

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 e caratterizzazione di complessi misti

Ir(III)-Eu(III) per l'emissione di luce bianca

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Francesco Siciliano

RELATORE

Chiar.mo Prof. Stefano Stagni

CORRELATORI

Dott.ssa Letizia Sambri

Dott. Andrea Baschieri

Sessione II

Anno Accademico 2012-2013

INDICE

<u>ABSTRACT</u>	pag.3
<u>RIASSUNTO</u>	pag.4
1. <u>INTRODUZIONE</u>	pag.5
1.1 Brevi cenni sulla luce artificiale	pag.5
<i>1.1.1 Luce artificiale ed energia termica</i>	pag.5
<i>1.1.2 OLEDs (Organic Light-Emitting Diodes)</i>	pag.5
1.2 Leganti chelanti per complessi luminescenti	pag.9
1.3 Complessi di Iridio (III)	pag.11
<i>1.3.1 Proprietà luminescenti</i>	pag.12
1.4 Complessi con ioni lantanoidei	pag.13
<i>1.4.1 Europio (III)</i>	pag.14
2. <u>SCOPO DELLA TESI</u>	pag.15
3. <u>RISULTATI E DISCUSSIONE</u>	pag.16
3.1 Sintesi e caratterizzazione del legante isocianuro 7	pag.18
3.2 Sintesi e caratterizzazione dei dimeri di Iridio (III)	pag.20
3.3 Sintesi e caratterizzazione del complesso di Eu 30	pag.23
<i>3.3.1 Spettroscopia di assorbimento UV-Vis del complesso di Eu 30</i>	pag.24
<i>3.3.2 Proprietà fotofisiche del complesso di Eu 30</i>	pag.25
3.4 Sintesi e caratterizzazione dei complessi di Ir 35, 33 e 37	pag.27
<i>3.4.1 Spettroscopia di assorbimento UV-Vis dei complessi Ir0F, Ir2F e Ir4F</i>	pag.29
<i>3.4.2 Proprietà fotofisiche dei complessi Ir0F, Ir2F e Ir4F</i>	pag.30

3.5 Sintesi e caratterizzazione dei complessi misti Ir-Eu	pag.34
3.5.1 Spettroscopia di assorbimento UV-Vis	
dei complessi Ir-Eu 39, 38 e 40	pag.40
3.5.2 Proprietà fotofisiche dei complessi Ir-Eu 39, 38 e 40	pag.42
3.6 Diagramma di cromaticità CIE 1931	pag.50
4. <u>CONCLUSIONI</u>	pag.52
5. <u>PARTE SPERIMENTALE</u>	pag.53
5.1 Sintesi del legante isocianuro	pag.53
5.2 Sintesi dei dimeri di Iridio (III)	pag.55
5.3 Sintesi del complesso di Eu 30	pag.59
5.4 Sintesi dei complessi di Ir 35, 33 e 37	pag.60
5.5 Sintesi dei complessi misti Ir-Eu	pag.61
6. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	pag.63
7. <u>RINGRAZIAMENTI</u>	pag.66

ABSTRACT

White Organic Light Emitting Diodes (WOLEDs) are promising devices to realization of light sources with low energy consumption, since they combine a high efficiency and low costs of production with the interesting feature of being able to produce large surfaces emitting good quality white light. However, lifetime, performances and costs still have to be optimized so that the WOLEDs can become commercially competitive with other more common lighting sources. The development of efficient and stable emitters plays, therefore, a key role in the progress of WOLED technology.

In the present thesis, the synthesis of single component organometallic electroluminescent molecules is described. In particular, attention has been paid to obtain Ir-Eu heterometallic complexes demonstrating a pure white light.

There were synthesized the dimers of Ir (III), with phenylpyridine ligands more or less fluorinated; to change the photophysical properties (in particular of the emitted color).

Subsequently bifunctional ligands were synthesized that contain an isocyanide (able to coordinate selectively Iridium) and a group acetylacetonate (capable of selectively coordinate Europium). These binders were then used to form luminescent complex of Eu (III). Finally, the reaction between the dimers of Ir (III) and the complex of Eu (III) has produced the Ir-Eu heterometallic complexes, also characterized both structurally and photophysically. Thanks to the two different emission centers in the same molecule has obtained an overall white light.

RIASSUNTO

Diodi organici emettitori di luce bianca (WOLEDs) sono dei dispositivi promettenti per la realizzazione di sorgenti luminose a basso consumo di energia, in quanto essi combinano un'alta efficienza e bassi costi di produzione con l'interessante caratteristica di poter produrre grandi superfici che emettono luce bianca di buona qualità.

Tuttavia, la durata, le prestazioni e i costi devono ancora essere ottimizzati affinché i WOLEDs possano diventare commercialmente competitivi con le altre più comuni fonti di illuminazione; in particolare è necessario migliorare la stabilità e l'efficienza degli emettitori.

Nella presente tesi viene trattata la sintesi di molecole organometalliche a singolo componente per ottenere un'elettroluminescenza di un bianco più puro possibile. In particolare l'attenzione è stata rivolta all'ottenimento di complessi eterometallici Ir-Eu.

Sono stati sintetizzati tre diversi dimeri di Ir (III), con sistemi fenilpiridinici variamente fluorurati come leganti; a secondo del tipo di legante si hanno delle variazioni delle proprietà fotofisiche del complesso di Ir (III) successivamente prodotto.

In seguito sono stati sintetizzati leganti bifunzionali contenenti un'unità isocianuro (in grado di coordinare selettivamente l'Iridio) e un gruppo acetilacetionato (in grado di coordinare selettivamente l'Europio).

Tali leganti sono stati poi impiegati per formare il complesso di Eu (III).

Infine, la reazione tra i dimeri di Ir (III) e il complesso di Eu (III) ha portato alla formazione dei complessi eterometallici Ir-Eu, che sono stati poi caratterizzati sia strutturalmente che fotofisicamente. Grazie ai due diversi centri emissivi presenti nella stessa molecola si è ottenuta una complessiva luce bianca.

1. INTRODUZIONE

1.1 Brevi cenni sulla luce artificiale

1.1.1 Luce artificiale ed energia termica

La produzione di luce artificiale è stata fin da sempre un grande problema per l'umanità. Per parecchie migliaia di anni le uniche fonti luminose per uso domestico e lavorativo erano originate dalla combustione di materiali rinnovabili come legno, olio, cera e più recentemente da risorse fossili come il carbone, il petrolio o il gas naturale, fino a quando alla fine del XIX secolo venne inventata la lampadina ad incandescenza.

Tuttavia, una luce incandescente resta fondamentalmente un dispositivo che converte energia termica in luce attraverso il riscaldamento di un filamento di metallo.

Lo sviluppo della lampada a fluorescenza segna la rottura definitiva tra luce artificiale ed energia termica.^[1]

1.1.2 OLEDs (Organic Light-Emitting Diodes)

Nelle lampade a fluorescenza, la luce è generata da una serie di processi di eccitazione elettronica con successiva emissione di energia luminosa quando le molecole tornano al loro stato fondamentale.

Esistono molti tipi di luminescenza basati su varie sorgenti di eccitazione, come la chemi-luminescenza, la catodo-luminescenza, la tribo-luminescenza, la foto-luminescenza e l'elettro-luminescenza.

I LEDs (Light-Emitting Diodes) sono dispositivi elettro-luminescenti e rappresentano l'ultima generazione di sorgenti luminose. I LEDs basati su semiconduttori inorganici sono stati utilizzati per decenni per varie applicazioni specifiche, come in dispositivi di segnalazione, in piccoli displays o più recentemente per scopi di illuminazione. Successivamente è stata sviluppata una nuova generazione di dispositivi elettro-luminescenti basata sull'uso di materiali organici, ossia gli OLEDs (Organic Light-Emitting Diodes).

Il primo a studiare questi dispositivi fu Tang nel 1986 che, tramite deposizione sottovuoto, formò un doppio strato di materiale (costituito da Alq₃: tris(8-idrossichinolato) di Alluminio e TAPC: 1,1-bis[(di-4-tolilammino)fenil] cicloesano) che, attraversato da corrente elettrica, emetteva luce verde.^[2]

Successivamente, Friend e colleghi nel 1990 produssero il primo OLED in cui il materiale luminescente era costituito da un polimero π -coniugato.^[3]

Le ricerche in questo settore proseguirono e fu subito chiaro che il punto fondamentale della progettazione di tali dispositivi optoelettronici altamente tecnologici era la possibilità di essere ottenuti anche da processi semplici e relativamente poco costosi.

Le prospettive industriali aperte dalla possibilità di sviluppare dispositivi luminosi leggeri, a basso costo e depositi su una grande superficie di substrato flessibile generarono rapidamente grande interesse, e ancora oggi la ricerca sugli OLEDs rimane una delle più importanti aree di interesse scientifico nel campo dei materiali organici, settore multidisciplinare che coinvolge vari settori della chimica, della fisica dello stato solido e della tecnologia per la costruzione dei dispositivi.^[4-7]

Tra gli OLEDs, i dispositivi emettitori di luce bianca (WOLEDs) hanno suscitato molto interesse per le loro potenziali applicazioni nell'illuminazione allo stato solido e nella retroilluminazione dei displays a colori.^[8-9]

L'emissione di luce bianca si ottiene dalla somma di colori complementari (ad esempio, blu e giallo o arancione) o primari (Rosso, verde e blu), e coinvolge l'intero spettro del visibile, vale a dire da 380 nm a 780 nm (Figura 1).

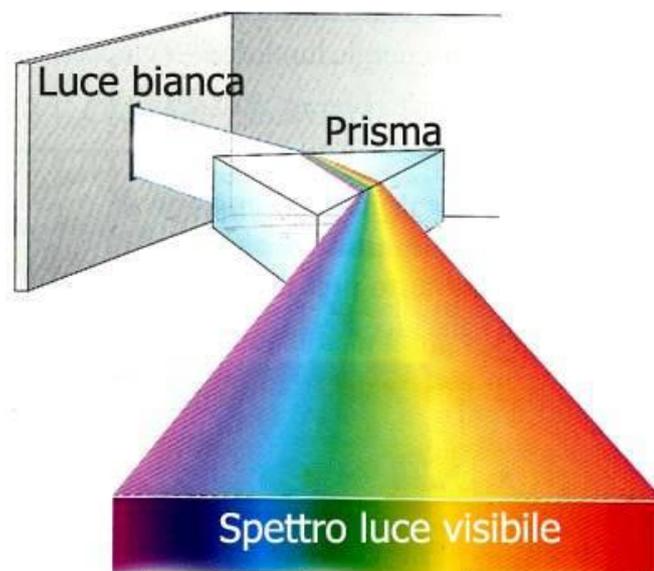


Figura 1: Spettro del visibile che compone la luce bianca

Attualmente, gli approcci possibili per ottenere luce bianca da emettitori organici e/o organometallici per elettro-luminescenza sono classificabili in due categorie: 1) metodi basati sulla combinazione di due o più emettitori di colori diversi; 2) metodi che utilizzano un singolo materiale capace di emettere simultaneamente luce a lunghezze

d'onda tali da coprire buona parte dello spettro visibile. In particolare con questo secondo approccio, si può utilizzare un singolo composto che emette nello stesso tempo luce di colori diversi dagli stati eccitati di molecole singole o di aggregati.^[10]

Rispetto ai WOLEDs multicomponenti, l'emissione diretta di luce bianca dalla fosforescenza di un singolo componente dà origine a sorgenti di luce bianca di qualità superiore, perché più stabili, più facilmente riproducibili, e con un più semplice processo di fabbricazione.^[11-12] Tuttavia, nessun materiale a singolo componente è ancora in grado di produrre una luce bianca "pura".^[13-14] Pertanto, la ricerca di nuovi materiali organici e/o organometallici emettitori di luce bianca a singolo componente è di notevole interesse per un loro potenziale impiego in dispositivi WOLEDs. Recentemente sono stati sviluppati a tal scopo sia dispositivi a singolo componente polimerici che incorporano due (blu-arancio) o tre (rosso-verde-blu) cromofori organici,^[15-16] sia dispositivi che emettono luce colorata generata da complessi metallici.^[17-18]

Negli ultimi anni, ha suscitato notevole interesse l'uso di cromofori contenenti metalli di transizione come gruppi fotoassorbenti per generare luminescenza da ioni Ln^{III} .^[19-21]

Rispetto ai più comuni cromofori organici, i cromofori contenenti metalli di transizione, specialmente complessi polipiridinici di ioni metallici d_6 (ad esempio, Ru^{II} e Os^{II}) e d_8 (soprattutto Pt^{II}), hanno ottime proprietà chimico-fisiche, utili a trasferire energia ai lantanidi. Infatti questi complessi presentano: (i) assorbimenti intensi, (ii) tempi di vita dello stato eccitato sufficientemente lunghi, che portano a massimizzare la probabilità di trasferimento di energia allo ione Ln^{III} , (iii) buona stabilità termica, fotofisica e chimica dovuta alla natura covalente dei legami (tra il metallo e i leganti) e alla chelazione, (iv) ampi "Stokes shift" che facilitano la separazione tra eccitazione ed emissione con il vantaggio di evitare il fenomeno del self-quenching, ossia l'attenuazione della luminescenza a causa del trasferimento di energia da una molecola all'altra del fluoroforo stesso. Inoltre gli assorbimenti e le emissioni di queste specie dipendono dal complesso nella sua totalità. Variando infatti la sfera di coordinazione del centro metallico è possibile intervenire sui livelli energetici degli orbitali molecolari coinvolti e progettare nuovi complessi migliorandone l'efficienza di emissione, la stabilità chimica e fotochimica e modificandone l'emissione.^[19-20]

La maggior parte degli studi in questo settore hanno impiegato ioni Ln^{III} che presentano massimi di emissione nella regione del vicino-IR (Nd^{III} , Yb^{III} , Er^{III} e Pr^{III}) e dell'UV-Vis (es. Eu^{III}).

Recentemente sono stati pubblicati molti lavori che sfruttano complessi di Ir (III) con leganti ciclometallanti di tipo fenilpiridina in grado di emettere nella regione del blu. E' stato inoltre osservato che, con un'accurata scelta di leganti e sostituenti, è possibile modulare e variare l'emissione (Figura 2). Questi complessi risultano essere i candidati ideali per l'utilizzo in complessi misti con Eu^{III} .^[22-23]

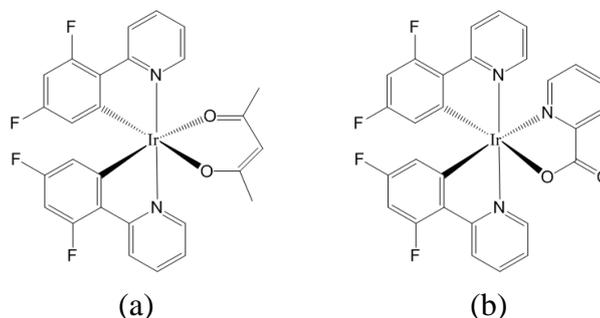


Figura 2: Esempi di complessi di Ir^{III} che emettono nel blu: a) [(4,6-difluorofenil)-piridinato- N,C^2] $_{2}\text{Ir}$ (acetilacetonato); b) [(4,6-difluorofenil)-piridinato- N,C^2] $_{2}\text{Ir}$ (picolinato)

Infatti, nel caso particolare di complessi eterometallici Ir-Eu (comprendenti un centro emissivo con Ir^{III} e uno con Eu^{III}), la foto-luminescenza dei componenti che li costituiscono, e cioè l'emissione della frazione contenente l' Eu^{III} (rosso) e l'emissione del blocco d con Ir^{III} (i suoi contributi emissivi possono variare dal blu al verde) danno luogo alla formazione di luce bianca generata da una singola molecola. Ciò è dimostrato da De Cola et al. per complessi con $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Eu}^{\text{III}}$ (Figura 3)^[21] e da altri gruppi di ricerca che hanno usato diverse combinazioni di emettitori nel rosso e nel blu.^[24-25]

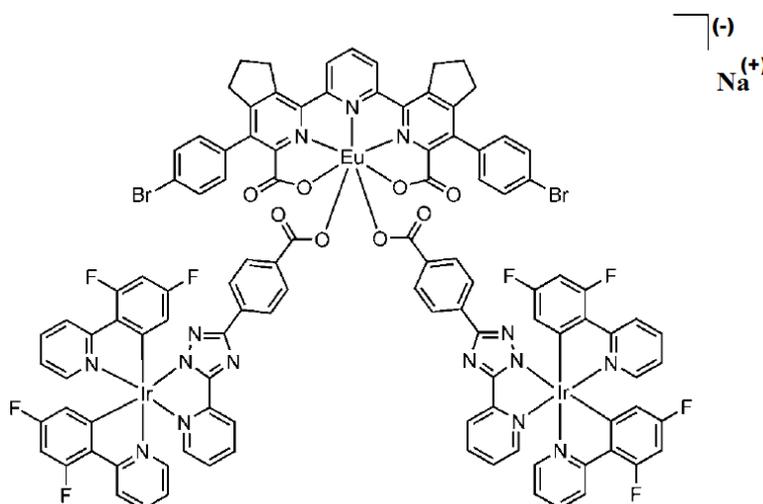


Figura 3: Complesso di $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Eu}^{\text{III}}$ proposto dal gruppo De Cola che emette luce bianca

1.2 Leganti chelanti per complessi luminescenti

I leganti chelanti svolgono un ruolo importante nello sviluppo sia della classica chimica di coordinazione che nella chimica dei materiali a base di metalli di transizione.

Grazie alle loro efficienti proprietà luminescenti, i complessi metallici contenenti leganti chelanti hanno suscitato un ampio interesse per potenziali applicazioni in OLEDs^[26-28] e per altre tecnologie elettro-luminescenti.^[29]

I leganti ciclometallanti aromatici sono stati comunemente usati per ottenere complessi luminescenti,^[30-32] il cui successo è attribuito ai seguenti fattori: **(i)** rispetto ad altri leganti organici, i leganti ciclometallanti tendono a formare un'interazione di legame più forte con i metalli di transizione; **(ii)** il forte legame metallo-legante incrementa il gap di energia d-d (questo vale in modo particolare per gli elementi metallici della terza serie di transizione); **(iii)** il verificarsi di transizioni elettroniche π - π^* legante-centrato poco separate permette una facile messa a punto della lunghezza d'onda di emissione.

Uno degli esempi più noti di via sintetica, è quello relativo alla metallazione diretta di un legame C-H di un anello aromatico legato ad un eterociclo aromatico contenente un atomo donatore il cui meccanismo è schematizzato nella Figura 4.^[33]

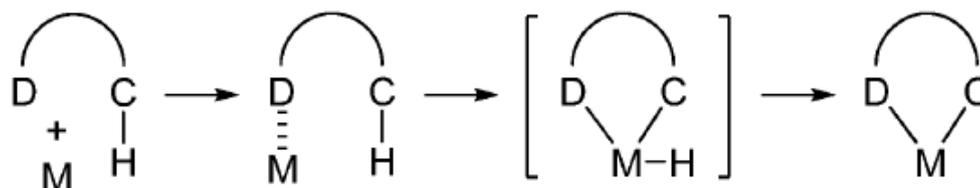


Figura 4: Schematizzazione della reazione di ciclometallazione

Con il simbolo D viene indicato un donatore che può formare un legame dativo con il metallo di transizione, facendo in modo che l'adiacente legame C-H sia vicino al centro metallico elettron-ricco. Dopo l'iniziale coordinazione, si ha la rottura intra-molecolare del legame C-H per formare un ciclo contenente il metallo e un frammento metallo idruro; questo intermedio subisce poi perdita di idrogeno dando origine al frammento metallociclo più stabile.

I leganti ciclometallanti più comuni sono generalmente costituiti da un anello fenilico variamente sostituito legato opportunamente ad un anello eterociclico contenente uno o più atomi di azoto.

Il tipico esempio di legante C^N è la 2-fenilpiridina (ppyH) (Figura 5) in grado di legarsi a molti ioni metallici della seconda e terza serie di transizione, formando metallocicli a 5 membri attraverso l'attivazione del legame C-H in posizione orto dell'anello fenilico adiacente al frammento del 2-piridile.

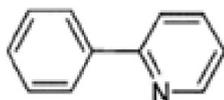


Figura 5: 2-fenilpiridina (ppyH)

Poiché questa trasformazione comporta la rimozione di un protone dall'anello aromatico, tutti i leganti ciclometallanti aromatici sono anionici, e formano quindi interazioni covalenti molto forti tra il C del legante e il metallo.

Grazie a queste forti interazioni metallo-legante quindi, la ciclometallazione offre un buon protocollo sintetico per l'ottenimento di efficienti complessi luminescenti. Inoltre il gap di energia π - π^* del legante C^N gioca un ruolo importante nella messa a punto della lunghezza d'onda di emissione dei complessi metallici, e per ottenere complessi che emettano nella zona del blu, è necessario che questo gap sia relativamente elevato.^[33]

Per aumentare il gap di energia π - π^* , un metodo diffuso è quello di introdurre sull'anello fenilico sostituenti elettron-donatori come i gruppi 2,4-difluoro, che portano alla formazione del legante chelante C^N 2,4-difluorofenilpiridina (dFppyH) (Figura 6).^[34]

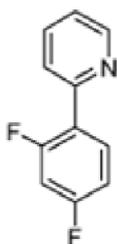


Figura 6: 2,4-difluorofenilpiridina (dFppyH)

1.3 Complessi di Iridio (III)

I chelanti ciclometallati illustrati sono in grado di reagire con vari metalli di transizione appartenenti alla seconda e terza serie, per formare complessi stabili.

La maggior parte di essi manifesta un'intensa foto-luminescenza rendendoli buoni candidati per il loro utilizzo in varie applicazioni optoelettroniche come sensori e dispositivi elettro-luminescenti.

In particolare, alcune proprietà dei complessi di Ir (III), come la versatilità sintetica e un adeguato tempo di vita dello stato di tripletto, rendono questi composti dei buoni candidati per la fabbricazione di OLEDs ad alta efficienza.^[35]

Inoltre in questi complessi è possibile modulare facilmente la lunghezza d'onda della radiazione emessa, e quindi del colore (color-tuning), variando opportunamente i leganti;^[2,26,29] infatti si possono ottenere emettitori stabili ed efficienti negli intervalli dei tre colori primari, blu (450 – 470 nm), verde (500 – 550 nm) e rosso (650 – 700 nm), ottenendo così dispositivi che emettono nell'intero spettro del visibile (Figura 7).^[36-38]

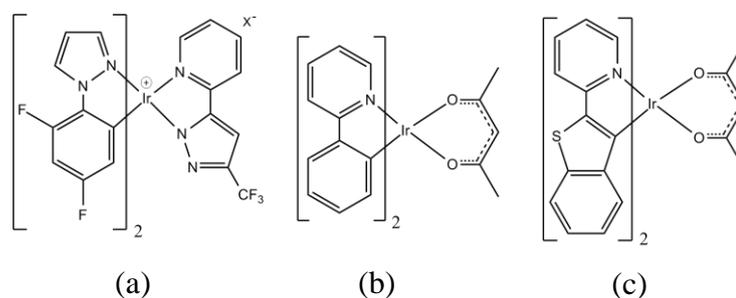


Figura 7: Esempi di complessi di Ir^{III} che emettono nel a) blu, b) verde e c) rosso.

Negli ultimi anni sono stati preparati numerosi complessi metallici eterolettici di Ir (III) con due leganti C^N uguali e un legante chelante bidentato.

La procedura tipica per la sintesi coinvolge dapprima la preparazione di dimeri di Ir con cloruri a ponte, con formula [(C^N)₂Ir(μ-Cl)]₂, seguita dalla reazione con chelanti ancillari L^X (dove L^X è un chelante bidentato che presenta un'entità neutra L e una anionica X o neutra N^N), come ad esempio l'acetilacetionato (acac), l'N-metilsalicilimina (sal) o il picolinato (pic) (Figura 8).^[39-40]

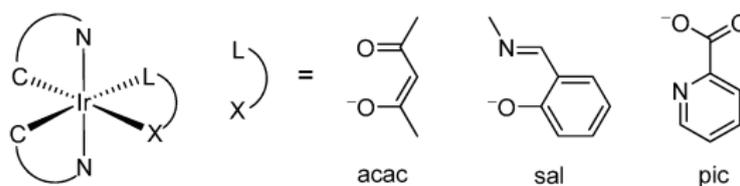


Figura 8: Esempi di chelanti ancillari per complessi eterolettici di Ir^{III}

Molti dei complessi eterolettici $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{L}^{\wedge}\text{N} \text{ o } \text{N}^{\wedge}\text{N})]$ sono noti per il fatto che a temperatura ambiente mostrano proprietà di fosforescenza simili a quelle dei complessi tris-ciclometallati, indicatore che la luminescenza è principalmente controllata dal comune frammento $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]$, mentre il legante L^N o N^N influenza fortemente la lunghezza d'onda di emissione; più sarà estesa la delocalizzazione elettronica e più la lunghezza d'onda di emissione sarà spostata verso il rosso.^[39]

1.3.1 Proprietà luminescenti

La preparazione di complessi blu fosforescenti altamente efficienti, è stata a lungo considerata un traguardo difficile da raggiungere rispetto alla più semplice preparazione di complessi con una lunghezza d'onda di emissione maggiore che produce fosforescenza verde, arancione o rossa.^[41]

Il motivo sta nella selezione di opportuni cromofori che posseggano sia un'ampia energia di transizione π - π^* intra-legante che $^3\text{MLCT}$.

In Figura 9 e Figura 10 sono riportati alcuni esempi di complessi omolettici ed eterolettici in grado di emettere nel blu.

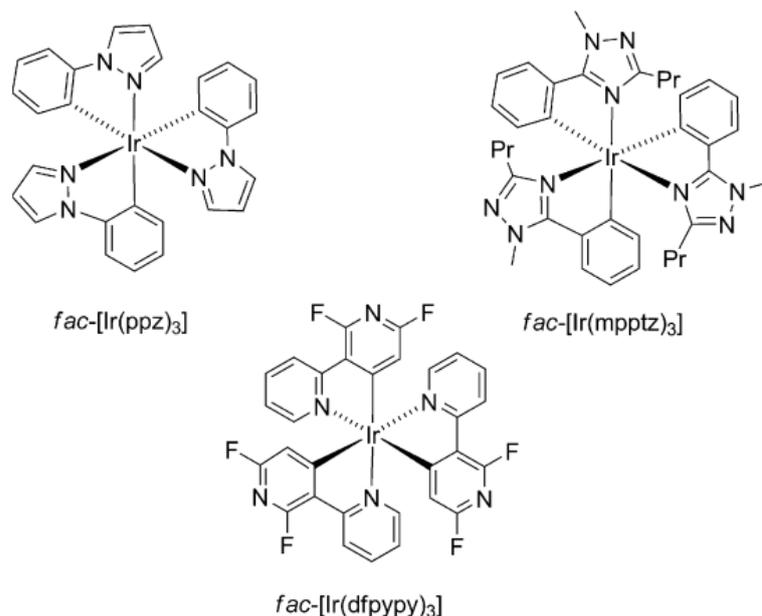


Figura 9: Esempi di complessi omolettici di Ir^{III} che emettono nel blu

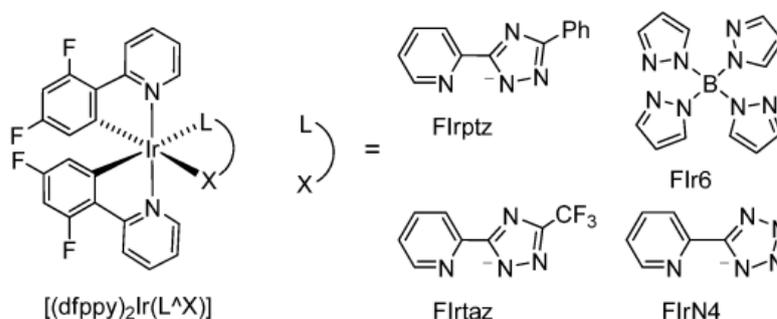


Figura 10: Esempi di complessi eterolettici di Ir^{III} che emettono nel blu

Uno dei leganti più usati per sintetizzare complessi fosforescenti emettitori di luce blu è il chelante ciclometallante C^N 2,4-difluorofenilpiridina.^[42]

1.4 Complessi con ioni lantanoidei

I lantanidi nello stato di ossidazione +3 si comportano come tipici acidi hard, e presentano una spiccata ossofilicità.

I complessi con ioni Ln (III) presentano in genere dei leganti chelanti in grado di assorbire energia nella regione dell'UV passando allo stato eccitato, con successivo trasferimento di energia assorbita al centro metallico.^[21]

1.4.1 Europio (III)

Grazie ai lunghi tempi di vita dello stato eccitato dell'emissione nel rosso dell' Eu^{III} , si ha un tempo di risoluzione dell'emissione molto buono, che permette una sempre più crescente attenzione di tali complessi per applicazioni in test biologici e in sensori,^[43-44] ma anche in dispositivi emettitori di luce.^[45-46]

I complessi di Eu (III) mostrano un assorbimento debole o addirittura nullo nella regione dello spettro visibile e spesso richiedono la presenza di 'antenne' foto-assorbenti per la raccolta di energia per l'ottenimento di un'efficiente foto-luminescenza.^[47-48]

Un esempio di complesso di Eu (III) che emette rosso è riportato in Figura 11.

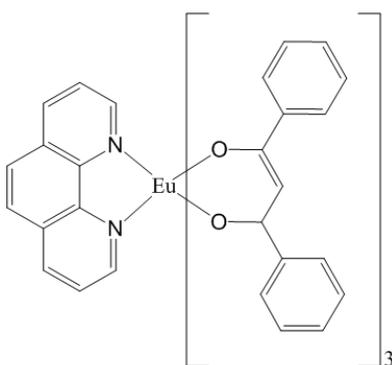


Figura 11: Tris(dibenzoilmetano)mono(1,10-fenantrolina) di Europio (III)

2. SCOPO DELLA TESI

Negli ultimi decenni la ricerca scientifica si è indirizzata sempre più verso la progettazione di dispositivi che si basano sul fenomeno dell'eletto-luminescenza.^[49-50]

In particolare gli studi si sono incentrati sull'ottenimento di materiali organici e/o organometallici che emettano luce se attraversati da corrente elettrica, per la creazione di OLEDs (Organic Light-Emitting Diodes).^[2-7]

Esempi più recenti di tale tecnologia si riscontrano nella progettazione dei WOLEDs (White Organic Light-Emitting Diodes).^[8-9] Il centro fotoattivo di questi ultimi materiali può essere costituito da un singolo componente che comprende nella sua struttura molecolare più centri emissivi, ciascuno dei quali manifesta, ad una data lunghezza d'onda d'eccitazione, un colore specifico (specifico spettro di lunghezze d'onda emesse nel visibile), dalla cui somma possa essere prodotta luce bianca.^[10-18]

In questo lavoro di tesi l'obiettivo è stato quello di sintetizzare complessi eterometallici Ir-Eu che potessero essere utilizzati per lo scopo appena descritto.

Inizialmente è stata eseguita la sintesi di tre dimeri di Iridio (III) (reattivi chimicamente, ma inattivi fotofisicamente), variamente sostituiti con leganti fenilpiridinici più o meno fluorurati. Successivamente l'attenzione è stata rivolta alla sintesi di complessi modello di Iridio (III) ed Europio (III) necessari per il confronto con le proprietà fotofisiche dei finali complessi eterometallici Ir-Eu.

Sono stati scelti i complessi di Ir (III) perché oltre a presentare buona versatilità sintetica, sono caratterizzati da ottime proprietà di fosforescenza e da un'elevata resa quantica.^[35]

Oltre a ciò, è possibile modularne facilmente la lunghezza d'onda della radiazione emessa, variando opportunamente i leganti.^[2,26,29]

Successivamente il gruppo di ricerca della Dott.ssa Sambri presso il quale ho svolto la mia tesi ha ritenuto interessante far reagire ciascun dimero di Iridio (III) con un complesso di Europio (III) (che emette nel rosso) opportunamente sintetizzato, per la creazione di un unico composto trinucleare organometallico Ir-Eu che con opportune condizioni operative e opportune lunghezze d'onda d'eccitazione manifestasse il bianco più puro possibile (valutato con diagramma di cromaticità CIE).

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

La necessità di ridurre il consumo di energia elettrica globale unito alla bassa efficienza dei sistemi di illuminazione tradizionali (ad esempio le lampade ad incandescenza) ha permesso e facilitato l'incremento della ricerca scientifica per quanto riguarda lo sviluppo di diodi organici emettitori di luce bianca (WOLEDs) come dispositivi per l'illuminazione più efficienti e funzionali.^[1,8-9]

La tecnologia OLED offre la peculiare possibilità di progettare dispositivi emettitori di luce a basso costo di produzione, leggeri, flessibili e trasparenti.

Per via di queste proprietà interessanti, le fonti di illuminazione basate su diodi organici che emettono luce bianca (WOLEDs) sono state intensamente studiate.^[11-18]

Essendo componenti elettronici che funzionano allo stato solido creano luce con minore formazione di calore e dissipano, di conseguenza, meno energia (processi parassiti), per tal motivo oltre che per l'illuminazione domestica essi possono essere utilizzati per tanti scopi differenti come ad esempio la retroilluminazione dei displays a colori.^[8-9]

Un'ideale emissione bianca dovrebbe essere composta dai tre colori primari (blu, verde e rosso) o da due colori complementari (per esempio arancione e blu) e coprire l'intera gamma dello spettro visibile che va dai 380 nm ai 780 nm.

La combinazione di emettitori di diversi colori richiede un adeguato controllo dei processi di trasferimento di energia^[19-22] infatti, comunemente gli eccitoni si originano negli emettitori a energia più elevata (blu) per poi passare a quelli a più bassa energia (arancione/rosso), con conseguente emissione da parte di solo questi ultimi, quando si verifica il completo trasferimento di energia.

La gestione di tali fenomeni di trasferimento di energia per garantire la produzione simultanea di luce da tutti i diversi centri emettitori è un problema critico per tutti i metodi che hanno lo scopo di emettere luce bianca.

Per queste ragioni è sempre necessario un emettitore blu che, in molti casi, è usato come componente maggioritario. Pertanto, notevoli sforzi sono stati concentrati sullo sviluppo di strutture che diano un'efficiente emissione blu dato che questo colore non è facilmente ottenibile.^[41] Per quanto riguarda i complessi di Iridio, una fluorurazione più o meno presente nei leganti ciclotetralanti con la presenza di isocianuri come leganti ancillari, è un esempio rappresentativo di modifiche strutturali volte a spostare l'emissione di tali molecole verso la regione spettrale del blu.^[41-42]

Nel campo della foto-luminescenza, gli ioni Ln^{3+} con le loro intrinseche proprietà elettroniche, invece, sono gli unici a mostrare luminescenza sia nella regione del vicino-IR (Yb^{3+} , Nd^{3+} , e Er^{3+}) che in quella del visibile (Eu^{3+} e Tb^{3+}).^[47-48]

Inoltre, grazie agli alti numeri di coordinazione degli ioni Ln^{3+} , è possibile l'assemblaggio di composti eterometallici da predefiniti precursori Ln-organici con altri ioni di metalli di transizione.

I complessi con Eu (III) mostrano ad esempio un'emissione caratteristica centrata a 612 nm (rosso) dovuta alla transizione tra il livello energetico $^5\text{D}_0$ e quello $^7\text{F}_2$.

Spesso però richiedono la presenza di molecole fortemente foto-assorbenti per la raccolta dell'energia per un'efficiente foto-luminescenza.^[47-48]

I leganti donatori utilizzati per sensibilizzare l'emissione dei lantanidi di solito hanno un forte assorbimento nella regione dell'UV trasferendo poi la loro energia agli ioni lantanoidi accettori.^[21] Per questo scopo sta emergendo sempre più l'uso di complessi con metalli di transizione come idonei sensibilizzatori di ioni lantanoidi.^[21,47-48]

A questo scopo, come donatori energetici, sono stati scelti i complessi di Iridio (III) anche se hanno ricevuto relativamente poca attenzione,^[23-24] nonostante la semplicità di sintesi e la chiara facilità di modificarne le proprietà di assorbimento ed emissione in un ampio intervallo.^[2,26,29]

Qui dimostriamo che complessi eterometallici di Ir-Eu (Ir0F-Eu **39**, Ir2F-Eu **38**, Ir4F-Eu **40**) possono essere ottenuti da un graduale assemblaggio tra il complesso di Eu^{3+} (**30**) con i comuni dimeri di Ir^{3+} (**13**, **18**, **14**), centri collegati tra loro da un legante bifunzionale (**7**) in cui (i) il sito di coordinazione per l'Ir (III) forma un complesso Ir luminescente blu con alta energia e (ii) l'altro sito vincola con alta affinità gli ioni Eu (III). I risultanti complessi bimetallici Ir-Eu manifestano una distinta emissione dovuta a due meccanismi: le emissioni MLCT e LC dovute ai ciclo metallati di Ir (III) e l'emissione netta f-f dello ione Eu (III).

Tutti i complessi mostrano doppia emissione, ma il complesso Ir2F-Eu **38** mostra la migliore emissione di luce bianca (CIE X = 0,333, Y = 0,359) rispetto agli altri due complessi (Ir0F-Eu **39**, Ir4F-Eu **40**), grazie al perfetto equilibrio tra il trasferimento di energia dovuto alla presenza di due differenti leganti ciclo metallanti fenilpiridinici sulla porzione con l'Iridio. Utilizzando il dimero eterolettico **18** si ottiene un'emissione del complesso Ir-Eu finale con massimo nel blu più adatto al nostro scopo, intermedio a quello dei massimi di emissione nei casi che utilizzano i dimeri omolettici **13** e **14**.

Ma soprattutto, si ottiene un complesso di Iridio con un gap HOMO-LUMO che consente solo un parziale trasferimento di energia al nucleo con l'Europio.

3.1 Sintesi e caratterizzazione del legante isocianuro 7

Il legante isocianuro sintetizzato in questa ricerca (Figura 12) è stato scelto perché ha:

- Un anello fenilico che agisce come gruppo foto-assorbente per la parte dell'Europio;
- Un'alta selettività nel legarsi con i due centri metallici. Infatti è un legante bifunzionale in quanto contiene un sito di coordinazione specifico per lo ione Eu^{3+} (tramite i due ossigeni dei due carbonili del gruppo acetilacetionato) e un'estremità disponibile per l'interazione con il frammento di Ir (III) (carbonio del gruppo isocianuro).

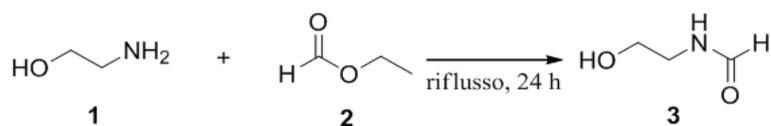
Tutto ciò è utile per creare un'unica molecola con due centri emettitori.



Figura 12: Legante 7 con evidenziate le parti che lo rendono utili per la ricerca

Esso è stato ottenuto attraverso tre passaggi:

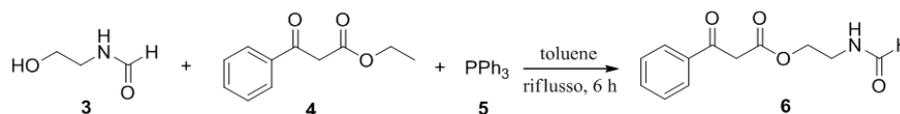
- 1) La molecola **3** è stata ottenuta tramite una reazione di formilazione di 2-amminoetanolo con etil formiato dopo aver messo a riflusso per 24 ore (Schema 1); dopodiché in seguito a raffreddamento il solvente è stato evaporato con rotavapor. Il prodotto **3** (un'ammide) è stato ottenuto con una resa del 98 %.



Schema 1: Sintesi del prodotto 3

La struttura del composto **3** ottenuto è stata confermata tramite analisi $^1\text{H-NMR}$.

2) Tramite una reazione di transesterificazione, usando trifenilfosfina come catalizzatore, l'alcol **3** è stato fatto reagire con etil benzoilacetato in toluene a riflusso per 6 ore (Schema 2) seguito da evaporazione del solvente e successiva cromatografia su colonna. Si è ottenuto il prodotto **6** con una resa del 38 %.



Schema 2: Sintesi del prodotto **6**

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ ottenuti sono risultati molto complicati a causa delle varie forme tautomeriche che coesistono contemporaneamente in equilibrio tra loro in soluzione (Figura 13).

Tra la forma M_1 e M_2 e quella m_1 e m_2 esiste un equilibrio ammidico - acido immidico, mentre tra la forma M_1 e m_1 e quella M_2 e m_2 è presente un equilibrio cheto - enolico.

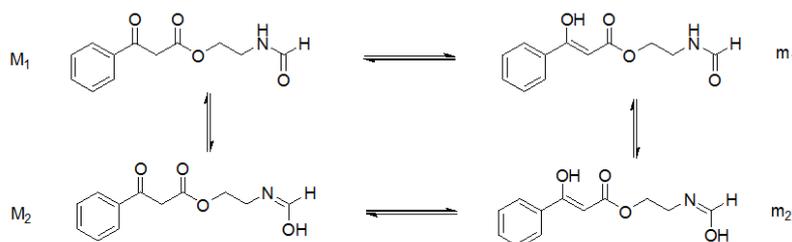


Figura 13: Equilibri tautomerici del prodotto **6** presenti in soluzione

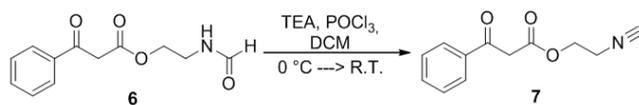
3) Per trasformare l'ammide in isocianuro è stata effettuata una disidratazione sciogliendo il prodotto **6** in DCM per poi aggiungere Et_3N .

Dopo aver raffreddato la miscela a $0\text{ }^\circ\text{C}$ è stato aggiunto l'ossicloruro di fosforo (POCl_3) come agente disidratante, in DCM goccia a goccia per 10 minuti.

Completata la reazione, l'aggiunta di una soluzione satura di Na_2CO_3 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ ne ha permesso lo spegnimento (Schema 3).

Data la pericolosità del POCl_3 , sia l'aggiunta alla soluzione che lo spegnimento della reazione sono state effettuate con estrema attenzione e cautela.

Il prodotto **7** ottenuto è stato infine estratto con DCM (quest'ultimo successivamente evaporato) per poi essere purificato con colonna cromatografica. La resa è stata del 20 %.



Schema 3: Sintesi del prodotto **7**

Anche in questo caso sono presenti forme tautomeriche e infatti nello spettro $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ sono visibili i segnali delle due forme (equilibrio cheto - enolico) (Figura 14) che coesistono contemporaneamente in soluzione.

E' stata fatta anche un'analisi di massa ESI-MS (MeOH), con formazione di ioni positivi, che ha confermato la presenza dello ione molecolare a m/z 218 [$\text{M}^+ + 1$].



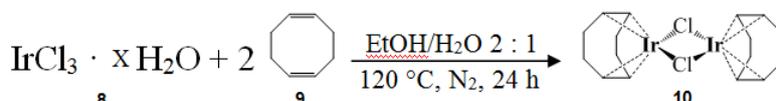
Figura 14: Equilibrio cheto-enolico del prodotto **7** presente in soluzione

3.2 Sintesi e caratterizzazione dei dimeri di Iridio (III)

I dimeri di Iridio costituiti da due cloruri legati covalentemente a ponte tra i due atomi di Iridio presenti nella molecola e da quattro fenilpiridine differentemente sostituite, necessari per i successivi passaggi di sintesi (in quanto reattivi chimicamente), sono stati ottenuti a partire dall' $[\text{Ir}(1,5\text{-cicloottadiene})\mu\text{-Cl}]_2$ che, a sua volta è stato sintetizzato dall'Iridio tricloruro idrato a seguito della reazione con 1,5-cicloottadiene.

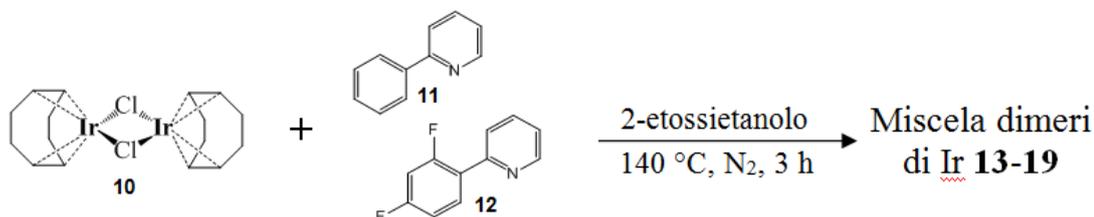
1) La metodologia utilizzata per la sintesi del dimero di Iridio con 1,5-cicloottadiene^[51] prevede la reazione di $\text{IrCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ con 1,5-cicloottadiene in una miscela EtOH/ H_2O 2:1 in atmosfera di azoto a refluxo per 24 ore (Schema 4) seguita da filtrazione e lavaggio con metanolo freddo per eliminare i reagenti rimasti.

Dopo essiccazione si è ottenuto il dimero di Ir **10** con una resa del 40.7 %.



Schema 4: Sintesi dell' $[\text{Ir}(1,5\text{-cicloottadiene})\mu\text{-Cl}]_2$

2) Il prodotto **10** è stato fatto reagire con 2-fenilpiridina e 2-(2,4-difluorofenil) piridina in 2-etossietanolo sotto azoto a refluxo per 3 ore (Schema 5)^[52] seguito da raffreddamento a temperatura ambiente, filtraggio e lavaggio con metanolo per eliminare i reagenti rimasti. Dopo essiccazione è stata ottenuta la miscela di dimeri **13-19** (Figura 15) con una resa del 73.0 %.



Schema 5: Sintesi della miscela di dimeri di Iridio **13-19**

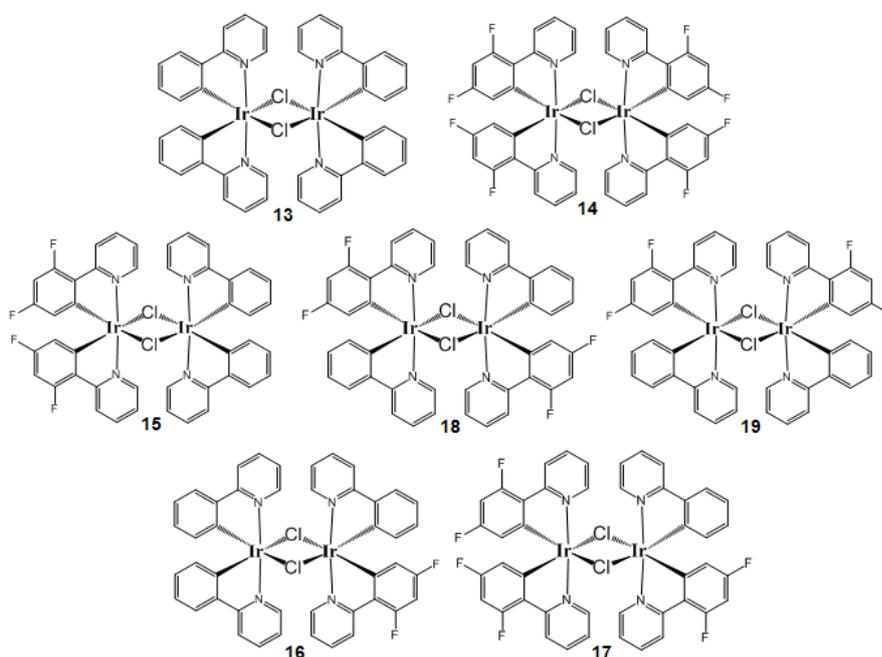
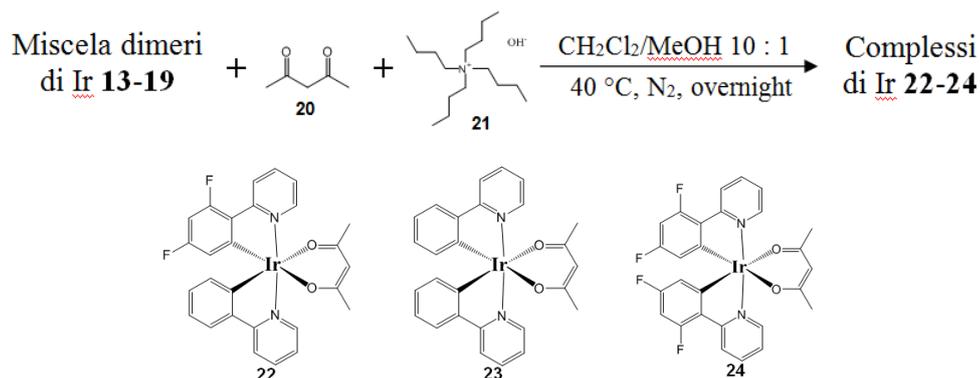


Figura 15: Miscela dimeri di Iridio **13-19**

Dato che si è ottenuta una miscela di dimeri di Iridio, si è proseguito nella sintesi per ottenerli puri (punto successivo) affinché potessero essere utilizzati singolarmente.

3) La miscela di prodotti **13-19** è stata fatta reagire con acetilacetone e tetrabuttilammonio idrossido (TBAOH) in una soluzione DCM/MeOH 10:1 sotto azoto a refluxo per tutta la

notte.^[52] Dopo evaporazione del solvente sono stati ottenuti i complessi di Ir **22-24** (Schema 6).

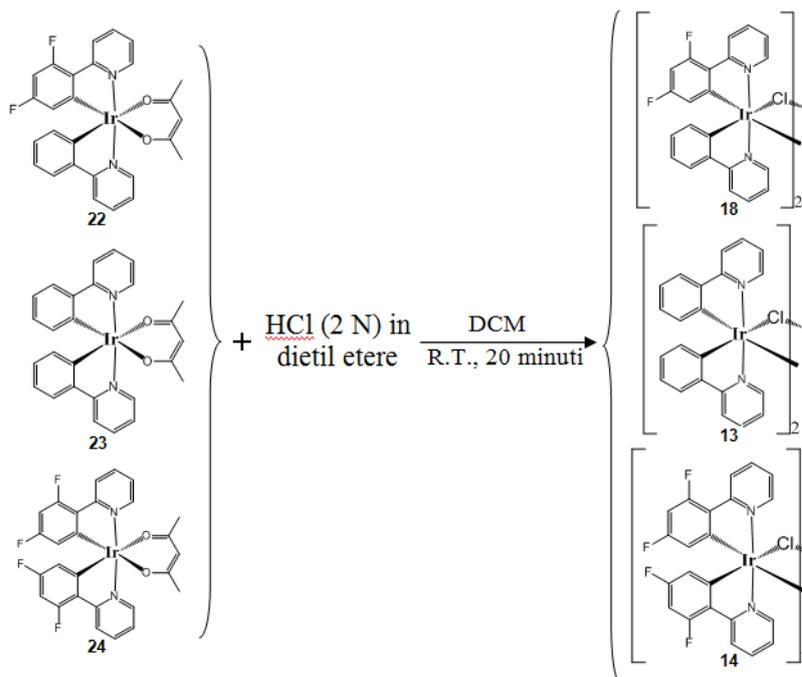


Schema 6: Sintesi dei complessi di Ir **22-24**

Quest'ultimi sono stati infine separati tramite colonna cromatografica.

4) Ciascun complesso di Ir (**22**, **23** e **24**) è stato fatto reagire con HCl (2 N in dietil etere), in DCM a temperatura ambiente per 20 minuti per distruggere il complesso con acetilacetone ed ottenere una specie clorurata nuovamente reattiva (Schema 7).

Dopo evaporazione del solvente, lavaggio con metanolo ed essiccamento, si sono ottenuti i dimeri di Ir **18**, **13** e **14** con rese quantitative.



Schema 7: Sintesi dei dimeri di Iridio **18**, **13** e **14** dopo distruzione dei complessi con acetilacetone in presenza di HCl (2 N in dietil etere)

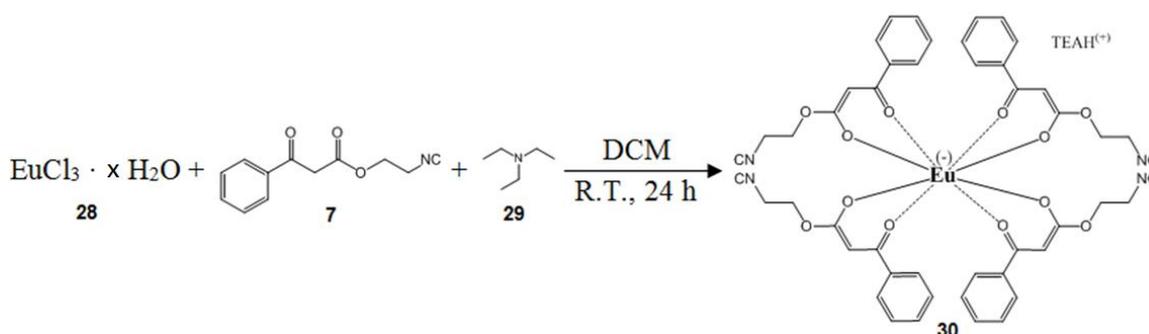
Mediante l'analisi degli spettri $^1\text{H-NMR}$ dei prodotti **18**, **13** e **14** è stato possibile affermare che i dimeri si sono formati perché compaiono solo i segnali dei protoni aromatici mentre sono assenti quelli della parte alifatica dell'acetilacetone (e cioè il protone acido e i sei protoni dei due metili) che non risultano nel dimero finale.^[52]

3.3 Sintesi e caratterizzazione del complesso di Eu **30**

Per l'ottenimento del complesso di Eu (III) è stato fatto reagire il sale $\text{EuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ con il legante **7** in una soluzione di DCM/ACN (l'acrilonitrile è stato aggiunto per solubilizzare il sale di Eu) in presenza di trietilammina Et_3N (usata come base per deprotonare l'idrogeno acido dell'acetilacetionato).

La soluzione è stata fatta reagire a temperatura ambiente per 24 ore (Schema 8).

Dopo evaporazione del solvente, è stato aggiunto etere etilico per far precipitare il sale di ammonio formatosi durante la reazione. Il prodotto **30** presente nel surnatante è stato isolato (resa del 70 %) dopo aver fatto evaporare il solvente con rotavapor.



Schema 8: Sintesi del complesso modello di Europio **30**

Non è stato possibile effettuare spettroscopia NMR sul prodotto finale a causa delle proprietà paramagnetiche dell' Eu^{III} .

Lo spettro ESI-MS (MeOH), con formazione di ioni negativi, presenta un intenso picco a m/z 1017, che corrisponde all'anione $[\text{Eu}(\text{legante}7)_4]^-$ (Figura 16).

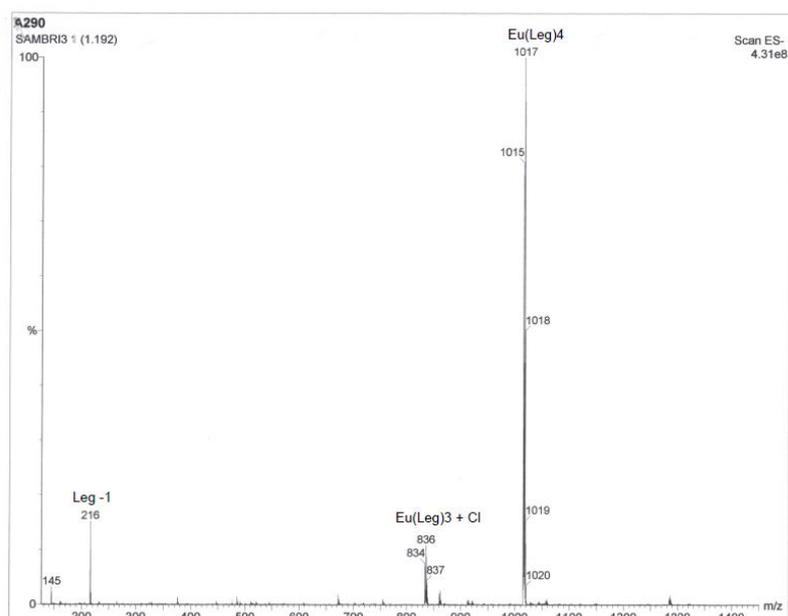


Figura 16: Spettro ESI-MS con formazione di ioni negativi del complesso di Europio **30**

3.3.1 Spettroscopia di assorbimento UV-Vis del complesso di Eu **30**

Il complesso di Eu **30** è stato caratterizzato mediante spettroscopia di assorbimento UV-Vis nella zona spettrale che va dai 240 nm agli 800 nm in soluzione di diclorometano. Lo spettro di assorbimento mostrato in Figura 17 mostra un'intensa banda di assorbimento centrata a 246 nm (con coefficiente di assorbimento molare $\epsilon = 10.03 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) attribuibile alle transizioni LC $\pi\text{-}\pi^*$ degli anelli aromatici del legante.^[53-54] La seconda banda meno intensa ed allargata, centrata intorno ai 287 nm (con $\epsilon = 4.36 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), è invece dovuta al trasferimento di carica metallo-legante (MLCT) (Tabella 1).^[53-55]

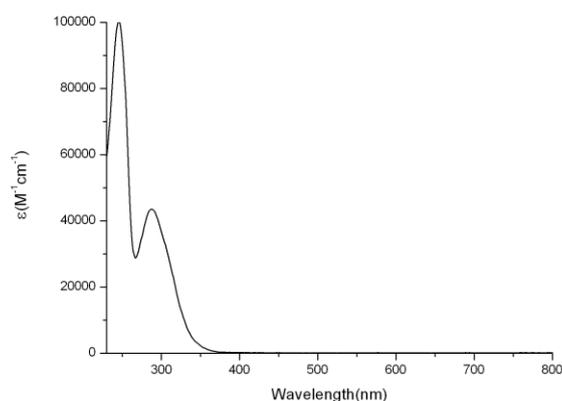


Figura 17: Spettro di assorbimento del complesso di Europio **30** ottenuto in soluzione di DCM

3.3.2 Proprietà fotofisiche del complesso di Eu 30

Per capire le proprietà dei complessi eterometallici Ir-Eu **38**, **39** e **40** è stata fatta un'accurata caratterizzazione fotofisica mediante spettroscopia di emissione steady state e risolta nel tempo dei complessi mononucleari modello, e cioè del complesso con Eu **30** e dei complessi con Ir (**33**, **35** e **37**).

Per prima cosa, sono state studiate le proprietà fotofisiche del complesso **30** nelle seguenti condizioni:

- Allo stato solido a 298 K;
- In soluzione a 298 K (in presenza di ossigeno);
- In soluzione congelata a 77 K (in presenza di ossigeno).

Sono stati registrati, quindi, gli spettri di eccitazione (Ex) e di emissione (Em), e determinati i tempi di vita (τ) e le rese quantiche (Φ) (Tabella 1).

Comp	Assorbanza λ_{max} (nm) $10^4 \epsilon$ ($M^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ (nm)	Emissione a 298 K				Emissione a 77K		Stato solido	
			τ (μs) deair	τ (μs) air	Φ deair	Φ Air	λ (nm)	τ (μs)	λ (nm)	τ (μs)
Comp Eu	246 (10.03) 287 (4.36)	612	/	86.44 (25 %) 447.42 (75 %) (612 nm)	/	1 %	592, 612, 700	267 (25 %) 573 (75 %) (612 nm)	612	251 (612 nm)

Tabella 1: Proprietà fotofisiche del complesso di Eu **30** ottenute in soluzione di DCM

Il complesso di Eu **30** in una soluzione di DCM a 298 K in presenza di ossigeno mostra la caratteristica emissione rossa con picco dominante a 612 nm dopo un'eccitazione a 320 nm (Figura 18), mentre la stessa soluzione congelata a 77 K mostra la stessa emissione dopo un'eccitazione a 330 nm (Figura 19). Il tempo di vita registrato sia in soluzione a 298 K, in presenza di ossigeno, che in quella congelata a 77 K sul massimo di emissione è biesponenziale a causa dell'interazione con il solvente, mentre la resa quantica è estremamente bassa con un valore di circa l'1 % (Tabella 1).

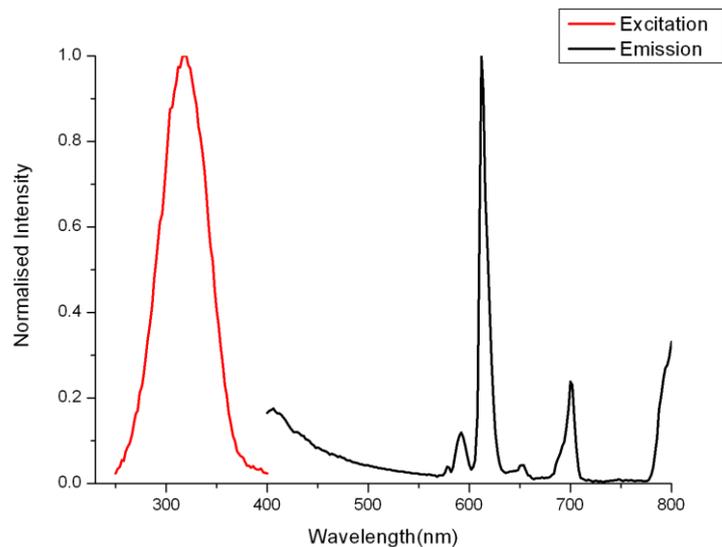


Figura 18: Spettro di eccitazione e di emissione del complesso di Europio **30** in soluzione di DCM a 298 K in presenza di ossigeno ($\lambda_{exc} = 320$ nm; max emissione = 612 nm)

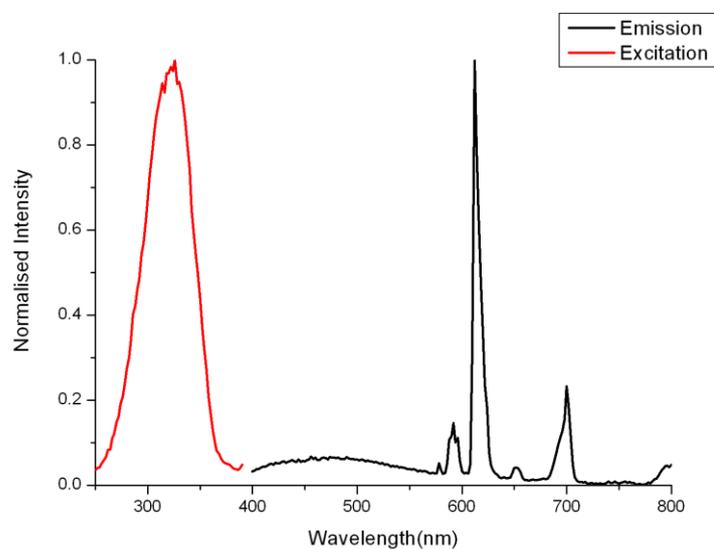


Figura 19: Spettro di eccitazione e di emissione del complesso di Europio **30** in soluzione di DCM congelata a 77 K in presenza di ossigeno ($\lambda_{exc} = 330$ nm; max emissione = 612 nm)

Quando questo complesso è misurato a 77 K, quindi allo stato solido, la forma dell'emissione non cambia, ma l'intensità dell'emissione aumenta a causa sia della diminuzione dell'interazione con il solvente (che probabilmente spegne l'emissione del complesso) che della diminuzione dei moti vibrorotazionali del complesso.

Per la soluzione a 298 K e per quella congelata a 77 K, sono state acquisite delle mappe di emissione per ottenere un accurato andamento della variazione dell'intensità di emissione con la lunghezza d'onda d'eccitazione (Figura 20 e Figura 21).

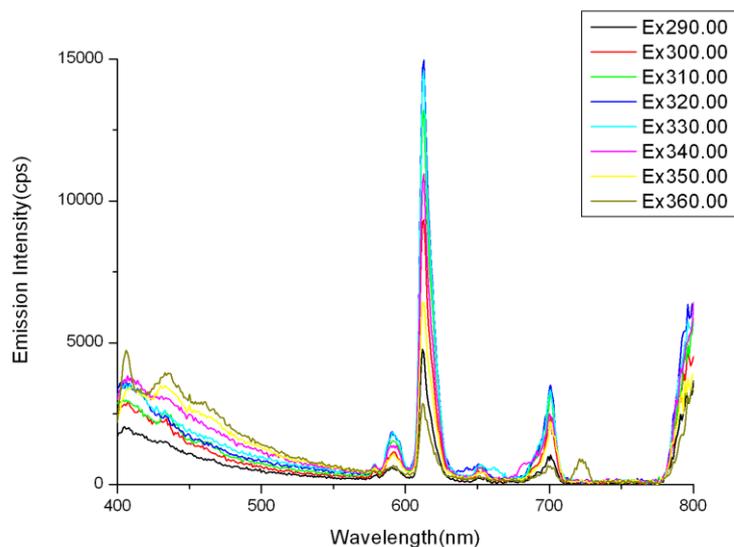


Figura 20: Mappa di emissione del complesso di Europio **30** in soluzione a 298 K in presenza di ossigeno

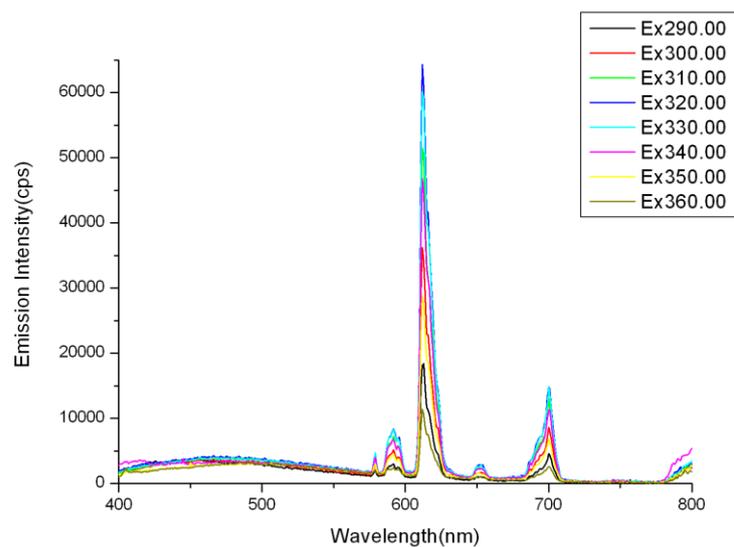


Figura 21: Mappa di emissione del complesso di Europio **30** in soluzione congelata a 77 K in presenza di ossigeno

3.4 Sintesi e caratterizzazione dei complessi di Ir **35**, **33** e **37**

Per l'ottenimento dei complessi modello di Ir (III) (Ir0F **35**, Ir2F **33**, Ir4F **37**) è stato fatto reagire il legante **7** rispettivamente con i dimeri di Iridio **13**, **18** e **14**.

Prima di tutto ciascun dimero di Ir (III) è stato disciolto in una miscela DCM/MeOH 1:1 e trattato con AgOTf, per rimuovere il ponte cloruro, e fatto reagire a temperatura ambiente per 2 ore. Se questo passaggio non si facesse, i risultanti complessi neutri presenterebbero solo un legante isocianuro (**7**) ancillare e un cloruro (Figura 22).

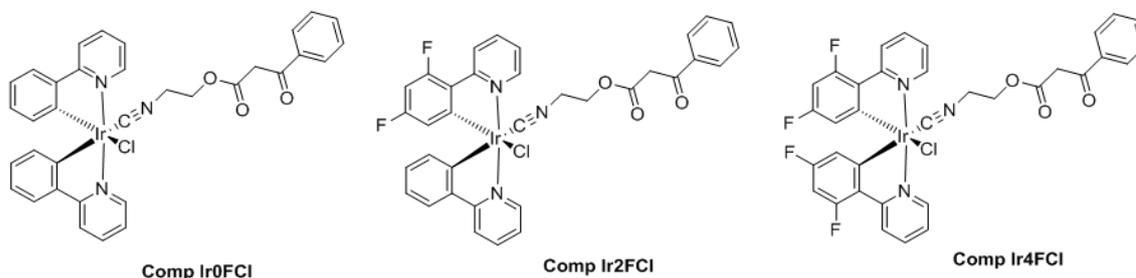
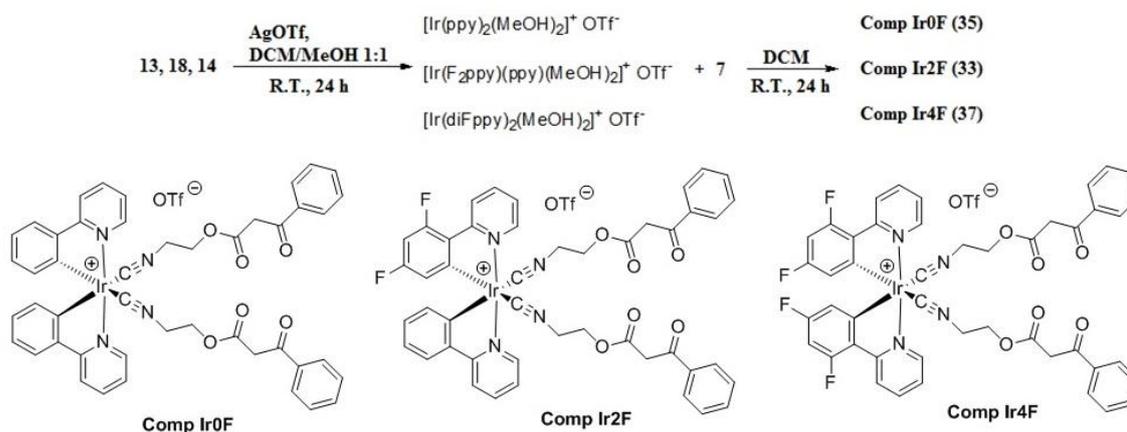


Figura 22: Complessi di Ir (III) **35**, **33** e **37** con un legante isocianuro **7** ancillare e un cloruro

Al termine del tempo previsto la soluzione è stata filtrata (per eliminare l'AgCl formatosi) ed è stato aggiunto l'isocianuro **7**. La miscela è stata lasciata reagire in DCM a temperatura ambiente per 24 ore (Schema 9). Dopo evaporazione del solvente, è stato aggiunto etere etilico per far precipitare i complessi **35**, **33** e **37** (ovviamente da reazioni distinte). I prodotti sono stati isolati dopo aver fatto evaporare il solvente con rotavapor. La resa ottenuta per ciascun complesso è stata del 50 %.



Schema 9: Sintesi dei complessi modello di Iridio **35**, **33** e **37**

La spettrometria di massa ESI-MS (MeOH), con formazione di ioni positivi ha confermato l'avvenuta formazione dei complessi Ir0F **35**, Ir2F **33** e Ir4F **37**.

Ir0F **35** presenta il picco dello ione molecolare a m/z 971, che corrisponde al catione $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{legante7})_2]^+$, Ir2F **33** presenta il picco dello ione molecolare a m/z 935, che corrisponde al catione $[\text{Ir}(\text{diFppy})(\text{ppy})(\text{legante7})_2]^+$, mentre Ir4F **37** presenta il picco dello ione molecolare a m/z 1007, che corrisponde al catione $[\text{Ir}(\text{diFppy})_2(\text{legante7})_2]^+$.

Questi complessi di Iridio (III) non sono adatti al nostro scopo di sintesi dei complessi misti Ir-Eu in quanto molto meno reattivi con il complesso di Eu **30** dei corrispettivi dimeri di Ir di partenza, ma sono essenziali per confrontare le loro proprietà fotofisiche con le frazioni comprendenti Ir^{III} dei complessi eterometallici Ir-Eu.

3.4.1 Spettroscopia di assorbimento UV-Vis dei complessi Ir0F, Ir2F e Ir4F

I complessi **35**, **33** e **37** sono stati caratterizzati mediante spettroscopia di assorbimento UV-Vis nella zona spettrale che va dai 240 nm agli 800 nm in soluzione di diclorometano. Ciascun spettro di assorbimento mostra tre principali bande di assorbimento con massimi a:

- 245, 283 e 347 nm per Ir0F **35** (Figura 23);
- 247, 282 e 346 nm per Ir2F **33** (Figura 24);
- 242, 301 e 340 nm per Ir4F **37** (Figura 25).

I complessi di Ir (III) presentano profili di assorbimento simili tra loro e l'andamento registrato è caratteristico di complessi metallici con geometria ottaedrica.

Ogni spettro, infatti, presenta transizioni legante-centrate (LC) nella zona UV ($\lambda < 300$ nm), mentre a valori di energia minore ($\lambda > 300$ nm) si ritrovano le transizioni a trasferimento di carica (CT) che, nel caso di una configurazione d^6 dello ione metallico, vengono unicamente attribuite a processi del tipo MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer). Queste ultime transizioni sono generalmente di natura spin permessa ($^1\text{MLCT}$); va comunque precisato che il probabile contributo derivante da transizioni spin proibite ($^3\text{MLCT}$) viene reso non trascurabile a causa della presenza di uno ione metallico della terza serie di transizione nella struttura della molecola (Tabella 2).^[53-55]

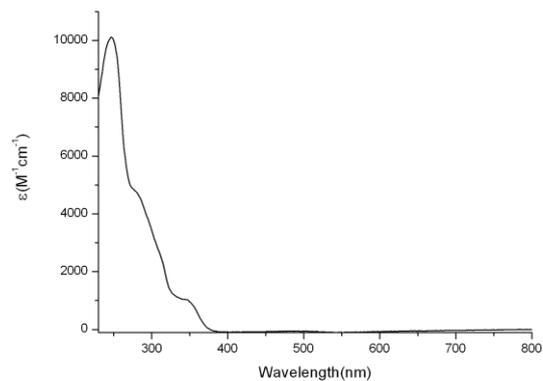


Figura 23: Spettro di assorbimento del complesso Ir0F **35** ottenuto in soluzione di DCM

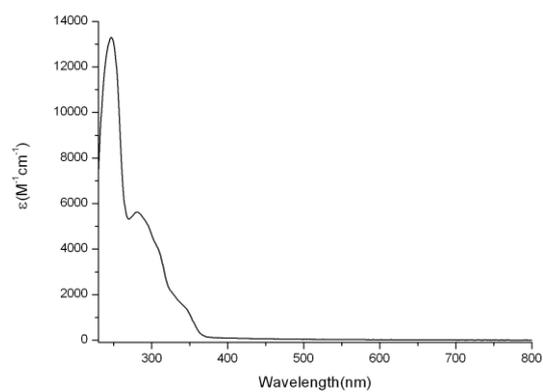


Figura 24: Spettro di assorbimento del complesso Ir2F **33** ottenuto in soluzione di DCM

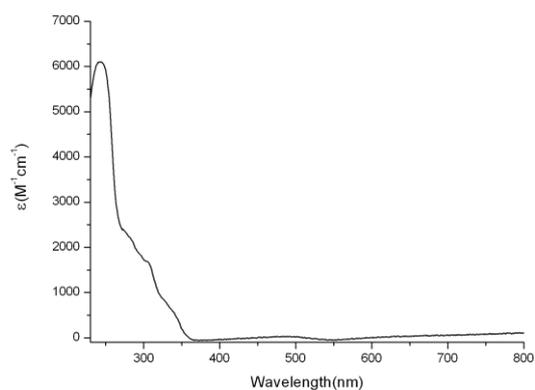


Figura 25: Spettro di assorbimento del complesso di Ir4F **37** ottenuto in soluzione di DCM

3.4.2 Proprietà fotofisiche dei complessi Ir0F, Ir2F e Ir4F

Sono state studiate le proprietà fotofisiche dei complessi modello di Ir (III) **35**, **33** e **37** nelle seguenti condizioni:

- Allo stato solido a 298 K;
- In soluzione a 298 K (in presenza di ossigeno);

- In soluzione degasata a 298 K;
- In soluzione congelata a 77 K (in presenza di ossigeno).

Sono stati registrati, quindi, gli spettri di eccitazione (Ex) e di emissione (Em), e determinati i tempi di vita (τ) e le rese quantiche (Φ) (Tabella 2).

Comp	Assorbanza λ_{max} (nm) $10^4 \epsilon$ ($M^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Emissione a 298 K					Emissione a 77K		Stato solido	
		λ (nm)	τ (μs) Deair	τ (μs) Air	Φ deair	Φ air	λ (nm)	τ (μs)	λ (nm)	τ (μs)
Comp Ir0F	245 (1.27) 283 (0.58) 347 (0.13)	455,485, 511	2.63 (485 nm)	0.81 (485 nm)	14 %	5 %	449,481, 508	24.2 (481 nm)	457 489 520	0.24 (16 %) 2.46 (84 %) (489 nm)
Comp Ir2F	247 (1.33) 282 (0.56) 346 (0.14)	452,484, 510	16.71 (484nm)	0.95 (484 nm)	35 %	3 %	448,480, 508	12 (480 nm)	453 484 514	1.50 (484 nm)
Comp Ir4F	242 (0.61) 301 (0.17) 340	442,470, 496	8.64 (470 nm)	1.04 (470 nm)	39 %	11%	434,466, 502	24 (466 nm)	444 474 499	0.14 (16 %) 1.31 (84 %) (472 nm)

Tabella 2: Proprietà fotofisiche dei complessi Ir0F **35**, Ir2F **33** e Ir4F **37** ottenute in soluzione di DCM

In una soluzione diluita di DCM ($< 10^{-5}$ M), tutti i complessi di Iridio (III) manifestano un'elevata luminescenza. Usando una lunghezza d'onda d'eccitazione di circa 330 nm - 350 nm, i complessi mostrano un'intensa emissione nella regione del blu-verde.

Gli spettri di emissione in soluzione di DCM a 298 K presentano tre massimi a 455, 485 e 511 nm per il complesso Ir0F **35** (Figura 26), 452, 484 e 510 nm per Ir2F **33** (Figura 27) e 442, 470, 496 nm per Ir4F **37** (Figura 28).

In ogni caso, lo spettro di emissione è strutturato, ossia risulta costituito da due massimi "principali" e da uno di intensità inferiore. Un profilo di emissione di questo tipo è assai comune per i complessi ciclometallati di Ir (III) e deriva dalla presenza di due stati eccitati emissivi di natura differente (MLCT e LC).

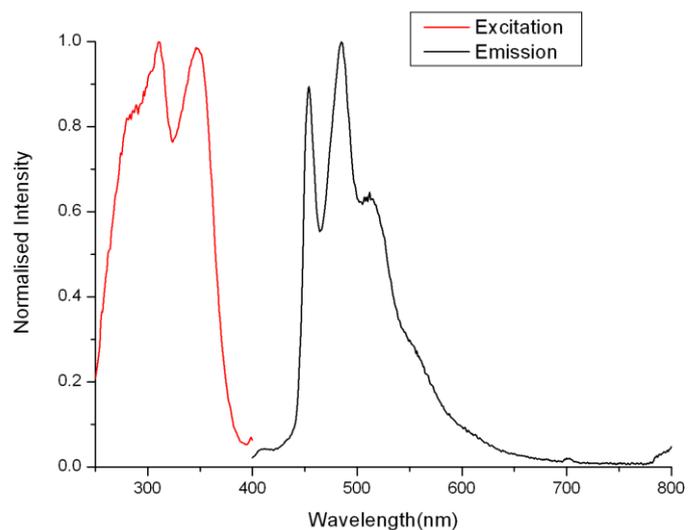


Figura 26: Spettro di eccitazione e di emissione del complesso di Iridio **35** in soluzione di DCM a 298 K in presenza di ossigeno ($\lambda_{exc} = 350$ nm; max emissione = 455, 485, 511(sh) nm)

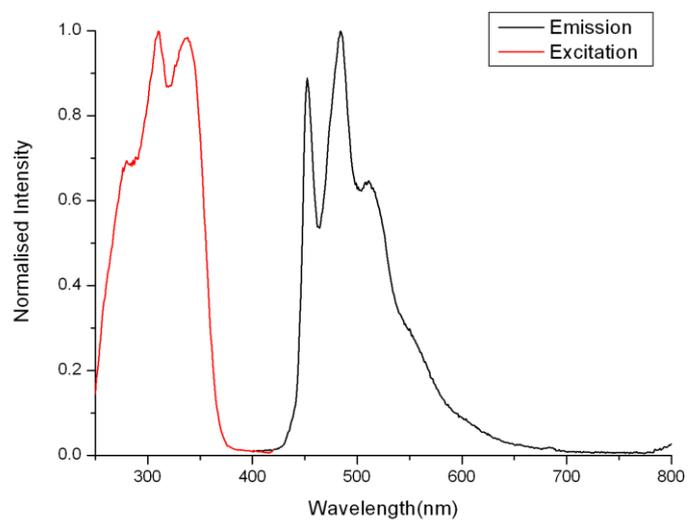


Figura 27: Spettro di eccitazione e di emissione del complesso di Iridio **33** in soluzione di DCM a 298 K in presenza di ossigeno ($\lambda_{exc} = 330$ nm; max emissione = 452, 484, 510 nm)

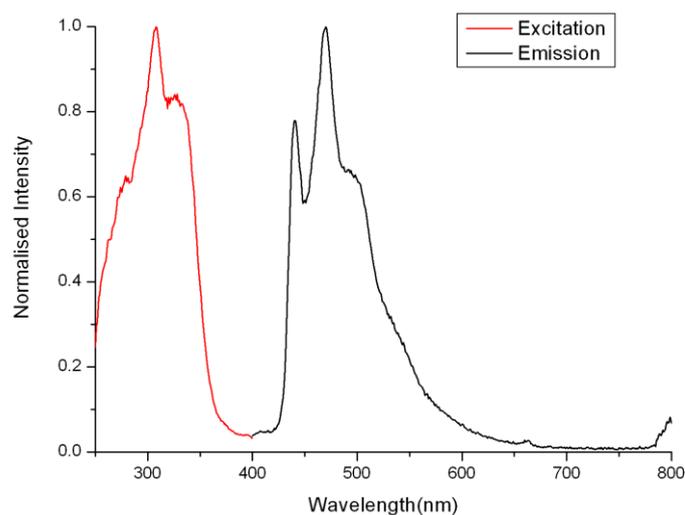


Figura 28: Spettro di eccitazione e di emissione del complesso di Iridio **37** in soluzione di DCM a 298 K in presenza di ossigeno ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$; max emissione = 442, 470, 496 nm)

Nella soluzione congelata a 77 K, è possibile osservare che il contributo delle transizioni MLCT subisce uno spostamento verso il blu (blu-shift), mentre il contributo derivante dalle transizioni LC non cambia (Figura 29) (Tabella 2).

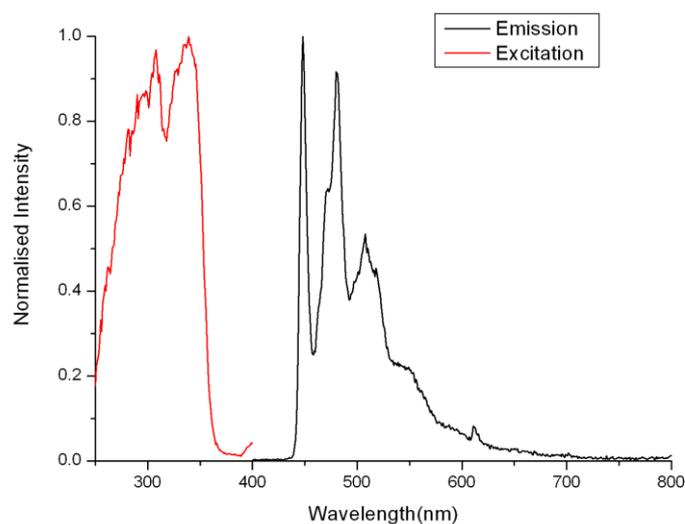


Figura 29: Spettro di eccitazione e di emissione del complesso di Iridio **33** in soluzione di DCM congelata a 77 K in presenza di ossigeno ($\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$; max emissione = 448, 480, 508 nm).

Si noti il blu-shift della banda a più bassa energia confrontando lo spettro di questa figura con quello in Figura 27, anch'esso riferito al complesso Ir2F **33**

Le rese quantiche di emissione dei complessi Ir0F **35**, Ir2F **33**, e Ir4F **37** in soluzioni areate sono rispettivamente 0.05, 0.03 e 0.11, mentre aumentano in soluzioni deareate (0.14, 0.35, 0.39), confermando la natura fosforescente dell'emettitore (Tabella 2). Anche i tempi di vita confermano l'emissione fosforescente, essendo nell'ordine dei microsecondi. Allo stato solido i massimi di emissione non si spostano sostanzialmente, mentre i tempi di vita aumentano leggermente forse per l'assenza di solvente (Tabella 2). Dal confronto degli spettri di emissione dei tre complessi mononucleari modello di Ir (III) (**35**, **33** e **37**) (Figura 30) si evince quindi come una fluorurazione maggiore dei leganti fenilpiridinici presenti (Ir4F **37**) manifesti un'emissione più spostata verso energie maggiori (più blu), mentre una fluorurazione assente (Ir0F **35**) manifesti un'emissione più spostata verso energie minori (meno blu). Una fluorurazione intermedia invece (Ir2F **33**: con leganti fenilpiridinici diversi), manifesta il giusto compromesso tra le due strutture precedenti, essenziale per la sintesi del complesso Ir-Eu per luce bianca.

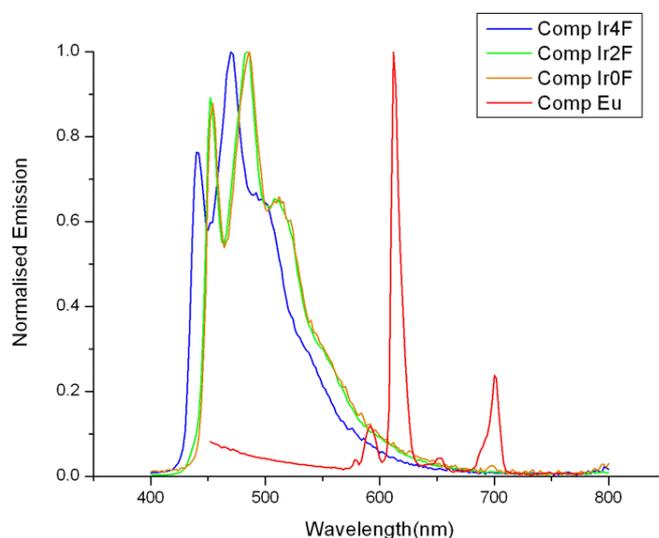
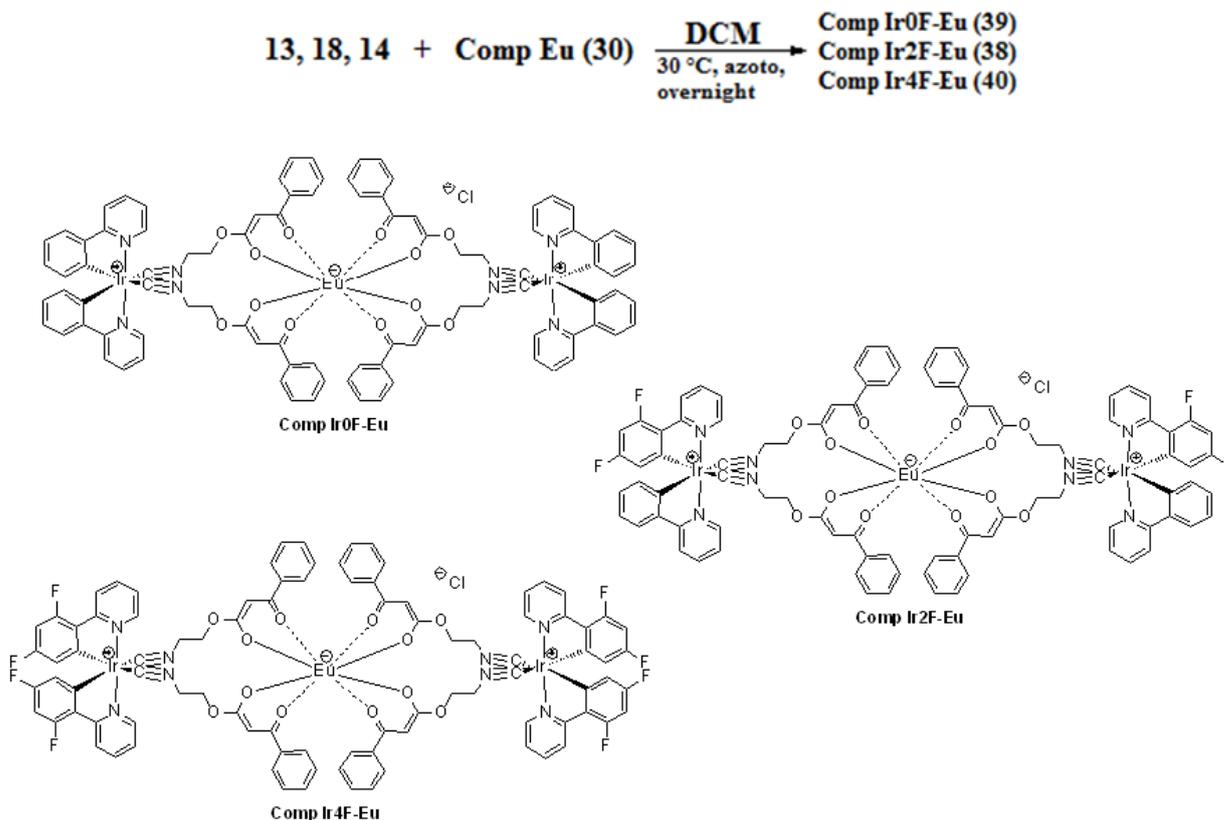


Figura 30: Spettri di emissione dei complessi di Eu **30**, Ir0F **35**, Ir2F **33** e Ir4F **37** messi a confronto (la somma dello spettro di ciascuna specie modello mononucleare di Ir (III) con lo spettro del complesso modello di Eu (III) risulta essere simile agli spettri dei complessi misti Ir-Eu **39**, **38** e **40**)

3.5 Sintesi e caratterizzazione dei complessi misti Ir-Eu

Dalla reazione, in DCM, del complesso con Europio **30**, usato come precursore, con i dimeri di Iridio **13**, **18** e **14** usati in quantità stechiometrica, sono stati ottenuti con rese quantitative in un unico passaggio i complessi eterometallici Ir-Eu: Ir0F-Eu **39**, Ir2F-Eu

38 e Ir4F-Eu **40**. Il tutto è stato messo in flusso di azoto e lasciato reagire sotto agitazione a 30 °C per tutta una notte (Schema 10). Al termine del tempo previsto il solvente è stato fatto evaporare al rotavapor per dare i prodotti finali (**39**, **38** e **40**).



Schema 10: Sintesi dei complessi luminescenti eterometallici Ir-Eu **39**, **38** e **40**

Questa volta non è stato necessario il trattamento con AgOTf poiché il gruppo isocianuro del legante **7**, già legato al complesso con Europio **30**, ha agito da legante bidentato per la frazione con l'Iridio.

Anche in questo caso non è stato possibile determinare le strutture con la spettroscopia NMR per via delle proprietà paramagnetiche dell'Eu^{III}.

Un'attenta analisi ESI-MS (ACN), con formazione di ioni positivi, mostra il picco dello ione molecolare di ciascuno dei complessi eterometallici Ir-Eu.

- Il complesso IrOF-Eu **39** presenta il picco dello ione molecolare a m/z 2018 (Figura 31 e Figura 32);

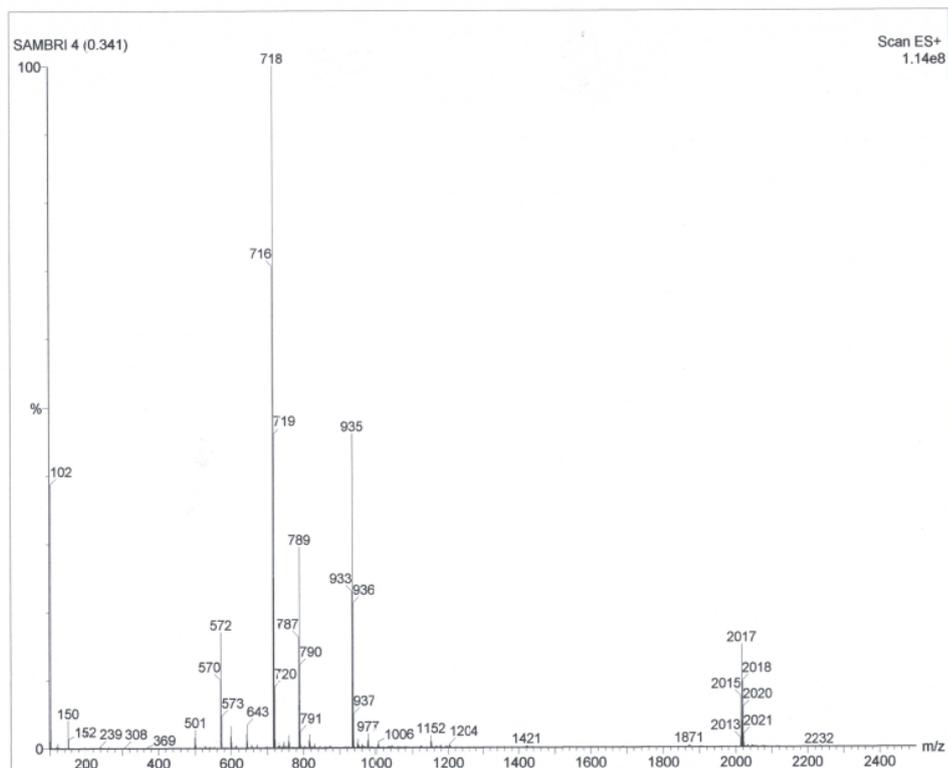


Figura 31: Spettro ESI-MS con formazione di ioni positivi del complesso misto IrOF-Eu **39**

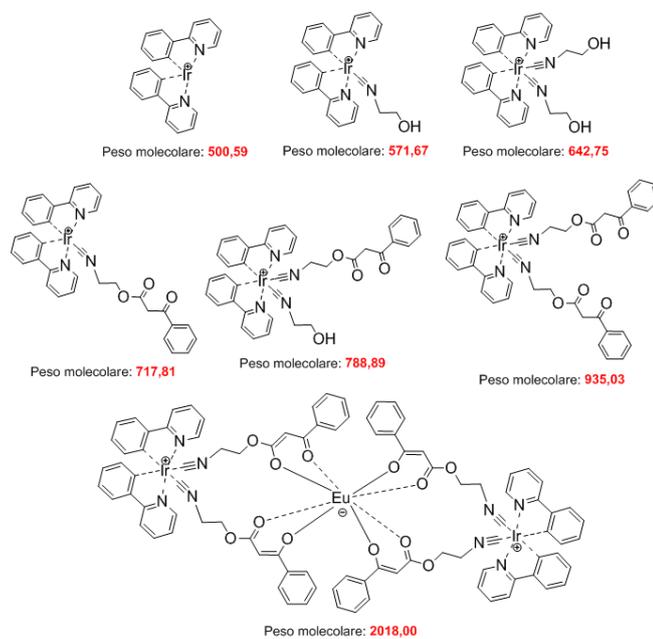


Figura 32: Ione molecolare e frammenti individuabili nello spettro ESI-MS per IrOF-Eu **39**

- Il complesso Ir2F-Eu **38** presenta il picco dello ione molecolare a m/z 2089 (Figura 33 e Figura 34);

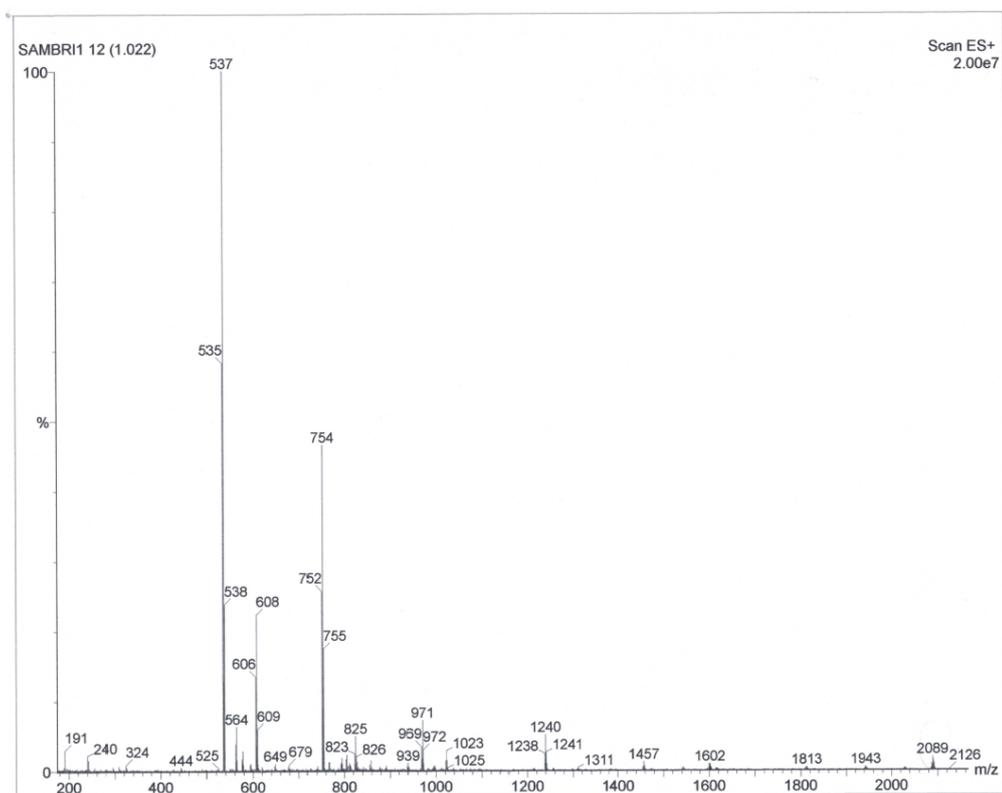


Figura 33: Spettro ESI-MS con formazione di ioni positivi del complesso misto Ir2F-Eu **38**

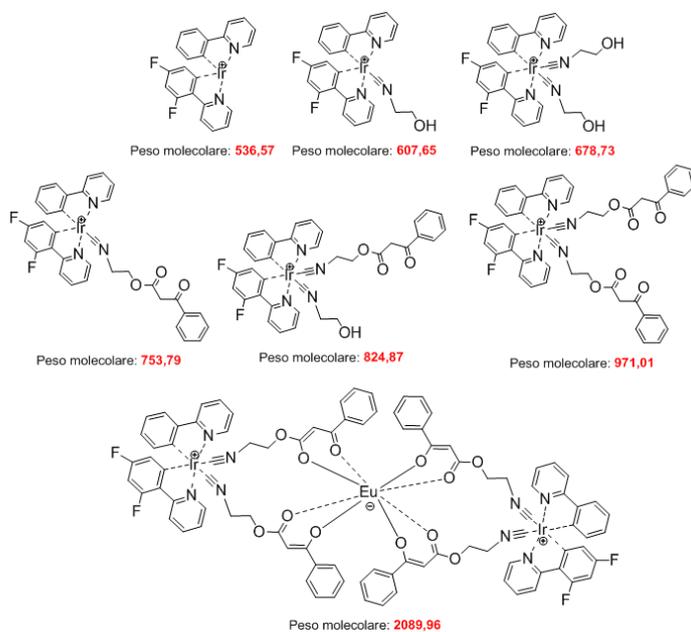


Figura 34: Ione molecolare e frammenti individuabili nello spettro ESI-MS per Ir2F-Eu **38**

- Il complesso Ir4F-Eu **40** presenta il picco dello ione molecolare a m/z 2161 (Figura 35 e Figura 36).

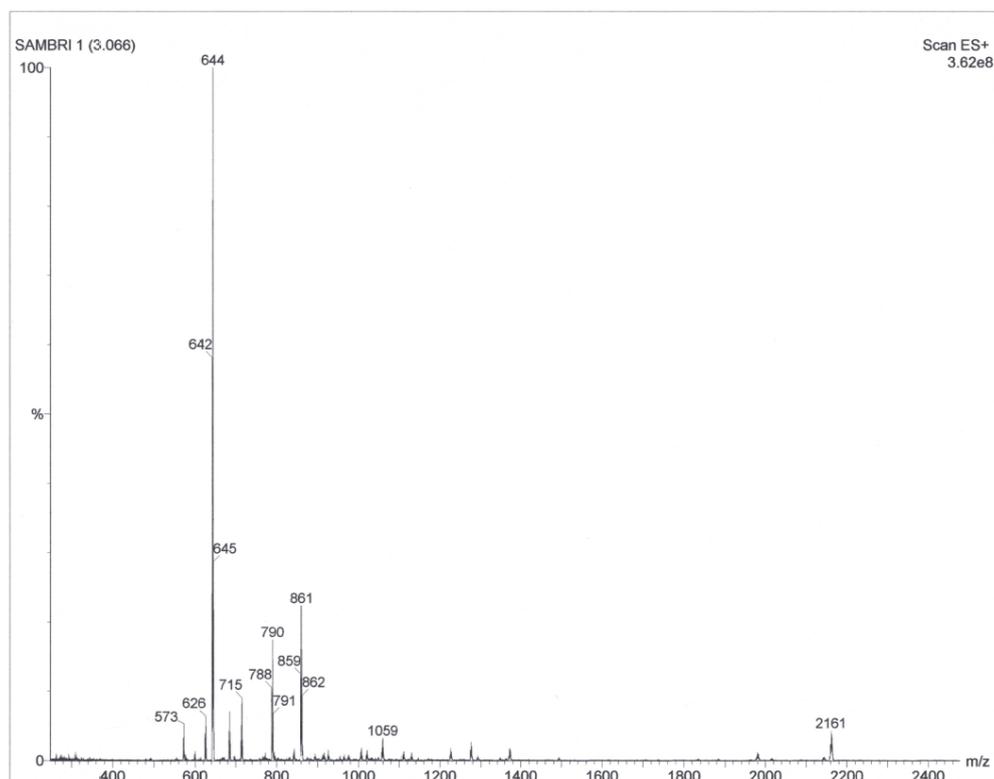


Figura 35: Spettro ESI-MS con formazione di ioni positivi del complesso misto Ir4F-Eu **40**

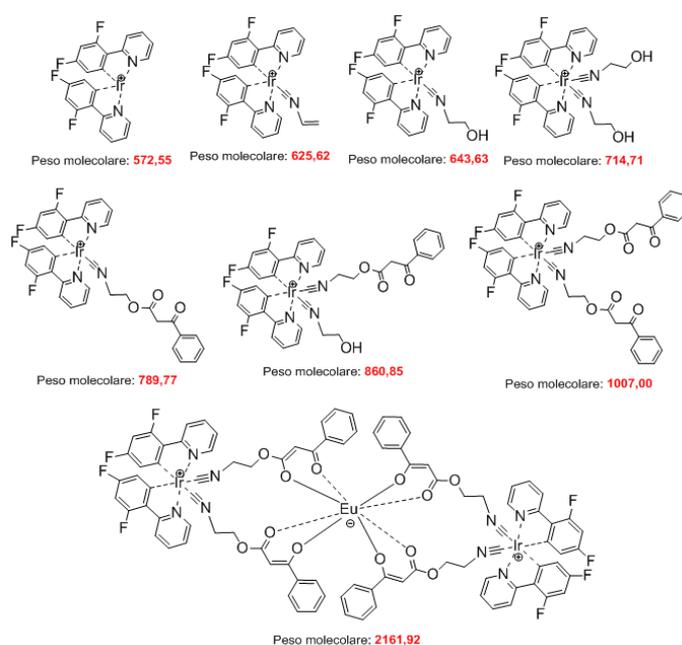


Figura 36: Ione molecolare e frammenti individuabili nello spettro ESI-MS per Ir4F-Eu **40**

Il picco sperimentale dello ione molecolare è in accordo con il picco modello ottenuto dalla simulazione basata sull'abbondanza isotopica naturale (picchi sperimentali e modelli simulati sono riportati per ogni complesso nelle Figure 37, 38 e 39).

Inoltre tutti gli altri picchi esibiti dallo spettro ESI-MS possono essere attribuiti ai frammenti derivanti dallo ione molecolare (Figure 31, 33 e 35). I frammenti più comuni dello ione molecolare sono riportati in Figura 32, Figura 34 e Figura 36.

Questi risultati confermano l'avvenuta formazione dei complessi eterometallici IrOF-Eu **39**, Ir2F-Eu **38**, Ir4F-Eu **40** e la loro stabilità in soluzione.

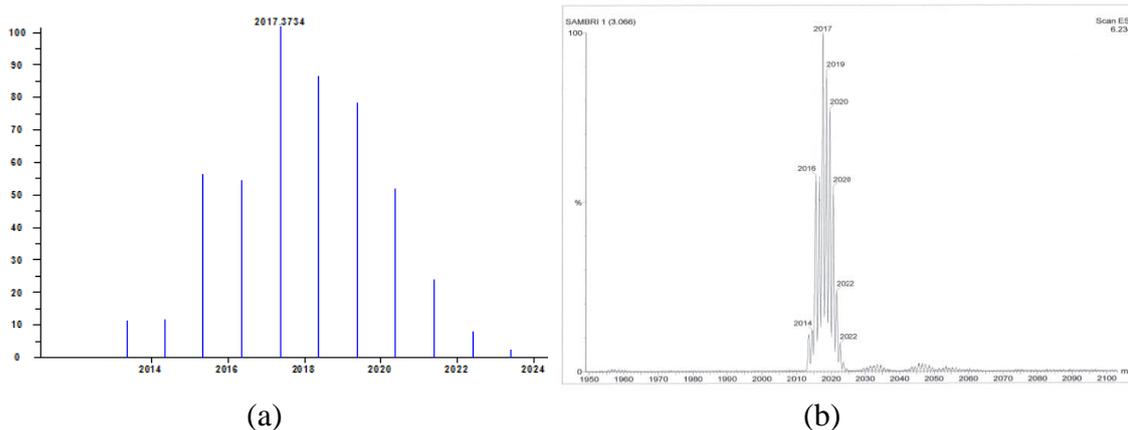


Figura 37: Spettri ESI-MS dello ione molecolare del complesso di IrOF-Eu **39**: a) modello simulato; b) picco sperimentale

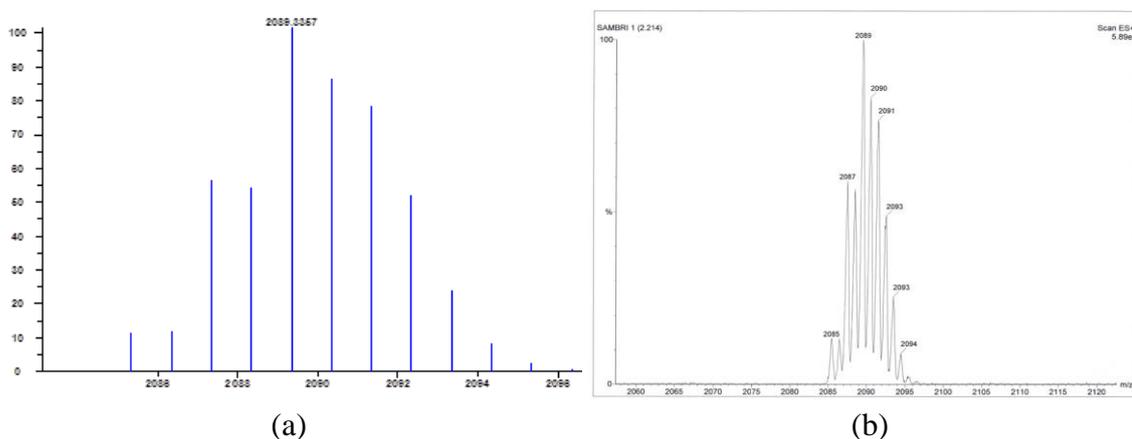


Figura 38: Spettri ESI-MS dello ione molecolare del complesso di Ir2F-Eu **38**: a) modello simulato; b) picco sperimentale

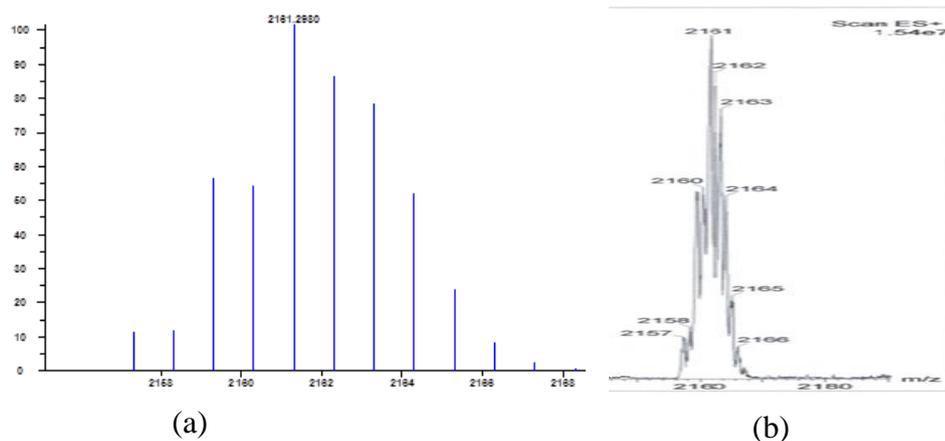


Figura 39: Spettri ESI-MS dello ione molecolare del complesso di Ir4F-Eu **40**: a) modello simulato; b) picco sperimentale

3.5.1 Spettroscopia di assorbimento UV-Vis dei complessi Ir-Eu **39**, **38** e **40**

I complessi eterometallici Ir-Eu sono stati caratterizzati mediante spettroscopia di assorbimento UV-Vis nella zona spettrale che va dai 240 nm agli 800 nm in soluzione di DCM. Ciascuno di essi mostra tre principali bande di assorbimento con massimi a:

- 240, 284 e 375 nm per Ir0F-Eu **39** (Figura 40);
- 249, 280 e 370 nm per Ir2F-Eu **38** (Figura 41);
- 247, 285(sh) e 362 nm per Ir4F-Eu **40** (Figura 42).

In ciascun complesso, le prime bande (240, 249 e 247) sono le più intense; le seconde (284, 280 e 285(sh)) sono allargate e le ultime (375, 370 e 362) sono le meno intense (Tabella 3).

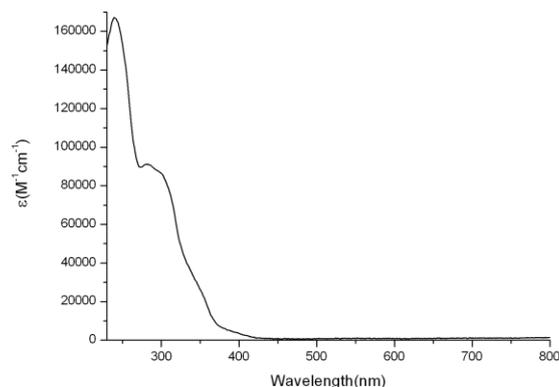


Figura 40: Spettro di assorbimento del complesso Ir0F-Eu **39** ottenuto in soluzione di DCM

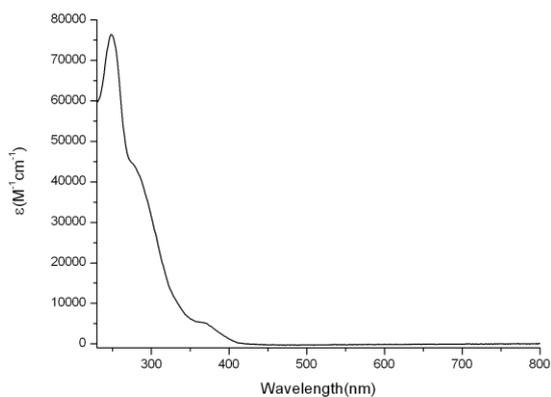


Figura 41: Spettro di assorbimento del complesso Ir2F-Eu **38** ottenuto in soluzione di DCM

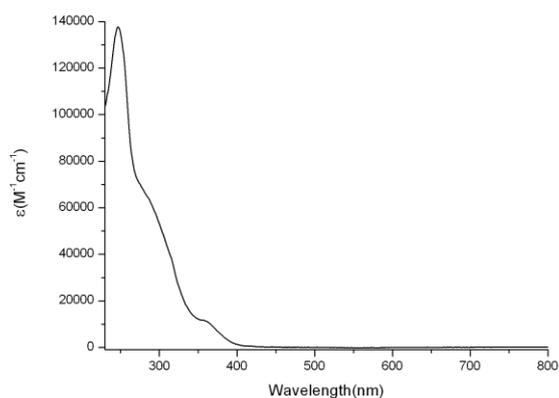


Figura 42: Spettro di assorbimento del complesso Ir4F-Eu **40** ottenuto in soluzione di DCM

Dal confronto tra gli spettri di assorbimento dei complessi eterometallici Ir-Eu (Figure 40, 41 e 42) con gli spettri del complesso modello di Eu **30** (Figura 17) e dei complessi modello di Iridio (Ir0F **35**, Ir2F **33**, Ir4F **37**) (Figure 23, 24 e 25) è possibile vedere gli spettri risultanti come la somma degli spettri delle specie monomeriche, anche se la banda MLCT è spostata leggermente verso lunghezze d'onda maggiori (Figura 43).

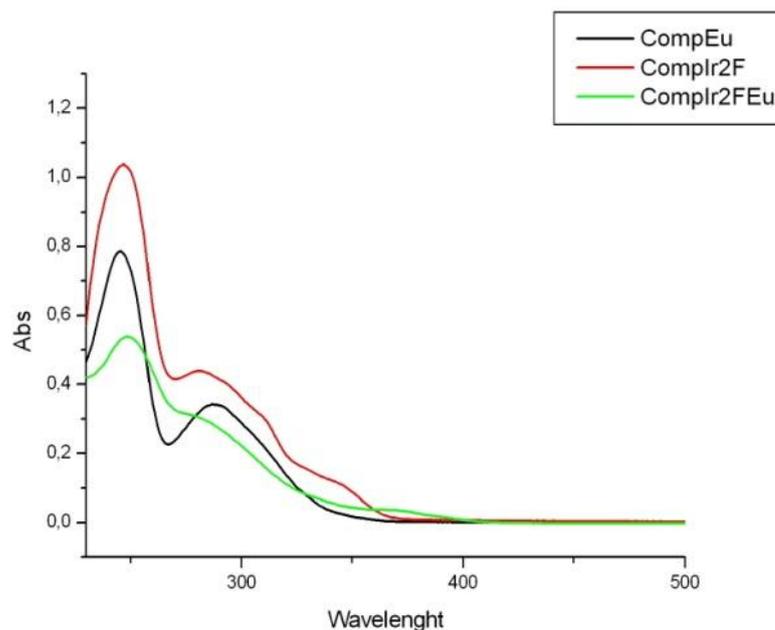


Figura 43: Spettri di assorbimento del complesso di Eu **30**, Ir2F **33** e Ir2F-Eu **38** messi a confronto (lo spettro di Ir2F-Eu **38** risulta essere la somma degli spettri delle due specie modello)

Anche nei complessi eterometallici senza fluoruri e totalmente fluorurati (Ir0F-Eu **39** e Ir4F-Eu **40**), gli spettri di assorbimento UV-Vis sono una sovrapposizione approssimativa di quelli delle molecole mononucleari modello.

Comp	Assorbanza λ_{\max} (nm) $10^4 \epsilon$ ($M^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Emissione a 298 K				Emissione a 77K		Stato solido		
		λ (nm)	τ (μs) deair	τ (μs) air	Φ deair	Φ air	λ (nm)	τ (μs)	λ (nm)	τ (μs)
Comp Ir0F-Eu	240 (16.71) 284 (9.08) 375 (0.73)	471,504, 573(sh), 612	0.26 (470 nm) 603 (612 nm)	0.12 (470 nm) 608 (612 nm)	14 %	8 %	464,498, 612	6,0 (464 nm) 680 (612 nm)	611	365.61 (42 %) 702.81 (58 %) (611 nm)
Comp Ir2F-Eu	249 (7.63) 280 (4.30) 370 (0.51)	465,497, 530,612	1.23 (466 nm) 599 (612nm)	0.30 (466 nm) 597 (612 nm)	43 %	14%	465,495, 524,612	6.2 (466 nm) 591 (612 nm)	611	311.2 (20 %) 629.65 (80 %) (611 nm)
Comp Ir4F-Eu	247 (13.69) 285(sh) (6.42) 362 (1.09)	452,482, 612	1.20 (482 nm) 613 (612 nm)	0.30 (482 nm) 613 (612 nm)	37 %	11%	447,479, 506,613	5.8 (479 nm) 506 (60 %) 943 (40 %) (612 nm)	612	392.27 (35 %) 679.45 (65 %) (612 nm)

Tabella 3: Proprietà fotofisiche dei complessi Ir0F-Eu **39**, Ir2F-Eu **38** e Ir4F-Eu **40** ottenute in soluzione di DCM

3.5.2 Proprietà fotofisiche dei complessi Ir-Eu **39**, **38** e **40**

Dopo aver accuratamente caratterizzato i complessi di Europio **30** e di Iridio (**35**, **33** e **37**) sono state investigate le proprietà luminescenti dei complessi bimetallici Ir-Eu.

Per ogni complesso Ir-Eu è stata acquisita una mappa di emissione al fine di ottenere un andamento accurato dell'intensità di emissione al variare della lunghezza d'onda di eccitazione.

Per il complesso IrOF-Eu **39** la mappa di emissione (eseguita da 290 nm a 380 nm) in soluzione di DCM a 298 K (Figura 44) mostra solo il caratteristico segnale dell'Europio. L'emissione dell'Iridio è molto debole aumentando leggermente solo in assenza di ossigeno (Figura 45) o a 77 K (Figura 46). Tuttavia, la resa quantica è comparabile con il valore del complesso monomerico di Iridio **35** e non con quella molto bassa del complesso di Europio **30**. Inoltre aumenta nella soluzione degasata (Tabella 3).

Questo comportamento è caratteristico del complesso emissivo fosforescente, come il complesso di Iridio **35**, che possiede uno stato eccitato con una transizione a trasferimento di carica. Se l'emissione fosse causata solo dal nucleo d'Europio, non ci sarebbero cambiamenti relativi alla presenza o assenza di ossigeno.

Quindi è plausibile che avvenga una migrazione di energia dal livello energetico T_1 (Iridio) all' f (Europio). Questo "effetto antenna" genera un'emissione $f-f$ dello ione Eu^{3+} con alta intensità. Il trasferimento di energia può essere considerato quasi completo e pertanto, non è presente un perfetto equilibrio tra le due caratteristiche emissioni.

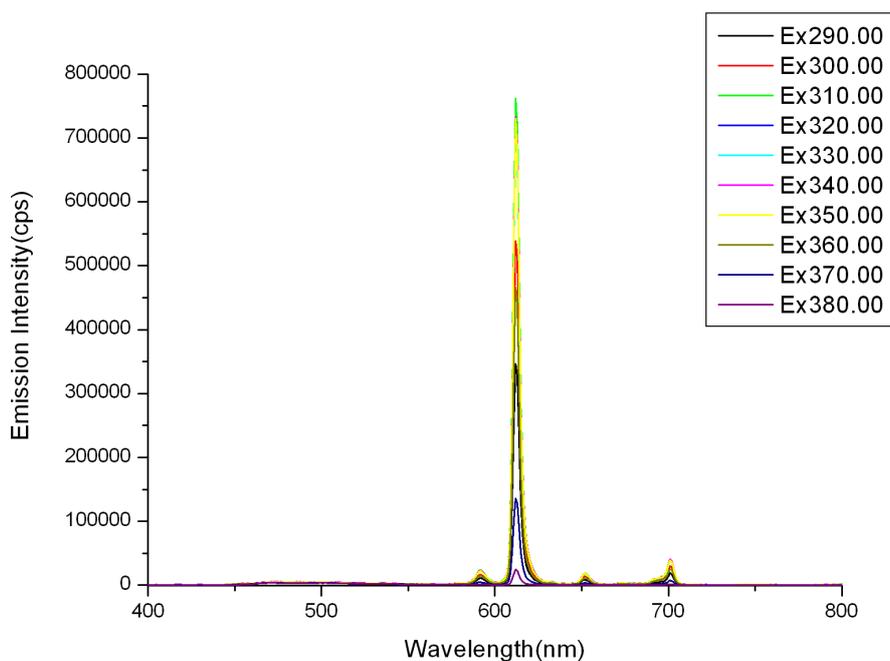


Figura 44: Mappa di emissione del complesso **39** in soluzione di DCM a 298 K in presenza di ossigeno

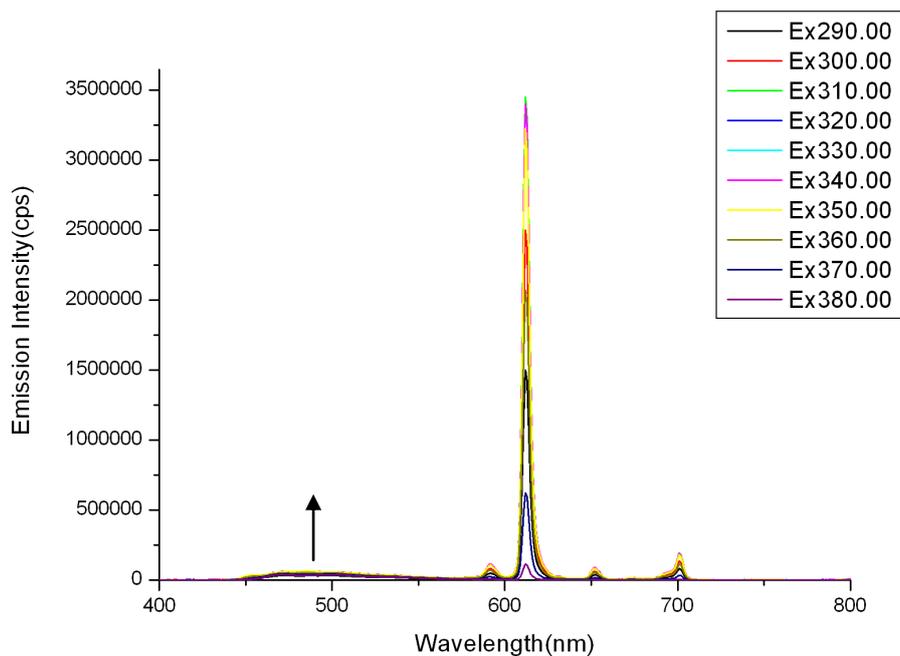


Figura 45: Mappa di emissione del complesso **39** in soluzione di DCM a 298 K in assenza di ossigeno

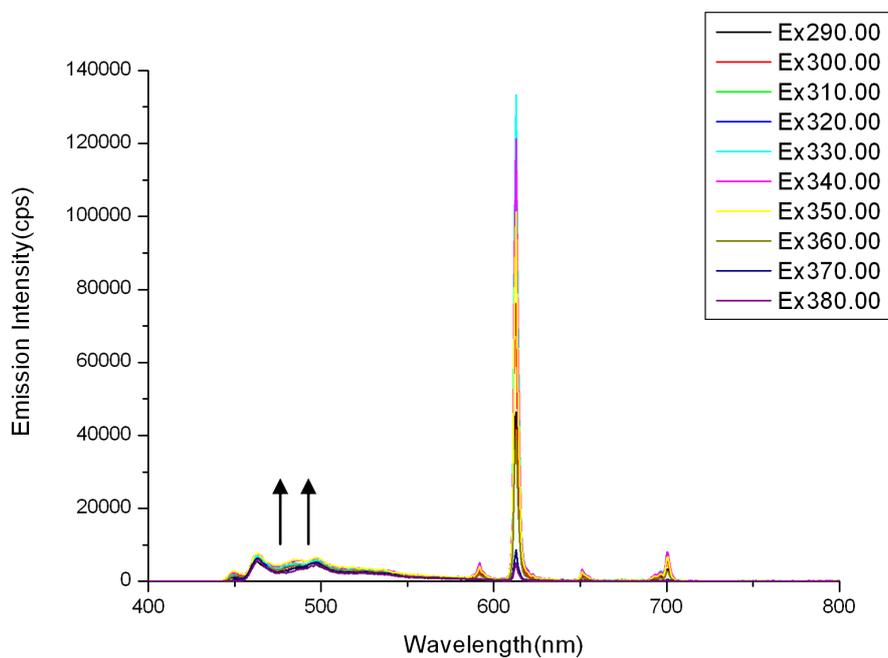


Figura 46: Mappa di emissione del complesso **39** in soluzione di DCM congelata a 77 K

Per il complesso Ir4F-Eu **40** avviene un parziale trasferimento di energia. Nella mappa di emissione è possibile osservare entrambi i componenti emittenti del sistema: la parte dell'Iridio (blu) a 452 nm e 482 nm e la parte dell'Europio (rosso) a 612 nm (Figura 47).

L'emissione dell'Iridio aumenta nella soluzione degasata (Figura 48) e in quella congelata a 77 K (Figura 49), mentre l'intensità di emissione dell'Europio cambia soltanto al variare della lunghezza d'onda di eccitazione.

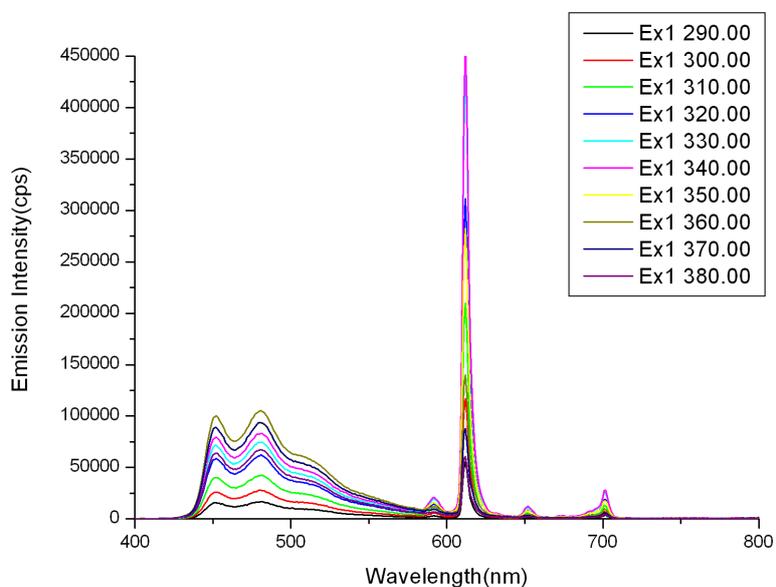


Figura 47: Mappa di emissione del complesso **40** in soluzione di DCM a 298 K in presenza di ossigeno

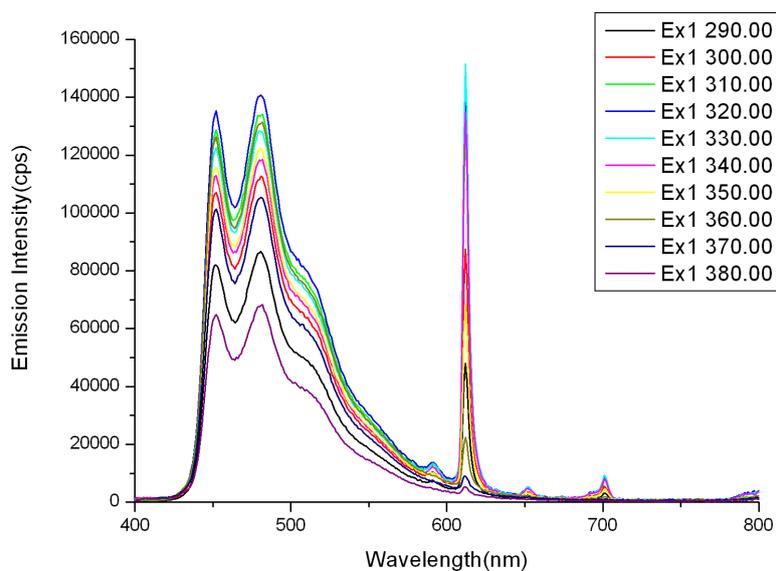


Figura 48: Mappa di emissione del complesso **40** in soluzione di DCM a 298 K in assenza di ossigeno

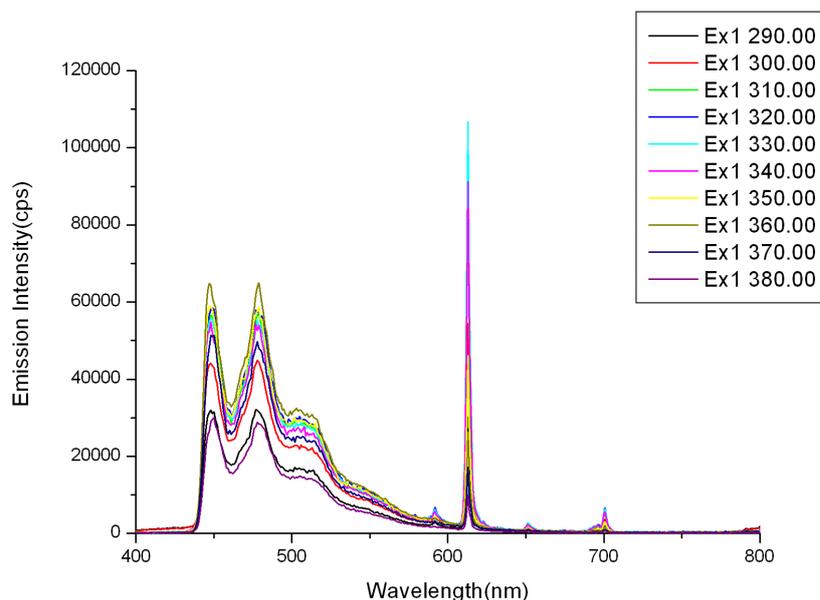


Figura 49: Mappa di emissione del complesso **40** in soluzione di DCM congelata a 77 K

La resa quantica è 0.11 e aumenta a 0.37 in assenza di ossigeno a causa del comportamento dell'Iridio. Anche il tempo di vita acquisito sul massimo di emissione dell'Iridio aumenta nella soluzione deareata e a 77 K rispetto a quello misurato nella soluzione a 298 K in presenza di ossigeno (Tabella 3).

Il tempo di vita effettuato per il massimo di emissione dell'Europio è sempre, più o meno, pari a 600 μ s. Comunque per ogni condizione sperimentale l'emissione del componente Iridio è sempre predominante rispetto alla parte con Europio, quindi il colore totale di emissione del complesso eterometallico Ir₄F-Eu **40** è del tutto blu.

Allo stato solido, probabilmente per un trasferimento di carica intermolecolare l'emissione è totalmente dovuta alla frazione dell'Europio (Figura 50).

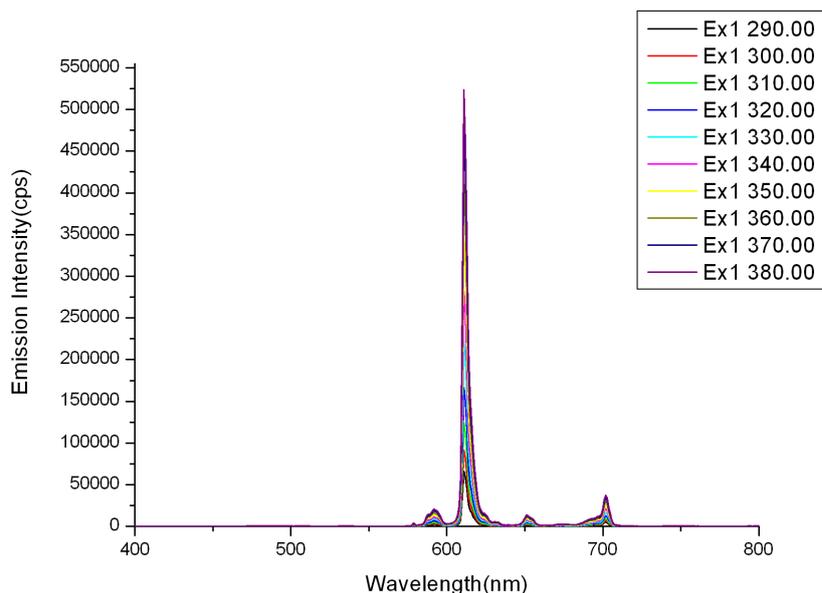


Figura 50: Mappa di emissione del complesso **40** allo stato solido

A questo punto è stato necessario utilizzare un nucleo con Iridio che non causasse un totale trasferimento di carica verso il centro con l'Europio, e al tempo stesso che non avesse nemmeno un'emissione troppo spostata verso il blu.

Una possibilità era quella di cambiare totalmente il legante ciclometallante o quella di cambiare soltanto il sostituente sulla fenilpiridina. Si è preferito usare una struttura di Iridio eterolettica con una fenilpiridina e una 2,4-difluoro fenilpiridina come leganti, poiché era già conosciuto il loro comportamento.

La mappa di emissione per il complesso Ir2F-Eu **38** in soluzione di DCM a 298 K (Figura 51) mostra i picchi delle varie emissioni centrati a 465, 497, 530 e 612 nm.

Lo spettro di uscita ha un perfetto equilibrio dei due componenti mentre in soluzione deareata (Figura 52) e in quella congelata a 77 K (Figura 53) la porzione con Iridio diventa predominante e l'emissione non è più adatta al nostro scopo per l'ottenimento di luce bianca. Allo stesso modo, allo stato solido il colore di emissione è rosso come per il composto Ir4F-Eu **40** (Figura 54). La resa quantica è di 0.14 e migliora fino a 0.43 nella soluzione degasata (Tabella 3). Il tempo di vita monitorato sul massimo di emissione dell'Iridio (465 nm) è di 300 ns, mentre sul massimo dell'Europio (612 nm) è 597 μ s (Tabella 3). I tempi di vita sulla frazione di Iridio aumentano nella soluzione deareata e a 77 K, mentre il tempo di vita sulla porzione dell'Europio non cambia (Tabella 3).

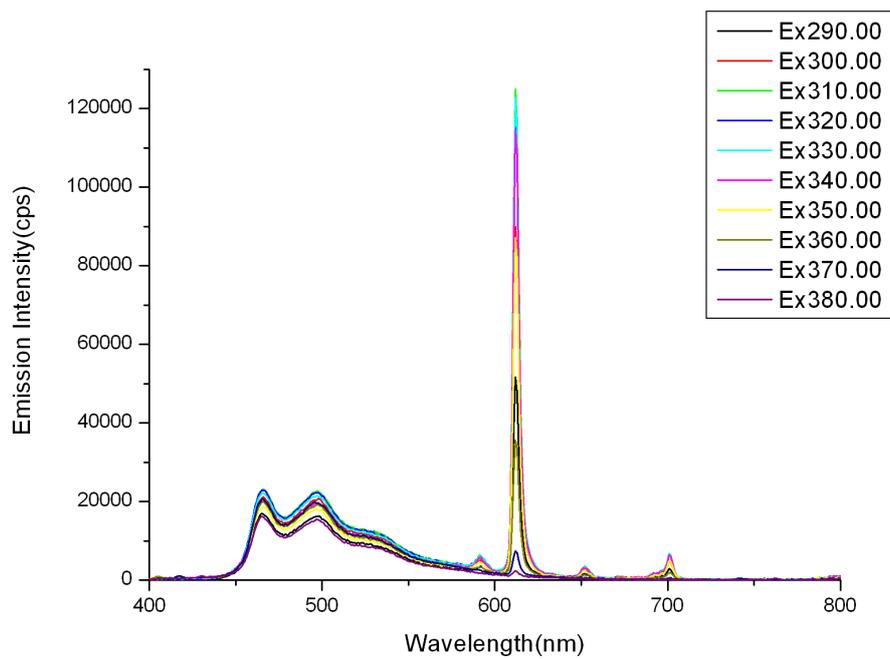


Figura 51: Mappa di emissione del complesso **38** in soluzione di DCM a 298 K in presenza di ossigeno

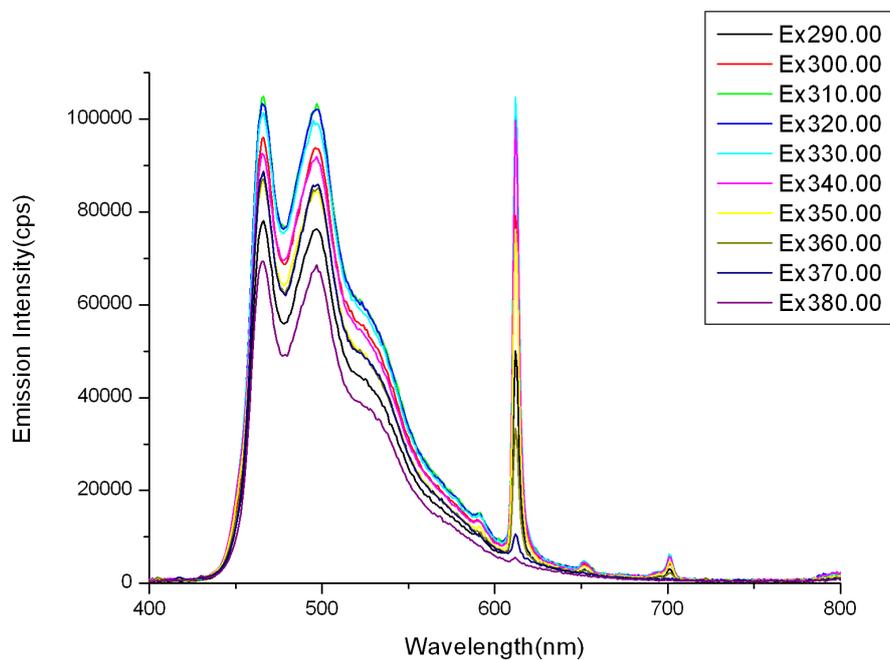


Figura 52: Mappa di emissione del complesso **38** in soluzione di DCM a 298 K in assenza di ossigeno

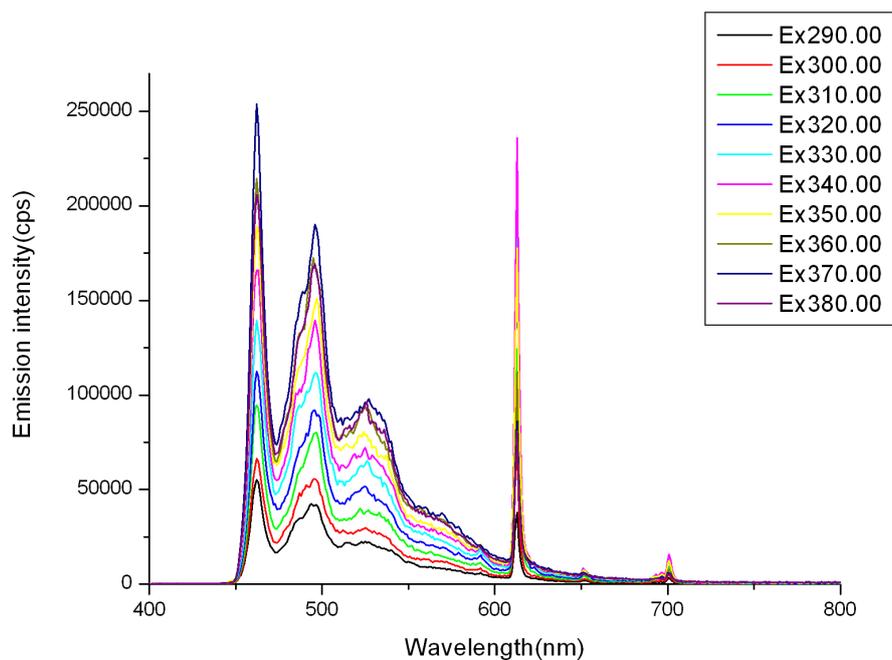


Figura 53: Mappa di emissione del complesso **38** in soluzione di DCM congelata a 77 K

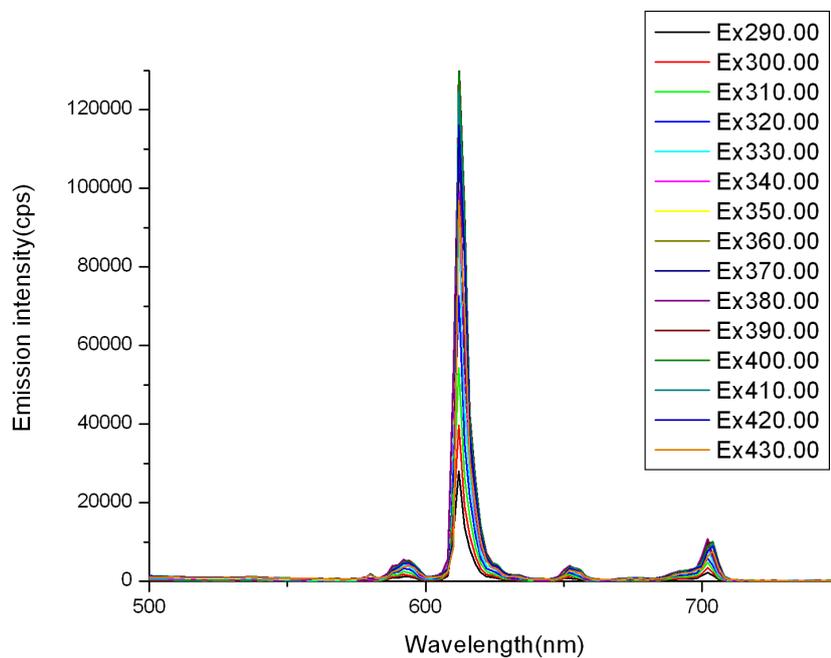


Figura 54: Mappa di emissione del complesso **38** allo stato solido

3.6 Diagramma di cromaticità CIE 1931

Il metodo più adatto per valutare i risultati ottenuti è l'utilizzo del diagramma di cromaticità CIE 1931 (Commission Internationale d'Eclairage) che riporta su un sistema a tre coordinate, il colore della luce emessa dei complessi precedentemente menzionati. Nella Figura 55 è possibile vedere i punti appartenenti ai complessi modelli di Iridio Ir0F **35** (punti arancioni), Ir2F **33** (punti verdi), Ir4F **37** (punti blu) nella regione blu-verde del diagramma e il punto appartenente al complesso di Europio **30** (punto rosso) nell'estrema regione rossa del diagramma.

Le coordinate esatte dei quattro complessi mononucleari sono nella Tabella 4.

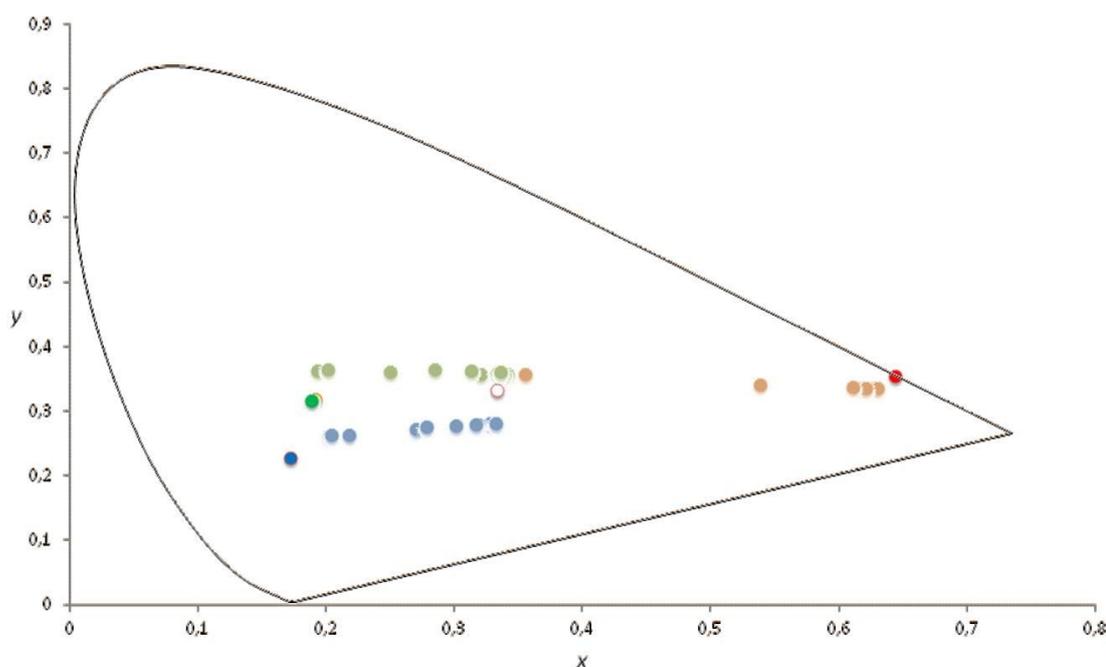


Figura 55: Diagramma di cromaticità CIE che mostra i colori di emissione dei vari complessi studiati in questo elaborato (fare riferimento alla seguente tabella 4 per individuare i punti)

	X	Y	Z
Comp. Eu 30	0.644	0.356	0
Comp. Ir0F 35	0.191	0.32	0.489
Comp. Ir2F 33	0.188	0.318	0.494
Comp. Ir4F 37	0.172	0.228	0.6

Tabella 4: Coordinate cromatiche dei quattro complessi modello mononucleari

I complessi eterometallici Ir-Eu in soluzione di DCM a 298 K in presenza di ossigeno, mostravano uno spostamento del colore di emissione dal rosso al blu quando la lunghezza d'onda di eccitazione variava da 290 nm a 380 nm.

Ciò dimostra che la luce emessa dai complessi eterometallici Ir-Eu è regolata sui sinergici contributi emissivi dei due centri metallici.

Quindi le eccitazioni a diverse lunghezze d'onda darà sicuramente origine a diverse intensità di emissione dei due tipi di luminescenza presenti, provocando così lo spostamento delle coordinate di cromaticità nel diagramma CIE.

La frazione con Iridio in Ir4F-Eu **40** dà un carattere troppo blu al complesso finale infatti, anche se il valore di X cambia con la lunghezza d'onda d'eccitazione, il valore Y rimane ancora troppo distante dalla Y del bianco puro.

Ir0F-Eu **39** a causa del trasferimento di energia dalla frazione di Iridio a quella di Europio, appare troppo rosso, in quanto il contributo blu è quasi assente.

Ir2F-Eu **38** è in grado di creare un'emissione quasi bianca per l'occhio, che rientra bene all'interno della regione bianca del diagramma CIE 1931 (per essere bianco puro $X = 0.33$, $Y = 0.33$). Un'emissione bianca accettabile è visibile quando il complesso viene eccitato con λ tra 300 nm e 350 nm anche se la migliore si trova a $\lambda=320$ nm (Tabella 5).

Ex λ	Comp. Ir0F-Eu 39			Comp. Ir2F-Eu 38			Comp. Ir4F-Eu 40		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
290	0.611	0.337	0.053	0.285	0.364	0.351	0.278	0.276	0.445
300	0.621	0.335	0.044	0.313	0.362	0.325	0.301	0.278	0.421
310	0.630	0.335	0.035	0.336	0.360	0.304	0.316	0.279	0.404
320	0.629	0.335	0.035	0.333	0.359	0.308	0.318	0.279	0.403
330	0.628	0.335	0.037	0.338	0.358	0.304	0.333	0.281	0.387
340	0.626	0.335	0.040	0.341	0.356	0.303	0.328	0.280	0.392
350	0.629	0.333	0.038	0.320	0.356	0.323	0.270	0.271	0.459
360	0.617	0.335	0.049	0.250	0.361	0.389	0.218	0.263	0.519
370	0.539	0.342	0.119	0.202	0.365	0.433	0.204	0.262	0.534
380	0.356	0.358	0.287	0.193	0.362	0.444	0.202	0.262	0.536

Tabella 5: Coordinate cromatiche dei tre complessi eterometallici Ir-Eu ottenute a diverse lunghezze d'onda d'eccitazione (le coordinate evidenziate in rosso sono quelle più vicine al bianco puro)

4. CONCLUSIONI

In definitiva, è stato sintetizzato un legante bifunzionale (**7**) che permette di complessare selettivamente e simultaneamente l'Iridio e l'Europio per formare due distinti centri metallici nella stessa molecola.

Questi nuovi complessi eterometallici ottenuti mostrano il tipico modello di emissione di entrambi i complessi luminescenti mononucleari modello.

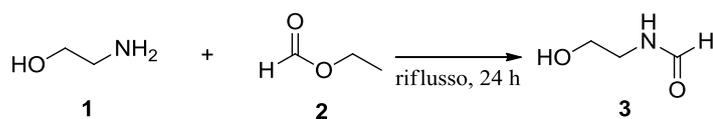
In particolare, un'appropriata modifica sulla porzione di Iridio permette di ottenere una struttura che possiede un perfetto equilibrio tra la componente emissiva blu e rossa per dare una completa emissione di luce bianca nel complesso eterometallico finale.

In particolare il complesso Ir₂F-Eu **38** mostra un'emissione di luce bianca in soluzione di DCM per una vasta gamma di lunghezze d'onda di eccitazione.

A 320 nm questo complesso manifesta la migliore emissione di luce bianca in soluzione (CIE 1931: X = 0.333, Y = 0,359). Le future ricerche saranno focalizzate sullo studio e l'ottimizzazione dei processi di trasferimento di energia per permettere la comprensione di questo meccanismo in modo tale da poter migliorare in maniera razionale le proprietà di questi complessi e, di conseguenza la fabbricazione dei dispositivi elettroluminescenti.

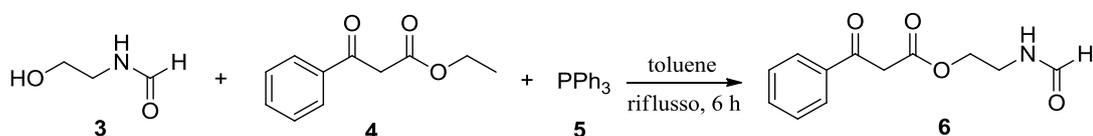
5. PARTE SPERIMENTALE

5.1 Sintesi del legante isocianuro



In un pallone da 25 ml è stata messa a riflusso per 24 ore una soluzione di 2-amminoetanolo (2.41 ml, 40 mmol) in etil formiato (4.2 ml).

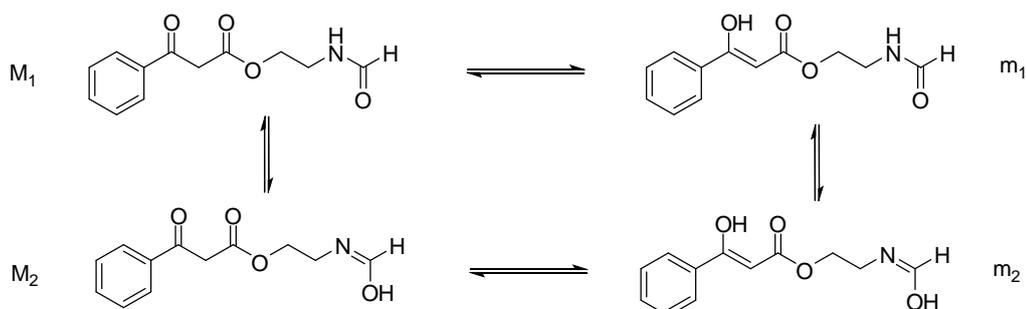
Concluso questo periodo la soluzione è stata raffreddata e il solvente è stato evaporato per dare il prodotto **3** (olio marrone) con una resa del 98 %. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO): δ 8.05-7.82 (m, 2H), 4.73 (bs, 1H), 3.42-3.31 (m, 2H), 3.16-3.03 (m, 2H).



Ad una miscela di etil benzoilacetato (8.66 ml, 50 mmol) e alcol **3** (4.45 g, 50 mmol) in toluene (250 ml) è stata aggiunta trifenilfosfina (1.31 g, 5 mmol).

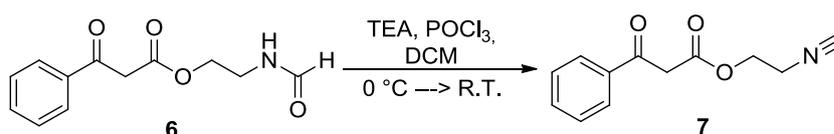
La miscela di reazione risultante è stata messa a riflusso per 6 ore.

L'avanzare della reazione è stato controllato con TLC. Dopo la completa conversione del substrato (come indicato dalla TLC), il solvente è stato evaporato (solo metà volume) e la miscela di reazione è stata direttamente adsorbita su silica gel ed eluita con DCM/MeOH 97:3 per dare il prodotto **6** con una resa del 38 %.



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 12.31/12.27 (s, 1H) m, 8.17-7.99 (m, 1H) M+m, 7.90-7.83 (m, 2H) M, 7.79-7.68 (m, 2H) m, 7.62-7.53 (m, 3H) m, 7.48-7.32 (m, 3H) M, 6.42-5.78 (m, 1H) M+m, 5.62 (s, 1H) m, 4.31-4.13 (m, 2H) M+m, 4.02-3.98 (m, 2H) M, 3.60-3.50 (m, 2H) M+m.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 36.81, **37.23**, 40.61 (1 CH_2 , M+m), 45.59, **45.80** (1 CH_2 , M), 62.78, **63.80**, 64.58 (1 CH_2 , M+m), 86.83 (1 CH, m), 126.06, **128.40**, 128.49, 128.56, 128.66, **128.90**, 131.50, 131.89, 132.02, 132.07, 132.11, **134.13** (3 CH, M+m), **135.61** (1 C, M), 161.57, 164.80 (3 CH, m), **167.50** (1 CO, M), 172.06, **172.91** (1 CO, M+m), 192.65, **193.23** (1 CHO, M+m).



In un pallone da 100 ml il prodotto **6** (15 mmol) e Et_3N (TEA) (5.2 ml, 37.5 mmol) sono stati aggiunti a DCM (50 ml) e lasciati raffreddare a 0 °C.

Successivamente l'ossicloruro di fosforo (1.4 ml, 15 mmol) in 20 ml di DCM è stato aggiunto goccia a goccia per un periodo di 10 minuti.

Appena conclusa la reazione, una soluzione satura di Na_2CO_3 è stata aggiunta a 0 °C per spegnere la reazione e il prodotto è stato estratto con DCM.

La fase organica è stata lavata con una soluzione satura di NH_4Cl , anidrificata con MgSO_4 , filtrata ed infine evaporata.

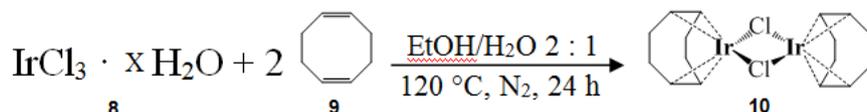
Il residuo purificato con colonna cromatografica (silica gel, DCM/MeOH 99:1) ha dato il prodotto **7** con resa del 20 %. ESI-MS: 218 m/z [$\text{M}^+ + 1$], 240 m/z [$\text{M}^+ + \text{Na}$].



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 12.27 (s, 1H) m, 7.97-7.91 (m, 2H) M, 7.91-7.75 (m, 2H) m, 7.66-7.58 (m, 3H) m, 7.55-7.41 (m, 3H) M, 5.75 (s, 1H) m, 4.43-4.26 (m, 2H) M +m, 4.09 (s, 1H) M, 3.77-3.50 (m, 2H) M + m.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ **40.52**, **40.61**, **40.72** (t, 1 CH_2 , M), **45.50** (1 CH_2 , M), 61.03, **61.99** (1 CH_2 , M+m), 105.02 (1 CH, m), 126.20, **128.43**, 128.60, 128.83, **128.90**, 129.19, 131.65, **134.01** (3 CH, M+m), **135.69** (1 C, M), **167.10** (1 CO, M), **191.93** (1 CO, M).

5.2 Sintesi dei dimeri di Iridio (III)

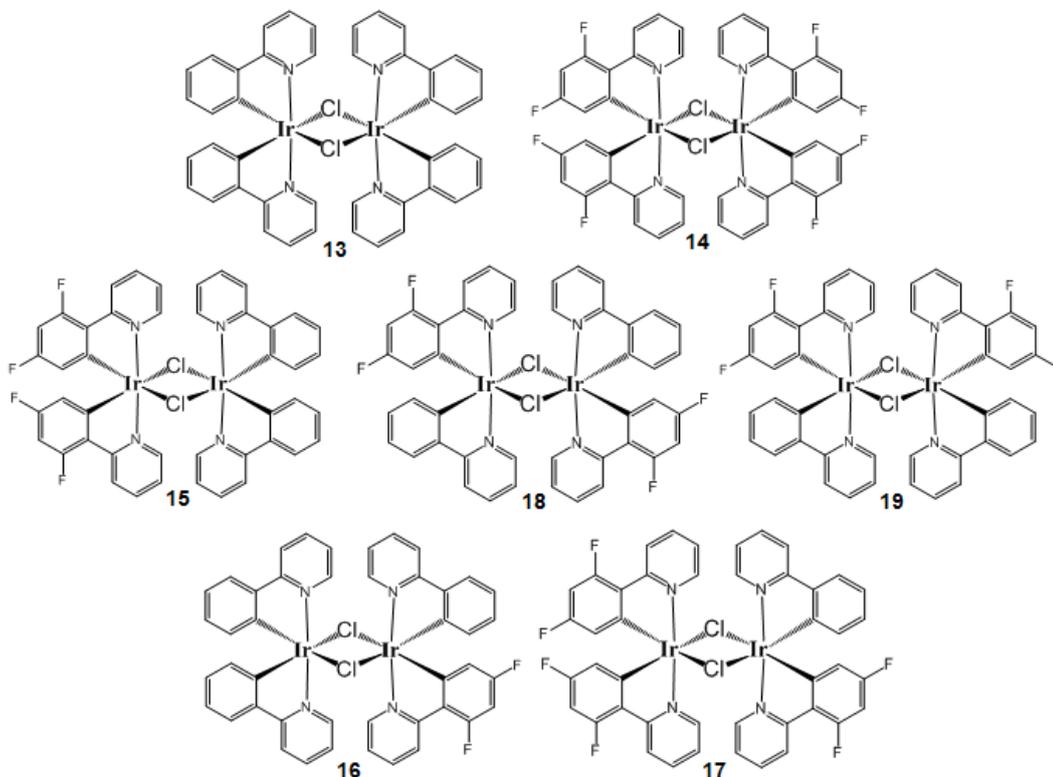
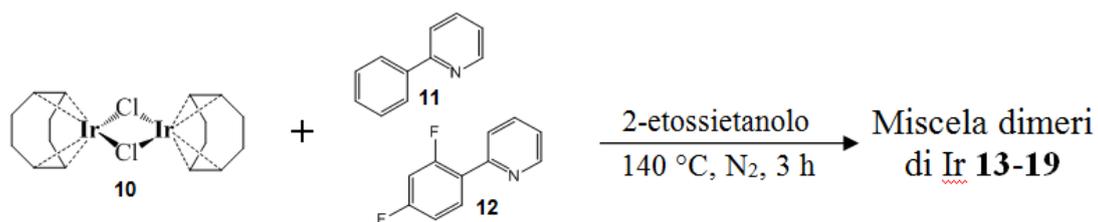


La metodologia utilizzata è stata presa da una procedura riportata in letteratura.^[51]

In un pallone a due colli da 50 ml (con atmosfera di azoto), sono stati disciolti 150 mg di $\text{IrCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (1 eq.) in 4.5 ml di una miscela EtOH/ H_2O 2:1 sotto azoto.

In seguito sono stati aggiunti 0.5 ml di 1,5-cicloottadiene (8 eq.).

La reazione è stata lasciata a riflusso sotto azoto per 24 ore. Al termine del tempo previsto la miscela è stata raffreddata a temperatura ambiente; è stata filtrata e lavata 3 volte con metanolo freddo per eliminare i reagenti rimasti. Il precipitato rosso ottenuto (67.8 mg) è stato fatto seccare e se ne è calcolata la resa (40.7%).



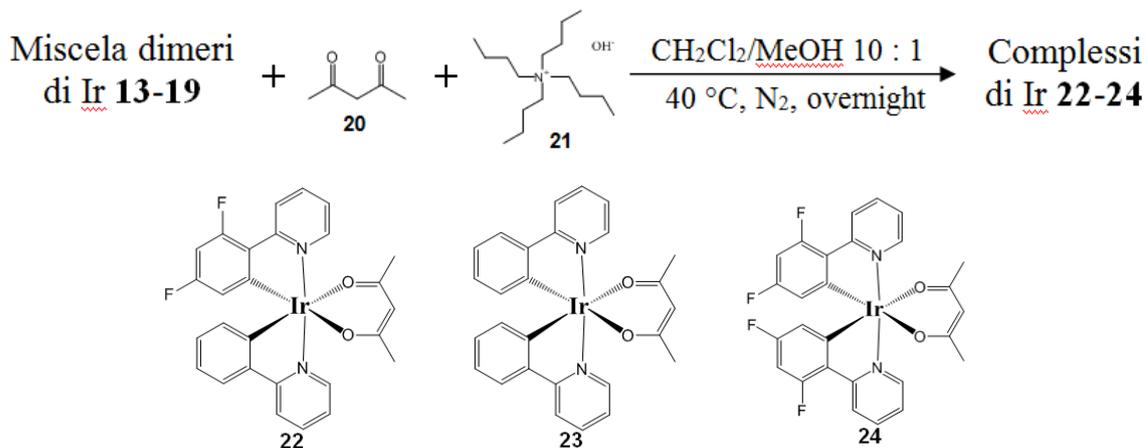
La metodologia utilizzata è stata presa da una procedura riportata in letteratura.^[51]

In un pallone ad un collo da 50 ml, sono stati pesati 68 mg (1 eq.) del prodotto **10** e disciolti in 300 μl di 2-etossietanolo. Sempre nello stesso pallone sono stati aggiunti 30 μl (2 eq.) di 2-fenilpiridina e 30 μl (2 eq.) di 2-(2,4-difluorofenil) piridina.

La soluzione è stata messa sotto agitazione e scaldata a 140 °C sotto azoto per 3 ore.

Al termine del tempo previsto la miscela è stata raffreddata a temperatura ambiente; filtrata e lavata con metanolo più volte per eliminare i reagenti rimasti.

Il precipitato giallo ottenuto (84.1 mg), contenente la miscela di dimeri di iridio **13-19**, è stato fatto seccare e se ne è calcolata la resa (73.0 %) (per ricavare la resa è stato preso in considerazione il peso molecolare del dimero con 4 fluori che si può considerare quello medio tra i tre).



A) Ottenimento della miscela di complessi di Ir **22-24**:

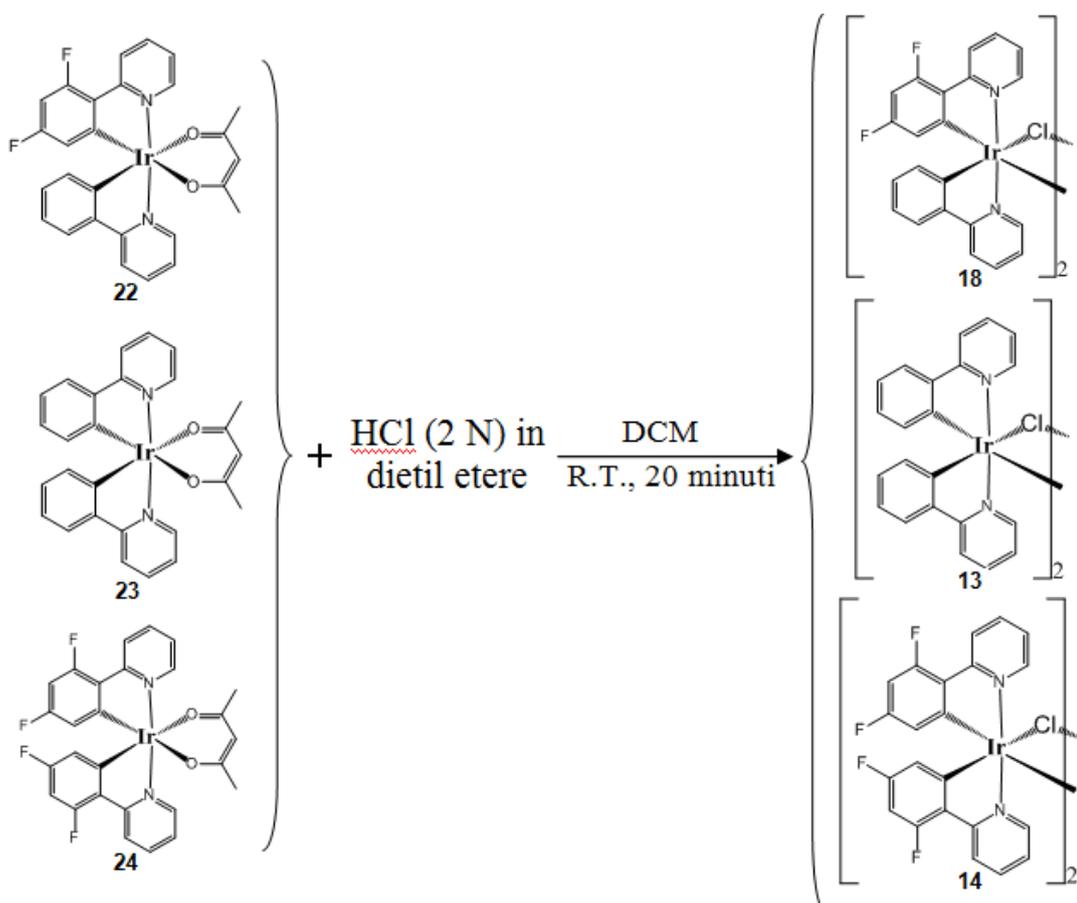
In un pallone ad un collo da 50 ml, sono stati aggiunti 84 mg (1 eq.) del prodotto **13-19** disciolto in 5.6 ml di diclorometano. In un altro pallone da 50 ml, a 4.40 ml di una miscela DCM/MeOH 10:1 sono stati aggiunti 30 μl (4 eq.) di acetilacetone e 70 μl (3 eq.) di tetrabuttilammonio idrossido (TBAOH). Dopo aver riunito in un unico pallone le due soluzioni, la miscela finale è stata messa sotto agitazione, in atmosfera di azoto e lasciata a riflusso (circa 40 $^\circ\text{C}$) per tutta la notte.

Al termine del tempo previsto il solvente è stato fatto evaporare al rotavapor.

B) Separazione dei complessi di Ir **22-24** con colonna cromatografica

Dopo diverse prove su TLC con miscele dalla meno polare alla più polare (5:95; 15:85; 25:75; 35:65 esano/DCM), è stata scelta come miscela eluente per separare i diversi complessi in colonna, una soluzione 45:55 esano/DCM.

Come fase stazionaria è stata usata silice.



In un pallone ad un collo da 50 ml, sono stati disciolti 30.6 mg (1 eq.) del complesso **22** in circa 6 ml di diclorometano. A tale soluzione sono stati aggiunti 100 μ l di HCl 2N (3.125 eq.) in dietil etere. Si è fatto reagire sotto agitazione a temperatura ambiente per 20 minuti. Al termine del tempo previsto il solvente è stato fatto evaporare al rotavapor; il solido giallo ottenuto è stato lavato tre volte con MeOH ed è stato lasciato decantare per qualche minuto. Dopo ciò, è stato tolto il surnatante e il solido depositato essiccato. Sono stati ottenuti circa 24 mg di prodotto (dimeri **18**, **13**, **14**) con una resa dell'87 % e una resa totale partendo dal sale clorurato di Ir **8** dell'8.4 %.

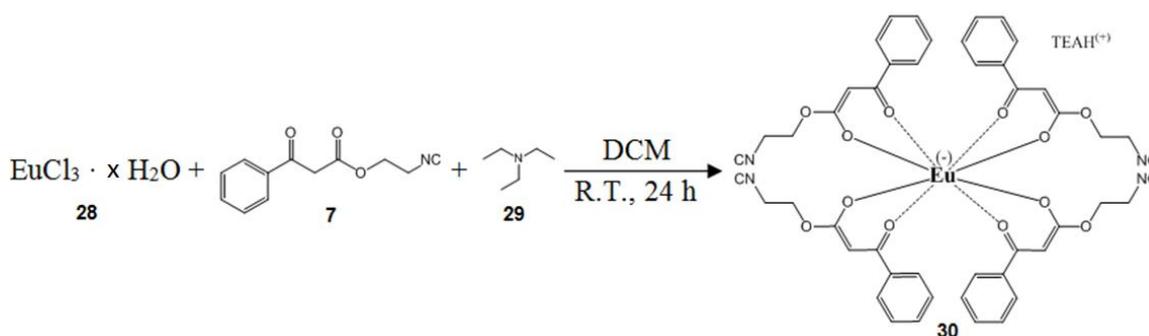
Stessa procedura è stata ripetuta per i complessi **23** e **24**.

[Ir(ppy)(diFppy)(μ -Cl)]₂ (18**):** ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.20 (dt, 4H, J=5.6, 0.8 Hz); 9.13 (dt, 4H, J=5.8, 0.8 Hz); 8.25 (d, 4H, J=7.6 Hz); 7.88 (d, 4H, J=8.2 Hz); 7.78-7.73 (m, 8H); 7.50 (ddd, 4H, J=7.8, 3.2, 1.0 Hz); 6.82-6.74 (m, 12H); 6.59 (m, 4H); 6.26 (m, 4H); 5.82 (d, 4H, J=7.8 Hz); 5.35 (dd, 4H, J=9.2, 1.2 Hz).

[Ir(ppy)₂(μ-Cl)]₂ (13): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.26 (dd, 4H, J=6.0, 0.8 Hz); 7.88 (d, 4H, J=8.0 Hz); 7.56 (dt, 4H, J=8.0, 1.6 Hz); 7.51 (dd, 4H, J=8.0, 1.2 Hz); 6.79 (dt, 4H, J=6.0, 1.2 Hz); 6.76 (dt, 4H, J=8.4, 1.2 Hz); 6.58 (dt, 4H, J=8.0, 1.2 Hz); 5.95 (dd, 4H, J=7.6, 1.2 Hz).

[Ir(diFppy)₂(μ-Cl)]₂ (14): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.11 (ddd, 4H, J=6.4, 1.6, 0.8 Hz); 8.30 (ddd, 4H, J=9.2, 0.8, 0.4 Hz); 7.83 (dt, 4H, J=8.4, 1.2 Hz); 6.83 (ddd, 4H, J=7.6, 6.0, 1.2 Hz); 6.34 (ddd, 4H, J=12.4, 8.8, 2.0 Hz); 5.28 (dd, 4H, J=9.2, 2.0 Hz).

5.3 Sintesi del complesso di Eu 30



In un pallone ad un collo da 50 ml, sono stati pesati 11 mg (1 eq.) di $\text{EuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ e 30 μl di tetraetilammina TEA (6 eq.). A parte in un porta campione sono stati pesati 25 mg (4 eq.) del legante isocianuro **7** poi disciolto in 1 ml di DCM. Tale soluzione è stata portata nel pallone. Una volta aggiunte 10 gocce di ACN (per solubilizzare il sale di Eu), si è fatto reagire sotto agitazione a temperatura ambiente per circa 24 ore.

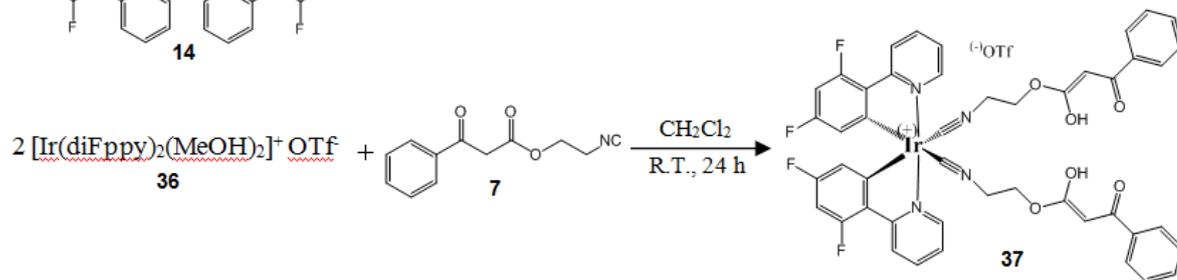
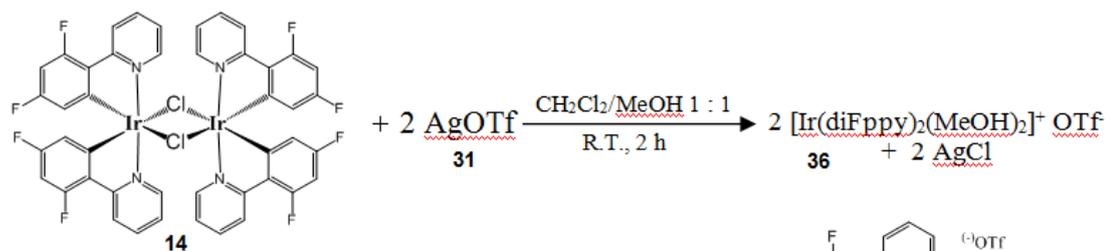
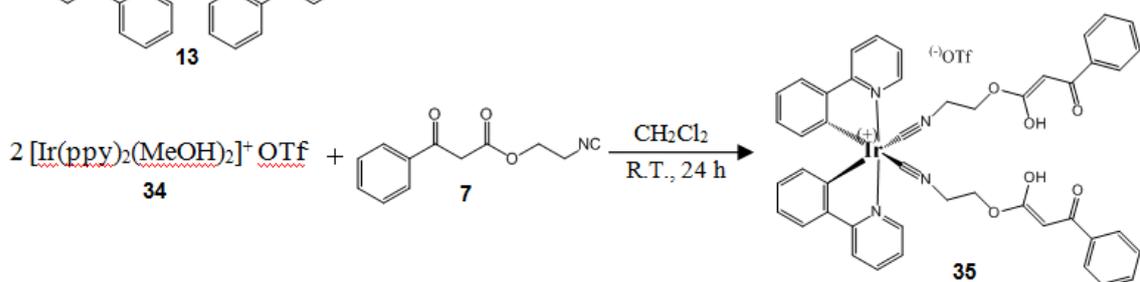
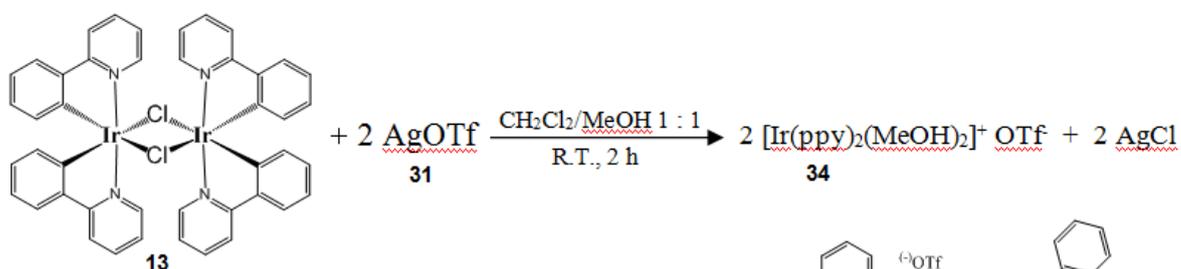
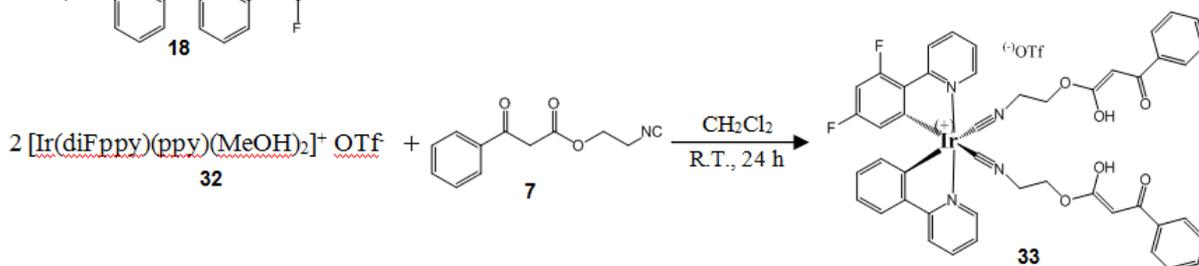
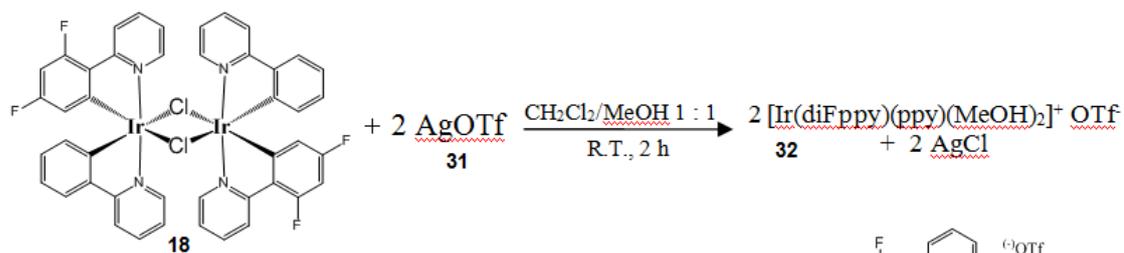
Al termine del tempo previsto il solvente è stato fatto evaporare al rotavapor.

Il precipitato ottenuto è stato ridisciolto in poco DCM e aggiunto Et_2O per far precipitare il sale di ammonio formatosi durante la reazione. Dopo aver fatto decantare per qualche minuto, il surnatante (contenente il complesso di Eu **30**) è stato prelevato, messo in un altro pallone e portato nuovamente a secco con rotavapor.

Si è ottenuto un liquido giallo viscoso (20.6 mg) con una resa del 70 %.

Infine sono state effettuate analisi di luminescenza.

5.3 Sintesi dei complessi di Ir 35, 33 e 37



In un pallone ad un collo da 50 ml, è stato sciolto il dimero di Ir **18** (11.4 mg, 1 eq.) in una miscela di 2 ml di DCM con 1.5 ml di MeOH.

Dopo aver aggiunto 7.7 mg di AgOTf (3 eq.), la miscela è stata messa sotto agitazione e lasciata reagire a temperatura ambiente per circa 2 ore.

Al termine del tempo previsto la soluzione è stata filtrata (per eliminare l'AgCl formatosi) e aggiunto l'isocianuro (8.7 mg, 4 eq.) la miscela è stata lasciata reagire in DCM sempre sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore.

Dopo le 24 ore, il solvente è stato eliminato con rotavapor. Il precipitato ottenuto è stato ridisciolti in poco DCM e aggiunto Et₂O per far precipitare il complesso **33**.

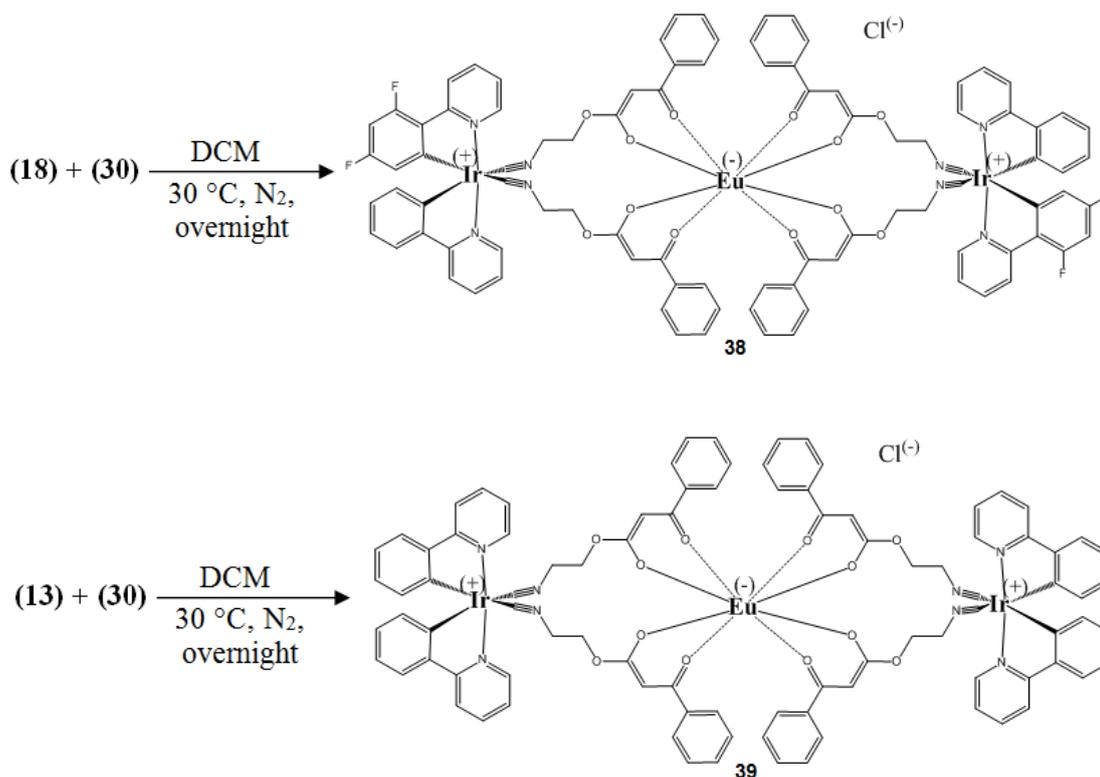
Dopo aver fatto decantare per qualche minuto, il surnatante è stato eliminato, mentre il precipitato messo in un altro pallone è stato portato nuovamente a secco (resa 50 %).

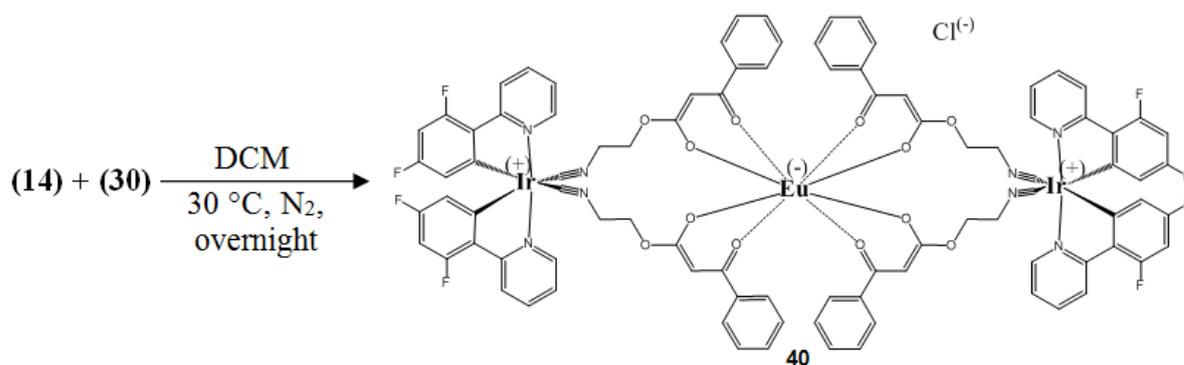
Analisi di massa sul solido ottenuto hanno confermato il buon esito della reazione.

Infine sono state effettuate analisi di luminescenza.

Stessa procedura è stata ripetuta per gli altri due dimeri di Ir **13** e **14**.

5.4 Sintesi dei complessi misti Ir-Eu





In un pallone ad un collo da 50 ml, è stato sciolto il dimero di Ir **18** (23 mg, 1 eq.) in 1 ml di DCM e aggiunto il complesso di Eu **30** (20.5 mg, 1 eq.). Il tutto è stato messo sotto azoto e lasciato reagire in agitazione a 30 °C per tutta una notte.

Al termine del tempo previsto il solvente è stato fatto evaporare al rotavapor per dare il complesso **38** il complesso **39** e il complesso **40** in rese quantitative.

Analisi di massa sul solido ottenuto hanno confermato il buon esito della reazione.

Infine sono state effettuate analisi di luminescenza.

Stessa procedura è stata ripetuta per gli altri due dimeri di Ir **13** e **14**.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] X.-H. Zhu, J. Peng, Y. Cao, J. Roncali, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 3509–3524
- [2] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51, 913
- [3] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn and A. B. Holmes, *Nature*, 1990, 347, 539
- [4] Y. Shirota and H. Kageyama, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 953
- [5] A. Kraft, A. C. Grimsdale and A. B. Holmes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, 37, 402
- [6] U. Mitschke and P. Bauerle, *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 1471
- [7] A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz and A. B. Holmes, *Chem. Rev.*, 2009, 109, 897
- [8] B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* 2004, 16, 1585–1595
- [9] Niu, Y. H.; Liu, M. S.; Ka, J. W.; Bardeker, J.; Zin, M. T.; Schofield, R.; Chi, Y.; Jen, A. K. *Y. Adv. Mater.* 2007, 19, 300–304
- [10] G. M. Farinola, R. Ragni *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 3467–3482
- [11] Liu, Y.; Nishiura, M.; Wang, Y.; Hou, Z. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 5592–5593
- [12] Li, J. Y.; Liu, D.; Ma, C. W.; Lengyel, O.; Lee, C. S.; Tung, C. H.; Lee, S. *Adv. Mater.* 2004, 16, 1538–1541
- [13] Lee, Y. Z.; Chen, X. W.; Chen, M. C.; Chen, S. A.; Hsu, J. H.; Fann, W. *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 308–310
- [14] Tu, G.; Mei, C.; Zhou, Q.; Geng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, 101–106
- [15] Luo, J.; Li, X. Z.; Hou, Q.; Peng, J. B.; Yang, W.; Cao, Y. *Adv. Mater.* 2007, 19, 1113–1117
- [16] Shih, P. I.; Tseng, Y. H.; Wu, F. I.; Dixit, A. K.; Shu, C. F. *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, 1582–1589
- [17] Sandee, A. J.; Williams, C. K.; Evans, N. R.; Davies, J. E.; Boothby, C. E.; Kohler, A.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 7041–7048
- [18] Furuta, P. T.; Deng, L.; Garon, S.; Thompson, M. E.; Fréchet, J. M. J. *Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 15388–15389
- [19] Ward, M. D. *Coord. Chem. Rev.* 2007, 251, 1663
- [20] Peng, G.; Qiu, Y.-C.; Liu, Z.-H.; Liu, B.; Deng, H. *Cryst. Growth Des.* 2010, 10, 114
- [21] Coppo, P.; Duati, M.; Kozhevnikov, V. N.; Hofstraat, J. W.; De Cola, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 1806–1810

- [22] Flamigni, L.; Barbieri, A.; Sabatini, C.; Ventura, B.; Barigelletti, F. *Top. Curr. Chem.* 2007, 281, 143
- [23] Mydlak, M.; Bizzarri, C.; Hartmann, D.; Sarfert, W.; Schmid, G.; De Cola, L. *Adv. Funct. Mater.* 2010, 20, 1812
- [24] Law, G.-L.; Wong, K.-L.; Tam, H.-L.; Cheah, K.-W.; Wong, W.-T. *Inorg. Chem.* 2009, 48, 10492
- [25] Kalinowski, J.; Cocchi, M.; Virgili, D.; Tattori, V.; Williams, J. A. G. *Adv. Mater.* 2007, 19, 4000
- [26] P.-T. Chou and Y. Chi, *Chem. Eur. J.*, 2007, 13, 380
- [27] Y. Chi and P.-T. Chou, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 1421
- [28] J. A. G. Williams, A. J. Wilkinson and V. L. Whittle, *Dalton Trans.*, 2008, 2081
- [29] M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* 12, 7970 – 7977 (2006)
- [30] P.-T. Chou and Y. Chi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 3319
- [31] Y. You and S. Y. Park, *Dalton Trans.*, 2009, 1267
- [32] W.-Y. Wong and C.-L. Ho, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 4457
- [33] Y. Chi, P.-T. Chou, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 638–655
- [34] F. De Angelis, S. Fantacci, N. Evans, C. Klein, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, K. Kalyanasundaram, H. J. Bolink, M. Graetzel and M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 5989
- [35] Holder E., Langeveld B. M. W., Schubert U. S., *Adv. Mater.*, 2005, 17, 1109-1121
- [36] Hai-Ching Su, Hsiao-Fan Chen, Fu-Chuan Fang, Chih-Che Liu, Chung-Chih Wu, Kentung Wong, Yi-Hung Liu, Shie-Ming Peng. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (11), 3413-3419 (2008)
- [37] C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovichi, M. A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 79, 2082 (2001)
- [38] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, R. C. Kwong, *Appl. Phys.* 78, 1622 (2001)
- [39] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau and M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 1704
- [40] Y. Byun, W. S. Jeon, T.-W. Lee, Y.-Y. Lyu, S. Chang, O. Kwon, E. Han, H. Kim, M. Kim, H.-J. Lee and R. R. Das, *Dalton Trans.*, 2008, 4732
- [41] X. Ren, J. Li, R. J. Holmes, P. I. Djurovich, S. R. Forrest and M. E. Thompson, *Chem. Mater.*, 2004, 16, 4743
- [42] C.-H. Yang, Y.-M. Cheng, Y. Chi, C.-J. Hsu, F. C. Fang, K.-T. Wong, P.-T. Chou, C.-H. Chang, M.-H. Tsai and C.-C. Wu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, 46, 2418

- [43] F. S. Richardson, *Chem. Rev.* 1982, 82, 541
- [44] G. Bobba, J. C. Frias, D. Parker, *Chem. Commun.* 2002, 890
- [45] M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Pure Appl. Chem.* 1999, 71, 2095
- [46] J.W. Verhoeven, M. H. V. Werts, J.W. Hofstraat, *US Pat.* 2003012979
- [47] M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J.W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, 4, 1542
- [48] C. Yang, L.-M. Fu, Y. Wang, J.-P. Zhang, W.-T. Wong, X.-C. Ai, Y.-F. Qiao, B.-S. Zou, L.-L. Gui, *Angew. Chem.* 2004, 116, 5120; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 5010
- [49] *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121 (1), pp 272–272
- [50] *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124 (21), pp 6090–6098
- [51] J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, M. A. Cushing. Cyclooctene and 1,5-cyclooctadiene complexes of iridium(I). *Inorg. Synth.* 15: 18-20
- [52] E. Baranoff, Basile F. E. Curchod, J. Frey, R. Scopelliti, F. Kessler, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Gratzel, Md. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.* 2012, 51, 215-224
- [53] 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)
- [54] A. B. Tamayo, S. Garon, T. Sajoto, P. I. Djurovich, I. M. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* 44, 8723 (2005)
- [55] F. Neve, A. Crispini, S. Campagna, S. Serroni, *Inorg. Chem.* 38, 2250 (1999)

7. RINGRAZIAMENTI

Desidero innanzitutto ringraziare il Dott. Stefano Stagni come relatore e la Prof.ssa Letizia Sambri come correlatrice per avermi seguito in questi lunghi mesi di tesi, per tutto il tempo che mi hanno dedicato e per tutta la pazienza che hanno avuto.

Inoltre, ringrazio sentitamente il correlatore Dott. Andrea Baschieri e il Dott. Elia Matteucci per avermi aiutato tutte le volte che avevo dubbi in laboratorio e quando non sapevo usare qualche strumento; un grazie infinito, in particolare, per avermi aiutato sempre con estrema gentilezza e per essere stati sempre disponibili a dirimere i miei dubbi durante la stesura di questo lavoro.

Ringrazio la Dott.ssa Sara Muzzioli per l'aiuto datomi durante le analisi di spettroscopia.

Ringrazio con tutto il cuore la mia famiglia (ed in particolar modo mio padre) per avermi permesso di studiare in questi anni, per il supporto e l'incoraggiamento datomi affinché potessi raggiungere questo importante traguardo.

Un ringraziamento speciale lo rivolgo a Lucia, l'amore della mia vita, per essermi stata sempre vicina in ogni momento, soprattutto i più brutti, di questi ultimi due anni.

Infine, il ringraziamento più grande e sentito lo rivolgo a DIO, il mio bene più prezioso, che per mezzo della fede nel Suo Figliuolo Gesù Cristo mi ha dato la vera gioia e la vera pace, che per lungo tempo ho ricercato. Lo ringrazio per come non mi ha mai abbandonato in questi anni e per come sicuramente non lo farà mai nel resto della mia vita. Infatti sta scritto nella Sacra Bibbia, la Sua Parola, una premessa valida per chi confida in Lui:

“<<Infatti io so i pensieri che medito per voi>>, dice il Signore:

<<pensieri di pace e non di male, per darvi un avvenire e una speranza.”

Geremia: 29:11