a lungo termine. Sono stati studiati complessi di renio, rutenio, platino e osmio<sup>10,11</sup>, ma negli ultimi tempi è stata rivolta una particolare attenzione ai complessi di iridio<sup>12,13</sup>. Questi complessi, infatti, oltre a presentare reversibilità elettrochimica e versatilità sintetica, sono caratterizzati da elevata elettroluminescenza<sup>14</sup> nonché una potenziale efficienza quantica del 100%<sup>15,16</sup> e risultano quindi i candidati ideali per essere usati nei dispositivi luminosi OLEDs. Questi composti sono in grado di dare emissioni sia in fluorescenza che in fosforescenza e ciò è permesso da un forte accoppiamento spin-orbita, tipico degli atomi pesanti, che permette un efficiente intersystem crossing.

I complessi dell'iridio(III) possiedono una geometria di tipo ottaedrico e si possono distinguere in due categorie:

- Omolettici: se coordinati con tre leganti uguali.
- Eterolettici: se coordinati con leganti differenti.

Esistono sia complessi di iridio carichi elettricamente che complessi neutri. Questi ultimi sono ancora oggetto di intensi studi da parte della comunità scientifica in tutto il mondo, in quanto sono i principali agenti dopanti utilizzati nei dispositivi OLEDs. Tuttavia anche i derivati elettricamente carichi stanno recentemente ricevendo una notevole attenzione per le loro possibili applicazioni nei dispositivi LEECs<sup>17,18</sup>.

Un'ulteriore ragione per cui i complessi di iridio(III) sono considerati ottimi candidati nella creazione di dispositivi luminosi risiede nel fatto che è possibile modulare la frequenza della radiazione emessa variando opportunamente i leganti<sup>19,20</sup>. Si possono infatti ottenere emettitori stabili ed efficienti negli intervalli dei tre colori primari<sup>21,22,23</sup>, ossia blu (450-470 nm), verde (500-550 nm) e rosso (650-700 nm), per ottenere dispositivi che emettono nell'intero spettro del visibile. In Figura 11 sono riportati alcuni esempi.



**Figura 11:** Alcuni complessi di iridio che emettono nel a) blu, b) verde e c) rosso.

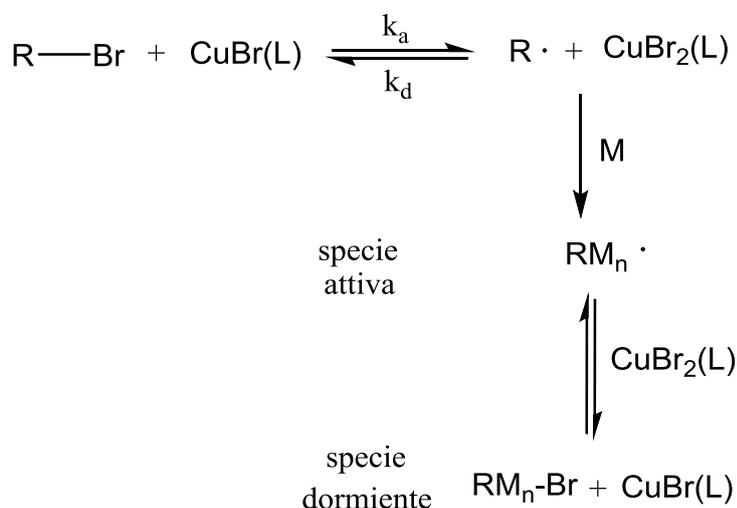
Questi complessi sono solitamente dispersi all'interno di una matrice polimerica conduttrice che cede l'energia generata da un campo elettrico al fluoroforo, il quale, dopo essere passato ad uno stato eccitato, emette in fluorescenza o fosforescenza decadendo allo stato fondamentale. Tuttavia, utilizzando questo metodo, tendono a sorgere alcuni problemi, tra cui i principali sono la *migrazione* e la *formazione di aggregati*. Infatti il fluoroforo, sebbene ostacolato dalla matrice polimerica, può spostarsi all'interno di essa: i complessi carichi elettricamente tendono a migrare verso il polo con carica opposta del campo elettrico applicato, mentre i complessi neutri possono comunque migrare verso la superficie. In entrambi i casi si possono formare degli aggregati, dando luogo a fenomeni di quenching, i quali comportano un abbassamento della resa quantica e quindi dell'intensità di emissione.

Per evitare, o almeno ridurre, fenomeni del genere, il fluoroforo può essere legato covalentemente ad una catena polimerica<sup>24,25</sup>: in letteratura sono riportati esempi di copolimeri di N-vinil carbazolo e stirene funzionalizzato con alcuni complessi di iridio<sup>26,27</sup>, polietilenoossido (PEO) e di polistirene (PS) funzionalizzati rispettivamente con complessi di Ir(ppy)<sub>2</sub>(tpy) e Ir(ppy-CHO)<sub>2</sub>(tpy) (con ppy=2-fenilpiridina, tpy=terpiridina, ppy-CHO=4-(2-piridil) benzaldeide)<sup>28</sup>. In questo modo si limita la capacità del fluoroforo di migrare e, dosandolo opportunamente in zone distanti tra loro nella catena, si evitano anche fenomeni di aggregazione che porterebbero al quenching. Inoltre, con questo metodo, si ottiene un materiale omogeneo, stabile, facilmente lavorabile e con la componente emissiva isolata e protetta da ossigeno e umidità, sempre per ridurre al minimo i fenomeni di quenching.

#### 1.4. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

L'Atom Transfer Radical Polymerization<sup>29</sup> (ATRP) è una polimerizzazione radicalica vivente, ossia una tecnica mediante la quale si ottiene un polimero ancora in grado di reagire al termine della reazione.

In questa polimerizzazione il radicale viene generato da un alogenuro iniziatore che subisce un processo redox reversibile catalizzato da un metallo di transizione, come ad esempio un sale di Cu(I), complessato da un legante. L'alogenuro iniziatore è in grado di formare facilmente un radicale stabilizzato per risonanza, trasferendo l'atomo di alogeno al sale di rame, che passa dallo stato di ossidazione 1+ allo stato 2+: si genera così un radicale in grado di addizionarsi ad un monomero presente nell'ambiente di reazione, dando quindi inizio ad una polimerizzazione. Tuttavia questo processo di trasferimento dell'alogeno al rame è reversibile e pertanto si instaura un equilibrio redox tra *specie attiva*, ossia il radicale in accrescimento, e *specie dormiente*, cioè il radicale che ha subito il coupling con l'atomo di alogeno e quindi ha subito una temporanea terminazione. In altri termini, l'alogeno viene continuamente trasferito dal sale di rame alla catena polimerica in accrescimento e viceversa. Il meccanismo dell'ATRP è riassunto in Figura 12.



**Figura 12:** Meccanismo ATRP.

Con questo meccanismo di reazione, caratterizzato da una rapida attivazione/disattivazione delle specie radicaliche che si propagano grazie a questo equilibrio continuo tra specie attiva e specie dormiente, si rende minimo il rischio di reazioni di terminazione di catena o di disproporzionamento, entrambe molto comuni nelle polimerizzazioni convenzionali. Ciò permette di avere catene polimeriche con una distribuzione molto stretta dei pesi molecolari.

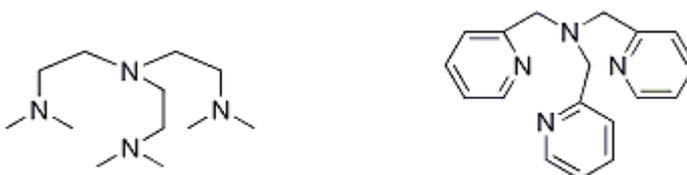
Inoltre la crescita delle catene ha un andamento lineare col tempo: si possono quindi modulare i pesi molecolari semplicemente variando il tempo di reazione.

Nell'ATRP giocano un ruolo fondamentale il catalizzatore, il legante e l'iniziatore.

Il catalizzatore è di solito un sale di rame (I) come CuBr o CuCl. Esso è molto importante perché determina la costante di equilibrio tra forma attiva e forma dormiente. Se tale costante è troppo piccola, la polimerizzazione è molto lenta; se al contrario è troppo elevata, la polimerizzazione diventa veloce e vengono favoriti fenomeni di terminazione e di trasferimento di catena, facendo crescere la polidispersità. Per il funzionamento del catalizzatore sono necessari i seguenti requisiti:

- ❖ Ci devono essere due stati di ossidazione possibili, separati da un solo elettrone (come è il caso di Cu(I), che passa a Cu(II) si lega all'alogeno).
- ❖ Il centro metallico deve avere alta affinità per gli alogeni.
- ❖ La sfera di coordinazione deve potersi espandere per poter accogliere l'alogeno, quando il catalizzatore è ossidato.
- ❖ E' necessaria una forte complessazione da parte di un legante.

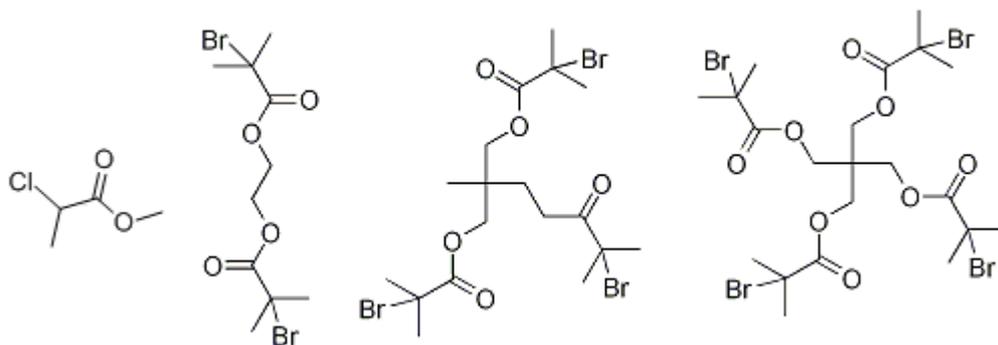
Il legante è fondamentale sia perché permette di solubilizzare il catalizzatore in ambiente organico, ma anche perché regola il potenziale redox. Nel caso si utilizzi un sale di Cu come catalizzatore, i migliori leganti sono le ammine, soprattutto i composti polidentati. In Figura 13 è riportato un esempio di leganti che è possibile utilizzare.



**Figura 13:** Un esempio di due leganti utilizzabili con un sale di Cu(I).

L'iniziatore è solitamente un alogenuro organico in grado di formare un radicale stabilizzato per risonanza in seguito alla perdita dell'atomo di alogeno. I bromuri sono più reattivi dei cloruri, gli ioduri sono i più reattivi, ma sono soggetti a reazioni fotochimiche parassite e i fluoruri non hanno alcuna reattività. Esistono sia *iniziatori monofunzionali*, che in seguito alla perdita dell'alogeno formano una specie monoradicalica, che *iniziatori polifunzionali*, in grado di formare una specie poliradicalica (ad esempio un biradicale), in seguito alla perdita degli atomi di alogeno.

In Figura 14 sono riportati alcuni esempi di iniziatori sia monofunzionali che polifunzionali utilizzabili per l'ATRP.



**Figura 14:** Iniziatori ATRP mono, bi, tri e tetra-funzionali.

La scelta dell'iniziatore determina quindi il numero di catene in crescita. Inoltre più veloce ed efficiente è l'iniziazione, meno terminazioni e trasferimenti di catene si verificano.

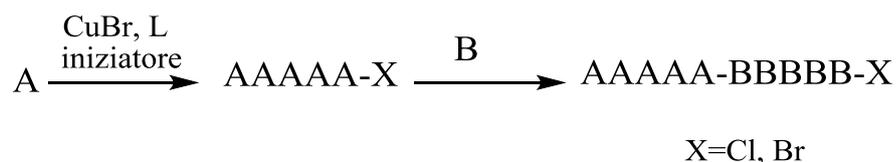
L'ATRP è una tecnica molto versatile, che si può effettuare in fase bulk, in soluzione, in sospensione e in emulsione acquosa e si possono usare numerosi solventi, come il toluene, il THF, l'etil acetato, DMF, cloroformio e alcoli.

Le temperature di esercizio di solito si mantengono nell'intervallo di 60-120 °C: una temperatura di reazione troppo elevata, infatti, tenderebbe a favorire indesiderati fenomeni di trasferimento di catena.

I monomeri utilizzabili per l'ATRP sono quelli con sostituenti in grado di stabilizzare i radicali che si propagano, come lo stirene, il metilacrilato, il metilmetacrilato, l'acrilammide e l'acrilonitrile: i monomeri meno reattivi, come l'etilene, il vinil cloruro e il vinil acetato non polimerizzano tramite ATRP e nemmeno i monomeri acidi, come l'acido acrilico, poiché interferiscono col catalizzatore, protonando il legante.

Un altro aspetto molto importante dell'ATRP è che si ottengono catene polimeriche che terminano con un alogeno: l'unità terminale è quindi potenzialmente reattiva.

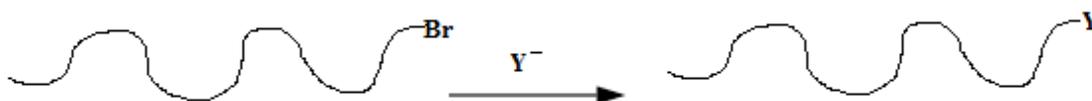
Per esempio, l'ATRP si dimostra particolarmente utile per la copolimerizzazione a blocchi. Quando la conversione del primo monomero è completa, si può aggiungere un secondo monomero, dando vita alla formazione di un secondo blocco, come riportato in Figura 15.



**Figura 15:** Copolimerizzazione a blocchi con ATRP: A e B sono i 2 monomeri e L è il legante.

Tuttavia, se il secondo monomero non è aggiunto rapidamente o le condizioni di reazione non vengono alterate per preservare le specie dormienti, vi sarà un progressivo deterioramento della capacità del sistema di reazione di formare copolimeri a blocchi, a causa dei fenomeni di coupling e di terminazione tra le specie radicaliche presenti, non essendoci altre reazioni ad esse competitive, in assenza di monomero.

Il fatto di avere un alogeno come unità terminale, consente anche di effettuare reazioni di post-funzionalizzazione delle catene polimeriche ottenute mediante semplici reazioni di sostituzione nucleofila. Come riportato in Figura 16, è infatti possibile sostituire l'alogeno terminale pressochè con qualsiasi gruppo nucleofilo e ciò permette di ottenere polimeri con differenti gruppi terminali a seconda delle esigenze.

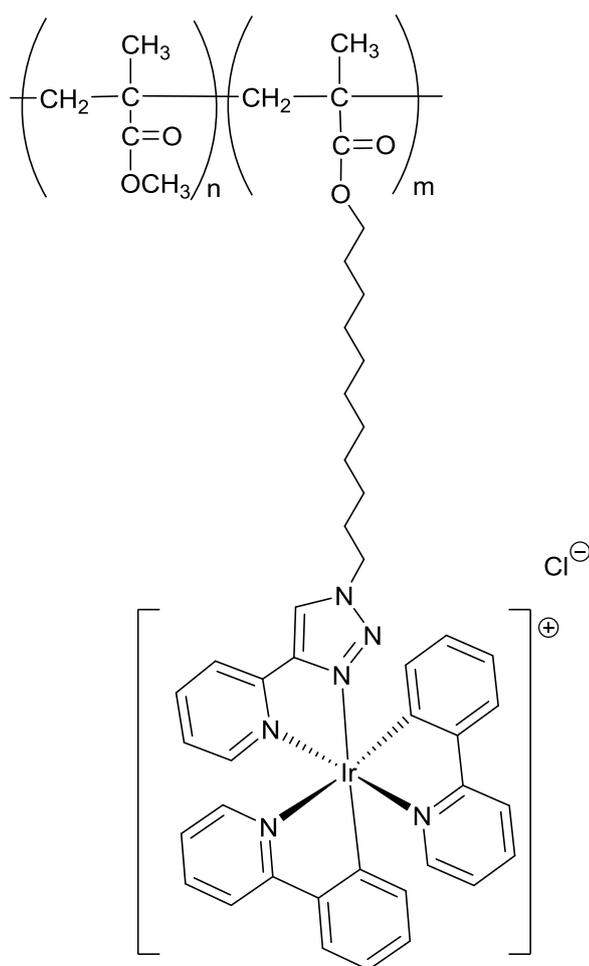


**Figura 16:** Post-funzionalizzazione di una catena bromo terminata con sostituzione dell'alogeno con un generico nucleofilo Y<sup>-</sup>.

## 2. SCOPO

I materiali con proprietà luminescenti hanno suscitato, negli ultimi anni, un interesse sempre crescente grazie alla loro possibile applicazione nei dispositivi di emissione luminosa OLEDs (Organic Light-Emitting Diodes) e LEECs (Light-Emitting Electrochemical Cells)<sup>3,4</sup>. Generalmente, in questi dispositivi, lo strato luminescente è costituito da un film semiconduttore di un composto organico in cui sono dispersi composti organometallici di iridio, platino, renio o rutenio dotati di proprietà luminescenti. La matrice organica trasmette l'energia generata da un campo elettrico al fluoroforo, il quale, passando ad uno stato eccitato, emette poi in fluorescenza o fosforescenza decadendo allo stato fondamentale. Tuttavia, i dispositivi così ottenuti, spesso presentano prestazioni scarse, in quanto non è facile ottenere delle dispersioni omogenee a causa della tendenza, da parte del fluoroforo, a migrare verso la superficie o ad aggregarsi dando luogo a fenomeni di *quenching*, con conseguente abbassamento della resa quantica e quindi dell'intensità di emissione.

Per ovviare a questi problemi, in letteratura sono riportati esempi in cui il fluoroforo è legato ad una catena polimerica<sup>24-28</sup>, in modo da limitare i fenomeni di migrazione e anche quelli di aggregazione, ottenendo un materiale omogeneo, stabile, facilmente lavorabile e con la componente emissiva isolata e protetta da umidità e ossigeno.



poli[Ir(ppy) <sub>2</sub> (ptuma)- <i>co</i> -MMA]	1:450
poli[Ir(ppy) <sub>2</sub> (ptuma)- <i>co</i> -MMA]	1:820
poli[Ir(ppy) <sub>2</sub> (ptuma)- <i>co</i> -MMA]	1:850
poli[Ir(ppy) <sub>2</sub> (ptuma)- <i>co</i> -MMA]	1:1100
poli[Ir(ppy) <sub>2</sub> (ptuma)- <i>co</i> -MMA]	1:2000
poli[Ir(ppy) <sub>2</sub> (ptuma)- <i>co</i> -MMA]	1:12100

**Figura 17:** Struttura dei copolimeri sintetizzati.

In questo contesto il gruppo di ricerca presso il quale è stato realizzato il presente lavoro di tesi ha sintetizzato copolimeri metacrilici contenenti in catena laterale un complesso organometallico luminescente e ne ha studiato le proprietà al variare della composizione. In particolare, sono stati sintetizzati i copolimeri metacrilici poli[Ir(ppy)<sub>2</sub>(ptuma)-*co*-MMA], riportati in Figura 17, contenenti un complesso ciclometallato di Ir(III) che emette nel verde<sup>30</sup>.

I risultati sono stati promettenti, in quanto la presenza della catena macromolecolare non inibisce le proprietà emissive del fluoroforo. Al contrario i tempi di vita e le rese

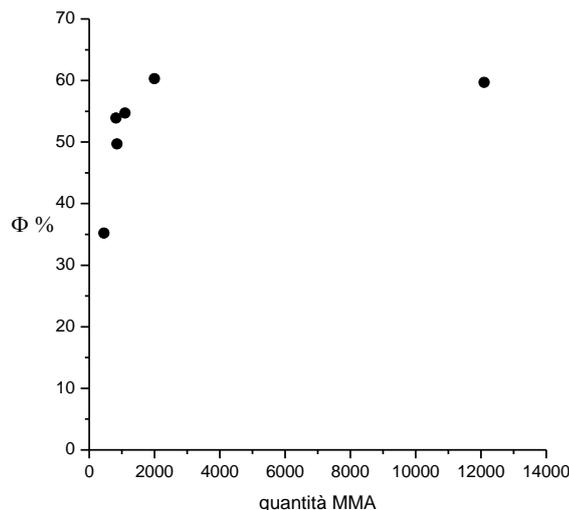
quantiche dei materiali finali risultano essere migliori rispetto a quelle del monomero in soluzione, come riportato in Tabella 2.

**Tabella 2:** Andamento delle rese quantiche e tempi di vita nei polimeri<sup>30</sup>.

		<b>Ex (λ)</b>	<b>Em (λ)</b>	<b>τ (ns)</b>	<b>Φ (%)</b>
<b>Monomero</b>	<b>slz. 298K</b>	266, 382	478, 508	175	6
	<b>slz. deg. 298K</b>	266, 382	478, 508	1646	33
	<b>Solido 77K</b>	268, 290, 310	470, 506, 536	4195	nd
<b>Polimeri</b>	<b>1:450</b>	290, 380	478, 508	2958	35,2
	<b>1:820</b>	290, 380	478, 508	3000	52,3
	<b>1:850</b>	290, 380	478, 508	2780	49,7
	<b>1:1100</b>	290, 380	478, 508	2765	54,7
	<b>1:2000</b>	290, 380	478, 508	2641	60,3
	<b>1:12100</b>	290, 380	478, 508	2646	59,7

In particolare si è evidenziato un andamento crescente della resa quantica al diminuire della quantità di complesso di iridio nella macromolecola (Figura 18).

Ciò è dovuto alla presenza del legame covalente tra il complesso di Iridio e la catena principale, che assicura una dispersione omogenea dei fluorofori in tutto il materiale, precludendo la loro migrazione verso la superficie e senza permettere la formazione di aggregati e quindi fenomeni di self-quenching.



**Figura 18:** Andamento della resa quantica ( $\phi$ ) dei copolimeri sintetizzati<sup>30</sup>.

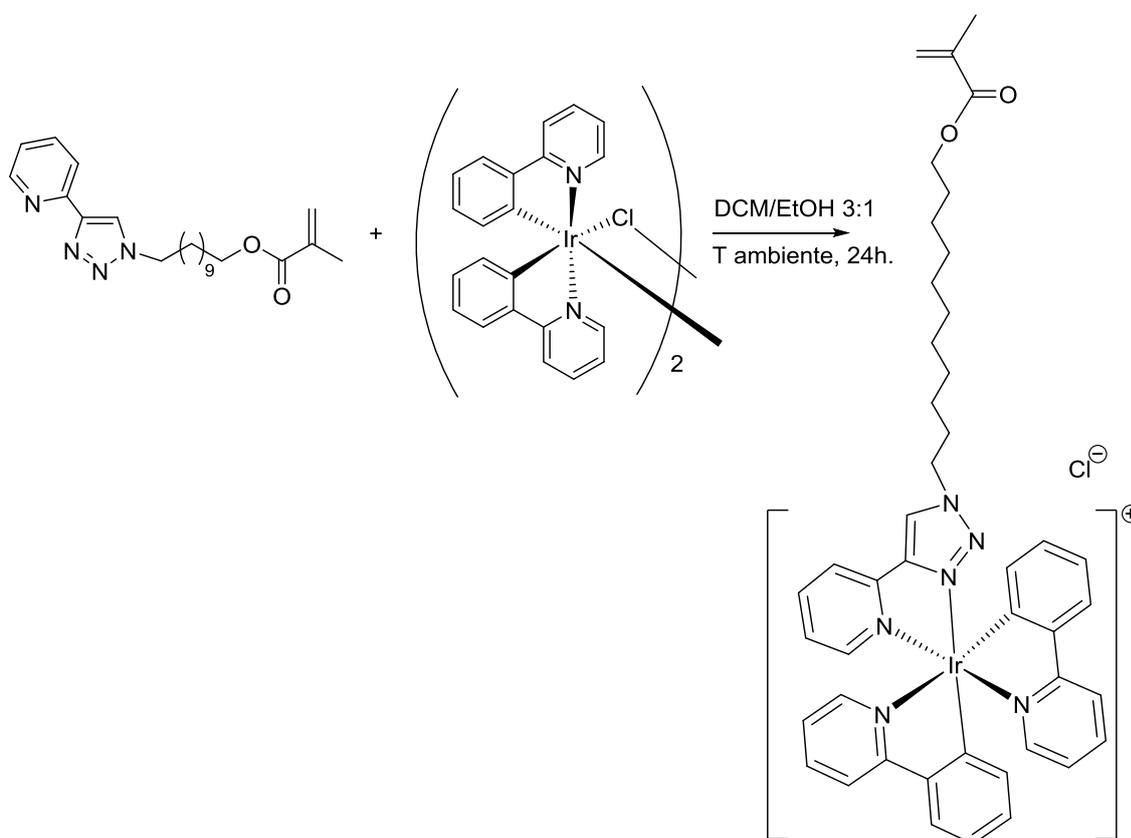
Allo scopo di terminare lo studio precedentemente intrapreso, in questo lavoro di tesi ho sintetizzato i copolimeri poli[ $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{ptuma})\text{-}co\text{-MMA}$ ] 1:130 e poli[ $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{ptuma})\text{-}co\text{-MMA}$ ] 1:150, arricchiti in fluoroforo rispetto ai polimeri precedentemente sintetizzati<sup>30</sup>, che sono stati quindi caratterizzati in soluzione e allo stato solido.

Questi materiali, essendo stati ottenuti mediante una normale copolimerizzazione radicalica, risultano essere dei copolimeri “random”, in cui non è possibile stabilire con precisione la distanza tra i fluorofori. Allo scopo di minimizzare i fenomeni di self-quenching è stato quindi ritenuto interessante sintetizzare delle macromolecole e di post-funzionizzarle sul terminale di catena con un unico fluoroforo. Per fare ciò si è deciso di utilizzare la tecnica Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), una polimerizzazione radicalica a carattere vivente, che permette di ottenere catene polimeriche caratterizzate da bassa polidispersità, con pesi molecolari e struttura controllati. Queste catene terminano con un alogeno che, essendo un buon gruppo uscente, rende possibile la loro post-funzionizzazione con il fluoroforo di nostro interesse. In particolare si è pensato di convertire l’alogeno terminale in un tiolo, o un composto facilmente idrolizzabile a tiolo, per poi eseguire una successiva addizione al doppio legame di un alchene funzionalizzato con un complesso luminescente di iridio.

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

#### 3.1. Sintesi e caratterizzazione di copolimeri metacrilici contenenti il complesso di iridio

Il monomero bis-(2-fenilpiridina)-9-(4-(piridin-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il) undecil metacrilato-Iridio(III) ( $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{ptuma})\text{Cl}$ ) è stato sintetizzato facendo reagire il dimero ciclometallato di Iridio  $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})]_2$  con il legante ancillare 9-(4-(piridin-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)undecil metacrilato (ptuma) (Schema 1), composti precedentemente sintetizzati dal gruppo di ricerca della Dott.ssa Sambri.

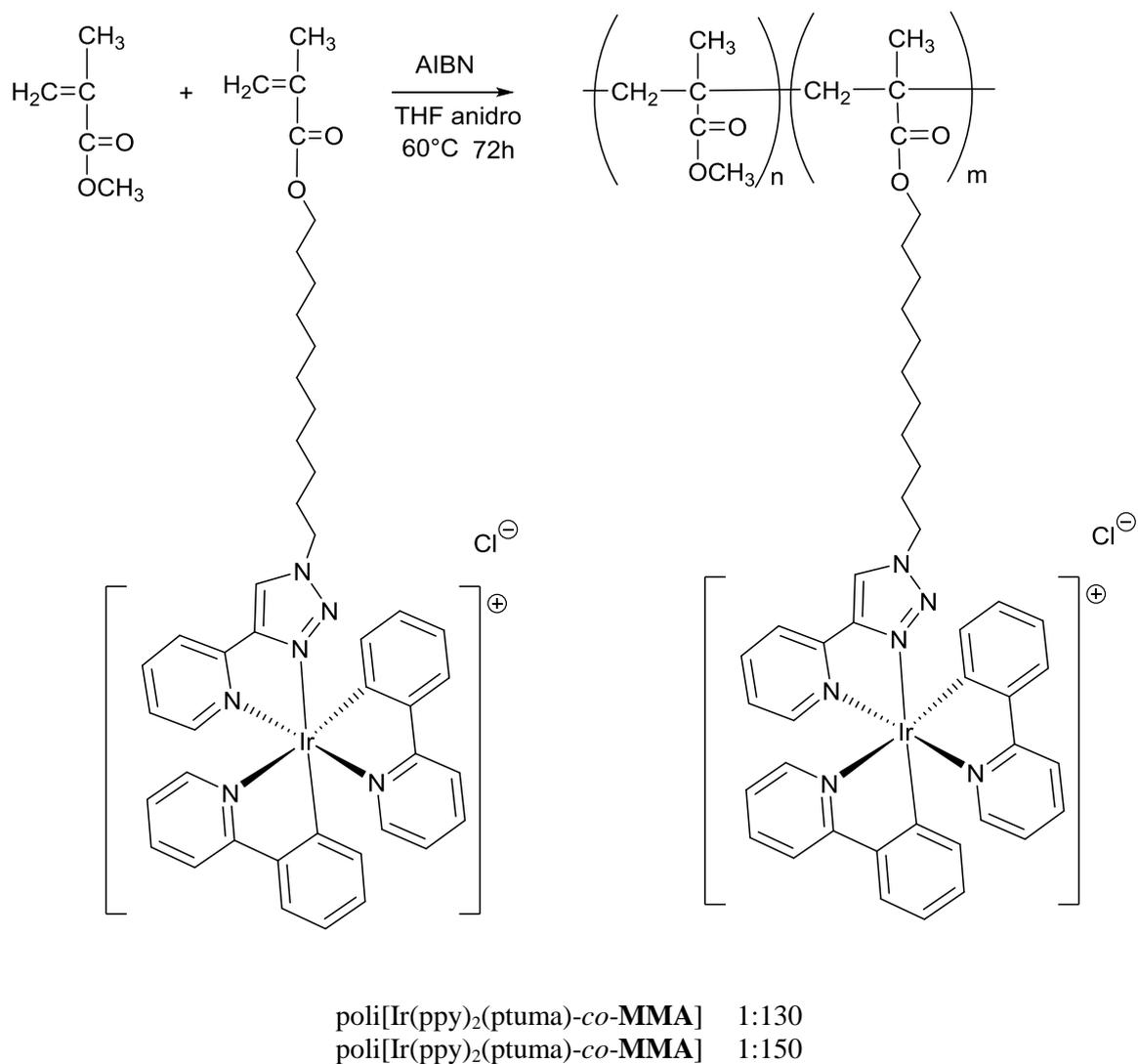


Schema 1

La struttura del composto ottenuto è stato confermata tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$ . Nello spettro ottenuto, infatti, sono ben visibili i segnali dei protoni aromatici del complesso di iridio e il doppio doppietto dovuto ai due protoni vinilici a 6.10 e 5.55 ppm.

Questo monomero è stato copolimerizzato per via radicalica con metil metacrilato (MMA) in rapporti molari 1:50 e 1:100, tali da permettere un arricchimento del

fluoroforo nei prodotti finali rispetto ai polimeri precedentemente sintetizzati<sup>30</sup>. Le polimerizzazioni sono state condotte in fiala chiusa a 60° C, per 72 ore sotto vuoto, usando THF anidro come solvente (1 g di monomero in 15 mL di solvente) e 2-2'-azo-*bis*-isobutirronitrile (AIBN) (2% in peso rispetto al monomero) come iniziatore termico.



**Schema 2**

I copolimeri ottenuti (Tabella 3) sono stati purificati tramite precipitazioni successive in una soluzione di metanolo/esano 3:1, per eliminare il monomero non reagito.

**Tabella 3:** Dati relativi alla sintesi dei copolimeri

Alimentazione (mol)		Polimero					
Ir(ppy) <sub>2</sub> (ptuma)	MMA	Ir(ppy) <sub>2</sub> (ptuma) <sup>a</sup>	MMA <sup>a</sup>	Resa (%) <sup>b</sup>	$\bar{M}_n$ (g/mol) <sup>c</sup>	PDI <sup>c</sup>	$T_g$ (°C) <sup>d</sup>
1	50	1	130	42	18800	1.7	120
1	100	1	150	45	20100	1.8	122

<sup>a</sup> Determinata mediante analisi UV-Vis.

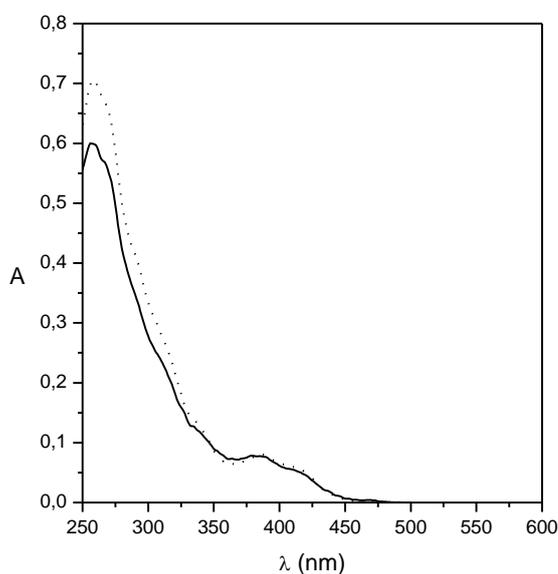
<sup>b</sup> Calcolata come (g di polimero / g di monomero) · 100.

<sup>c</sup> Determinati mediante GPC in THF a 25°C.

<sup>d</sup> Temperatura di transizione vetrosa determinata mediante DSC (10°C/min) in azoto.

L'avvenuta polimerizzazione è stata confermata dagli spettri <sup>1</sup>H-NMR, dove si osserva l'allargamento dei segnali e la scomparsa dei segnali dei protoni vinilici a 5.55 e 6.10 ppm.

Tuttavia, non è stato possibile determinare la composizione finale dei copolimeri tramite <sup>1</sup>H-NMR, a causa della bassa intensità dei segnali relativi al comonomero contenente il complesso di iridio. A tale scopo, sono stati quindi registrati gli spettri di assorbimento dei composti polimerici ottenuti e del monomero Ir(ppy)<sub>2</sub>(ptuma)Cl.



**Figura 19:** Spettro UV-Vis di poli[Ir(ppy)<sub>2</sub>(ptuma)Cl-co-MMA] 1:130 (—) e del monomero Ir(ppy)<sub>2</sub>(ptuma)Cl (···) in cloroformio.

Tutti i composti mostrano due bande di assorbimento: una nell'ultravioletto, molto intensa ( $\epsilon = 4 \cdot 10^4$  l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), centrata intorno ai 257 nm e attribuibile alle transizioni

$\pi-\pi^*$  degli anelli aromatici del legante, e una seconda meno intensa ed allargata, centrata intorno a 390 nm, dovuta invece al trasferimento di carica metallo-legante (MLCT)<sup>31,32</sup>.

Conoscendo il coefficiente di assorbimento molare del cromoforo a 257 nm (zona in cui il MMA non assorbe) e supponendo che questo rimanga invariato anche quando il cromoforo è attaccato ad una catena macromolecolare, è stato possibile risalire alla composizione finale dei vari copolimeri (Tabella 3). Dai dati ottenuti, si può osservare che la composizione non riflette l'alimentazione: il monomero metacrilico Ir(ppy)<sub>2</sub>(ptuma)Cl, come già notato in precedenza<sup>30</sup>, risulta infatti avere una reattività bassa rispetto al MMA, probabilmente a causa del suo elevato ingombro sterico.

Come aspettato, dalle misure DSC si può notare che i derivati polimerici presentano solo transizioni termiche del secondo ordine tipiche delle transizioni vetrose (Tabella 3): non appaiono picchi endotermici di fusione cristallina, in accordo con il carattere sostanzialmente amorfo di queste macromolecole allo stato solido.

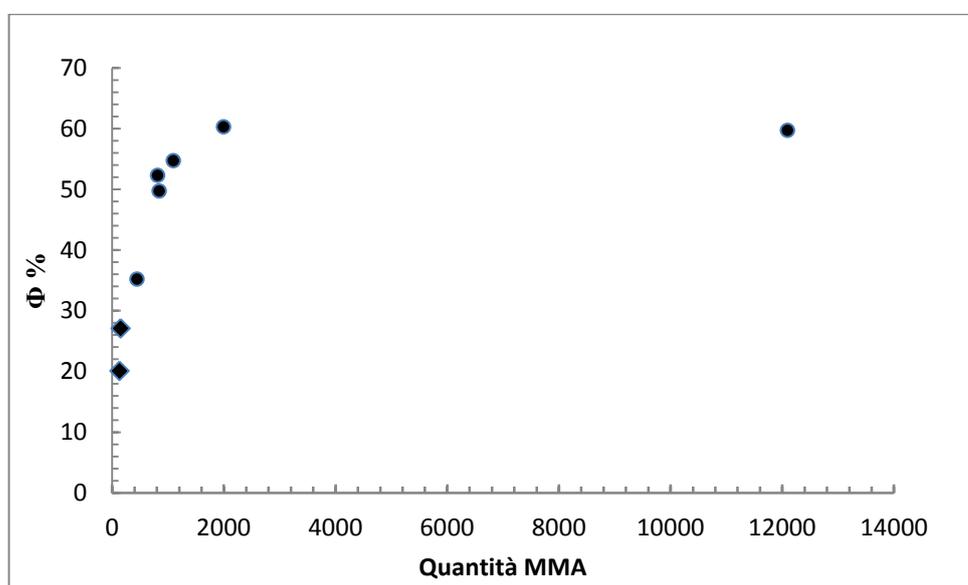
Le proprietà emissive dei copolimeri sintetizzati sono state studiate allo stato solido, su film di spessore di circa 1  $\mu\text{m}$ , preparati mediante la tecnica dello spin-coating.

**Tabella 4:** Valori dei massimi spettrali,  $E_x(\lambda)$ ,  $E_m(\lambda)$ , tempi di vita ( $\tau$ ) e rese quantiche ( $\Phi$ ) per i vari composti.

		$E_x (\lambda)$	$E_m (\lambda)$	$\tau$ (ns)	$\Phi$ (%)
Monomero	Solido 77K	268, 290, 310	470, 506, 536	4195	n.d
<b>Copolimeri</b>	<b>1:130</b>	290, 380	480, 510	2785	20,1
	<b>1:150</b>	290, 380	478, 510	2860	27,1
	<b>1:450<sup>30</sup></b>	290, 380	478, 508	2958	35,2
	<b>1:820<sup>30</sup></b>	290, 380	478, 508	3000	52,3
	<b>1:850<sup>30</sup></b>	290, 380	478, 508	2780	49,7
	<b>1:1100<sup>30</sup></b>	290, 380	478, 508	2765	54,7
	<b>1:2000<sup>30</sup></b>	290, 380	478, 508	2641	60,3
	<b>1:12100<sup>30</sup></b>	290, 380	478, 508	2646	59,7

Come si può notare dai dati riportati in Tabella 4, i massimi di emissione  $[Em(\lambda)]$  non variano con la composizione dei polimeri. Ciò conferma che il componente emissivo è dato dal solo complesso ciclometallato di iridio, essendo l'emissione dovuta al trasferimento di carica dal metallo al legante (MLCT).

I tempi di vita ( $\tau$ ) ottenuti per tutti i copolimeri sono superiori sia a quelli del monomero in soluzione che a quelli del monomero in soluzione degasata (Tabella 2) e, pur rimanendo invece inferiori a quelli del monomero congelato a 77 K, risultano buoni e molto incoraggianti per quanto riguarda l'applicazione di questi materiali nei dispositivi. E' interessante analizzare l'andamento delle rese quantiche. Si può notare che i copolimeri poli[ $Ir(ppy)_2(ptuma)-co-MMA$ ] 1:130 e poli[ $Ir(ppy)_2(ptuma)-co-MMA$ ] 1:150 risultano avere una resa quantica inferiore rispetto ai copolimeri sintetizzati precedentemente<sup>30</sup>. In generale si può osservare che al crescere della concentrazione del complesso di iridio la resa quantica  $\Phi$  diminuisce: ciò è probabilmente dovuto a fenomeni di self-quenching, che si verificano in caso di concentrazioni troppo elevate di cromoforo. In Figura 20 si osserva infatti, che la resa quantica tende ad aumentare al crescere della dispersione del fluoroforo in catena, fino a raggiungere un valore asintotico del 60% nei copolimeri 1:2000 e 1:12100<sup>30</sup> (Figura 20).



**Figura 20:** Andamento della resa quantica in funzione della quantità di MMA nei polimeri.

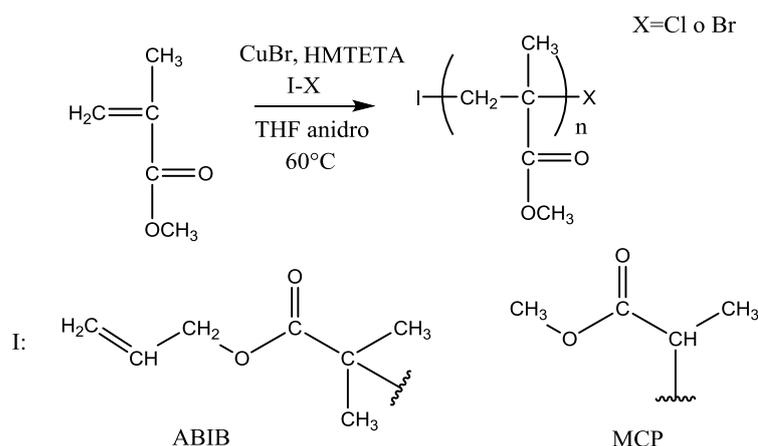
Si deduce quindi che la maggior dispersione dei fluorofori all'interno della catena macromolecolare aiuta ad evitare la formazione di aggregati del componente emissivo e quindi riduce notevolmente i fenomeni di self-quenching.

## 3.2. Funzionalizzazione di catene polimeriche

### 3.2.1. Sintesi degli omopolimeri mediante Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

Lo studio dei copolimeri poli[ $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{ptuma})\text{-co-MMA}$ ] ha portato a risultati promettenti, in quanto si è dimostrato un netto miglioramento nelle proprietà di luminescenza rispetto al singolo monomero. Nonostante ciò, utilizzando la normale tecnica di polimerizzazione radicalica, si ottengono copolimeri “random” in cui non è possibile regolare e determinare con certezza la distanza tra i complessi di iridio e quindi minimizzare il fenomeno di self-quenching. A questo scopo, è stato ritenuto interessante studiare macromolecole recanti un singolo fluoroforo. Per fare ciò si è deciso di sintetizzare delle catene lineari di diversa lunghezza e di postfunzionalizzarle con un complesso di iridio. Sono quindi stati sintetizzati degli omopolimeri metacrilici mediante Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), una polimerizzazione radicalica vivente che permette di ottenere il controllo della struttura, dei pesi molecolari e della polidispersità delle catene polimeriche. Inoltre, con questa tecnica, si ottengono catene con un alogeno terminale: si ottiene quindi un polimero facilmente funzionalizzabile sull'unità terminale.

Sono stati sintetizzati polimetilmetacrilati variando l'iniziatore, il rapporto molare tra monomero, iniziatore, catalizzatore e legante ed i tempi di reazione (Schema 3).



Schema 3

Tutte le polimerizzazioni sono state eseguite in fiala chiusa a  $60^\circ\text{C}$ , sotto vuoto, utilizzando THF anidro come solvente. I polimeri ottenuti sono stati purificati tramite

precipitazioni successive in metanolo, per eliminare il monomero non reagito. L'avvenuta polimerizzazione è stata confermata dagli spettri  $^1\text{H-NMR}$ , dove si nota l'allargamento dei segnali e la scomparsa dei segnali dei protoni vinilici a 6.10 e 5.55 ppm. Negli spettri  $^{13}\text{C-NMR}$ , inoltre, si nota il segnale a 59 ppm, attribuibile al legame C-Br (Figura 21).

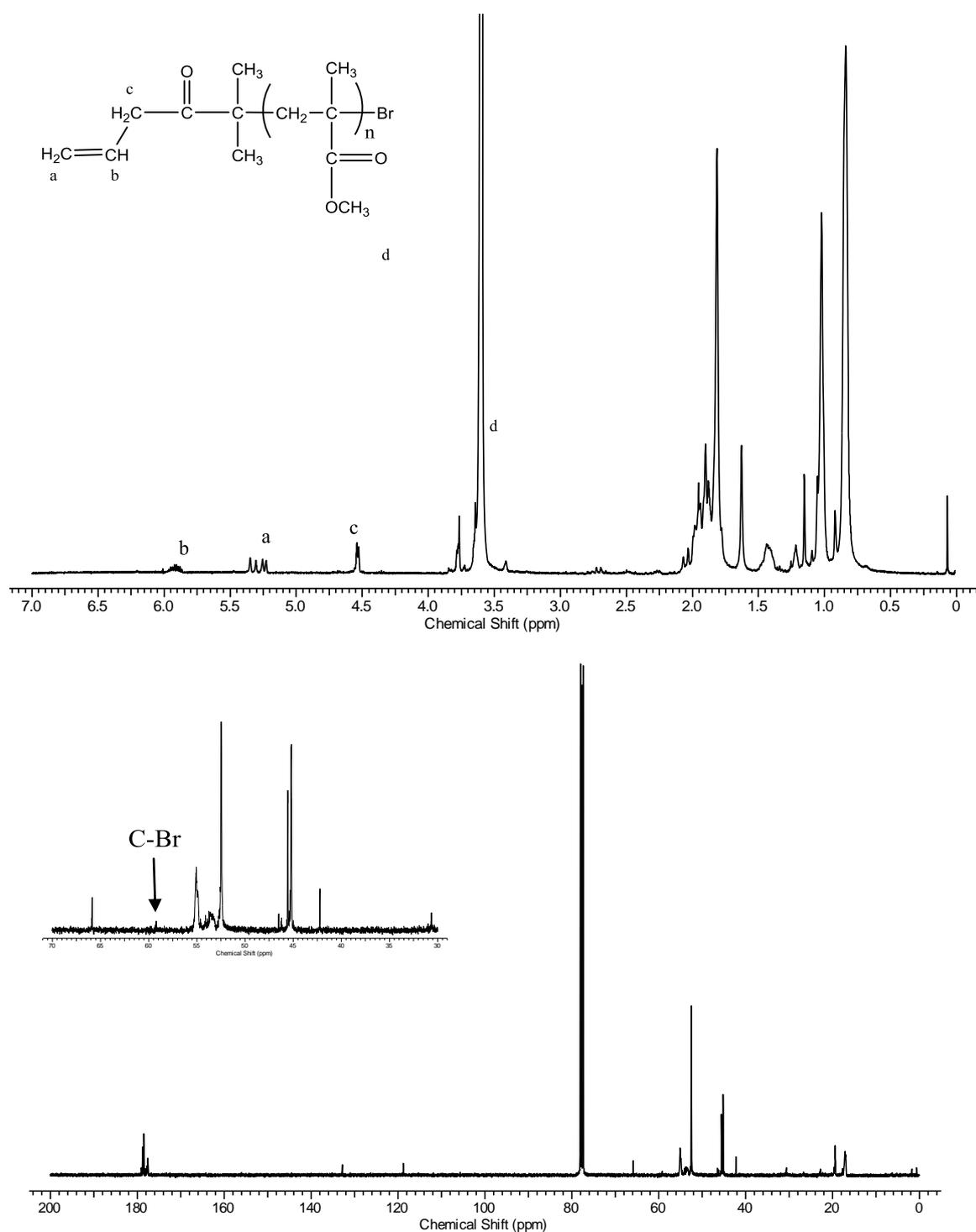


Figura 21: Spettri  $^1\text{H-}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  di ABIB-PMMA-50-8h.

In Tabella 5 sono riportati i dati relativi ai polimeri sintetizzati.

**Tabella 5:** Dati relativi alla sintesi dei polimeri.

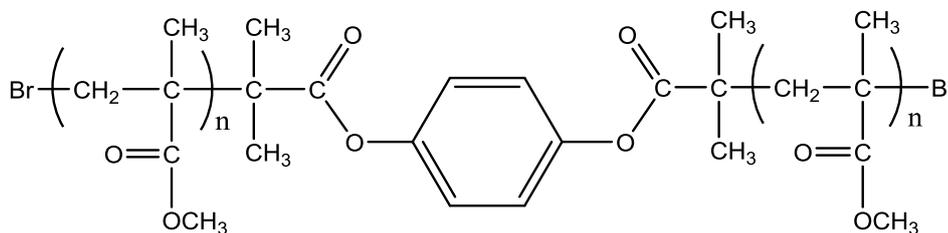
Polimero	Iniziatore	M: I: L: cat <sup>a</sup>	Tempo	Resa	$\bar{M}_n$ <sup>b</sup>	$\bar{M}_n$ <sup>c</sup>	PDI
ABIB-PMMA-50-4h	ABIB	50: 1: 1: 1	4 h	30%	3300	4400	1.24
ABIB-PMMA-50-8h	ABIB	50: 1: 1: 1	8 h	5%	2700	2800	1.29
ABIB-PMMA-50-16h	ABIB	50: 1: 1: 1	16 h	52%	4400	5600	1.21
ABIB-PMMA-100-8h	ABIB	100: 1: 1: 1	8 h	35%	3500	3500	1.30
ABIB-PMMA-100-16h	ABIB	100: 1: 1: 1	16 h	43%	3800	3900	1.30
ABIB-PMMA-100-24h	ABIB	100: 1: 1: 1	24 h	60%	3800	3900	1.28
MCP-PMMA-50-4h	MCP	50: 1: 1: 1	4 h	32%	n.d.	3000	1,60
MCP-PMMA-50-6h	MCP	50: 1: 1: 1	6 h	47%	n.d.	7700	1.60
1,4BMPB-PMMA-100-6h	1,4BMPB	100: 1: 1: 1	6 h	39%	4900	5000	1.23

a) Rapporto tra monomero (M), iniziatore (I), legante (L) e catalizzatore (cat).

b) Calcolato tramite <sup>1</sup>H-NMR.

c) Calcolato tramite GPC.

Sono stati usati sia iniziatori monofunzionali, come l'allil-2-bromo-2-metilpropionato (ABIB) ed il metil-2-cloropropionato (MCP), che un iniziatore bifunzionale, 1,4-(2-bromo-2-metilpropionato) benzene (1,4BMPB), sintetizzato in laboratorio (Tabella 5 e Figura 22).



**Figura 22:** 1,4 BMPB-PMMA-100-6h.

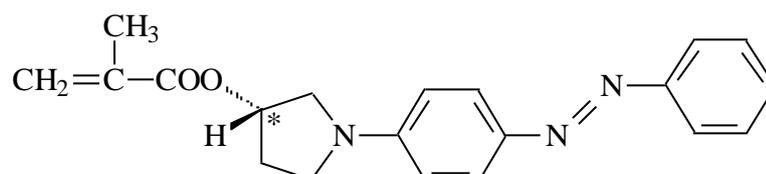
I pesi molecolari dei polimeri sintetizzati sono stati determinati mediante GPC e, quando possibile, tramite <sup>1</sup>H-NMR, confrontando gli integrali dei segnali dell'iniziatore con quelli del gruppo -OCH<sub>3</sub> metacrilico (Figura 21).

Sebbene si sia usata la tecnica ATRP, la quale dovrebbe garantire un notevole controllo sul peso molecolare e sulla polidispersità, se si osserva la Tabella 2 si nota che molti dati non sono in accordo con le previsioni. In particolare alcuni valori di polidispersità sono troppo elevati e non si osserva una crescita lineare dei pesi molecolari col tempo. Queste anomalie possono essere ascritte alla presenza di impurezze o umidità all'interno dei reagenti utilizzati che hanno alterato il carattere vivente della polimerizzazione.



Per mettere a punto questa reazione, il polimero metantiosulfonato è stato fatto reagire con diversi alcheni, in modo da verificarne la reattività e rendere più semplice la caratterizzazione dei prodotti ottenuti. La reazione tiolo-alchene prevede un attacco nucleofilo al doppio legame, il quale, per poter reagire, deve essere elettrone povero.

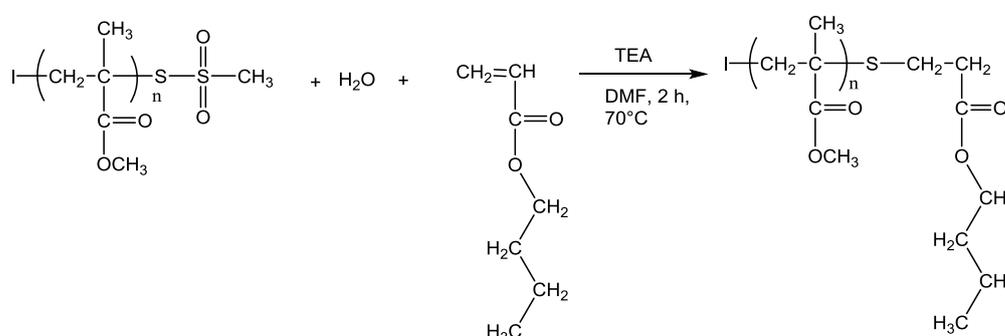
Per questo motivo il polimero metantiosulfonato è stato fatto reagire in presenza di un metacrilato, funzionalizzato con un gruppo azobenzenico e uno spaziatore pirrolidinico elettrone-accettore, il (*S*)-**MAP** (Figura 23).



**Figura 23:** (*S*) **MAP**.

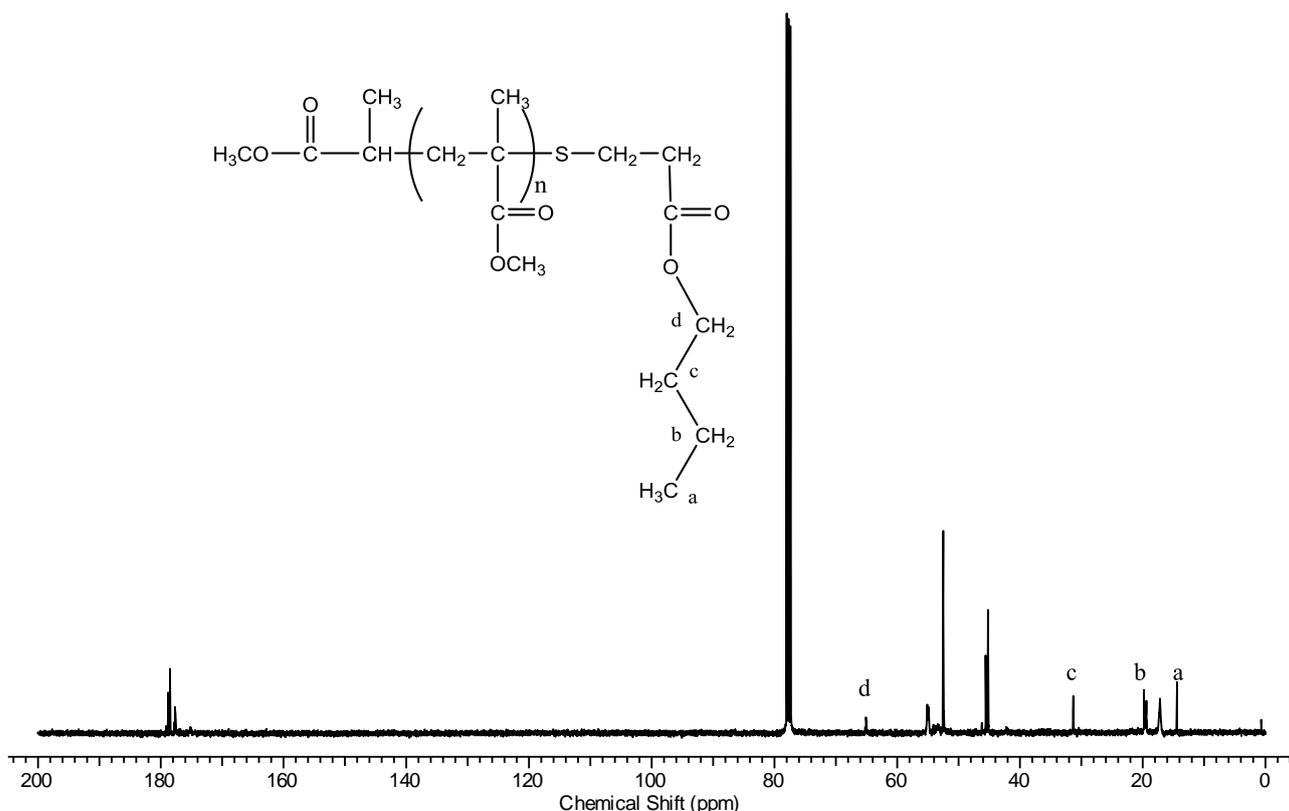
La reazione è stata condotta a 70°C in DMF per 2 h, usando TEA come catalizzatore basico; i polimeri sono stati poi purificati per precipitazioni successive in metanolo. L'analisi <sup>1</sup>H- e <sup>13</sup>C-NMR ha messo in evidenza che questa reazione ha portato alla formazione del prodotto desiderato, benchè con conversione molto bassa. L'integrazione dei segnali relativi ai protoni aromatici del gruppo azobenzenico confrontata con quelli dei segnali dell'iniziatore ABIB, dimostra infatti che la funzionalizzazione è avvenuta solo in piccola parte.

La funzionalizzazione è risultata invece completa in presenza di butilacrilato, mantenendo invariate le condizioni di reazione (Schema 6), come dimostrato dagli spettri <sup>1</sup>H-NMR.



**Schema 6**

Nello spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR inoltre sono ben visibili i segnali relativi ai vari  $\text{CH}_2$  e al  $\text{CH}_3$  del butilacrilato terminale (Figura 24).



**Figura 24:** Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR di MCP- PMMA-50-4h.

Questa via sintetica si è dimostrata molto efficiente per postfunzionalizzare una catena polimerica con derivati acrilici, quali il butilacrilato, ma poco efficiente con i metacrilati, come il (*S*)-**MAP**. La ragione di questo comportamento può essere attribuita ad un effetto elettron-donatore esercitato dal gruppo metile del metacrilato, che rende il doppio legame meno attivo nei confronti di un attacco nucleofilo.

E' stata quindi messa a punto una via sintetica che permetterà di funzionalizzare con buone rese le catene polimeriche ottenute mediante ATRP con un fluoroforo appropriato. In particolare, in futuro verrà sintetizzato un alchene acrilico funzionalizzato con complessi ciclom metallati di iridio(III) e se ne andrà a studiare le proprietà fotofisiche.

## 4. CONCLUSIONI

I risultati ottenuti nel presente lavoro di tesi si possono riassumere come di seguito riportato:

- Sono stati sintetizzati dei copolimeri metacrilici contenenti quantità crescenti di complesso ciclometallato di Iridio, bis-(2-fenilpiridina)-9-(4-(piridin-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il) undecil metacrilato-Iridio(III) [Ir(ppy)<sub>2</sub>(ptuma)Cl]. I dati ottenuti dalle misure dei tempi di vita e delle rese quantiche sono risultati promettenti, mostrando un netto miglioramento delle prestazioni dei composti polimerici rispetto a quelle del singolo monomero luminescente sia in fase solida che in soluzione. Inoltre, l'andamento tendenzialmente crescente delle rese quantiche al diminuire della concentrazione del complesso suggerisce un progressivo calo negli effetti di *self-quenching*.
- E' stata studiata la possibilità di funzionalizzare con un'unità luminescente il gruppo terminale di catene polimeriche ottenute mediante la tecnica ATRP. E' stata quindi messa a punto una via sintetica che prevede la formazione di un metantiosulfonato che in seguito viene idrolizzato e fatto reagire con un acrilato opportunamente funzionalizzato mediante una reazione "one pot". Questa via sintetica si è dimostrata molto efficiente per postfunzionalizzare una catena polimerica con derivati acrilici, ma poco efficiente con i metacrilati, a causa dell'effetto elettron-donatore esercitato dal gruppo metile, che rende il doppio legame meno attivo nei confronti di un attacco nucleofilo.

In futuro verrà sintetizzato un alchene acrilico funzionalizzato con complessi ciclometallati di iridio(III) per poi funzionalizzare il gruppo terminale di catene polimeriche ottenute mediante la tecnica ATRP utilizzando la via sintetica messa a punto. Inoltre verranno sintetizzate mediante ATRP, catene polimeriche di diversa lunghezza con entrambi i gruppi terminali bromurati che verranno funzionalizzati con acrilati legati a complessi di iridio ciclometallati. I materiali ottenuti permetteranno di

studiare l'andamento delle proprietà fotofisiche al variare della distanza tra i due fluorofori terminali.

## 5. PARTE SPERIMENTALE

### 5.1. Solventi e materiali

- Il metilmetacrilato (MMA) è stato distillato a pressione ridotta ( $P=260$  mmHg) a  $60^{\circ}\text{C}$  sotto flusso di azoto anidro prima dell'uso<sup>33</sup>.
- Il tetraidrofurano (THF) (Aldrich) è stato lasciato alcune ore su KOH, poi distillato su lega Na-K in atmosfera di azoto anidro e successivamente ridistillato su lega Na-K e benzofenone.
- La dimetilformammide (DMF) è stata anidrificata lasciandola riflussare su  $\text{CaCl}_2$  per 8 ore in atmosfera di azoto anidro e in seguito distillata prima dell'uso.
- Il metansulfonil cloruro è stato distillato a pressione ridotta ( $P=20$  mmHg) a  $65^{\circ}\text{C}$  sotto atmosfera di azoto anidro prima dell'uso.
- 2-2'-azobis-isobutirronitrile (AIBN) (Aldrich) è stato cristallizzato prima dell'uso da etanolo assoluto.
- La tiourea è stata cristallizzata in metanolo prima dell'uso.
- La trietilammia (TEA) è stata anidrificata lasciandola riflussare su  $\text{CaCl}_2$  per 8h in atmosfera di azoto anidro e poi distillata prima dell'uso.
- Gli altri reagenti e solventi commerciali (Aldrich) sono stati utilizzati tal quali senza ulteriori purificazioni.

## 5.2. Caratterizzazione dei prodotti

- Gli spettri NMR sono stati ottenuti a temperatura ambiente con uno spettrometro Varian MercuryPlus VX 400 ( $^1\text{H}$ , 399.9) utilizzando, quando possibile, soluzioni al 5-10% in  $\text{CDCl}_3$ . I chemical shifts sono espressi in ppm dal tetrametilsilano (TMS) come riferimento interno.
- Gli spettri UV-Vis nella regione spettrale 250-700 nm sono stati registrati a 25°C in soluzioni di  $\text{CHCl}_3$  con uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 19, utilizzando celle di quarzo.
- Gli spettri IR sono stati registrati a 25° C analizzando i polimeri in fase solida, dopo averli macinati con KBr, con uno spettrometro FT-IR Perkin Elmer Spectrum One.
- Le misure DSC sono state effettuate utilizzando un calorimetro Thermal Analysis DSC Q2000 modulato, dotato di un sistema di raffreddamento RCS, adottando un programma di temperatura consistente in due riscaldamenti dalla temperatura ambiente a 200°C e due raffreddamenti con velocità 10°K/min in azoto.
- I pesi molecolari medi dei campioni polimerici sono stati determinati da soluzioni di THF utilizzando un HPLC Lab Flow 2000, dotato di un iniettore Rheodyne 7725, colonna Phenomenex Phenogel 5 $\mu$  MXL ed un rivelatore ad indice di rifrazione Knauer RI K-2301. La curva di calibrazione è stata costruita con campioni di polistirene standard monodispersi.
- Gli spettri di emissione in stato stazionario sono stati registrati con uno spettrofluorimetro Edinburgh FLS920P dotato di una lampada ad arco allo xenon, monocromatori a doppia eccitazione e singola emissione, un tubo fotomoltiplicatore Hamamatsu R928P (185-850 nm) con refrigerazione Peltier. Gli spettri di emissione ed eccitazione sono stati corretti per intensità di sorgente (lampada e grating) e risposta spettrale di emissione (rivelatore e grating) mediante curva di calibrazione fornita con lo strumento.
- I tempi di vita di emissione sono stati determinati sullo stesso strumento Edinburgh con la tecnica Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC), usando LEDs pulsati (EPLD 295 o EPLD 360, FWHM <800 ps, velocità di

ripetizione tra 10 kHz e 1 MHz) come fonte di eccitazione e il sopracitato tubo fotomoltiplicatore come rivelatore.

- Le rese quantiche di emissione sono state determinate su soluzioni diluite, con riferimento a soluzioni standard di Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> in acetonitrile (*r*):<sup>34</sup>

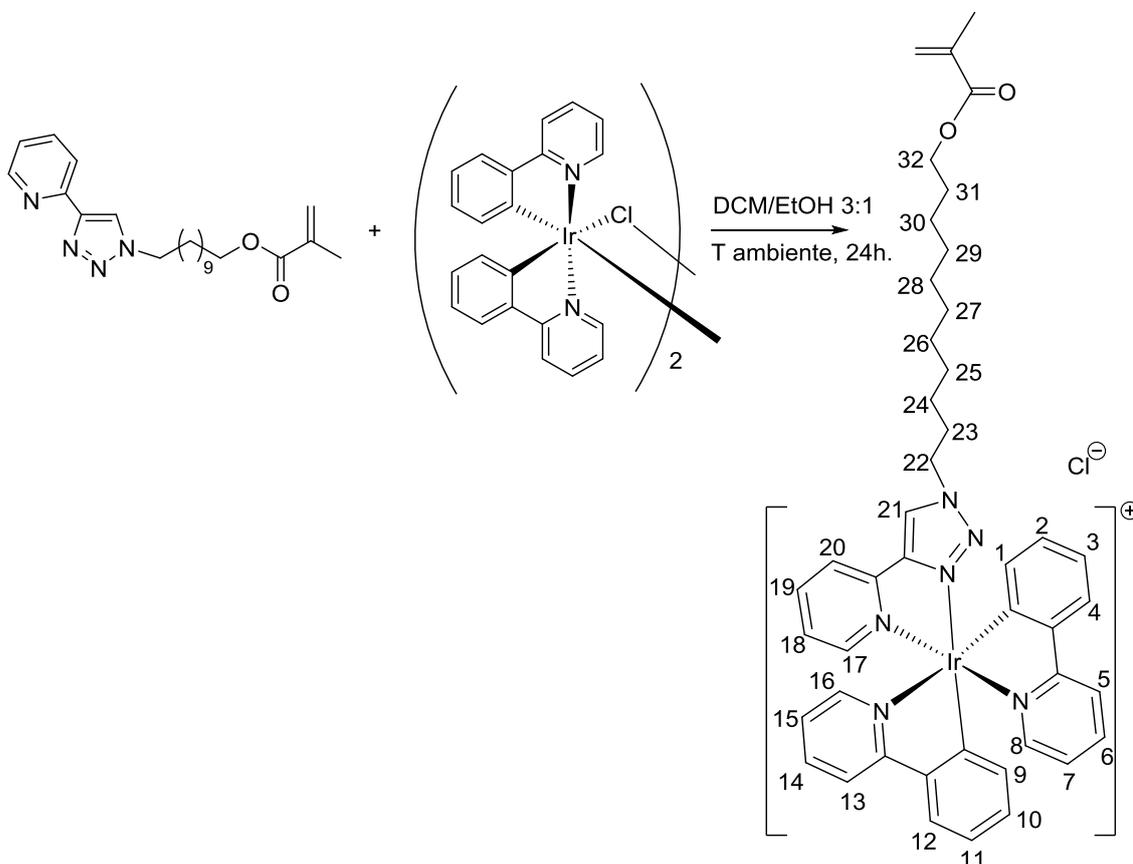
$$\Phi = \Phi_r \frac{I}{I_r} \frac{A_r}{A} \frac{n^2}{n_r^2}$$

dove *I* è l'area dei picchi di emissione del complesso e del riferimento, *A* è il loro assorbimento e *n* è l'indice di rifrazione del solvente corrispondente.

### 5.3. Sintesi dei copolimeri di poli[Ir(ppy)<sub>2</sub>(ptuma)Cl-co-MMA]

#### 5.3.1. Sintesi del monomero bis-(2-fenilpiridina)-9-(4-(piridin-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il) undecil metacrilato-Iridio(III)

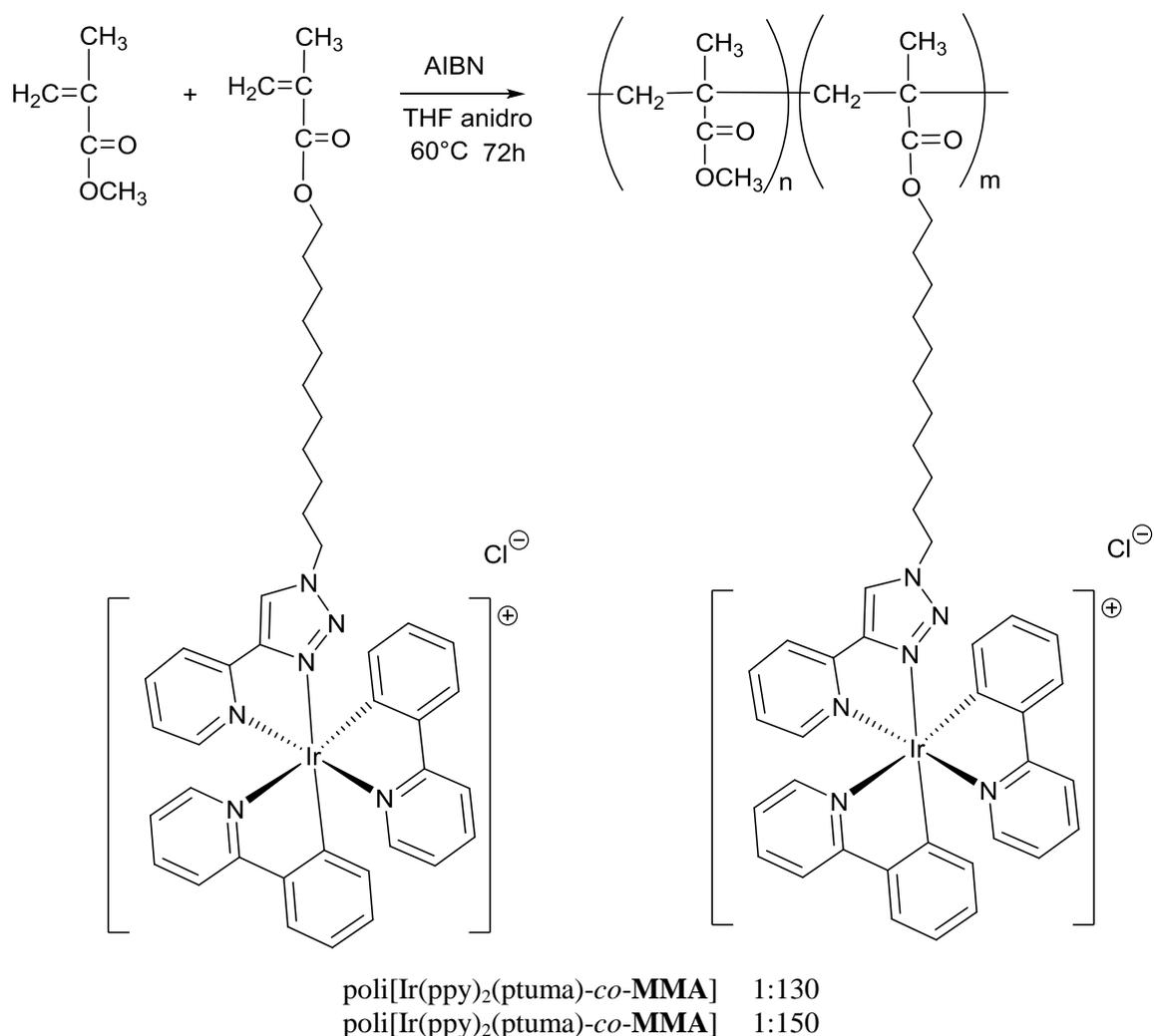
Il monomero bis-(2-fenilpiridina)-9-(4-(piridin-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il) undecil metacrilato-Iridio(III) [PM = 920.54 g/mol] è stato sintetizzato tramite la reazione tra il dimero ciclom metallato di Iridio  $\{[(ppy)_2Ir(\mu-Cl)]_2\}$  e il legante ancillare 9-(4-(piridin-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il) undecil metacrilato (ptuma), entrambi precedentemente sintetizzati dal gruppo di ricerca della dott.ssa Sambri.



In un pallone vengono sciolti 58.1 mg (0.054 mmol) di dimero  $[(ppy)_2Ir(\mu-Cl)]_2$  e 39.1 mg (0.102 mmol) di legante (ptuma) in 10 ml di una miscela di diclorometano/etanolo 3:1. La reazione viene lasciata sotto agitazione a 25°C per 24h. Dopo aver portato evaporato il solvente sotto vuoto, il prodotto grezzo viene sciolto in una quantità minima di acetone e purificato mediante successive precipitazioni in etere etilico (resa 94%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 10.91 (s, 1H, 21), 9.28 (d, 1H, 17), 8.00 (t, 1H, 18), 7.91 (d, 2H, 1 e 16), 7.80-7.70 (m, 3H, 4, 5, 12), 7.65 (t, 3H, 3, 13, 14), 7.45 (d, 1H, 20), 7.20 (t, 1H, 19), 7.05-6.85 (m, 6H, 2, 6, 7, 10, 11, 15), 6.32 (t, 2H, 8, 9), 6.10 e 5.55 (2d, 2H,  $-\text{CH}_2$  metacrilici), 4.42 (m, 2H, 32), 4.13 (t, 2H, 22), 1.95 (m, 5H, 31 e  $\text{CH}_3$  metacrilico), 1.66 (m, 2H, 23), 1.40-1.15 (m, 14H, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30) ppm.

### 5.3.2. Sintesi dei copolimeri



I copolimeri elencati sono stati sintetizzati per via radicalica utilizzando AIBN (2% in peso rispetto ai monomeri) come iniziatore termico e THF anidro come solvente (1 g di monomero in 15 mL di solvente).

Tutte le reazioni di copolimerizzazione sono state effettuate in fiala chiusa per 72h sotto vuoto a 60°C, dopo aver eseguito una serie di cicli vuoto-azoto al fine di disareare le soluzioni.

I copolimeri così ottenuti sono stati purificati mediante precipitazione in una soluzione di metanolo/esano 3:1 e, dopo essere stati essiccati alla temperatura di 70°C sotto vuoto per alcuni giorni fino a peso costante, sono stati caratterizzati mediante spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR.

Alimentazione (mol)		Polimero					
Ir(ppy) <sub>2</sub> (ptuma)	MMA	Ir(ppy) <sub>2</sub> (ptuma) <sup>a</sup>	MMA <sup>a</sup>	Resa (%) <sup>b</sup>	$\bar{M}_n$ (g/mol) <sup>c</sup>	<i>PDI</i> <sup>c</sup>	<i>T<sub>g</sub></i> (°C) <sup>d</sup>
1	50	1	130	42	18800	1.7	120
1	100	1	150	45	20100	1.8	122

<sup>a</sup> Determinata mediante analisi UV-Vis.

<sup>b</sup> Calcolata come (g di polimero / g di monomero) · 100.

<sup>c</sup> Determinati mediante GPC in THF a 25°C.

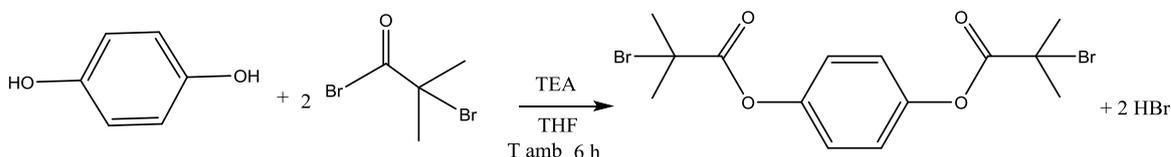
<sup>d</sup> Temperatura di transizione vetrosa determinata mediante DSC (10°C/min) in azoto.

Come esempio è riportato lo spettro del copolimero poli[**Ir(ppy)<sub>2</sub>(ptuma)-co-MMA**] 1:130.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3.79-3.49 (3H, OCH<sub>3</sub>), 2.10-1.70 (2H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.20 (CH<sub>2</sub> catena laterale), 1.11-0.80 (3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

## 5.4. Sintesi di omopolimeri di MMA mediante Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

### 5.4.1. Sintesi dell'iniziatore 1,4-(2-bromo-2metilpropionato) benzene<sup>35</sup>.

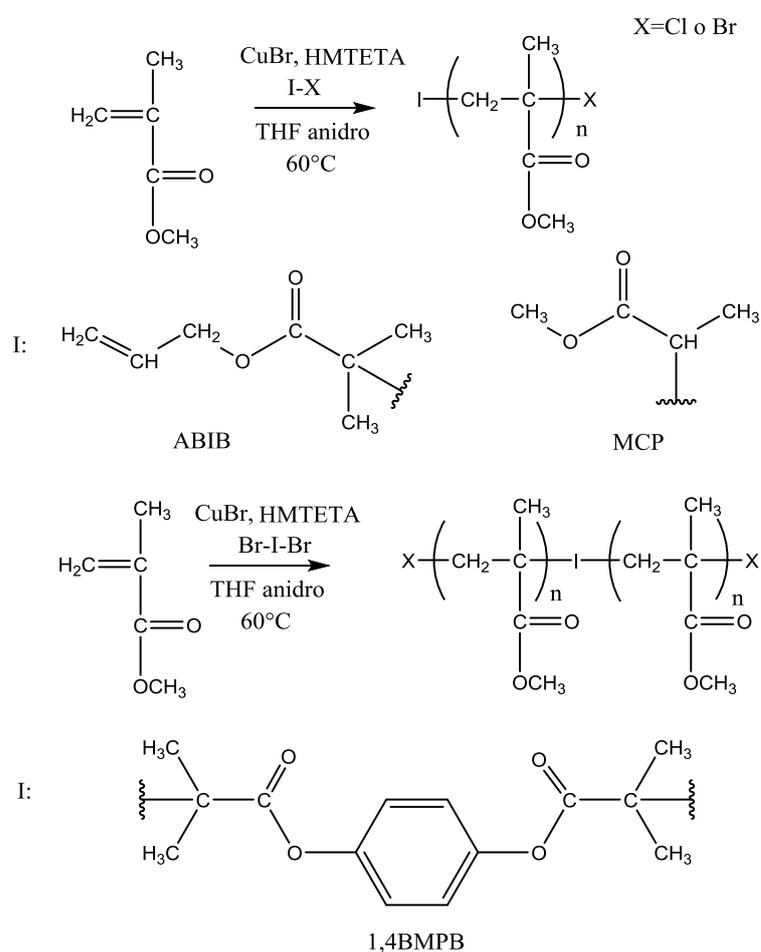


In un pallone a tre colli si aggiungono, in atmosfera di azoto anidro, 1,5 g (0,014 mol) di idrochinone, 7,6 ml (0,054 mol) di trietilammina (TEA) e 150 ml di THF anidro e, infine, si sgocciolano lentamente 6,7 ml (0,054 mol) di bromoisobutirrilbromuro. La reazione viene lasciata a T ambiente per 6h sotto agitazione. Al termine della reazione si filtra il precipitato e si evapora il solvente sotto vuoto. Il prodotto pesato, sciolto in diclorometano, viene estratto con HCl 0,1 M, con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e infine con H<sub>2</sub>O. La fase organica viene quindi anidrificata con sodio solfato anidro e in seguito il prodotto viene purificato per cromatografia su silice, usando diclorometano come eluente. Il prodotto viene cristallizzato in metanolo (resa 65%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.20 (s, 4H, aromatici), 2.10 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), ppm.

### 5.4.2. Sintesi degli omopolimeri

Il MMA è stato polimerizzato mediante ATRP in presenza di un iniziatore radicalico [allil-2-bromo-2-metilpropionato (ABIB), metil-2-cloropropionato (MCP) o 1,4-(2-bromo-2metilpropionato)benzene (1,4BMPB)], 1,1,4,7,10,10-esametiltrietilentetrammina (HMTETA) come legante, CuBr come catalizzatore e THF anidro come solvente (1 g di MMA in 15 ml THF).



Sono state preparate diverse fiale variando il rapporto tra monomero, iniziatore, catalizzatore e legante (M: I: cat: L) e il tempo di reazione.

Tutte le polimerizzazioni sono state effettuate sotto vuoto a 60°C, dopo aver eseguito una serie di cicli vuoto-azoto per degasare le soluzioni e sono state spente con metanolo a diversi tempi di reazione.

I polimeri ottenuti sono stati purificati mediante ripetute precipitazioni in metanolo: sono stati poi sciolti in diclorometano e passati su una colonna di allumina per togliere le tracce di CuBr.

I prodotti finali, dopo essere stati essiccati sotto vuoto a 70°C per alcuni giorni, fino a peso costante, sono stati caratterizzati mediante spettroscopia  $^1\text{H}$ - e  $^{13}\text{C}$ -NMR.

Polimero	Iniziatore	M: I: L: cat <sup>a</sup>	Tempo	Resa	Mn <sup>b</sup>	Mn <sup>c</sup>	PDI
ABIB-PMMA-50-4h	ABIB	50: 1: 1: 1	4 h	30%	3300	4400	1.24
ABIB-PMMA-50-8h	ABIB	50: 1: 1: 1	8 h	5%	2700	2800	1.29
ABIB-PMMA-50-16h	ABIB	50: 1: 1: 1	16 h	52%	4400	5600	1.21
ABIB-PMMA-100-8h	ABIB	100: 1: 1: 1	8 h	35%	3500	3500	1.30
ABIB-PMMA-100-16h	ABIB	100: 1: 1: 1	16 h	43%	3800	3900	1.30
ABIB-PMMA-100-24h	ABIB	100: 1: 1: 1	24 h	60%	3800	3900	1.28
MCP-PMMA-50-4h	MCP	50: 1: 1: 1	4 h	32%	n.d.	3000	1,60
MCP-PMMA-50-6h	MCP	50: 1: 1: 1	6 h	47%	n.d.	7700	1.60
1,4BMPB-PMMA-100-6h	1,4BMPB	100: 1: 1: 1	6 h	39%	4900	5000	1.23

a) Rapporto tra monomero (M), iniziatore (I), legante (L), e catalizzatore (cat).

b) Calcolato tramite  $^1\text{H}$ -NMR.

c) Calcolato tramite GPC.

Come esempio sono riportati gli spettri di ABIB-PMMA-100-16h, MCP-PMMA-50-6h e 1,4BMPB-PMMA-100-6h.

ABIB-PMMA-100-16h:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.90 (m, 1H, =CH ABIB), 5.40-5.20 (dd, 2H,  $\text{CH}_2=$  ABIB), 4.56 (d, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$  ABIB), 3.81-3.49 (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.11-1.71 (2H,  $\text{CH}_2$  della catena principale), 1.10-0.81 (3H,  $\text{CH}_3$  metacrilico e 6H,  $\text{CH}_3$  ABIB) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 178.8 e 177.6 (C=O ABIB e PMMA), 133.0 (=CH ABIB), 119.0 ( $\text{CH}_2=$  ABIB), 65.9 ( $\text{CH}_2\text{CH-CH}_2$  ABIB), 59.2 (C-Br), 55.0 ( $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 52.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 45.5-45.1 ( $\text{CH}_2$  della catena principale), 42.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  ABIB), 22.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  ABIB), 19.4 e 17.1 ( $\text{CH}_3$  metacrilico) ppm.

MCP-PMMA-50-6h:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.79-3.49 (3H,  $\text{OCH}_3$  MCP e PMMA), 2.10-1.70 (2H,  $\text{CH}_2$  della catena principale), 1.11-0.80 (3H,  $\text{CH}_3$  metacrilico) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 178.7 e 177.7 ( $\text{C}=\text{O}$  MCP e PMMA), 59.1 ( $\text{C-Cl}$ ), 55.0 ( $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 52.5 ( $\text{OCH}_3$  MCP e PMMA), 45.6-45.2 ( $\text{CH}_2$  della catena principale), 19.4 e 17.2 ( $\text{CH}_3$  metacrilico e MCP) ppm.

1,4BMPB-PMMA-100-6h:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.10 (s, 4H, CH aromatici 1,4 BMPB), 3.80-3.48 (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.09-1.72 (2H,  $\text{CH}_2$  della catena principale), 1.10-0.82 (3H,  $\text{CH}_3$  metacrilico) ppm.

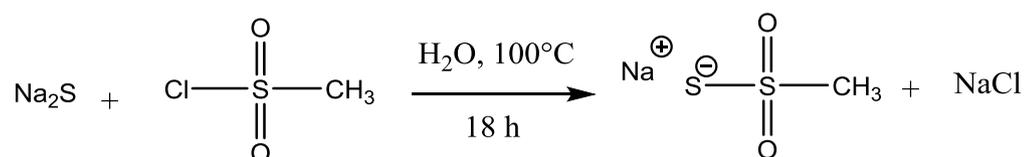
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 178.8 e 177.6 ( $\text{C}=\text{O}$  1,4BMPB e PMMA), 148.9 (C aromatico quaternario 1,4BMPB), 122.8 (CH aromatici 1,4BMPB), 59.2 ( $\text{C-Br}$ ), 55.0 ( $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 52.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 45.5-45.1 ( $\text{CH}_2$  della catena principale), 19.4 e 17.1 ( $\text{CH}_3$  metacrilico) ppm.



della catena principale), 42.2 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$  ABIB), 22.8 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_2$  ABIB), 19.4 e 17.1 ( $\text{CH}_3$  metacrilico) ppm.

## 5.5.2. Funzionalizzazione del gruppo terminale mediante reazione con sodio metantiosulfonato

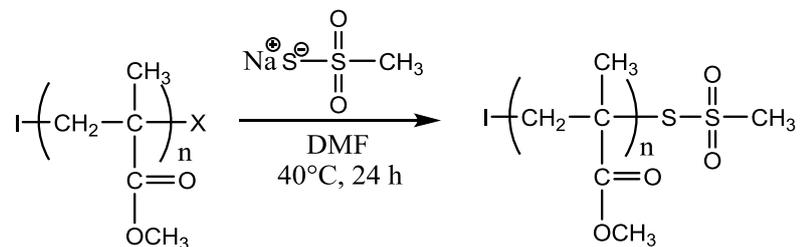
### 5.5.2.1. Sintesi di sodio metantiosulfonato<sup>37</sup>



Una soluzione di 24,0 g (0,1 mol) di solfuro di sodio in 38 ml di acqua demineralizzata viene raffreddata a 0° C e vi si sgocciolano lentamente 7,7 ml (0,1 mol) di metansulfonilcloruro precedentemente distillato. La miscela viene mantenuta a riflusso per 18h. Il precipitato giallo viene quindi filtrato e le acque portate a secco. Il prodotto viene cristallizzato in etanolo (resa 40%).

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O): 3.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm

### 5.5.2.2. Conversione a metantiosulfonato<sup>38</sup>



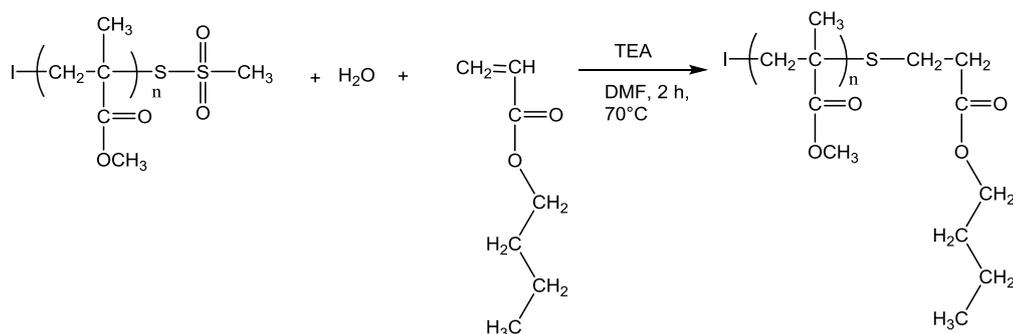
In un pallone a tre colli, in atmosfera di azoto anidro, si sciolgono 0,30 g ( $1.10^{-4}$  mol) di PMMA-X (X=Cl o Br) e 0,067 g ( $5.10^{-4}$  mol) di metantiosulfonato di sodio in 3 ml di DMF anidra e la miscela viene mantenuta sotto agitazione, alla T di 40°C per 24h. Successivamente il solvente viene evaporato sottovuoto e si aggiunge cloroformio: l'eccesso di metansulfonilsolfonato precipita e si rimuove tramite filtrazione. Il polimero viene purificato mediante successive precipitazioni in metanolo, essiccato ed analizzato tramite NMR (resa 78%).

Come esempio è riportato uno spettro di ABIB-PMMA-100-16h-S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5.90 (m, 1H, =CH ABIB), 5.4-5.2 (2d, 2H, CH<sub>2</sub>= ABIB), 4.56 (d, 2H, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub> ABIB), 3.79-3.48 (3H, OCH<sub>3</sub>), 2.10-1.71 (2H, CH<sub>2</sub> della catena principale), 1.11-0.80 (3H, CH<sub>3</sub> metacrilico e 6H, CH<sub>3</sub> ABIB) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 178.8-177.7 (C=O ABIB e PMMA), 133.0 (=CH ABIB), 119.0 (CH<sub>2</sub>= ABIB), 65.9 (CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub> ABIB), 55.0 (CH<sub>2</sub>-C), 52.5 (OCH<sub>3</sub>), 45.6-45.2 (CH<sub>2</sub> della catena principale), 42.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ABIB), 22.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ABIB), 19.3 e 17.1 (CH<sub>3</sub> metacrilico) ppm.

### 5.5.2.3. Reazione “one pot”: sintesi di MCP-PMMA-50-6h-BA.



In un pallone si sciolgono 0,2 g ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol) di PMMA tiosulfonato, trietilammina (1,5 equivalenti) e butilacrilato BA (1,5 equivalenti) in 3 ml di DMF e si lascia la reazione sotto agitazione a 70°C per 2 h. In seguito il solvente viene evaporato sotto vuoto, si scioglie il tutto in diclorometano e si precipita il polimero in metanolo (resa 82%). Il polimero è caratterizzato tramite NMR.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.00 (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> BA), 3.79-3.48 (3H, OCH<sub>3</sub>), 2.11-1.72 (2H, CH<sub>2</sub> della catena principale e 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> e OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> BA), 1.11-0.81 (3H, CH<sub>3</sub> metacrilico e 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> BA) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 178.7 e 177.7 (C=O MCP e PMMA), 65.1 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 55.0 (CH<sub>2</sub>-C), 52.5 (OCH<sub>3</sub> MCP e PMMA), 45.6-45.2 (CH<sub>2</sub> della catena principale), 31.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.4 e 17.2 (CH<sub>3</sub> metacrilico e MCP), 14.4 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

## 5.6. Preparazione dei campioni per le misure di fotoemissione

Al fine di effettuare le analisi delle proprietà fotofisiche, il monomero  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{ptuma})\text{Cl}$  è stato sciolto in diclorometano, in modo da ottenere soluzioni diluite: 1 mg di composto solubilizzato in 10 mL di solvente, e successivamente diluito 1:10.

Per quanto riguarda i copolimeri, sono stati ottenuti film sottili di ciascuno per deposizione di una loro soluzione in THF anidro su supporto solido mediante *spin-coating*.

Le soluzioni dei copolimeri in THF sono state poste in un bagno ad ultrasuoni per 30 minuti, e filtrate utilizzando filtri in Teflon con porosità 0.20  $\mu\text{m}$ , in modo da eliminare eventuali residui di polimero non disciolto e di polvere.

Come supporto, per la preparazione dei film, sono stati utilizzati dischi circolari di quarzo, accuratamente lavati con acqua distillata e sapone e, al fine di aumentare la loro bagnabilità, tenuti in una soluzione acquosa di NaOH al 30% in peso per 30 minuti in bagno ad ultrasuoni, lavati con acqua distillata e poi etanolo ed infine asciugati con flusso di aria calda.

5-6 gocce delle soluzioni preparate sono state depositate sui supporti (a temperatura ambiente) per spin-coating, variando opportunamente velocità, accelerazione e tempi di spinning al fine di ottenere film omogenei e senza difetti.

I film così ottenuti sono stati tenuti sotto alto vuoto in termostato a 40° C per una notte, in modo da eliminare i residui di solvente.

## BIBLIOGRAFIA

- 
- <sup>1</sup> P. Elumalai., P. Atkins, J. De Paula., *Physical Chemistry*, Oxford University Press: Oxford (2002).
- <sup>2</sup> H. Kautsky, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 216 (1939).
- <sup>3</sup> C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- <sup>4</sup> J.H. Burroughes, D.D. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990).
- <sup>5</sup> S. Kappaun, C. Slugovc, E. J. List, *Int. J. Mol. Sci.*, **9**, 1527 (2008).
- <sup>6</sup> A. B. Tamayo, S. Garon, T. Sajoto, P. I. Djurovich, I. M. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, **44**, 8723 (2005)
- <sup>7</sup> N. R. Armstrong, R. M. Wightman, E. M. Gross, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **52**, 391 (2001)
- <sup>8</sup> M. Mydlak, C. Bizzarri, D. Hartmann, W. Sarfert, G.Schmid, L. De Cola, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 1812 (2010).
- <sup>9</sup> J. D. Slinker, C. Y. Koh, G. G. Malliaras, M. S. Lowry, S. Bernhard, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 173506 (2005).
- <sup>10</sup> M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **395**, 151 (1998).
- <sup>11</sup> C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **65**, 3610 (1989).
- <sup>12</sup> I. Avilov, P. Minoofar, J. Cornil, L. De Cola, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8247 (2007).
- <sup>13</sup> H. Su, F. Fang, T. Hwu, H. Hsieh, H. Chen, G. Lee, S. Peng, K. Wong, C. Wu. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1019 (2007).
- <sup>14</sup> J. Kim, I. Shin, H. Kim, J. Lee. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1614 (2005).
- <sup>15</sup> M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, **60**, 14422 (1999).
- <sup>16</sup> C. Adachi, M. A Baldo, M. E., Thompson, S. R . Forrest, *J. Appl.Phys.* **90**, 5048, (2001).
- <sup>17</sup> D. Tordera, M. Delgado, E. Ortí, H. J. Bolink, J. Frey, M. Nazeeruddin, E. Baranoff. *Chem. Mater.* **24**, 1896 (2012).
- <sup>18</sup> L. He, L. Duan, J. Qiao, R. Wang, P. Wei, L. Wang, Y. Qiu., *Adv. Funct. Mater.* **18**, 2123 (2008).
- <sup>19</sup> M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **12**, 7970 (2006).
- <sup>20</sup> P. Chou, Y. Chi, *Chem. Eur. J.*, **13**, 380 (2007).

- 
- <sup>21</sup> H. Su, H. Chen, F. Fang, C. Liu, C. Wu, K. Wong, Y. Liu, S. Peng. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3413 (2008).
- <sup>22</sup> C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovichi, M. A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2082 (2001).
- <sup>23</sup> C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, R. C. Kwong, *Appl. Phys.* **78**, 1622 (2001).
- <sup>24</sup> S. Tokito, M. Suzuki, F. Sato. *Thin Solid Films*, **445**, 353 (2003).
- <sup>25</sup> C. Ulbricht, C. R. Becer, A. Winter, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **31**, 827 (2010).
- <sup>26</sup> X. Wang, A. Kimyonok, M. Weck. *Chem. Commun*, **31**, 3933 (2006).
- <sup>27</sup> Y. Koga, K. Matsubara. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **47**, 4358 (2009).
- <sup>28</sup> E. Holder, V. Marin, D. Kozodaev, M. A. R. Meier, B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert. *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 989 (2005).
- <sup>29</sup> G. Odian, *Principle of polymerization*, 4<sup>th</sup> edition.
- <sup>30</sup> S. Jiang, Elaborato finale, Facoltà di Chimica Industriale, Università di Bologna, A.A. 2011-2012.
- <sup>31</sup> M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. A. Pascal, Jr., G. G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.* **17**, 5712 (2005).
- <sup>32</sup> A. B. Tamayo, S. Garon, T. Sajoto, P. I. Djurovich, I. M. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **44**, 8723 (2005).
- <sup>33</sup> D.D. Perrin, W.L.F. Amarego, D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, (1966).
- <sup>34</sup> K. Binnemans, *Chem. Rev.* **109**, 4283 (2009).
- <sup>35</sup> D. M. Haddleton, C. Waterson, *Macromolecules*, **32**, 8732 (1999).
- <sup>36</sup> L. Garamszegi, C. Donzel, G. Carrot, T. Q. Nguyen, J. Hilborn, *Reactive and functional polymers*, **55**, 179 (2003).
- <sup>37</sup> E. J. Grayson, S. J. Ward, A. L. Hall, P. M. Rendle, D. P. Gambin, A. S. Batsanov, B. G. Davis, *J. Org. Chem*, **70**, 9740 (2005).
- <sup>38</sup> C. Boyer, A. H. Soeriyadi, P. J. Roth, M. R. Whittaker, T. P. Davis, *Chem. Commun.*, **47**, 1318 (2011).