

**Alma Mater Studiorum - Università di Bologna**

**SCUOLA DI SCIENZE**

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

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Fine tuning delle proprietà fotoemissive di  
complessi Ir(III)-tetrazolici**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Francesco Migliarini

**RELATORE**

**Prof.** Stefano Stagni

**CORRELATORE**

**Dott.ssa** Valentina Fiorini

Nicola Monti

**Sessione II**

---

**Anno Accademico 2017-2018**

---



## ABSTRACT (ITA)

In questo lavoro di tesi sperimentale viene presentata una nuova classe di complessi ciclometallati di Ir(III) con formulazione generale  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$  dove  $(\text{C}^{\wedge}\text{N})$  rappresenta i due diversi leganti ciclometallanti impiegati, ovvero 2-fenillisonicotinonitrile (**4CN-ppy**) e 2-(2,4-difluorofenil)isonicotinonitrile (**4CN-F-ppy**), mentre  $(\text{N}^{\wedge}\text{N})$  rappresenta il derivato 5-aryl tetrazolico 2-(1*H*-tetrazol-5-il)piridina (**PyTz-H**) o 2-(1*H*-tetrazol-5-il)pirazina (**PyzTz-H**). La progettazione dei complessi è stata rivolta alla modulazione del loro colore di emissione agendo, in particolare, sull'energia relativa degli orbitali di frontiera HOMO-LUMO sia mediante l'inserzione di sostituenti elettron-attrattori sull'anello piridinico del legante  $(\text{C}^{\wedge}\text{N})$ , che attraverso reazioni di metilazione del anello tetrazolico coordinato a dare i rispettivi derivati cationici  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N-Me})][\text{PF}_6]$  (Me = -CH<sub>3</sub>).

## ABSTRACT (ENG)

This experimental work has been aimed to the synthesis and photophysical characterization of a new class of Ir(III) tetrazolate complexes with general formulae  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ , where the cyclometalated ligand  $(\text{C}^{\wedge}\text{N})$  is represented in turn by 2-phenylisonicotinonitrile (**4CN-ppy**) or 2-(2,4-difluorophenyl)isonicotinonitrile (**4CN-F-ppy**), while  $(\text{N}^{\wedge}\text{N})$  denotes 5-aryl-tetrazolate ligands such as 2-(1*H*-tetrazol-5-yl)pyridine (**PyTz-H**) o 2-(1*H*-tetrazol-5-yl)pyrazine (**PyzTz-H**). The design of this new class of Ir(III) -compounds was addressed to the modulation of the emission color through action on HOMO-LUMO energy levels by introducing both electron-withdrawing group on the cyclometalating ligand and by the means of methylation reaction on the tetrazole moiety, which also produced the corresponding  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N-Me})][\text{PF}_6]$  cationic derivatives (Me = -CH<sub>3</sub>).



# INDICE

INTRODUZIONE.....	1
Strategie per il tuning dell'emissione in complessi ciclometallati di Ir(III).....	6
Struttura e transizioni elettroniche nei complessi dei metalli di transizione.....	8
Scopo dell'elaborato.....	12
RISULTATI E DISCUSSIONE.....	13
Sintesi dei leganti e dei precursori dinucleari.....	13
Sintesi dei complessi neutri.....	16
Sintesi dei complessi cationici.....	19
Caratterizzazione fotofisica.....	22
Spettroscopia di assorbimento UV-vis.....	22
Spettroscopia di emissione.....	23
Caratterizzazione elettrochimica.....	30
CONCLUSIONI.....	36
PARTE SPERIMENTALE.....	38
PROCEDURA GENERALE.....	38
ABBREVIAZIONI UTILIZZATE.....	40
Sintesi di 4CN-ppy.....	42
Sintesi di 4CN-F-ppy.....	43
Sintesi di PyTz-H.....	44
Sintesi di PyzTz-H.....	45
Sintesi di [Ir(4CN-ppy) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> .....	46
Sintesi di [Ir(4CN-F-ppy) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> .....	47
Sintesi di [Ir(4CN-ppy) <sub>2</sub> PyTz].....	48
Sintesi di [Ir(4CN-ppy)PyzTz].....	49
Sintesi di [Ir(4CN-F-ppy)PyTz].....	50
Sintesi di [Ir(4CN-F-ppy)PyzTz].....	51
Sintesi di [Ir(4CN-ppy) <sub>2</sub> PyTz-Me][PF <sub>6</sub> ].....	52
Sintesi di [Ir(4CN-ppy) <sub>2</sub> PyzTz-Me][PF <sub>6</sub> ].....	53
Sintesi di [Ir(4CN-F-ppy) <sub>2</sub> PyTz-Me][PF <sub>6</sub> ].....	54
Sintesi di [Ir(4CN-F-ppy) <sub>2</sub> PyzTz-Me][PF <sub>6</sub> ].....	55



## INTRODUZIONE

Nell'ambito della ricerca scientifica riguardante il campo della chimica inorganica di coordinazione, un ruolo importante viene ricoperto da alcune classi di complessi luminescenti contenenti cationi metallici appartenenti alla seconda e terza serie di transizione come Ru(II), Re(I) e Ir(III).

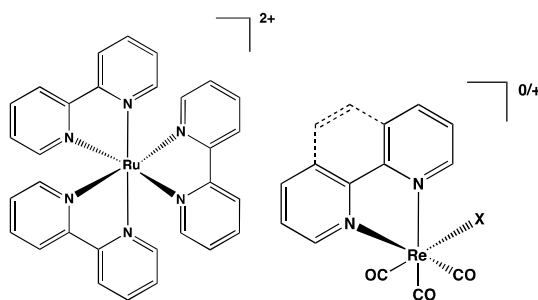
Tra i primissimi studi proposti in tal senso, spiccano quelli riguardanti i sistemi polipiridinici di Ru(II), complessi con buone proprietà fotoemissive, il cui capostipite è rappresentato dal sistema  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  ( $bpy = 2,2'$  bipyridina, Figura 1.1). Tra i numerosi esempi proposti in letteratura, la classe dei derivati polipiridinici di Ru(II) è sicuramente tra le più studiate. Il loro successo è dettato dalla combinazione di due fattori principali: la versatilità chimica – la possibilità quindi di poter variare la struttura del complesso agendo sulla sfera dei leganti coordinati al centro metallico – e una peculiare combinazione di proprietà redox e fotofisiche, siano esse di assorbimento che di emissione di luce. La commistione di questi aspetti ha quindi elevato i complessi polipiridinici di Ru(II) al ruolo di specie protagoniste delle ricerche legate allo studio dell'interazione luce-materia, con ricadute applicative che spaziano dalla scienza dei materiali, ambito in cui tali complessi vengono utilizzati come fotoassorbitori per celle solari DSSC (*Dye Sensitized Solar Cells*), fino alla chimica bio-inorganica.<sup>1</sup>

In questo particolare contesto, vanno ad inserirsi anche complessi metallici isoelettronici quali i composti triscarbonilici di Re(I), con formulazione generale  $[Re(CO)_3(N^N)X]^{0/+}$ . Analogamente ai complessi polipiridinici di Ru(II), questa classe di composti a base di Re(I) presenta una relativa facilità sintetica a cui si aggiunge la possibilità di modulare le proprietà fotofisiche agendo sistematicamente sia sui leganti dimminici ( $N^N$ ) che sui leganti monocoordinati (X). Tali peculiarità hanno permesso un notevole sviluppo del panorama applicativo, con particolare riguardo ai contesti bio-inorganico e sensoristico.<sup>2</sup>

---

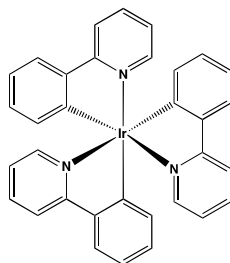
<sup>1</sup> S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani. *Top Curr Chem.*, **2007**, 280:117–214.

<sup>2</sup> R. A. Kirgan, B. P. Sullivan, D. P. Rillema. *Top Curr Chem.*, **2007**, 281:45–100.



**Figura 1.1:** Struttura di  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  e  $[Re(CO)_3(N^N)X]^{0+}$ .

Oltre ai congeneri di Ru(II) e Re(I), sono emersi un numero sempre più crescente di studi riguardanti i complessi ciclometallati di Ir(III)<sup>3</sup> (Figura 1.2), che hanno riguardato - e riguardano tuttora - sia i derivati omolettici con formulazione  $[Ir(C^N)_3]$ , dove (C^N) indica un legante aromatico ciclometallato, che quelli di tipo eterolettico  $[Ir(C^N)_2(L^L)]^{+/0/-}$ , dove (L^L) rappresenta generalmente un legante chelante diimminico. Le ragioni per un interesse così esteso derivano principalmente dalle spiccate proprietà fotoemissive che questi complessi mostrano, sia in termini di intensità di emissione che della possibilità di modulazione dei colori emessi. Per questi motivi, nel corso degli ultimi anni, i complessi ciclometallati di Ir(III) sono stati studiati ed utilizzati in svariati ambiti di ricerca, a partire dal loro impiego come sensori per la rilevazione di una vasta gamma di analiti organici ed inorganici per arrivare sino al campo dell'illuminazione. In tale contesto, i complessi ciclometallati di Ir(III) hanno trovato spazio come emettitori per dispositivi elettroluminescenti quali OLED (*Organic Light Emitting Devices*), dove sono necessari sistemi elettricamente neutri, o in celle di tipo LEEC (*Light Emitting Electrochemical Cells*), dove invece è necessaria la presenza di un emettitore ionico.<sup>4</sup>



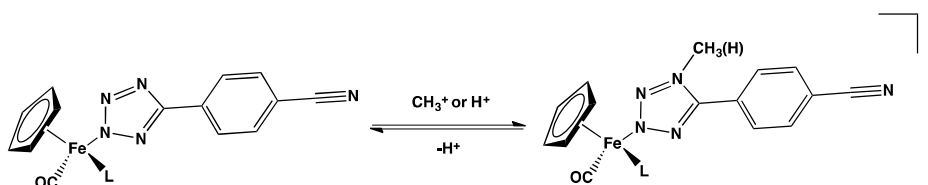
**Figura 1.2:** Struttura del complesso  $[fac-Ir(ppy)_3]$ .

<sup>3</sup> L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti. *Top. Curr. Chem.*, **2007**, 281:143-203.

<sup>4</sup> R. D. Costa, E. Orti, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51:8178-8211;



L'attività di ricerca del gruppo presso cui ho svolto questo lavoro sperimentale è stata – ed è a tutt'oggi – fortemente incentrata sulla sintesi, lo studio delle proprietà fotofisiche e l'indagine delle possibilità applicative di composti luminescenti appartenenti alle tipologie di complessi metallici elencati finora. Un tratto comune ai complessi polipiridinici di Ru(II), ai derivati ciclotetralati di Ir(III) e ai complessi tris-carbonil diiminici di Re(I) che sono stati riportati negli ultimi 15 anni è rappresentato dalla presenza di almeno un legante 5-aryl tetrazolico nella sfera di coordinazione dello ione metallico in questione. L'interesse verso questa specifica classe di leganti aromatici azotati è scaturito con la preparazione dei corrispettivi complessi “half sandwich” di Fe(II),<sup>5</sup> (Figura 1.3) sistemi che hanno successivamente evidenziato la possibilità di indurre modificazioni strutturali ed elettroniche mediante reazioni di addizione elettrofila – reversibili (protonazione / deprotonazione) o permanenti (reazione di metilazione) – all'anello pentatomico coordinato.

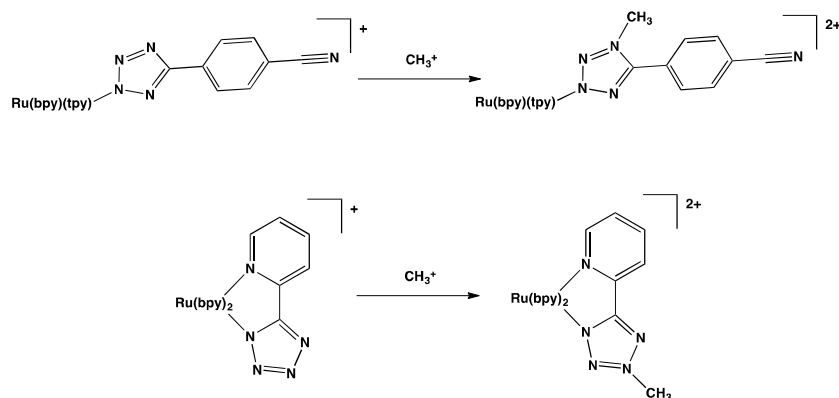


**Figura 1.3:** reazioni di addizione elettrofila su complessi di Fe(II) tetrazolici.

Le evidenze sperimentali ottenute per i complessi di Fe(II) hanno posto le basi per lo sviluppo della chimica di coordinazione dei derivati 5-aryl tetrazolici in sistemi polipiridinici di Ru(II),<sup>6</sup> evidenziando come, anche nel caso dei complessi di tipo  $[Ru(tpy)(bpy)(L)]^+$  o  $[Ru(bpy)_2(L^L)]^+$  (tpy = 2,2':6',2''-terpiridina, L = legante 5-aryl tetrazolico), fosse possibile sfruttare la medesima reattività verso gli elettrofili osservata per i congeneri organometallici di Fe(II).

<sup>5</sup> A. Palazzi, S. Stagni, S. Bordoni, M. Monari, S. Selva. *Organometallics*, **2002**, 21:3774-3781.

<sup>6</sup> S. Stagni, A. Palazzi, S. Zacchini, B. Ballarin, C. Bruno, M. Marcaccio, F. Paolucci, M. Carano, M. Monari, A. J. Bard. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45:695-709.



**Figura 1.4:** reazioni di addizione elettrofila in complessi di Ru(II) tetrazolici.

In particolare, i complessi tetrazolici di Ru(II) si sono rivelati interessanti anche dal punto di vista delle loro proprietà fotofisiche, aprendo la strada a nuove possibilità applicative per questa classe di complessi.<sup>7,8</sup> Andando a completare la sfera di coordinazione del frammento  $[Ru(bpy)_2]$  con leganti tetrazolici in grado di offrire una coordinazione di tipo chelante come il 2-piridil tetrazolato (Figura 1.4) e il 2-pirazinil tetrazolato, è stato possibile valutare sia la loro reattività verso gli elettrofili, la cui addizione avviene in modo regioselettivo all'anello pentatomico coordinato, che soprattutto osservare come questa semplice reazione comportasse modificazioni sostanziali alle proprietà fotoemissive dei sistemi studiati, evidenziando come i leganti 5-aryl tetrazolici abbiano un ruolo fondamentale nella determinazione dell'energia e della composizione degli orbitali HOMO e LUMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) dei corrispettivi complessi.

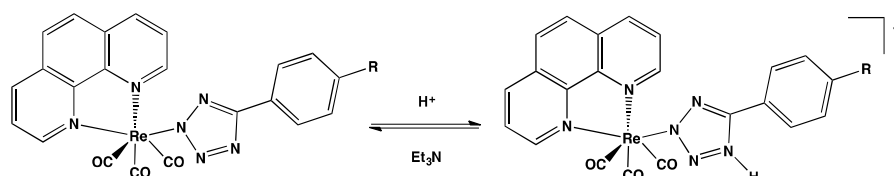
Questa influenza è divenuta ancor più evidente negli studi successivi, che hanno riguardato la chimica di coordinazione di altre classi di complessi metallici isoelettronici  $d^6$ , come Ir(III) e Re(I). Per quanto riguarda gli studi inerenti ai complessi triscarbonilici di Re(I), è stato possibile osservare come la coordinazione di anioni 5-aryl tetrazolato ai complessi di tipo  $[Re(CO)_3(N^{\wedge}N)(X)]$  conduca all'ottenimento di emettitori intensamente fosforescenti.<sup>2</sup>

Le proprietà fotoemissive dei complessi Re(I)-tetrazolici si sono dimostrate essere strettamente correlate alla natura del legante tetrazolico coordinato al centro metallico, in

<sup>7</sup> S. Zanarini, A. J. Bard, M. Marcaccio, A. Palazzi, F. Paolucci, S. Stagni. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 45:22551-22556.

<sup>8</sup> S. Stagni, E. Orselli, A. Palazzi, L. De Cola, S. Zacchini, C. Femoni, M. Marcaccio, F. Paolucci, S. Zanarini. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46:9126-9138.

quanto principale responsabile della composizione del livello HOMO del complesso.<sup>9</sup> Questo comportamento è stato evidenziato anche dalle marcate variazioni dell'output luminescente dei complessi di Re(I) in seguito alla reazione di metilazione sull'anello tetrazolico (Figura 1.5). Si è osservato infatti come l'inserimento di un gruppo elettrofilo all'anello pentatomico si traduca in uno spostamento ad energie maggiori dell'emissione dei complessi triscarbonilici di Re(I) a cui prende parte, oltre ad un contestuale aumento delle rese quantiche di emissione e dei tempi di vita dello stato eccitato dei corrispettivi complessi cationici ottenuti.<sup>10,11</sup>



**Figura 1.5:** reazione di addizione elettrofila in un complesso di Re(I) tetrazolico.

I derivati Ir(III)-tetrazolici hanno mostrato invece un comportamento opposto rispetto a quanto appena descritto per i derivati triscarbonilici di Re(I). Da un punto di vista fotofisico è stato riscontrato come la natura del legante tetrazolico chelante scelto per completare la sfera di coordinazione del centro metallico influenzi notevolmente – a parità di legante ciclometallante – il colore dell'intensa emissione fosforescente che ne deriva,<sup>12</sup> ma al contempo come questa fosse perturbata verso energie minori (*i.e.* spostamento nel rosso del profilo di emissione, Figura 1.6) in seguito all'aggiunta di un gruppo metilico sull'anello tetrazolico, reazione che comporta inoltre il passaggio da specie neutre a specie cationiche.<sup>12,13,14</sup>

<sup>9</sup> M. V. Werrett, D. Chartrand, J. D. Gale, G. S. Hanan, J. G. MacLellan, M. Massi, S. Muzzioli, P. Raiteri, B. W. Skelton, M. Silberstein, S. Stagni. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50:1229-1241.

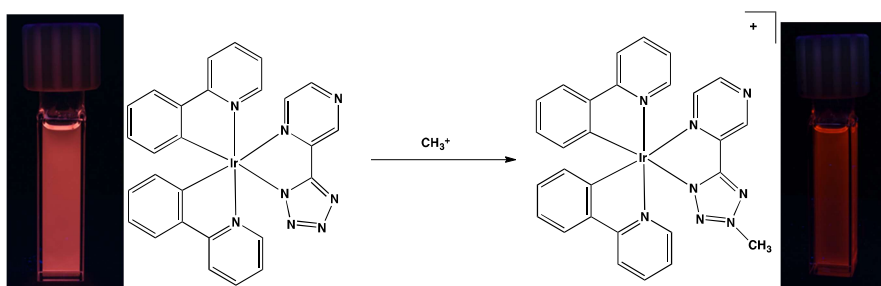
<sup>10</sup> V. Fiorini, A. M. Ranieri, S. Muzzioli, K. D. M. Magee, S. Zacchini, N. Akabar, A. Stefan, M. I. Ogden, M. Massi, S. Stagni. *Dalton Trans.*, **2015**, 44:20597–20608.

<sup>11</sup> M. V. Werrett, S. Muzzioli, P. J. Wright, A. Palazzi, P. Raiteri, S. Zacchini, M. Massi, S. Stagni. *Inorg. Chem.*, **2014**, 53:229–243.

<sup>12</sup> S. Stagni, S. Colella, A. Palazzi, G. Valenti, S. Zacchini, F. Paolucci, M. Marcaccio, R. Q. Albuquerque, L. De Cola. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47:10509-10521.

<sup>13</sup> M. Cocchi, J. Kalinowski, S. Stagni, S. Muzzioli. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 84:08336.

<sup>14</sup> V. Fiorini, I. Zanoni, S. Zacchini, A. L. Costa, A. Hochkoeppler, V. Zanotti, A. M. Ranieri, M. Massi, A. Stefan, S. Stagni. *Dalton Trans.*, **2017**, 46:12328.



**Figura 1.6:** reazione di addizione elettrofila in un complesso di Ir(III) tetrazolico.

Questi risultati hanno sottolineato ancora una volta il ruolo fondamentale esercitato dai leganti tetrazolici nel determinare le proprietà fotoemissive dei complessi a cui prendono parte, e nel caso specifico dei complessi di Ir(III) come questi contribuiscano attivamente alla composizione del livello LUMO. In seguito, la chimica dei composti Ir(III)-tetrazolici è stata ulteriormente approfondita proponendo i primissimi esempi di complessi anionici Ir(III)-tetrazolici, specie intensamente fosforescenti che possono essere appaiate a complessi Ir(III)-tetrazolici cationici a formare una nuova classe di “fully Ir(III) soft salts”, in grado di esibire emissione di luce bianca come risultato dei colori emessi dai due componenti.<sup>15,16</sup>

### **Strategie per il tuning dell'emissione in complessi ciclo metallati di Ir(III)**

Come riportato in precedenza, una caratteristica del tutto peculiare dei complessi ciclo metallati di Ir(III) è l'estrema sensibilità delle loro proprietà fotofisiche rispetto al set di leganti scelto per completare la sfera di coordinazione del centro metallico. Effettuando infatti variazioni chimiche alla natura dei leganti, come è stato osservato nel caso della reazione di addizione elettrofila all'anello tetrazolico, è possibile modificare le posizioni relative degli orbitali di frontiera HOMO e LUMO ed ottenere complessi la cui emissione copre quasi completamente l'intero spettro visibile.

Calcoli teorici e dati sperimentali hanno evidenziato come per i complessi ciclo metallati di Ir(III), l'emissione fosforescente possa essere attribuita ad una commistione di processi che si originano sia in orbitali molecolari che compongono il livello HOMO, del

<sup>15</sup> V. Fiorini, A. D'Ignazio, K. D. M. MaGee, M. I. Ogden, M. Massi, and S. Stagni. *Dalton Trans.*, **2016**, 45: 3256-3259.

<sup>16</sup> V. Fiorini, S. Zacchini, P. Raiteri, R. Mazzoni, V. Zanotti, M. Massi, S. Stagni. *Dalton Trans.*, **2016**, 45: 12884-12896.

quale i maggiori contribuenti sono gli orbitali  $d$  del metallo e il sistema  $\pi$  dell'anello fenilico ciclometallante, che da orbitali  $\pi^*$  dell'anello eteroatomico del legante ciclometallato (C<sup>^</sup>N) e da orbitali appartenenti al legante ancillare (N<sup>^</sup>N), che invece costituiscono il livello LUMO.

È stato quindi plausibile introdurre strategie per la modulazione del colore di emissione (o *Color Tuning*) a seguito di un approccio che prevede variazioni della natura chimica sia dei leganti ciclometallanti che del terzo legante (N<sup>^</sup>N) scelto per completare la sfera di coordinazione dell'Ir(III). In linea del tutto generale, basandosi sia sull'archetipo *fac-[Ir(ppy)<sub>3</sub>]* che sui numerosi esempi di complessi ciclometallati eterolettici riportati in letteratura, è stato razionalizzato come l'inserimento di sostituenti elettron-attrattori in posizioni appropriate dell'anello fenilico del legante (C<sup>^</sup>N) produca una stabilizzazione del livello HOMO della molecola, risultando in un'emissione fosforescente più energetica (*blue shift* – spostamento del massimo di emissione ad energie maggiori).<sup>17,18,19</sup>

La variazione sia dei sostituenti posti sull'anello piridinico del legante ciclometallato che del legante ancillare (N<sup>^</sup>N) si ripercuote invece sul livello LUMO dei complessi ciclometallati di Ir(III).<sup>20</sup> Ne consegue che l'inserimento di sostituenti elettron-attrattori sull'anello piridinico del legante ciclometallato produca una stabilizzazione del livello LUMO (riduzione del gap HOMO-LUMO – *red shift*, spostamento del massimo di emissione ad energie minori), mentre l'utilizzo di sostituenti elettron-donatori implica un innalzamento in termini energetici di tale orbitale.<sup>21,22,23</sup>

---

<sup>17</sup> K. P. S. Zanoni, B. K. Kariyazaki, A. Ito, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, N. Y. Murakami Iha. *Inorg. Chem.*, **2014**, 53:4089–4099.

<sup>18</sup> V. V. Grushin, N. Herron, D. D. LeCloux, W. J. Marshall, V. A. Petrov, Y. Wang. *Chem. Commun.*, **2001**, 1494–1495.

<sup>19</sup> V. Kozhevnikov, K. Dahms, M. R. Bryce. *J. Org. Chem.*, **2011**, 76:5143–5148.

<sup>20</sup> J. C. Deaton, F. N. Castellano “Archetypal Iridium (III) Compounds for Optoelectronic and Photonic Applications: Photophysical Properties and Synthetic Methods” in “Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications” Chapter 1, **2017**, John Wiley & Sons Ltd.

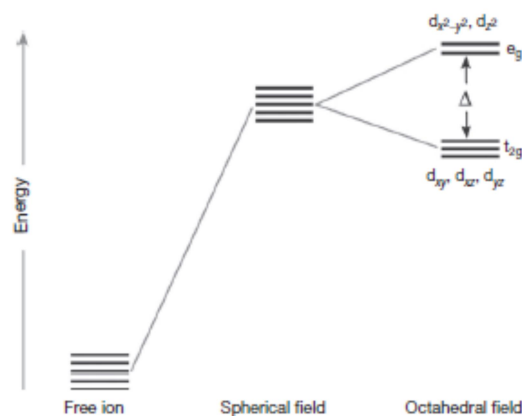
<sup>21</sup> S. Lamasnky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson. *Inorg. Chem.*, **2001**, 40:1704–1711.

<sup>22</sup> S. Lamasnky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H-E. Lee, C. Adachu, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123:4304–4312.

<sup>23</sup> F-M. Hwang, H-Y. Chen, P-S. Chen, C-S. Liu, Y. Chi, C-F. Shu, F-I. Wu, P-T. Chou, S-M. Peng, G-H. Lee. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44:1344–1353.

## Struttura e transizioni elettroniche nei complessi dei metalli di transizione

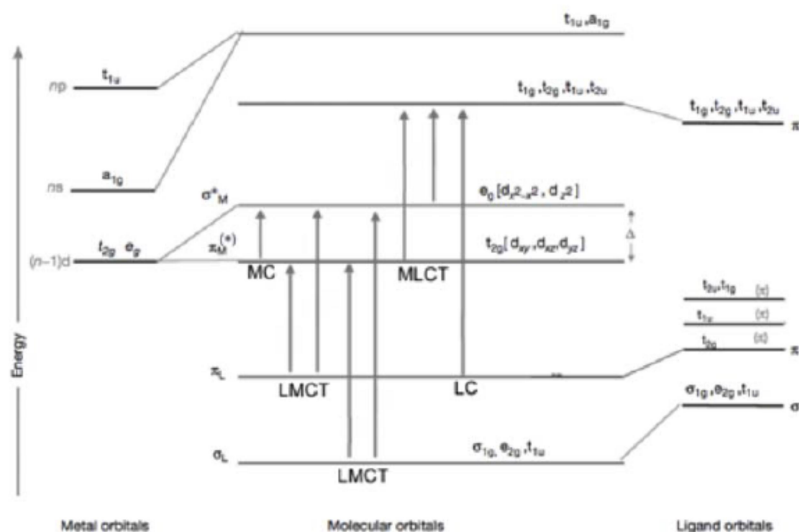
Sono disponibili varie teorie che permettono di spiegare le proprietà elettroniche dei complessi dei metalli di transizione. La più semplice è la *teoria del campo cristallino* (CFT) nella quale l'interazione tra gli elettroni del metallo e quelli dei leganti è considerata di natura puramente elettrostatica. Gli orbitali  $d$  dello ione metallico sono degeneri nella situazione di "atomo isolato", ovvero possiedono la stessa energia. Passando invece alla situazione in cui altre molecole (i leganti) si dispongono attorno allo ione metallico andando a costituire un composto di coordinazione, si osserva come questi vengano destabilizzati, differenziandosi nel caso di un complesso a geometria ottaedrica in due distinti gruppi degeneri:  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) ed  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_z^2$ ), con gli orbitali  $e_g$  maggiormente destabilizzati perché diretti esattamente lungo gli assi dell'ottaedro. L'entità di tale separazione,  $\Delta_o$  (o  $10 D_q$ ), dipende sia dalla posizione dei leganti all'interno della serie spettrochimica che dall'efficienza della sovrapposizione orbitalica. Dunque ci si aspetta che il valore del parametro di separazione del campo dei leganti aumenti all'aumentare del numero quantico principale  $n$ , a causa di una maggiore estensione spaziale dell'orbitale  $nd$  (Figura 1.7).



**Figura 1.7:** perdita della degenerazione degli orbitali  $d$  passando da atomo isolato a campo ottaedrico.

Basandosi su un modello prettamente ionico, nella teoria CFT non è considerata la natura parzialmente covalente del legame di coordinazione. La *teoria degli orbitali molecolari* (MOT), invece, rappresenta un modello più rigoroso e completo per descrivere i livelli elettronici nei composti di coordinazione. Secondo tale teoria gli orbitali molecolari del complesso sono costruiti a partire da combinazioni lineari tra gli orbitali del metallo e del set di leganti adattate per simmetria. Il risultato di tale combinazione porta a un

diagramma di MO (orbitali molecolari) del complesso come quello riportato in figura 1.8.



**Figura 1.8:** diagramma MO per un complesso ottaedrico della prima serie di transizione e varie tipologie di transizioni elettroniche.

Seguendo questo schema, notiamo come siano possibili vari tipi di transizioni tra i livelli elettronici:

- *Transizioni MC (Metallo Centrate):* ovvero associate alla transizione ( $e_g \leftarrow t_{2g}$ ) che riguarda orbitali molecolari che mantengono carattere prevalente degli orbitali  $d$  del metallo;
- *Transizioni LC (Ligando Centrate):* ovvero associate alla transizione ( $\pi^* \leftarrow \pi$ ) che riguarda orbitali molecolari che mantengono carattere prevalente degli orbitali dei leganti;
- *Transizioni CT (a Trasferimento di Carica):* ovvero associate a una transizione da un orbitale con principale carattere del metallo verso uno con principale carattere dei leganti (*MLCT, Metal to Ligand Charge Transfer*) o viceversa (*LMCT, Ligand to Metal Charge Transfer*).

L'assorbimento di radiazione elettromagnetica da parte di un complesso metallico porta alla popolazione di stati elettronici eccitati. La natura dello stato eccitato è determinata dal tipo di transizione elettronica, e riflette la particolare struttura del diagramma di orbitali molecolari del complesso. Non per forza lo stato eccitato è determinato da una

singola tipologia di transizione elettronica, solitamente infatti si hanno diverse transizioni (MC, LC, CT) che concorrono simultaneamente a comporre la natura dello stato eccitato. In generale, tutti i possibili processi che concorrono nella disattivazione dello stato eccitato formatosi in seguito all'assorbimento di radiazione elettromagnetica possono essere rappresentati mediante il *diagramma di Jablonski* (Figura 1.9).

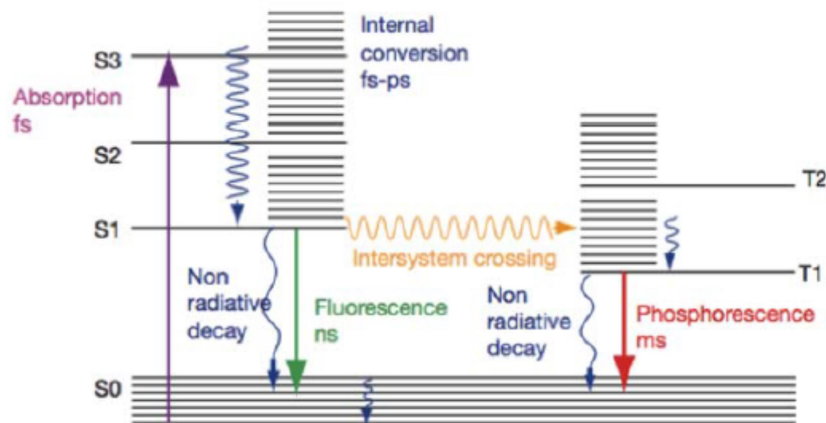


Figura 1.9: diagramma di Jablonski.

Nel diagramma di Jablonski, l'asse delle ordinate rappresenta l'energia del sistema, mentre quello delle ascisse non ha significato fisico. In questo diagramma sono schematizzati tutti i processi che avvengono, in accordo con la regola di Kasha, tra stato fondamentale ( $S_0$ ) e stato eccitato a più bassa energia ( $S_1$  o  $T_1$ ) di una molecola, in seguito all'assorbimento di radiazione luminosa. Le varie tipologie di decadimento possono essere suddivisibili in due classi: non radiative (*non radiative decay*), che dissipano l'energia acquisita nel processo di assorbimento per via vibrazionale o termica, o radiative (*radiative decay*). Per *luminescenza* si intende il fenomeno fisico tramite il quale una molecola che si trova allo stato eccitato torna allo stato fondamentale emettendo un fotone, la cui energia corrisponde alla differenza tra quella dello stato eccitato e quella del livello fondamentale. Questo processo può essere di due tipi:

- *Fluorescenza*; quando la molteplicità di spin tra i due stati elettronici coinvolti si conserva ( $S_0 \leftarrow S_1$ ). Questo processo avviene nell'ordine dei  $10^{-9}$  -  $10^{-7}$  s.
- *Fosforescenza*; quando la molteplicità di spin tra i due stati elettronici non si conserva ( $S_0 \leftarrow T_1$ ). Questo meccanismo è formalmente spin-proibito, motivo per cui è più lungo rispetto alla fluorescenza, tipicamente  $10^{-4}$  -  $10^{-1}$  s.



I due parametri più impiegati per stimare l'entità della competizione tra processi radiativi e non radiativi sono il tempo di vita dello stato eccitato ( $\tau$ ), descritto dalla relazione:

$$\tau = \frac{1}{K_f + K_{ic} + K_{isc} + K_{nr}}$$

Dove la somma di termini al denominatore è costituita dalle costanti cinetiche di tutti i possibili processi di decadimento dello stato eccitato; sia radiativi che non radiativi.

E la resa quantica di emissione ( $\phi$ ), che stima il numero di fotoni emessi sulla base del numero di fotoni assorbiti, espressa come il rapporto tra la costante cinetica del fenomeno radiativo e la somma delle costanti cinetiche di tutti i processi di decadimento possibili.

$$\phi = \frac{K_f}{K_f + K_{ic} + K_{isc} + K_{nr}}$$

I fenomeni di decadimento radiativo sono sempre in competizione con quelli non radiativi. In generale, maggiore è la differenza energetica tra gli stati elettronici coinvolti, maggiore sarà la probabilità che la disattivazione dello stato eccitato avvenga accompagnata dall'emissione di fotoni (*Energy Gap Law*). Questa legge chiarifica inoltre il fatto che i sistemi la cui emissione è maggiormente energetica siano intrinsecamente più efficienti rispetto a quelli che emettono a energie minori.

Un'altra caratteristica di notevole importanza nel determinare il peso relativo tra i fenomeni radiativi e quelli non radiativi, è la geometria dello stato eccitato. L'eccitazione di una molecola, quindi il passaggio da stato fondamentale a stato eccitato, perturba sia la sua distribuzione elettronica che la sua geometria: maggiore è questa distorsione, maggiore sarà la tendenza della molecola a tornare allo stato fondamentale in maniera non radiativa. Per questo motivo, infatti, i leganti utilizzati ai fini dell'ottenimento di una molecola con proprietà luminescenti devono essere il più possibile rigidi, in modo da minimizzare la deformazione della molecola allo stato eccitato.

## Scopo dell'elaborato

Sulla base delle considerazioni fatte all'inizio di questo elaborato sulle strategie impiegate per modulare il colore di emissione nei complessi ciclometallati di Ir(III), ed in particolare sull'influenza esercitata dai leganti 5-aryl tetrazolici nella composizione dei livelli energetici HOMO-LUMO, nel corso di questo lavoro di tesi sperimentale si è deciso di valutare la variazione delle proprietà fotoemissive di una nuova serie di complessi tetrazolici di Ir(III) in seguito all'inserimento di un gruppo elettron-attrattore sull'anello eteroaromatico del legante ciclometallato al centro metallico (Figura 1.10), con l'intento di diminuire il gap HOMO-LUMO, agendo quindi sulla stabilizzazione energetica di quest'ultimo.

Sulla base degli studi effettuati in precedenza dal gruppo di ricerca, dove è stato osservato come nei complessi ciclometallati di Ir(III), i leganti 5-aryl tetrazolici partecipino attivamente alla composizione dell'orbitale LUMO, si è voluto inoltre valutare la variazione dell'output fotofisico dei complessi sintetizzati in seguito alla reazione di metilazione dell'anello tetrazolico del legante ancillare coordinato.

In particolare, sono stati selezionati due diversi leganti ciclometallanti (C<sup>^</sup>N): 2-fenilisonicotinonitrile (4CN-ppy) e 2-(2,4-difluorofenil)isonicotinonitrile (4CN-F-ppy). A completare la sfera di coordinazione, sono stati impiegati due diversi leganti 5-aryl tetrazolici chelanti: 2-(1H-tetrazol-5-il)piridina (PyTz-H) e 2-(1H-tetrazol-5-il)pirazina (PyzTz-H).

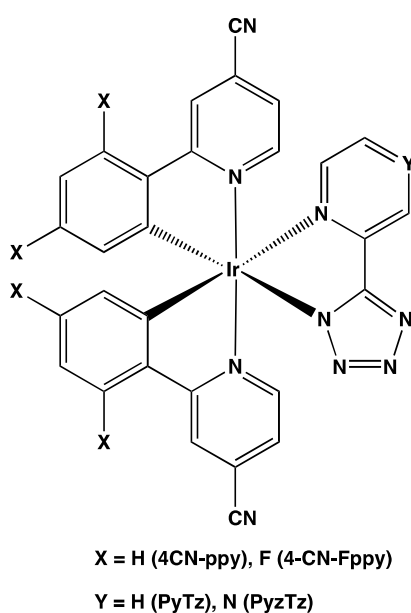
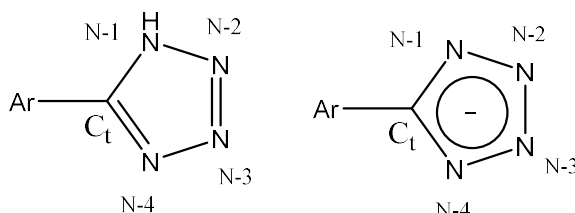


Figura 1.10: struttura generale dei complessi presentati nell'elaborato.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

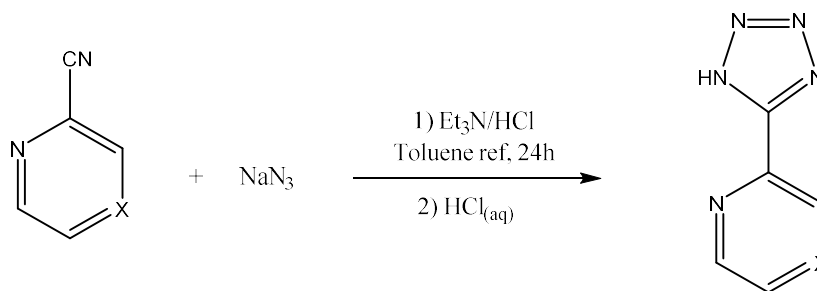
I derivati 5-aryl-tetrazolici, sotto forma dei rispettivi anioni tetrazolato (Figura 2.1), rappresentano una classe di leganti particolarmente appetibile nella sintesi di complessi metallici luminescenti in quanto capaci di influenzare in modo significativo le proprietà fotoemissive dei complessi a cui prendono parte.



**Figura 2.1:** struttura di un generico 5-aryl-tetrazolo (sinistra), e rispettivo anione tetrazolato (destra); con relativa numerazione impiegata nel corso dell'elaborato.

### Sintesi dei leganti e dei precursori dinucleari

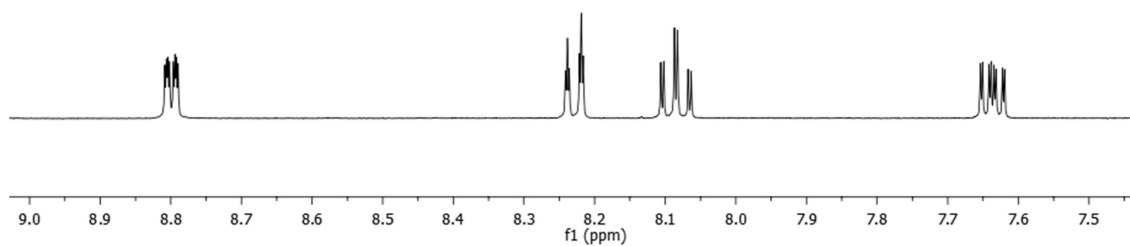
La sintesi dei leganti tetrazolici è stata condotta seguendo una procedura riportata in letteratura (Schema 1),<sup>24</sup> che prevede la reazione di cicloadizione 1,3-dipolare tra un opportuno nitrile e l'anione azide ( $\text{N}_3^-$ ) a dare i corrispondenti anioni tetrazolato. In seguito all'aggiunta di HCl, è stato possibile isolare i prodotti desiderati nella loro forma neutra (tetrazolo).



**Schema 1:** sintesi dei leganti tetrazolici utilizzati. X = CH (PyTz); N (PyzTz).

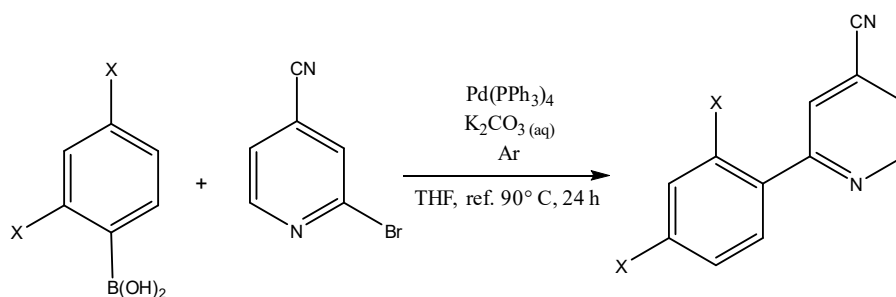
I prodotti ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ , e in tutti i casi, è stato possibile identificare nella regione compresa tra 7 e 9 ppm il pattern caratteristico dei protoni aromatici appartenenti all'anello eterociclico. A titolo di esempio si riporta lo spettro al protone relativo al legante *PyTz-H* (Figura 2.2).

<sup>24</sup> K. Koguro, T. Oga, S. Mitsui, R. Orita. *Synthesis*, **1998**, 910–914.



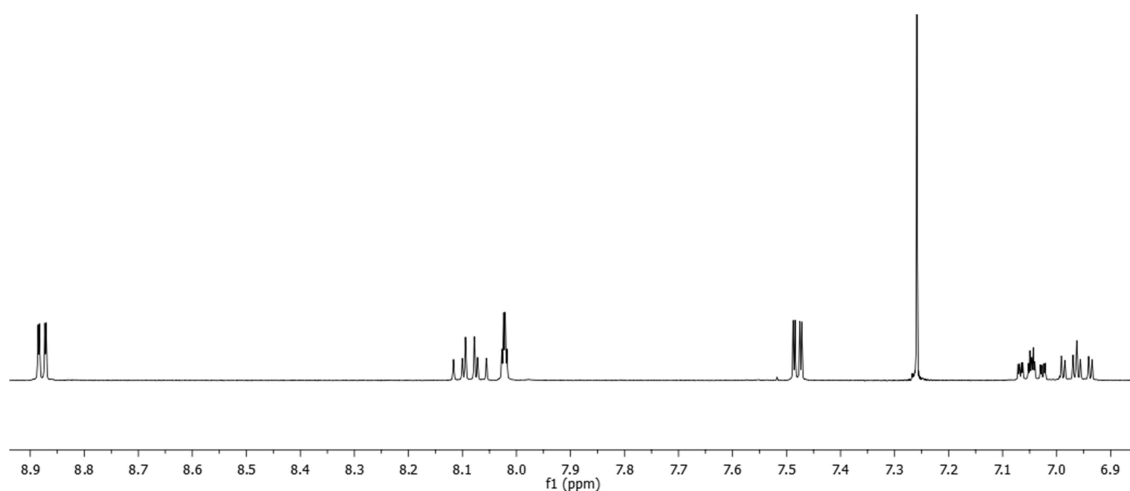
**Figura 2.2:** spettro  $^1\text{H-NMR}$  di **PyTz-H**,  $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz.

La sintesi dei leganti ciclometallanti (Schema 2) è stata eseguita utilizzando la reazione di coupling di Suzuki tra gli opportuni acidi fenil boronici e bromuri arilici, in presenza di  $\text{Pd}(0)$ .



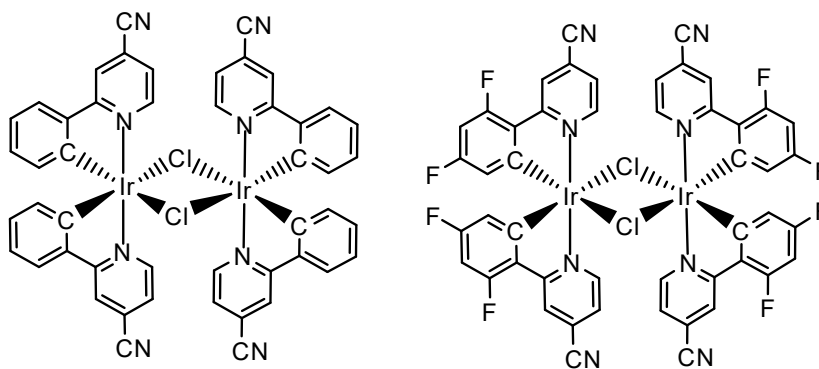
**Schema 2:** sintesi dei leganti ( $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ ) mediante coupling di Suzuki. **X = H (4CN-ppy), F (4CN-F-ppy).**

I prodotti sono stati purificati mediante colonna cromatografica impaccata con silice e poi caratterizzati tramite spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  (Figura 2.3) e  $^{19}\text{F-NMR}$  nel caso del derivato fluorurato.



**Figura 2.3:** spettro  $^1\text{H-NMR}$  di 4CN-F-ppy.  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

I dimeri  $[\text{Ir}(4\text{CN-ppy})_2\text{Cl}]_2$  e  $[\text{Ir}(4\text{CN-F-ppy})_2\text{Cl}]_2$  (Figura 2.4) sono stati ottenuti facendo reagire le fenil-piridine 4CN-ppy e 4CN-F-ppy con  $\text{IrCl}_3 \times 3.08 \text{ H}_2\text{O}$  in una miscela etossietanolo/ $\text{H}_2\text{O}$ , modificando il protocollo di Nonoyama riportato in letteratura.<sup>25</sup> In particolare, per il dimero  $[\text{Ir}(4\text{CN-ppy})_2\text{Cl}]_2$  la procedura è stata ottimizzata prolungando il tempo di reazione, così da ridurre la frazione insolubile, presumibilmente costituita da  $[\text{Ir}(4\text{CN-ppy})_3]$ .

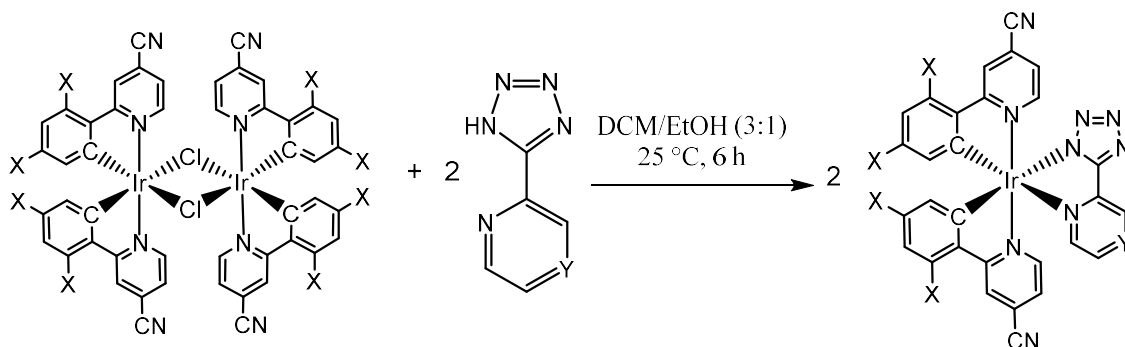


**Figura 2.4:** dimeri di Ir(III):  $[\text{Ir}(4\text{CN-ppy})_2\text{Cl}]_2$  (sinistra) e  $[\text{Ir}(4\text{CN-F-ppy})_2\text{Cl}]_2$  (destra).

<sup>25</sup> M. Nonoyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1974**, 47:767.

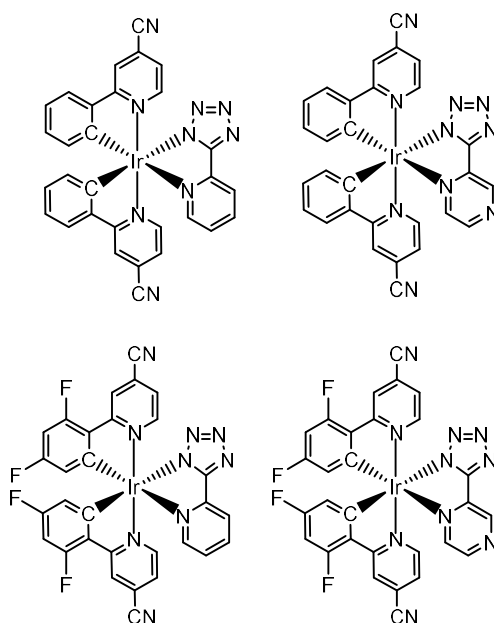
### Sintesi dei complessi neutri

Tutti i complessi di Ir(III)-tetrazolici sono stati preparati per reazione tra i dimeri  $[Ir(4CN-ppy)_2Cl]_2$  o  $[Ir(4CN-F-ppy)_2Cl]_2$  con il legante 5-aryl tetrazolico desiderato, secondo un protocollo sintetico messo a punto dal gruppo di ricerca (Schema 3).<sup>14</sup>



**Schema 3:** sintesi dei complessi neutri. X= F, H; Y = CH, N.

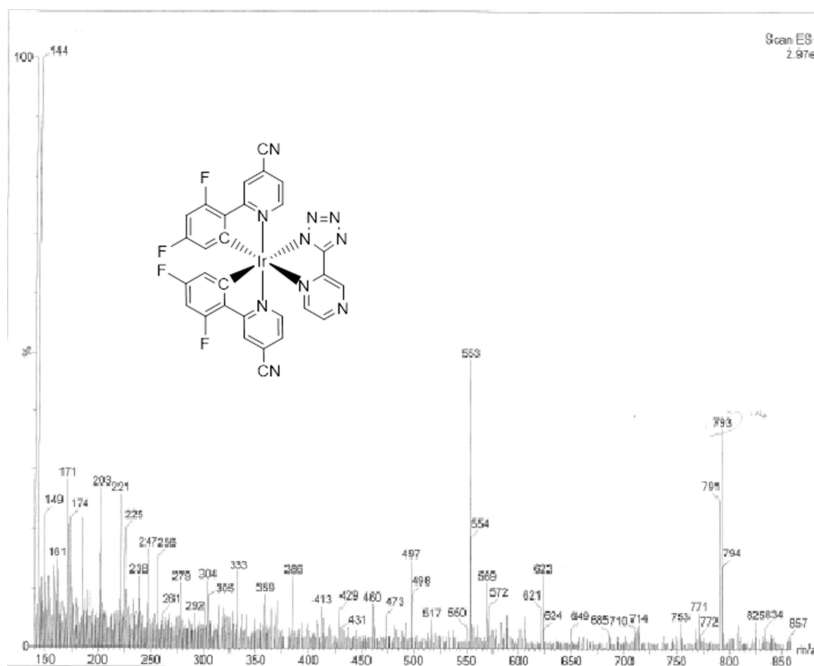
I complessi mononucleari ottenuti (Figura 2.5) sono stati purificati mediante colonna cromatografica utilizzando  $Al_2O_3$  come fase stazionaria ed eluendo con una miscela costituita da DCM/MeOH (40:1, v/v) gradualmente arricchita in MeOH.



**Figura 2.5:** complessi mononucleari sintetizzati:  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$  in alto a sinistra,  $[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz]$  in alto a destra,  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz]$  in basso a sinistra,  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz]$  in basso a destra.

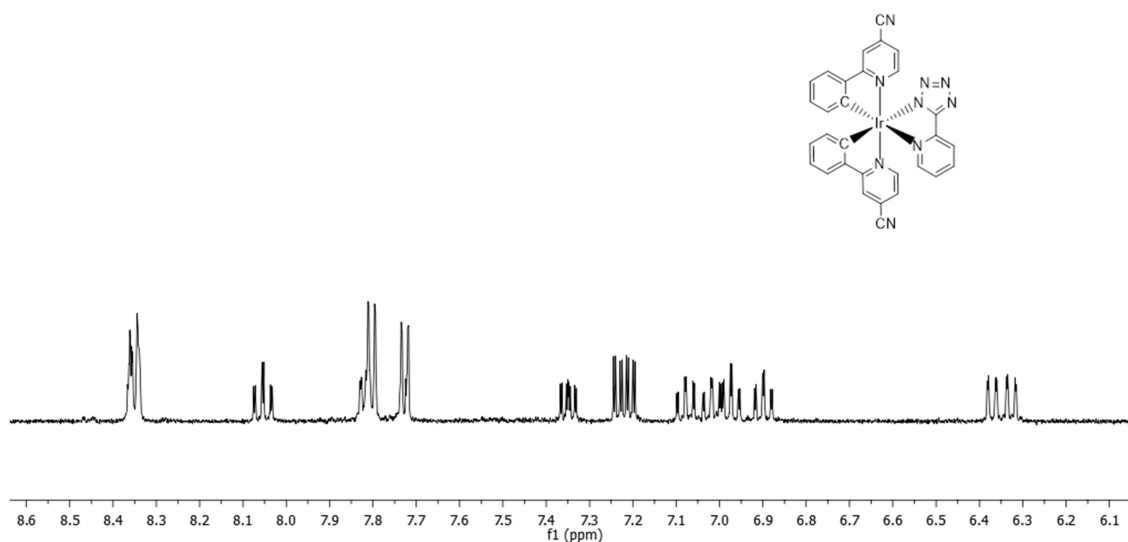
L'avvenuta formazione dei complessi mononucleari desiderati è stata dapprima verificata mediante spettrometria di massa ESI-MS, che ha permesso di identificare, nella regione

relativa alla scansione degli ioni positivi, il segnale relativo allo ione molecolare  $[M]$  e alcune sue tipiche frammentazioni. A titolo di esempio si riporta in Figura 2.6 la scansione in ioni positivi relativa al complesso  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz]$ , dove è possibile individuare la presenza del segnale relativo allo ione molecolare a  $771\text{ m/z}$   $[M+H^+]$ , oltre a  $[M+Na^+]$  a  $793\text{ m/z}$ .



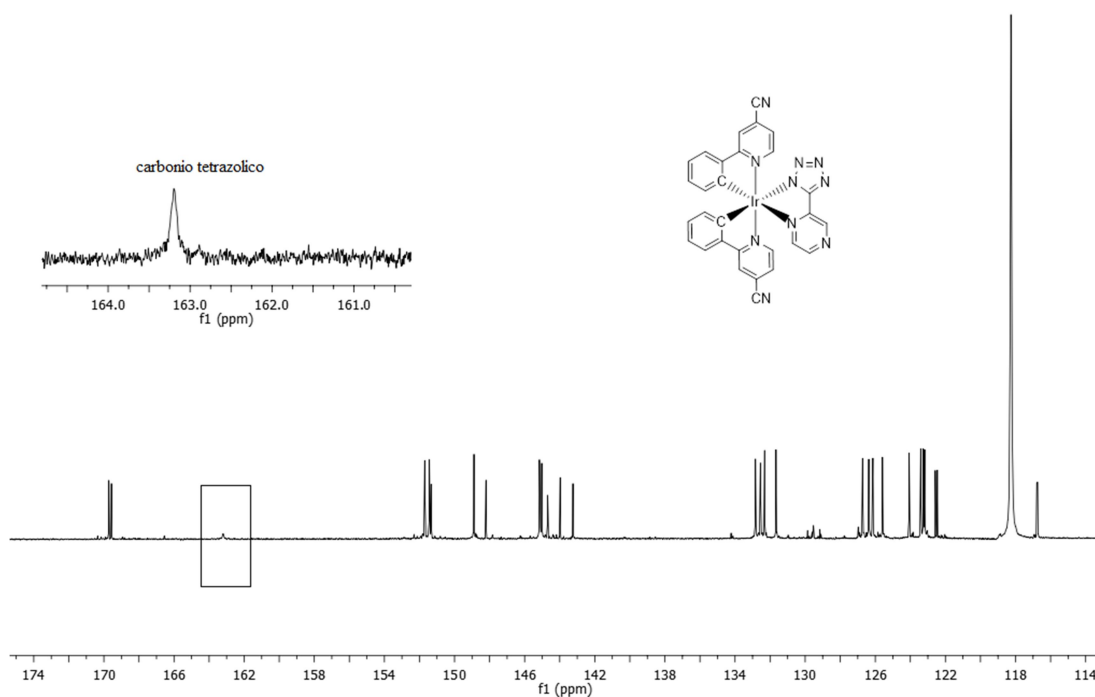
**Figura 2.6:** spettro ESI-MS del complesso  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz]$ .

I complessi ottenuti sono stati quindi sottoposti a indagine spettroscopica NMR ( $^1H$  e  $^{13}C$ ). In Figura 2.7 si riporta lo spettro  $^1H$  NMR del complesso  $[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz]$ , nel quale sono osservabili un numero di risonanze pari al numero di atomi di idrogeno presenti nella molecola, al netto di alcuni segnali parzialmente sovrapposti. Questa evidenza è consistente con l'attesa geometria  $C_s$  del complesso, che non prevede la presenza di idrogeni magneticamente equivalenti. In particolare, nella regione aromatica, si distinguono i pattern relativi alle fenil-piridine ciclometallate (tipicamente i protoni in posizione  $\alpha$  rispetto ai due carboni ciclometallanti risuonano tra 6.3 e 6.4 ppm) e i segnali relativi al legante tetrazolico  $PyTz$  coordinato al centro metallico.



**Figura 2.7:** spettro  $^1\text{H-NMR}$  del complesso  $[\text{Ir}(4\text{CN-ppy})_2\text{PyzTz}]$ ,  $\text{AN-d}^3$ , 400 MHz.

L'analisi  $^{13}\text{C-NMR}$  da invece ulteriore conferma dell'avvenuta coordinazione chelante dell'anione tetrazolato al centro di Ir(III). In Figura 2.8 è riportato, a titolo di esempio, lo spettro al carbonio ottenuto per  $[\text{Ir}(4\text{CN-ppy})_2\text{PyzTz}]$ , dal quale si osserva la risonanza relativa al carbonio tetrazolico (Ct) a *ca.* 163 ppm, valore caratteristico del legante tetrazolato in cui gli anelli aromatici si dispongono in mutua posizione coplanare.

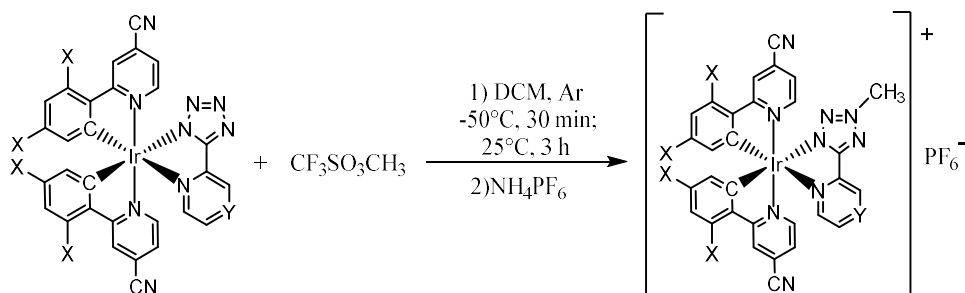


**Figura 2.8:** spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  del complesso  $[\text{Ir}(4\text{CN-ppy})_2\text{PyzTz}]$ ,  $\text{AN-d}^3$ , 100 MHz.



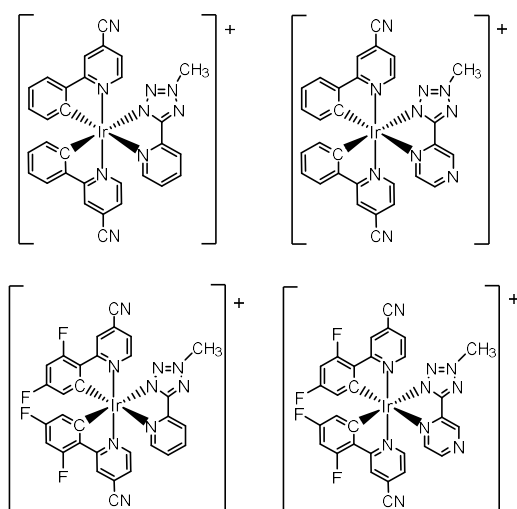
## Sintesi dei complessi cationici

Per la sintesi dei complessi cationici è stato seguito un protocollo sintetico messo a punto dal gruppo di ricerca (Schema 4),<sup>14</sup> che prevede la reazione di addizione elettrofila di un gruppo metilico ( $-\text{CH}_3^+$ ) all'anello tetrazolico. Come atteso,<sup>14</sup> tale reazione è avvenuta regioselettivamente alla posizione N-3 dell'anello pentatomico coordinato.



**Schema 4:** sintesi dell'analogo cationico a partire dal complesso neutro. **X = F, H; Y = CH, N.**

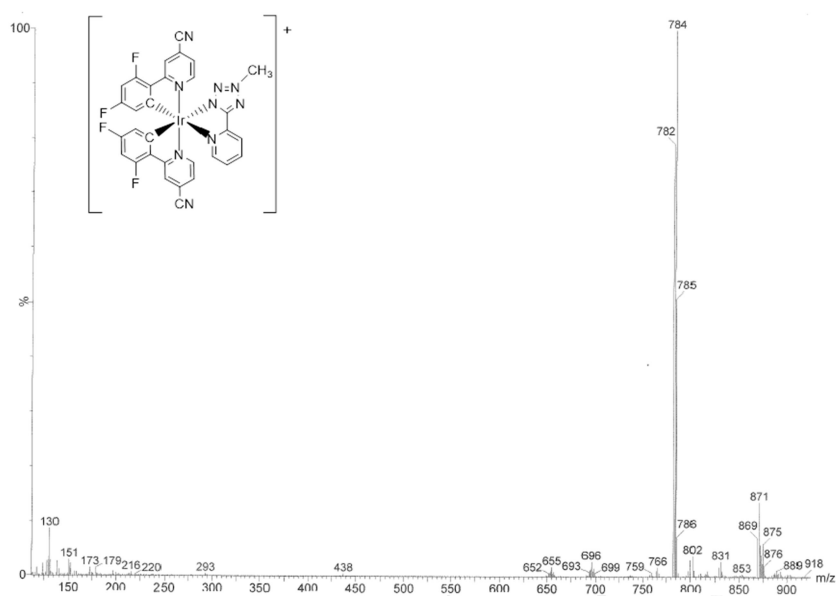
In modo del tutto analogo, i complessi neutri Ir(III)-tetrazolici sono stati convertiti nei corrispettivi derivati metilati cationici, (Figura 2.9), che sono stati caratterizzati tramite spettrometria ESI-MS e spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^{19}\text{F-NMR}$ .



**Figura 2.9:** strutture dei quattro complessi cationici sintetizzati.  $[\text{Ir}(4\text{CN-ppy})_2\text{PyTz-Me}^+]$  in alto a sinistra,  $[\text{Ir}(4\text{CN-ppy})_2\text{PyzTz-Me}^+]$  in alto a destra,  $[\text{Ir}(4\text{CN-F-ppy})_2\text{PyTz-Me}^+]$  in basso a sinistra,  $[\text{Ir}(4\text{CN-F-ppy})_2\text{PyzTz-Me}^+]$  in basso a destra.

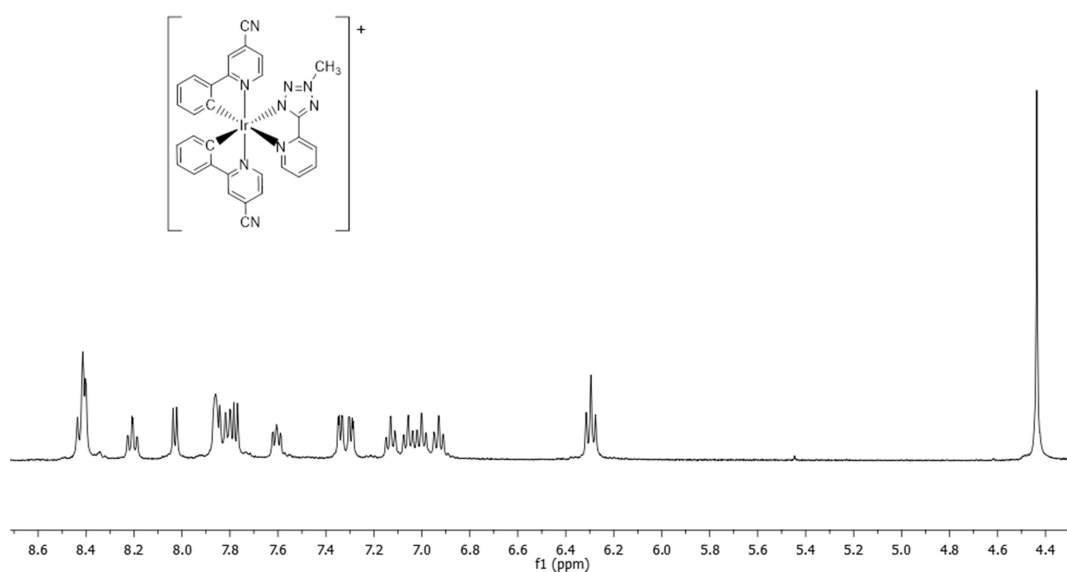
Tramite le analisi ESI-MS è stata confermata la formazione di prodotti cationici sotto forma di sali di esafluorofosfato  $[\text{PF}_6^-]$ , come evidenziato dalla scansione nella regione degli ioni negativi in cui si osserva presenza del solo segnale centrato a  $145\text{ m/z}$ . A titolo di esempio si riporta in Figura 2.10 lo spettro di massa acquisito nella regione degli ioni

positivi per il complesso  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz-Me]^+$ , con ione molecolare pari a  $[M^+] = 784\ m/z$ .



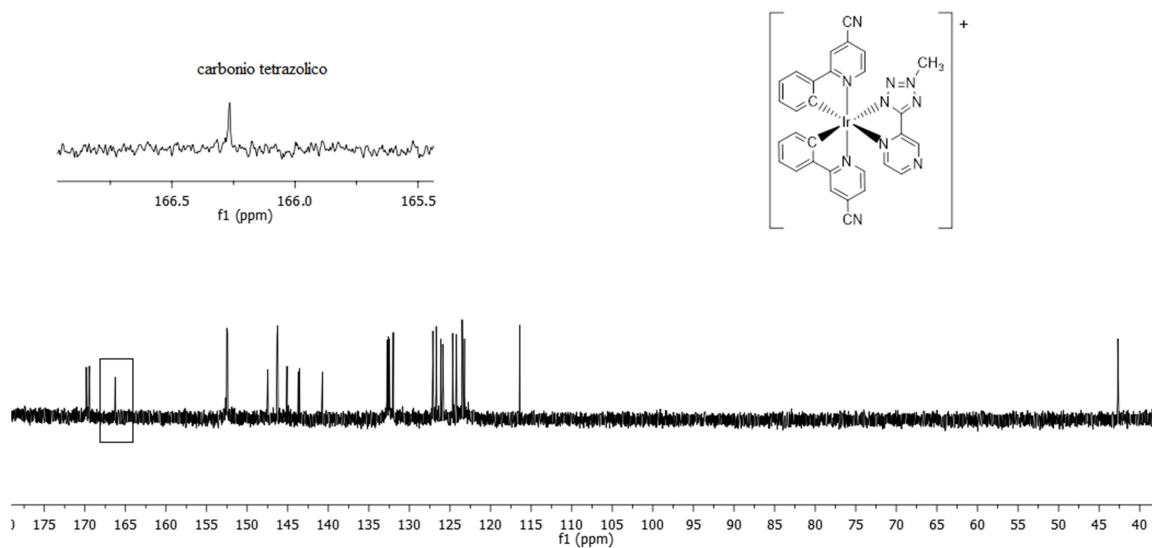
**Figura 2.10:** spettro ESI-MS del complesso  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz-Me]^+$ . Scansione relativa alla regione degli ioni positivi.

Nello spettro  $^1H$ -NMR del complesso  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz-Me^+]$  riportato in Figura 2.11, si osserva la presenza di un singoletto a 4.44 ppm, corrispondente al gruppo metilico. La regione aromatica presenta invece i segnali dei leganti fenilpiridinici ciclometallati all'iridio e del legante ancillare.



**Figura 2.11:** spettro  $^1H$ -NMR di  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz-Me^+]$ ,  $AN-d^3$ , 400 MHz.

Dallo spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR è osservabile un segnale nella zona alifatica (ca. 43 ppm) corrispondente al gruppo metilico introdotto sull'anello tetrazolico. E' interessante notare lo spostamento della frequenza di risonanza del carbonio tetrazolico ( $\text{C}_t$ ) del complesso cationico a campi più bassi rispetto al corrispondente complesso neutro, (ca. 166 ppm vs 163 ppm, rispettivamente, Figura 2.12) a conferma della regioselettività della reazione di addizione elettrofila in posizione N-3 dell'anello pentatomico.



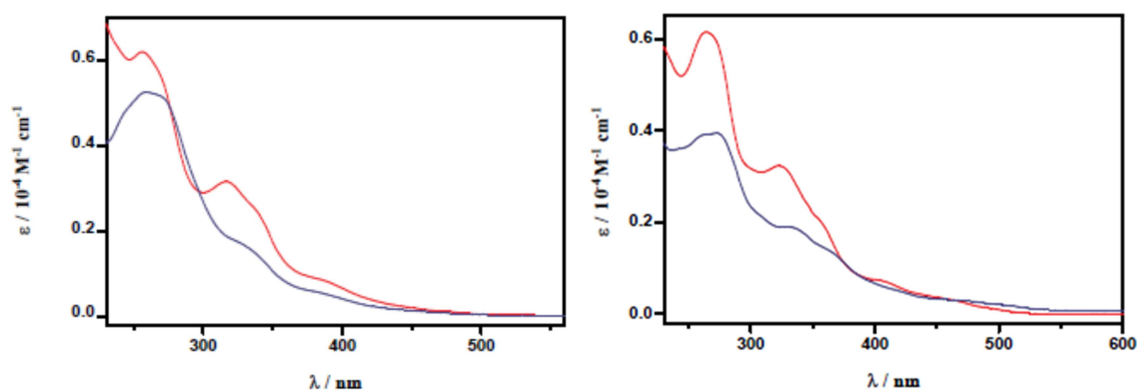
**Figura 2.12:** spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR di  $[\text{Ir}(\text{4CN-ppy})_2\text{PzTz-Me}]^+$ , acetone- $d_6$ , 100 MHz.

## Caratterizzazione fotofisica

Una volta ultimata la preparazione delle due serie di complessi – neutri e cationici – è stato intrapreso lo studio delle loro proprietà fotofisiche intese sia come proprietà di assorbimento che di emissione. Queste ultime sono state analizzate sia registrando gli spettri “steady state”, rendendo possibile la stima della resa quantica di luminescenza, che utilizzando misure risolte nel tempo, mediante le quali sono stati determinati i tempi di vita dei fenomeni radiativi.

### Spettroscopia di assorbimento UV-vis

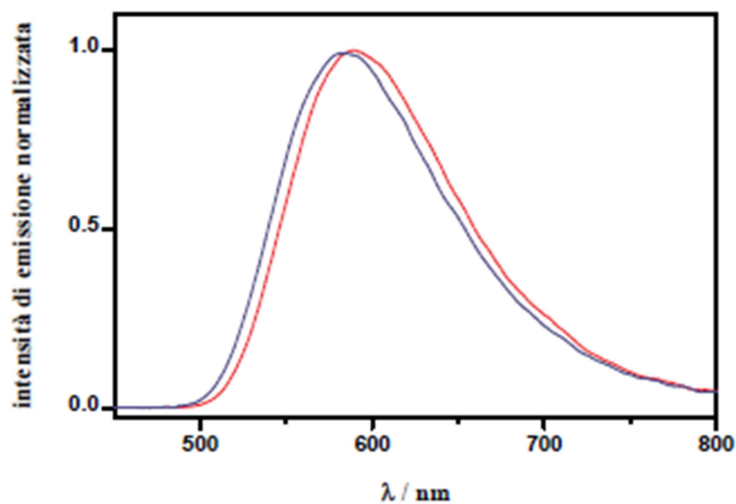
Gli spettri di assorbimento di tutti i complessi sono stati ottenuti dalle corrispondenti soluzioni diluite ( $10^{-5}$  M) in acetonitrile (AN). I profili di assorbimento dei diversi campioni sono risultati tutti simili e riconducibili a uno schema generale che consiste in una o più bande di assorbimento Ligand Centered (LC) nella regione UV ( $\lambda_{abs} < 350$  nm) accanto a transizioni meno intense centrate nella porzione del visibile (vis) relative a trasferimenti di carica metallo-legante (MLCT, *Metal to Ligand Charge Transfer*). La Figura 2.13 mostra il confronto tra gli spettri di assorbimento per le coppie  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz]/[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz-Me]^+$  e  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]/[Ir(4CN-ppy)_2PyTz-Me]^+$ , da cui è possibile notare uno spostamento ed un contestuale aumento in intensità della banda MLCT per i complessi cationici, in accordo con l'introduzione di una carica netta positiva a seguito della reazione di metilazione.



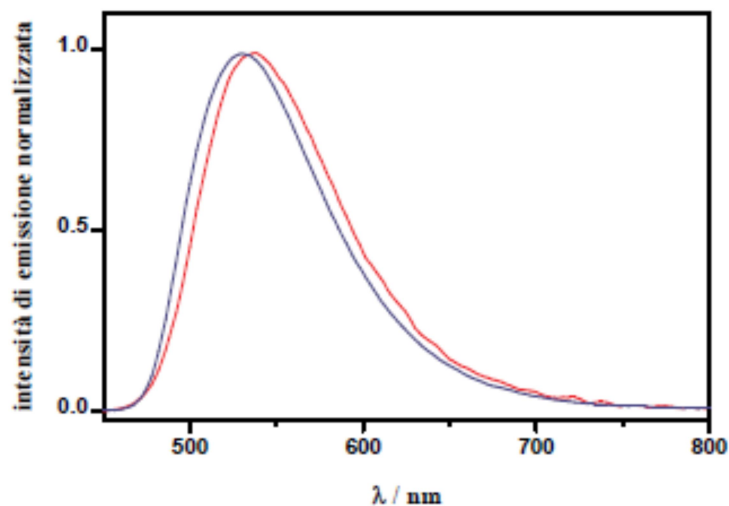
**Figura 2.13:** spettri di assorbimento. A sinistra:  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz]$  linea blu e  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz-Me]^+$  linea rossa. A destra:  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$  linea blu e  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz-Me]^+$  linea rossa.

### Spettroscopia di emissione

Gli spettri di emissione sono stati registrati a partire dalle medesime soluzioni diluite ( $\sim 10^{-5}$  M) in AN utilizzate per gli spettri di assorbimento dei complessi Ir(III)-tetrazolici. Eccitando in corrispondenza del massimo di assorbimento MLCT ( $\lambda = 370\text{-}380$  nm), tutti i complessi sintetizzati, neutri e cationici, hanno mostrato un'intensa luminescenza (Figura 2.14 e 2.15).



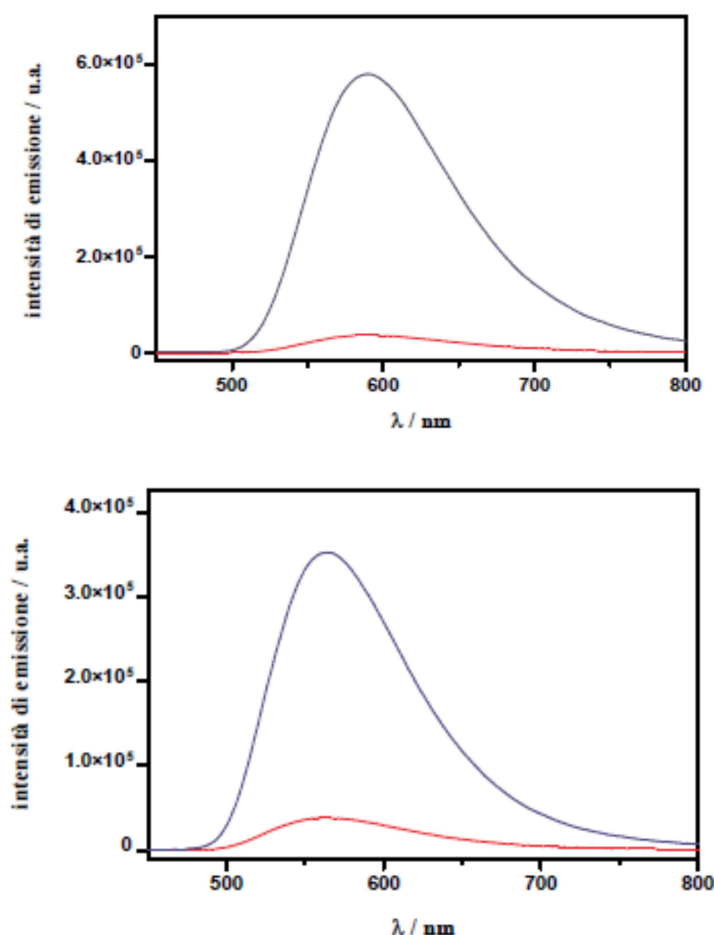
**Figura 2.14:** spettri di emissione dei complessi  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$  linea rossa,  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$  linea blu, 298 K,  $CH_3CN$ ,  $10^{-5}M$ .



**Figura 2.15:** spettri di emissione dei complessi  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz]$  linea rossa,  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz]$  linea blu, 298 K,  $CH_3CN$ ,  $10^{-5}M$ .

In particolare, tutti i complessi di Ir(III)-tetrazolici presentano un profilo di emissione allargato e non strutturato, peculiarità che suggerisce il carattere prevalentemente CT

dello stato eccitato.<sup>3</sup> La natura di tripletto dello stato eccitato (rappresentabile quindi come  $^3CT$ ) e, di conseguenza, il carattere fosforescente dell'emissione, è suggerita dal notevole aumento dell'intensità e delle rese quantiche di emissione che si registra dopo aver allontanato l'ossigeno ( $O_2$ ) presente in soluzione, gorgogliando con argon per 10 minuti (Figura 2.16, Tabella 1).

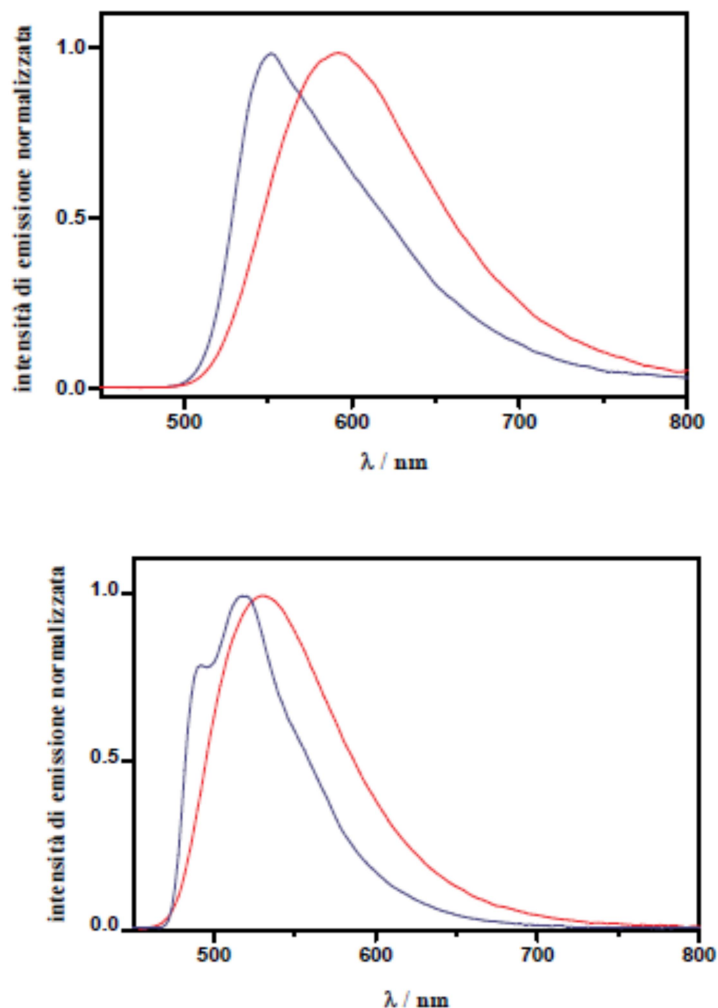


**Figura 2.16:** (alto) spettro di emissione del complesso  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$  in equilibrio con l'aria (linea rossa) e in soluzione degasata (linea blu); (basso) spettro di emissione del complesso  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz-Me]^+$  in una soluzione in equilibrio con l'aria (linea rossa) e degasata (linea blu), 298 K,  $CH_3CN$ ,  $10^{-5}M$ .

La natura fosforescente delle emissioni osservate è stata in tutti i casi confermata dall'analisi dei tempi di vita ( $\tau$ ), che si sono attestati in intervalli compresi tra 0.08 a 0.28  $\mu s$  per le soluzioni in equilibrio con l'aria e tra 0.43 a 1.26  $\mu s$  nel caso delle soluzioni da cui è stato rimosso  $O_2$  disciolto in esse.

Oltre che dal profilo non strutturato degli spettri di emissione, la natura polare, ovvero il carattere a trasferimento di carica (CT) degli stati eccitati da cui si originano le emissioni fosforescenti è testimoniata dal consistente *shift rigidocromico* verso energie maggiori

del massimo di emissione che si riscontra nel passaggio da misure effettuate a temperatura ambiente a quelle registrate a 77 K da matrice congelata (Figura 2.17, Tabella 1).



**Figura 2.17:** (alto) spettri di emissione a 298 K (linea rossa) e a 77 K in matrice congelata (linea blu) per il complesso  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$ ,  $CH_3CN$ ,  $10^{-5}M$ ; (basso) spettri di emissione a 298 K (linea rossa) e a 77 K in matrice congelata (linea blu) per il complesso  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz]$ ,  $CH_3CN$ ,  $10^{-5}M$ .

Nel caso dei complessi fluorurati, sia neutri che cationici, (Figura 2.17, destra), passando da matrice liquida a matrice congelata, si assiste ad un cambiamento nella forma dello spettro di emissione che diviene parzialmente strutturato. Questo fatto, oltre alla minore entità dello spostamento del massimo di emissione verso energie maggiori riscontrato, suggerisce la commistione di stati eccitati di tipo  $^3MLCT$  ed  $^3LC$ .

**Tabella 1:** dati relativi alla caratterizzazione fotofisica dei complessi neutri e cationici di Ir(III) tetrazolici.

Complesso	Abs	Emissione 298 K					Emissione 77 K	
	$\lambda$ (nm) $10^{-4}\epsilon$ (cm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> )	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau_{ox}$ ( $\mu$ s)	$\tau_{deox}$ ( $\mu$ s)	$\phi_{ox}^a$ (%)	$\phi_{deox}^a$ (%)	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau$ ( $\mu$ s)
<b>[Ir(4CN-ppy)<sub>2</sub>(PyTz)]</b>	269 (3.94); 338	590	0.08	1.02	1.8	26.0	550	4.45
	(1.84); 411 (0.54).							
<b>[Ir(4CN-ppy)<sub>2</sub>(PyzTz)]</b>	266 (3.83); 330	582	0.08	0.96	2.1	23.0	532	3.30
	(2.09); 410 (0.53).							
<b>[Ir(4CN-F-ppy)<sub>2</sub>(PyTz)]</b>	262 (5.27); 330	540	0.12	1.4	5.0	21.0	498, 524	4.20
	(1.76); 382 (0.58).							
<b>[Ir(4CN-F-ppy)<sub>2</sub>(PyzTz)]</b>	255 (4.64); 321	532	0.18	1.06	6.2	16.0	490, 518	2.40
	(2.81); 385 (0.81).							
<b>[Ir(4CN-ppy)<sub>2</sub>(PyTz-Me)]<sup>+</sup></b>	265 (6.18); 323	566	0.09	1.22	2.0	19.0	522	2.74
	(3.30); 405 (0.70).							
<b>[Ir(4CN-ppy)<sub>2</sub>(PyzTz-Me)]<sup>+</sup></b>	270 (6.58); 323	614	0.08	0.43	1.0	7.0	548	3.51
	(3.22); 402 (0.98).							
<b>[Ir(4CN-F-ppy)<sub>2</sub>(PyTz-Me)]<sup>+</sup></b>	258 (6.14); 315	520	0.23	1.26	6.0	30.0	482, 514	2.34
	(3.14); 386 (0.94).							
<b>[Ir(4CN-F-ppy)<sub>2</sub>(PyzTz-Me)]<sup>+</sup></b>	261 (5.40); 313	525	0.28	1.15	8.0	31.0	490, 520	2.48
	(2.99); 383 (0.79).							

<sup>a</sup>: calcolate rispetto a  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  in H<sub>2</sub>O,  $\phi = 0.028$ .<sup>26</sup>

In generale, è stato osservato come la natura dell'anello sostituito all'anione tetrazolato svolga un ruolo fondamentale nel determinare le proprietà fotoemissive dei rispettivi complessi tetrazolici di Ir(III), dove la semplice introduzione di un anello pirazinico in luogo di uno piridinico nella struttura del legante tetrazolato chelante al centro di Ir(III) comporti la variazione del massimo di emissione dei rispettivi complessi. A differenza di quanto osservato in precedenza dal gruppo di ricerca per i sistemi  $[Ir(ppy)_2PyTz]$  ( $\lambda_{emi} = 480, 510 \text{ nm}$ ) e  $[Ir(ppy)_2PyzTz]$  ( $\lambda_{emi} = 628 \text{ nm}$ ), dove il legante (C<sup>N</sup>) è costituito da una fenil piridina "tradizionale",<sup>12</sup> nel caso dei complessi  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$  e  $[Ir(4CN-$

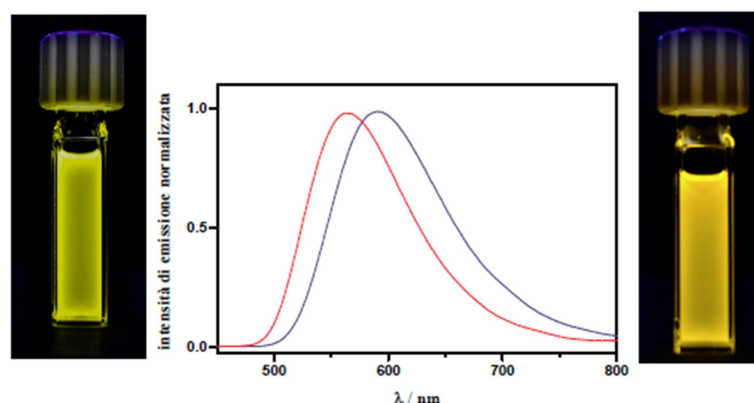
<sup>26</sup> Crosby G. A., Demas J. N. *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75-991.



*ppy*)<sub>2</sub>*PyzTz*] si assiste ad andamento sostanzialmente opposto. In questo caso, infatti, il passaggio da *PyTz* a *PyzTz* comporta uno spostamento del massimo di emissione ad energie maggiori (*[Ir(4CN-ppy)<sub>2</sub>PyTz]*  $\lambda_{\text{emi}} = 590$  nm; *[Ir(4CN-ppy)<sub>2</sub>PyzTz]*  $\lambda_{\text{emi}} = 582$  nm). La stessa considerazione risulta valida anche per i derivati fluorurati *[Ir(4CN-F-ppy)<sub>2</sub>PyTz]* e *[Ir(4CN-F-ppy)<sub>2</sub>PyzTz]* i cui massimi di emissione si collocano a  $\lambda_{\text{emi}} = 540$  nm e 532 nm, rispettivamente (Tabella 1). Gli andamenti dei tempi di vita dello stato eccitato e delle rese quantiche di emissione sono congruenti con questo andamento, risultando maggiori per i derivati contenenti *PyzTz*, più energetici rispetto a quelli con *PyTz*.

Un ulteriore spostamento del colore emesso da parte dei complessi tetrazolici, quindi un altro approccio per modulare le energie relative degli orbitali di frontiera HOMO-LUMO, è ottenibile in seguito all'aggiunta di un gruppo metilico all'anello tetrazolico coordinato al centro metallico. Sulla base di studi precedenti,<sup>12</sup> l'influenza esercitata dall'aggiunta elettrofila sulle proprietà fotoemissive dei complessi di Ir(III)-tetrazolici diventa evidente analizzando i massimi di emissione, che si spostano ad energie minori (*red shift*), congiuntamente ad una diminuzione di  $\phi$  e  $\tau$ .

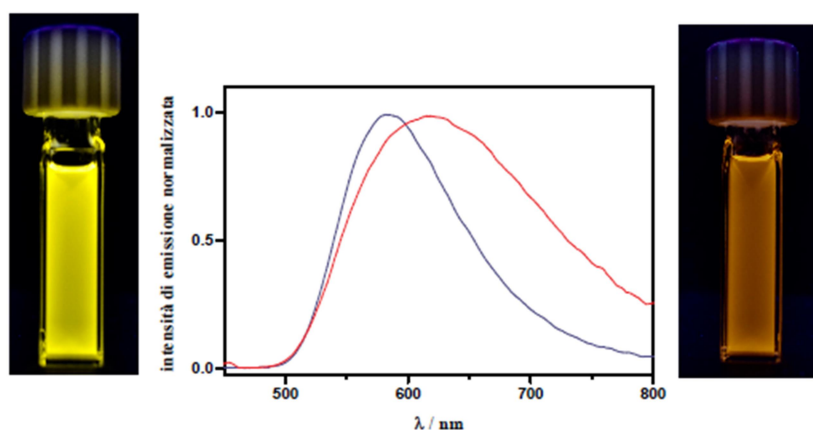
Analizzando invece la coppia *[Ir(4CN-ppy)<sub>2</sub>PyTz]* - *[Ir(4CN-ppy)<sub>2</sub>PyTz-Me]<sup>+</sup>* si osserva come il passaggio da specie neutra a cationica produca uno spostamento di 24 nm verso il blu del massimo di emissione (Figura 2.18) ed un lieve aumento di  $\phi$  e  $\tau$  (Tabella 1).



**Figura 2.18:** spettri di emissione normalizzati del complesso *[Ir(4CN-ppy)<sub>2</sub>PyTz]* (linea blu) e del rispettivo cationico *[Ir(4CN-ppy)<sub>2</sub>PyTz-Me]<sup>+</sup>* (linea rossa), CH<sub>3</sub>CN, 10<sup>-5</sup>M.

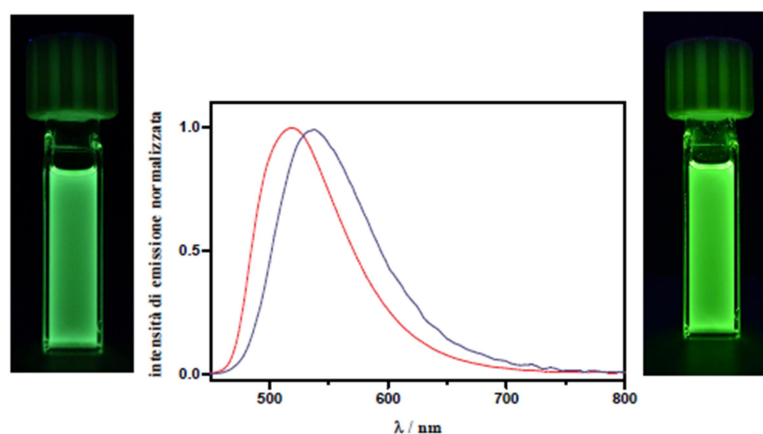
Il cambiamento delle proprietà di emissione che si origina dalla reazione di metilazione del complesso *[Ir(4CN-ppy)<sub>2</sub>PyzTz]* si è invece rivelato in linea con gli studi precedenti.

Infatti, il passaggio da tale complesso neutro al derivato cationico  $[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz-Me]^+$  ha comportato uno spostamento del massimo di emissione di 32 nm verso energie inferiori, oltre che ad un notevole allargamento del profilo di emissione (Figura 2.19). Lo spostamento verso il rosso del massimo di emissione comporta inoltre una diminuzione del tempo di vita, in accordo con l'*energy gap law* ( $0.96 \mu s$  per  $[Ir(4CN-ppy)_2(PyzTz)]$ ,  $0.43 \mu s$  per  $[Ir(4CN-ppy)_2(PyzTz-Me)]^+$ ).



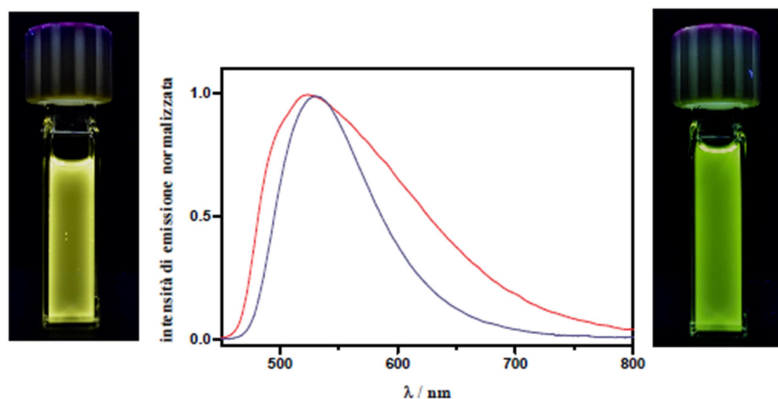
**Figura 2.19:** spettri di emissione normalizzati del complesso  $[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz]$  (linea blu) e del rispettivo cationico  $[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz-Me]^+$  (linea rossa),  $CH_3CN$ ,  $10^{-5}M$ .

Il comportamento è stato confermato anche analizzando i dati ottenuti dai complessi fluorurati. Nel caso di  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz-Me]^+$  si assiste ad uno spostamento del massimo di emissione verso il blu di 20 nm rispetto a  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz]$ , in modo analogo a quanto osservato per il complesso non fluorurato con il medesimo legante ancillare *PyTz* (Figura 2.20).



**Figura 2.20:** spettri di emissione normalizzati del complesso  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz]$  (linea blu) e del rispettivo cationico  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz-Me]^+$  (linea rossa),  $CH_3CN$ ,  $10^{-5}M$ .

Per quanto riguarda  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz]$ , la reazione di addizione elettrofila a dare  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz-Me]^+$  comporta, come nel caso del complesso non fluorurato con  $PyzTz$ , un notevole allargamento del profilo di emissione, mentre il massimo di emissione è solo lievemente spostato ( $\Delta\lambda_{emi} = -5$  nm) verso energia maggiore (Figura 2.21).



**Figura 2.21:** spettri di emissione normalizzati del complesso  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz]$  (linea blu) e del rispettivo cationico  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz-Me]^+$  (linea rossa),  $CH_3CN$ ,  $10^{-5}M$ .

Analizzando nel dettaglio gli andamenti ottenuti per le coppie di complessi  $[Ir(C^{\wedge}N)_2(N^{\wedge}N)]$  e  $[Ir(C^{\wedge}N)_2(N^{\wedge}N)]^+$ , è possibile razionalizzare come l'introduzione di un sostituente elettron attrattore (-CN) sul legante ciclometallato al centro di Ir(III) si ripercuota in modo tangibile sulle proprietà fotoemissive degli stessi. A parità di legante ciclometallato al centro di Ir(III), si osserva come la reazione di metilazione dell'anello tetrazolico si traduca nel *blue shift* del massimo di emissione quando il legante ancillare è  $PyzTz$ , mentre se quest'ultimo è rappresentato da  $Pyz$  il massimo di emissione si sposta ad energie minori (ad eccezione di  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz-Me]^+$ , il cui massimo di emissione rimane pressoché invariato rispetto al congenere neutro).

Nel tentativo di razionalizzare al meglio i trend emersi, sono stati condotti esperimenti di voltammetria ciclica (CV) allo scopo di stimare l'energia relativa degli orbitali HOMO-LUMO e capire quindi, sulla base dei processi di ossidazione e riduzione, quale frammento dei complessi analizzati partecipi in modo preponderante alla loro composizione. In linea del tutto generale, nei complessi di Ir(III) ciclometallati, la prima riduzione osservata avviene a spese del maggior contribuente al livello LUMO, mentre la prima ossidazione è invece a carico del centro metallico e del frammento fenilico del legante ciclometallato (HOMO).

## Caratterizzazione elettrochimica

Nella tabella 2 sono riportati i dati salienti relativi alla caratterizzazione elettrochimica e fotofisica per i complessi di Ir(III)-tetrazolici precedentemente riportati dal gruppo di ricerca,<sup>12</sup> per i quali è stato osservato come il passaggio da complesso neutro a complesso cationico sia immancabilmente accompagnato da un netto spostamento del massimo di emissione verso energia minore.

**Tabella 2:** ( $E_{1/2}$ ) potenziali Redox (vs SCE) dei complessi di Ir(III) neutri e cationici, 25 °C, CH<sub>3</sub>CN.

Complesso	$E_{1/2}/V$		Emissione 298 K
	Ox	Red	$\lambda_{\max}$ (nm)
[Ir(ppy) <sub>2</sub> (PyTz)]	+1.13	-2.00	480, 510
[Ir(ppy) <sub>2</sub> (PyTz-Me)] <sup>+</sup>	+1.32	-1.56	558
[Ir(ppy) <sub>2</sub> (PyzTz)]	+1.19	-1.34	628

In seguito alla metilazione del legante tetrazolico, il complesso  $[Ir(ppy)_2PyTz-Me]^+$  diventa più difficilmente ossidabile rispetto al derivato neutro  $[Ir(ppy)_2PyTz]$ , in accordo con il potenziale di ossidazione registrato, che nel passaggio da specie neutra (+1.13 V) a specie cationica (+1.32 V) aumenta di 0.2 V circa. La riduzione del complesso  $[Ir(ppy)_2PyTz-Me]^+$  (-1.56 V) risulta invece anticipata rispetto alla specie neutra (-2.00 V), suggerendo come la reazione di metilazione del legante tetrazolico *PyTz* comporti una stabilizzazione dell'orbitale di frontiera LUMO. Inoltre, un'analisi più approfondita dei voltammogrammi ha suggerito come la prima riduzione, e di conseguenza il livello LUMO, sia fortemente centrata sul legante tetrazolico metilato.

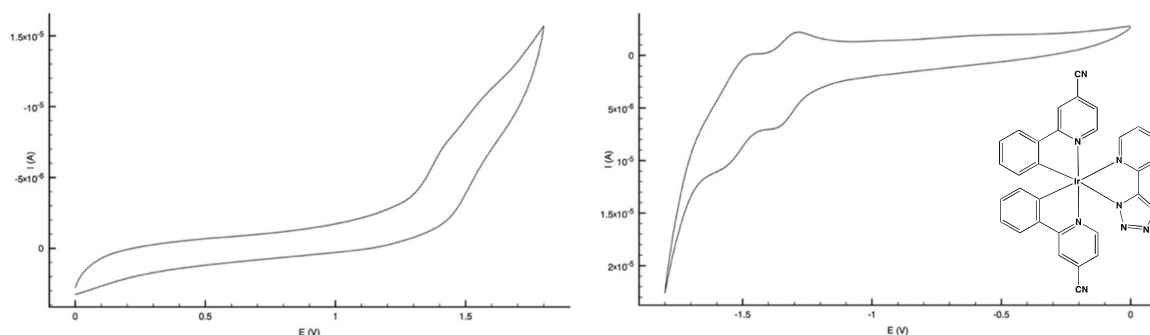
Su queste basi, si analizzano i dati relativi alla caratterizzazione elettrochimica dei complessi di Ir(III)-tetrazolici con *4CN-ppy* come legante ciclometallante (Tabella 3).

**Tabella 3:** ( $E_{1/2}$ ) potenziali Redox (vs SCE) dei complessi di Ir(III) neutri e cationici, 25 °C, CH<sub>3</sub>CN.

Complesso	$E_{1/2}/V$		$E_{HOMO}^c$	$E_{LUMO}^c$	$ \Delta_{HOMO-LUMO} $ (eV)
	Ox	Red	(eV)	(eV)	
[Ir(4CN-ppy) <sub>2</sub> (PyTz)]	+1.37	-1.34	-5.77	-3.06	2.71
[Ir(4CN-ppy) <sub>2</sub> (PyTz-Me)] <sup>+</sup>	+1.49 <sup>b</sup>	-1.04	-5.89	-3.36	2.53
[Ir(4CN-ppy) <sub>2</sub> (PyTz)]	+1.43 <sup>b</sup>	-1.34	-5.83	-3.05	2.78
[Ir(4CN-ppy) <sub>2</sub> (PyTz-Me)] <sup>+</sup>	+1.60	-1.28	-6.01	-3.12	2.89

<sup>a</sup> in una soluzione 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>3</sub>CN. <sup>b</sup> processo irreversibile, <sup>c</sup> calcolata con  $E_{HOMO}$  (eV) =  $-(E_{ox} + 4.4)$ ,  $E_{LUMO}$  (eV) =  $-(E_{red} + 4.4)$ .

L'inserimento di un sostituente elettron-attrattore (-CN) sull'anello piridinico del legante ciclometallato al centro di Ir(III), ha un duplice effetto: sottrae densità elettronica dal centro metallico, rendendo  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$  più difficilmente ossidabile rispetto al complesso  $[Ir(ppy)_2PyTz]$  ( $E_{1/2}$  ox = 1.43 V vs 1.13 V, rispettivamente), e contestualmente ne influenza la riduzione, anticipando il primo processo visibile a -1.34 V. I voltammogrammi ottenuti per il complesso  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$  sono riportati in Figura 2.22.

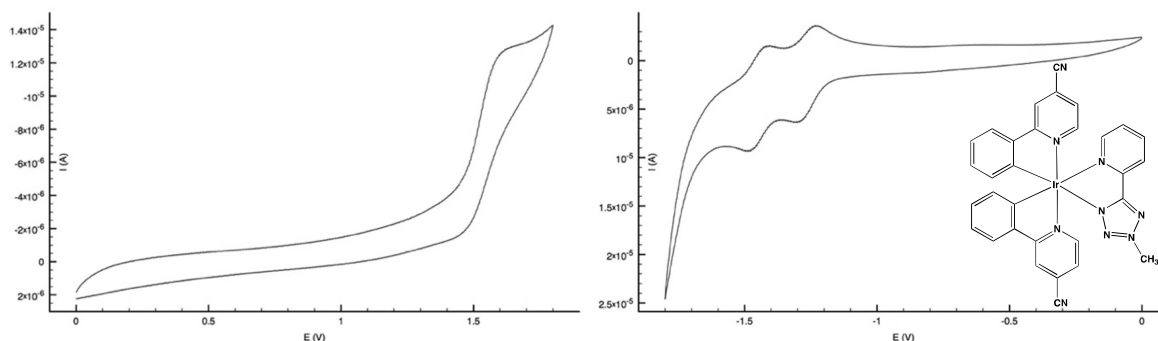


**Figura 2.22:** CV di  $[Ir(4CN-ppy)_2(PyTz)]$ ,  $10^{-3}$  M in CH<sub>3</sub>CN. Ossidazione (sinistra), riduzione (destra).

Utilizzando le relazioni  $E_{HOMO} / eV = -(E_{ox} + 4.4)$  e  $E_{LUMO} / eV = -(E_{red} + 4.4)$ ,<sup>27</sup> è stato possibile stimare l'entità del gap HOMO-LUMO dei due complessi considerati, osservando come per  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$  tale valore si attesti a 2.78 eV (Figura 2.24), in accordo con il massimo di emissione osservato ( $\lambda_{emi} = 590$  nm), spostato ad energie minori di 80 nm rispetto a  $[Ir(ppy)_2PyTz]$  ( $\lambda_{emi} = 480, 510$  nm).

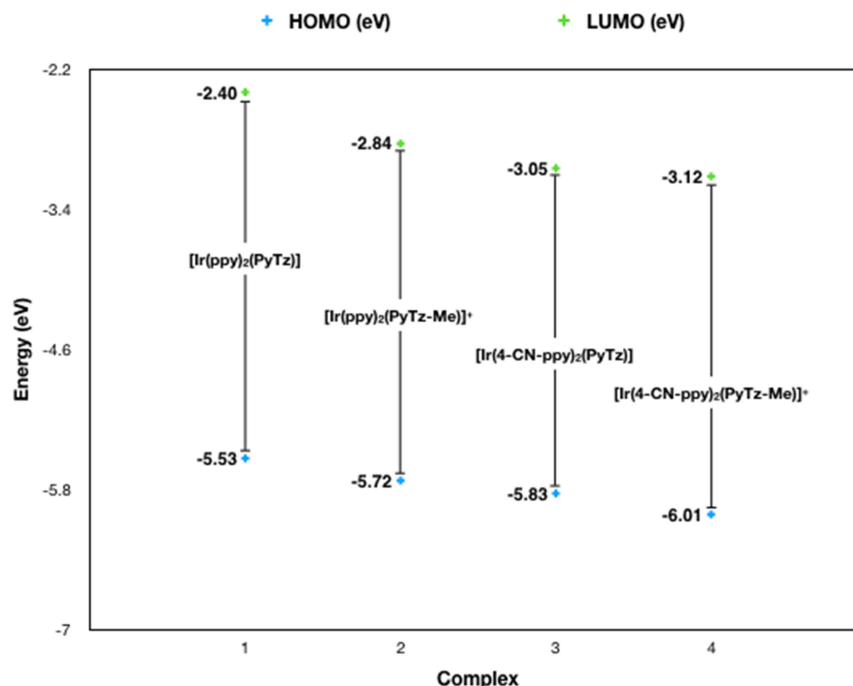
<sup>27</sup> C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, **2011**, 23:2367–2371.

Le stesse considerazioni possono essere fatte per il complesso cationico  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz-Me]^+$  (Figura 2.23), paragonando i suoi potenziali di ossidoriduzione con quelli del sistema  $[Ir(ppy)_2PyTz-Me]^+$ .



**Figura 2.23:** CV di  $[Ir(4CN-ppy)_2(PyTz-Me)]^+$ ,  $10^{-3}$  M in  $CH_3CN$ . Ossidazione (sinistra), riduzione (destra).

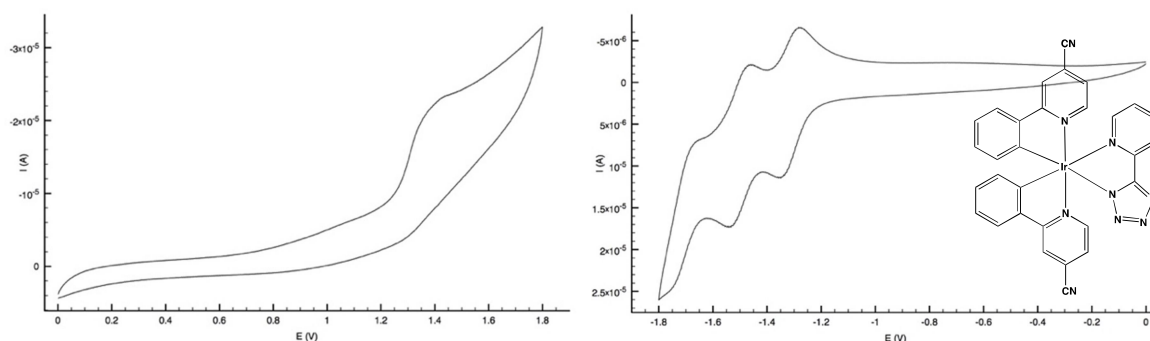
Per il complesso  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz-Me]^+$  la prima ossidazione è osservabile a +1.60 V, aumentata di 0.17 V rispetto al complesso neutro  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$ , suggerendo la stabilizzazione del livello HOMO della molecola. La prima riduzione visibile, invece, avviene con potenziale pari a  $E_{1/2 \text{ red}} = -1.28$  V, valore molto prossimo al potenziale osservato per il suo congenere  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$  ( $E_{1/2 \text{ red}} = -1.34$  V). Questi valori suggeriscono come in questo caso, a differenza di quanto osservato per la coppia  $[Ir(ppy)_2PyTz] - [Ir(ppy)_2PyTz-Me]^+$ , il livello LUMO sia composto principalmente dall'anello piridinico di 4CN-ppy, con uno scarsissimo contributo da parte del legante tetrazolico PyTz.



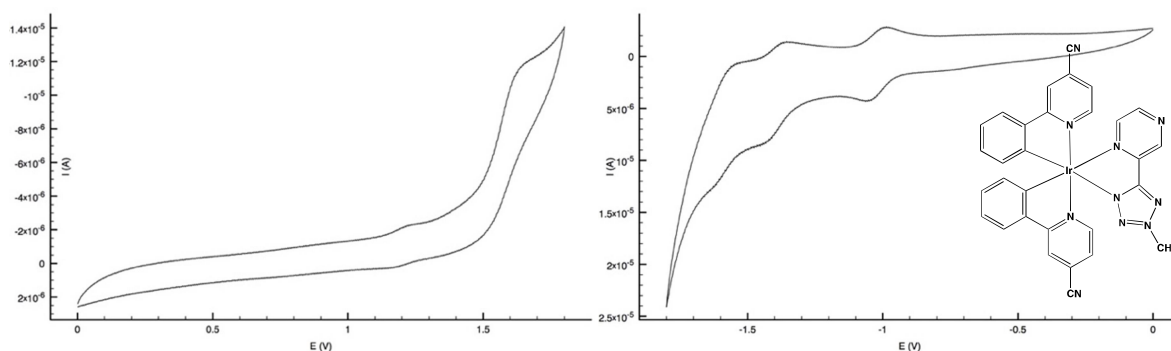
**Figura 2.24:** energie relative degli orbitali HOMO e LUMO per i complessi 1:  $[Ir(ppy)_2PyTz]$ , 2:  $[Ir(ppy)_2PyTz-Me]^+$ , 3:  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$ , 4:  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz-Me]^+$ .

Gli andamenti elettrochimici sono in accordo con la caratterizzazione fotofisica dei complessi, da cui è emerso come la reazione di metilazione del complesso  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$  a dare  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz-Me]^+$  non produca uno spostamento del massimo di emissione ad energie minori come osservato per  $[Ir(ppy)_2PyTz]$ , bensì aumenti l'energia del fenomeno radiativo, spostandone il massimo a  $\lambda_{emi} = 566$  nm (Gap HOMO-LUMO  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz-Me]^+ = 2.89$  eV, Figura 2.24).

Considerazioni analoghe possono essere fatte per la coppia  $[Ir(4CNppy)_2PyzTz] - [Ir(4CNppy)_2PyzTz-Me]^+$ . I voltammogrammi relativi a questi ultimi due complessi sono riportati nelle Figure 2.25 e 2.26.



**Figura 2.25:** CV di  $[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz]^+$ ,  $10^{-3}$  M in  $CH_3CN$ . Ossidazione (sinistra), riduzione (destra).



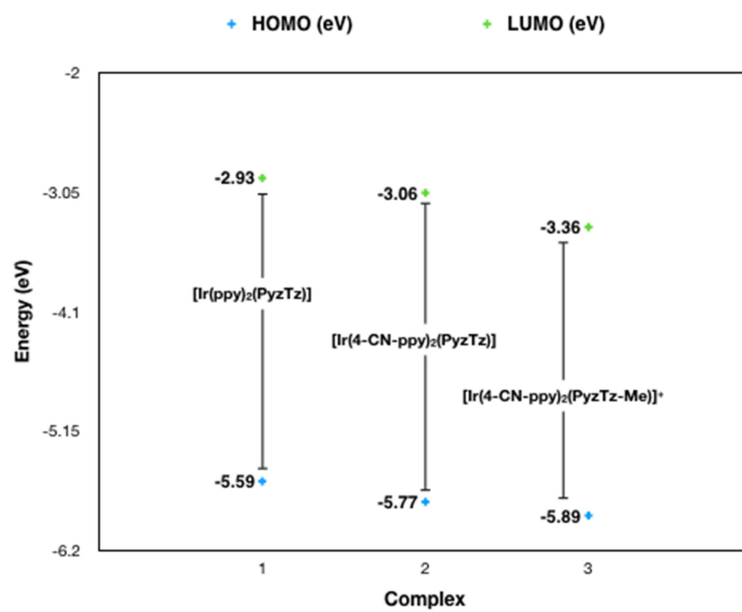
**Figura 2.26:** CV di  $[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz-Me]^+$ ,  $10^{-3}$  M in  $CH_3CN$ . Ossidazione (sinistra), riduzione (destra).

In seguito all'introduzione del gruppo  $-CN$  sull'anello piridinico del legante ciclometallato, il primo processo osservabile in ossidazione per il complesso neutro  $[Ir(4CNppy)_2PyzTz]$  avviene a  $+1.37$  V, potenziale aumentato di  $+0.18$  V rispetto al sistema  $[Ir(ppy)_2PyzTz]$ . L'impiego di un sostituito elettron-attrattore influenza contestualmente anche la prima riduzione, anticipata a  $-1.34$  V.

Confrontando questi valori con quelli registrati per il derivato  $[Ir(4CNppy)_2PyzTz-Me]^+$  è possibile osservare come la prima ossidazione si sposti a potenziali più positivi ( $E_{1/2\text{ ox}} = +1.49$  V) in accordo con la natura cationica del complesso, e come la regione dei potenziali negativi evidenzi un processo nettamente più anticipato rispetto al complesso neutro  $[Ir(4CNppy)_2PyzTz]$  ( $E_{1/2\text{ red}} = -1.04$  V).

Tale andamento suggerisce come il legante  $PyzTz$  partecipi in modo apprezzabile al livello LUMO del complesso, a differenza di quanto osservato per la coppia  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz] - [Ir(4CN-ppy)_2PyTz-Me]^+$ , dove la composizione di tale orbitale di frontiera è attribuibile invece al solo frammento piridinico del legante  $4CN-ppy$ . Anche in questo caso, gli andamenti elettrochimici sono in accordo con quanto emerso dalla caratterizzazione fotofisica dei complessi, dove per  $[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz-Me]^+$  si osserva uno spostamento del massimo di emissione di  $32$  nm verso energie minori rispetto al complesso neutro  $[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz]$  (gap HOMO-LUMO  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz-Me]^+ = 2.53$  eV;  $[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz] = 2.71$  eV; Figura 2.27)





**Figura 2.27:** energie relative degli orbitali HOMO e LUMO dei complessi 1:  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PyzTz})]$ ,  
 2:  $[\text{Ir}(4\text{CN-ppy})_2(\text{PyzTz})]$ , 3:  $[\text{Ir}(4\text{CN-ppy})_2(\text{PyzTz-Me})]^+$ .

## CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi sperimentale è stato dedicato alla sintesi e alla caratterizzazione fotofisica di una nuova famiglia di complessi ciclotetrametallati di Ir(III) con formulazione generale  $[Ir(C^{\wedge}N)_2(N^{\wedge}N)]^{+/0}$ , in cui  $N^{\wedge}N$  rappresenta un legante 5-aril tetrazolico quale l'anione derivante da 2(1,*H* tetrazol-5-il) piridina o 2(1,*H* tetrazol-5-il) pirazina e abbreviati rispettivamente come *PyTz* e *PyzTz*. Il legante ciclotetrametallato ( $C^{\wedge}N$ ) si differenzia dalla casistica generale in quanto sostituito con un gruppo nitrilico in posizione 4 all'anello piridinico, ovvero i leganti *4CN-ppy* o *4CN-F-ppy*.

I quattro complessi neutri ottenuti,  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$ ,  $[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz]$ ,  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz]$  e  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz]$ , si sono dimostrati intensamente fosforescenti, con emissioni di colore verde ( $\lambda_{emi} = 530, 540$  nm) per i complessi fluorurati  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz]$  e  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz]$  e giallo-ocra ( $\lambda_{emi} = 582, 590$  nm) per i complessi non fluorurati  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$ ,  $[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz]$ . La presenza di un sostituente elettron attrattore (-CN) sull'anello piridinico dei leganti ciclotetrametallanti si è tradotta, nella maggior parte dei casi considerati, in una emissione meno energetica –*i.e.* centrata a lunghezze d'onda maggiori– rispetto agli analoghi complessi contenenti fenilpiridine prive di sostituenti sull'anello piridinico (*ppy*).

Sfruttando la peculiare reattività verso gli elettrofili dimostrata dai derivati 5-aril tetrazolici si è proceduto con la sintesi dei rispettivi derivati metilati cationici  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz-Me]^+$ ,  $[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz-Me]^+$ ,  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz-Me]^+$  e  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz-Me]^+$ . Tale variazione chimica ha comportato, come atteso, significative variazioni delle proprietà di emissione dei complessi cationici risultanti.

In particolare, per il complesso  $[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz-Me]^+$  si è osservato lo spostamento del massimo di emissione verso energie minori ( $\Delta\lambda_{em} = +34$  nm) rispetto al complesso neutro corrispondente, in accordo con studi svolti in precedenza dal gruppo di ricerca. I complessi contenenti il derivato 5-aril tetrazolico *PyTz*, invece, hanno mostrato un comportamento sostanzialmente opposto, evidenziando lo spostamento del massimo di emissione verso energie maggiori ( $\Delta\lambda_{em} = -24$  nm per la coppia  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$  -  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz-Me]^+$  e  $\Delta\lambda_{em} = -20$  nm per la coppia  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz]$  -  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz-Me]^+$ ).

Tale andamento, del tutto inaspettato, è stato successivamente razionalizzato mediante esperimenti di voltammetria ciclica, da cui è emerso come per i complessi contenenti il legante ancillare *PyTz*, l'introduzione di un sostituito elettron-attrattore (-CN) sui leganti ciclometallanti comporti una lieve stabilizzazione del livello LUMO rispetto ai derivati "classici" contenenti l'anione fenil-piridinato, ed un più consistente abbassamento energetico per quanto riguarda il livello HOMO. Tale stabilizzazione diviene ancor più evidente in seguito alla conversione del derivato neutro  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$  in  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz-Me]^+$ , per cui è stato registrato uno spostamento del massimo di emissione ad energie maggiori. L'insieme di queste evidenze sperimentali potrebbe indicare la scarsa partecipazione del legante *PyTz* nella composizione del livello LUMO della molecola, motivo per cui si assiste ad un sostanziale aumento (in valore assoluto) della differenza energetica tra i due orbitali di frontiera dei complessi di Ir(III) considerati.

Al contrario, i voltammogrammi dei derivati contenenti il legante *PyzTz* suggeriscono come il legante tetrazolico, in questo caso, partecipi in modo apprezzabile alla composizione del livello LUMO dei complessi, tanto che in seguito alla reazione di metilazione del complesso  $[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz]$  a dare  $[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz-Me]^+$  si registra uno spostamento del massimo di emissione ad energie minori, in linea con la riduzione del gap HOMO-LUMO, stimato grazie alla caratterizzazione elettrochimica.

In generale, attraverso questo studio è stato possibile verificare gli effetti prodotti in seguito all'inserimento di un gruppo fortemente elettron-attrattore sui leganti ciclometallanti in complessi di Ir(III), e come questi prevalgano di fatto sull'influenza esercitata dal legante 5-aril-tetrazolico nella determinazione delle proprietà fotoemissive dei complessi risultanti.

Ulteriori approfondimenti verranno condotti nel tentativo di razionalizzare ulteriormente gli effetti dettati da altre tipologie di sostituenti (elettron-attrattori o elettron-donatori) sui leganti ciclometallati, nell'intento di ottenere un controllo ancora maggiore sull'entità del gap HOMO-LUMO dei complessi di Ir(III) tetrazolici e dunque sull'output luminescente del complesso finale.

## PARTE SPERIMENTALE

### PROCEDURA GENERALE

Le reazioni, quando necessario, sono state condotte sotto atmosfera inerte utilizzando una doppia linea vuoto-argon. I solventi utilizzati non hanno subito alcuna ulteriore purificazione, così come i reagenti. Il gel di silice utilizzato nelle separazioni cromatografiche e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  non hanno subito ulteriori trattamenti. I prodotti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia NMR, UV-vis e spettrometria MS-ESI. Gli spettri NMR sono stati registrati a 298K utilizzando uno strumento Varian Mercury Plus VX400 ( $^1\text{H}$ , 399.9 MHz;  $^{13}\text{C}$ , 100.6 MHz). I valori delle frequenze di risonanza sono riportate in ppm, utilizzando, come standard interno il residuo protonico non deuterato del solvente:  $\text{CDCl}_3$  (7.26 ppm),  $\text{DMSO}-d^6$  (2.50 ppm),  $\text{CD}_3\text{CN}$  (1.94 ppm), acetone- $d^6$  (2.05 ppm). I solventi deuterati utilizzati non hanno subito ulteriori purificazioni. Gli spettri UV-vis sono stati ottenuti mediante uno spettrofotometro a doppio raggio VARIAN CARY IE, utilizzando cuvette in quarzo con cammino ottico pari a 1 cm. Le analisi MS-ESI sono state eseguite per iniezione diretta di una soluzione di acetonitrile o metanolo dei composti in uno spettrometro di massa WATERS ZQ 4000.

Gli spettri di emissione sono stati registrati con uno spettrofluorimetro Edinburgh FLS920P dotato di una lampada ad arco di xeno, un monocromatore a doppia eccitazione e singola emissione, e come rivelatore un tubo fotomoltiplicatore Hamamatsu R928P (185-850 nm) raffreddato da un sistema di raffreddamento Peltier. I tempi di vita sono stati misurati con il medesimo strumento utilizzando la tecnica del Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC) usando laser LED pulsati come fonte di eccitazione. Le misure in assenza di ossigeno sono state effettuate dopo aver degasato le soluzioni. Tale procedura consiste nel far gorgogliare dell'argon per dieci minuti all'interno della cuvetta contenente la soluzione da degasare attraverso un setto di silicone. Le misure a 77K sono state ottenute utilizzando un apposito portacampione nel quale un tubo di quarzo contenente la soluzione è immerso in azoto liquido.

Le rese quantiche di emissione ( $\phi_s$ ) sono state stimate utilizzando il metodo delle soluzioni otticamente diluite proposto da Crosby e Demas<sup>26</sup>. Una soluzione madre avente, ad una definita lunghezza d'onda di assorbimento, assorbanza maggiore di 0.1, viene diluita fino ad ottenere una soluzione con assorbanza compresa tra 0.08 e 0.02. La legge di Lambert-Beer è considerata rientrante nell'intervallo di linearità per le

concentrazioni utilizzate. Una soluzione acquosa di  $[Ru(bpy)_3]Cl_2$  ( $\phi_r = 0.028$ ) costituisce lo standard di riferimento e dunque la resa quantica è calcolata utilizzando l'equazione:

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

Dove A è l'assorbanza alla lunghezza d'onda di eccitazione, I è l'intensità alla lunghezza d'onda di eccitazione, n è il coefficiente di rifrazione del solvente mentre D è l'integrale dello spettro di emissione registrato a parità di condizioni sperimentali. I pedici (r, s) fanno riferimento rispettivamente alla soluzione del riferimento e a quella del campione.

## ABBREVIAZIONI UTILIZZATE

*4CN-ppy* = 2-fenilisonicotinonitrile

*4CN-F-ppy* = 2-(2,4-difluorofenil)isonicotinonitrile

*PyTz-H* = 2-(1*H*-tetrazol-5-il)piridina

*PyzTz-H* = 2-(1*H*-tetrazol-5-il)pirazina

$[Ir(4CN-ppy)_2Cl]_2$  = complesso dinucleare di Ir(III) con *4CN-ppy* e Cl a ponte

$[Ir(4CN-F-ppy)_2Cl]_2$  = complesso dinucleare di Ir(III) con *4CN-F-ppy* e Cl a ponte

$[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$  = complesso di Ir(III) con *4CN-ppy* e *PyTz*

$[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz]$  = complesso di Ir(III) con *4CN-ppy* e *PyzTz*

$[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz]$  = complesso di Ir(III) con *4CN-F-ppy* e *PyTz*

$[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz]$  = complesso di Ir(III) con *4CN-F-ppy* e *PyzTz*

$[Ir(4CN-ppy)_2PyTz-Me][PF_6]$  = complesso  $[Ir(4CN-ppy)_2PyTz]$ , metilato in (3)N del legante tetrazolico

$[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz-Me][PF_6]$  = complesso  $[Ir(4CN-ppy)_2PyzTz]$ , metilato in (3)N del legante tetrazolico

$[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz-Me][PF_6]$  = complesso  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyTz]$ , metilato in (3)N del legante tetrazolico

$[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz-Me][PF_6]$  = complesso  $[Ir(4CN-F-ppy)_2PyzTz]$ , metilato in (3)N del legante tetrazolico

*DCM* = diclorometano

*AN* = acetonitrile

*DMSO* = dimetilsolfossido

*THF* = tetraidrofurano

*Et<sub>2</sub>O* = etere dietilico

*Hex* = esano

*EtOAc* = acetato di etile

*EtOH* = etanolo

*MeOH* = metanolo

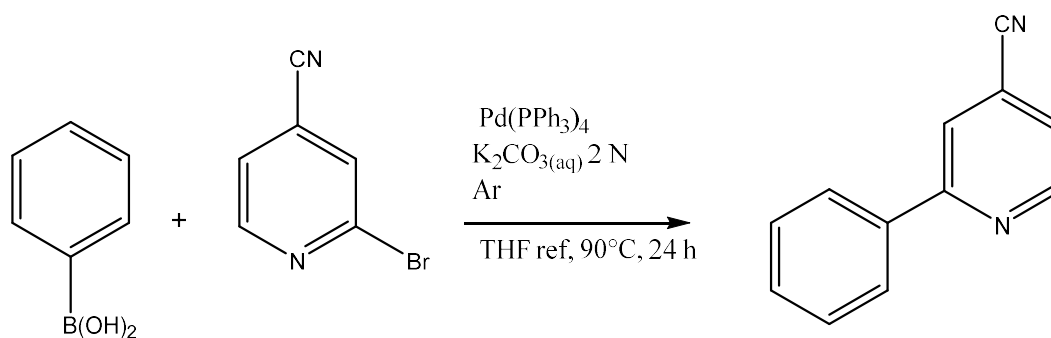
*EtOEtOH* = 2-etossietanolo

*Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>* = tetrakis-(trifenilfosfosfina)-palladio(0)

*TfOMe* = metil trifluorometansolfonato

*Et<sub>3</sub>N* = trietilammina

## Sintesi di 4CN-ppy



In un pallone a due colli da 50 ml, mantenuto in atmosfera di argon, si pongono 0.333 g di acido fenilboronico (2.73 mmol, 1 eq.) e 0.400 g di 4-ciano-2-bromopiridina (2.18 mmol, 0.8 eq.). Si aggiungono quindi 10 ml di THF, 5 ml di soluzione acquosa 2 N (0.450g in 5 ml) di  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e 0.315 g di  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.273 mmol 0.1 eq.). Si lascia reagire a riflusso per 24 h alla temperatura di  $90^\circ\text{C}$ .

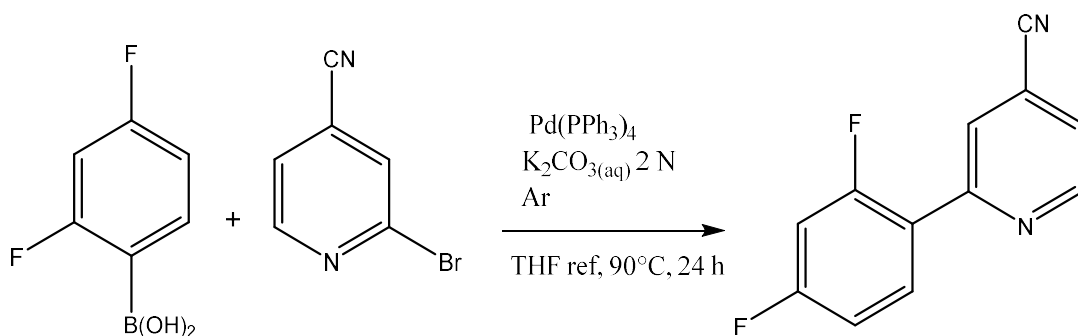
Al termine del tempo di reazione si aggiungono al grezzo 10 ml di EtOAc e 5 ml di brine (soluzione acquosa satura di NaCl); e si trasferisce in un imbuto separatore. Si separa la fase organica e si riestrae quella acquosa con ulteriori 10 ml di EtOAc per due volte. Tutte le fasi organiche sono quindi riunite ed anidificate con  $\text{MgSO}_4$ . A questo punto se la soluzione si presenta torbida si effettua una filtrazione su celite per eliminare i solidi sospesi, altrimenti si procede direttamente alla purificazione mediante colonna cromatografica, utilizzando silice come fase stazionaria e una miscela Hex/EtOAc (9:1 v/v) come fase mobile. Il prodotto è recuperato dalla seconda frazione.

$^1\text{H-NMR}$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ .  $\delta(\text{ppm}) = 8.82$  (d,  $J_{\text{HH}} = 4.4$  Hz, 1H); 7.97 (m, 2H); 7.90 (s, 1H); 7.48 (m, 3H); 7.41 (m, 1H).

**Resa** 4CN-ppy = 0.339 g (86%)



## Sintesi di 4CN-F-ppy



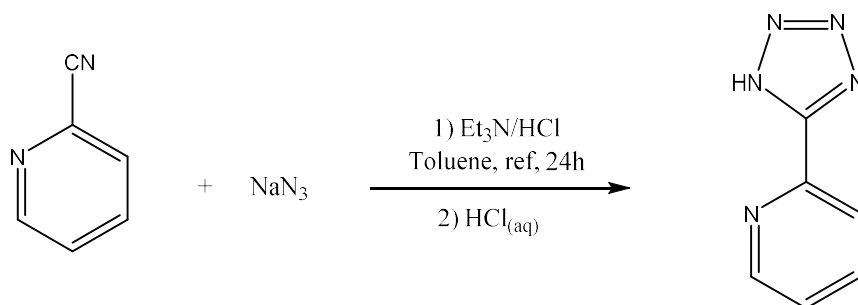
In un pallone a due colli da 50 ml, mantenuto in atmosfera di argon, si pongono 0.434 g di acido 2,4-difluoro-fenilboronico (2.75 mmol, 1 eq.) e 0.402 g di 4-ciano-2-bromopiridina (2.2 mmol, 0.8 eq.). Si aggiungono quindi 10 ml di THF, 5 ml di soluzione acquosa 2 N (0.450g in 5 ml) di  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e 0.318 g di  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.273 mmol, 0.1 eq.). Si lascia reagire a riflusso per 24 h alla temperatura di  $90^\circ\text{C}$ .

Al termine del tempo di reazione si aggiungono al grezzo 10 ml di EtOAc e 5 ml di brine e si trasferisce in un imbuto separatore, si separa la fase organica e si riestrae quella acquosa con ulteriori 10 ml di EtOAc per due volte. Tutte le fasi organiche sono quindi riunite ed anidificate con  $\text{MgSO}_4$ . A questo punto se la soluzione si presenta torbida si effettua una filtrazione su celite per eliminare i solidi sospesi, altrimenti si procede direttamente alla purificazione mediante colonna cromatografica, utilizzando silice come fase stazionaria e una miscela Hex/EtOAc (9:1 v/v) come fase mobile. Il prodotto è recuperato dalla seconda frazione.

$^1\text{H-NMR}$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ .  $\delta(\text{ppm}) = 8.88$  (d,  $J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz, 1H); 8.08 (m, 1H); 8.02 (m, 1H); 7.48 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.2$  Hz, 1H); 7.04 (m, 1H); 6.96 (m, 1H).  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).  $\delta(\text{ppm}) = -106.69$ ;  $-112.11$

**Resa** 4CN-F-ppy = 0.391 g (83%).

## Sintesi di PyTz-H



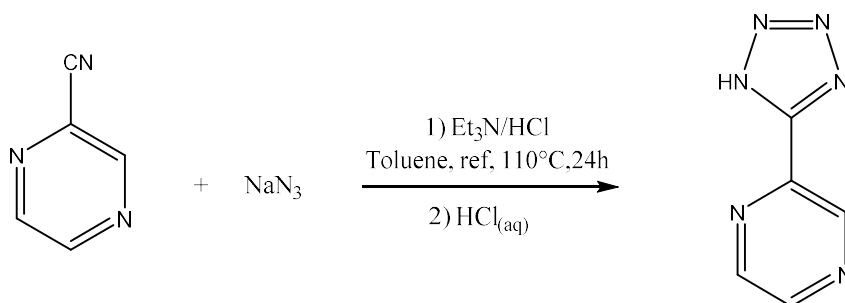
In un pallone da 50 ml sono posti 1g di 2-cianopiridina (9.6 mmol, 1 eq.), 0.812g di sodio azide (12.5 mmol, 1.3 eq.) e 20 ml di toluene. Si aggiungono poi 1.7 ml di  $\text{Et}_3\text{N}$  al 99% ( $\rho=0.726$  g/ml, 12.5 mmol, 1.3 eq.) e si pone il pallone sotto agitazione in un bagno di ghiaccio. Dopo aver fatto raffreddare il pallone, si procede cautamente con l'aggiunta di 1 ml di  $\text{HCl}$  al 37% (12.5 mmol, 1.3 eq.). Si porta quindi alla temperatura di riflusso e si lascia reagire per 24 h.

Terminato il tempo di reazione si secca il grezzo di reazione evaporando il solvente e si riprende il solido rimasto nel pallone con acqua (20-30 ml). La soluzione acquosa è posta in un bagno di ghiaccio, e tramite l'aggiunta goccia a goccia di  $\text{HCl}$  al 37 %, si osserva la precipitazione del prodotto sotto forma di un solido bianco che viene recuperato per filtrazione.

$^1\text{H-NMR}$ , 400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$   $\delta(\text{ppm}) = 8.82$  (m, 1H); 8.25 (m, 1H); 8.10 (m, 1H); 7.66 (m, 1H).

**Resa** PyTz-H = 1.349 g (95%).

## Sintesi di PyzTz-H



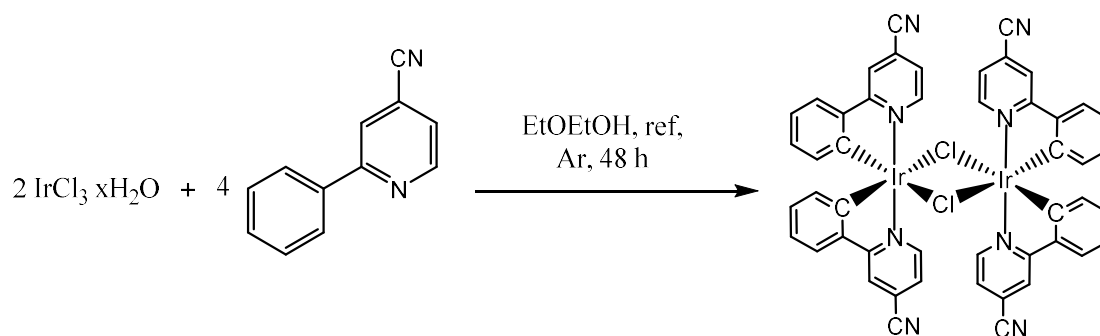
In un pallone da 50 ml sono posti 1g di 2-cianopirazina (9.5 mmol, 1 eq.), 0.805 g di sodio azide (12.4 mmol, 1.3 eq.) e 20 ml di toluene. Si aggiungono poi 1.7 ml di  $\text{Et}_3\text{N}$  al 99% ( $\rho=0.726$  g/ml, 12.5 mmol, 1.3 eq.) e si pone il pallone sotto agitazione in un bagno di ghiaccio. Dopo aver fatto raffreddare il pallone con i reagenti, si procede cautamente con l'aggiunta di 1 ml di  $\text{HCl}$  al 37% (12.5 mmol 1.3 eq.). Si porta quindi alla temperatura di riflusso e si lascia reagire per 24 h.

Terminato il tempo di reazione si secca il grezzo di reazione evaporando il solvente e si riprende il solido rimasto nel pallone con acqua (20-30 ml). La soluzione acquosa è posta in un bagno di ghiaccio, e tramite l'aggiunta goccia a goccia di  $\text{HCl}$  al 37 %, si osserva la precipitazione del prodotto sotto forma di un solido bianco che viene recuperato per filtrazione.

$^1\text{H-NMR}$ , 400 MHz,  $\text{DMSO-d}^6$ .  $\delta(\text{ppm}) = 9.42$  (d,  $J_{\text{H-H}} = 1.2$  Hz, 1H); 8.89 (m, 2H).

**Resa** PyzTz-H = 1.295 g (92%).

## Sintesi di $[\text{Ir}(4\text{CN-ppy})_2\text{Cl}]_2$

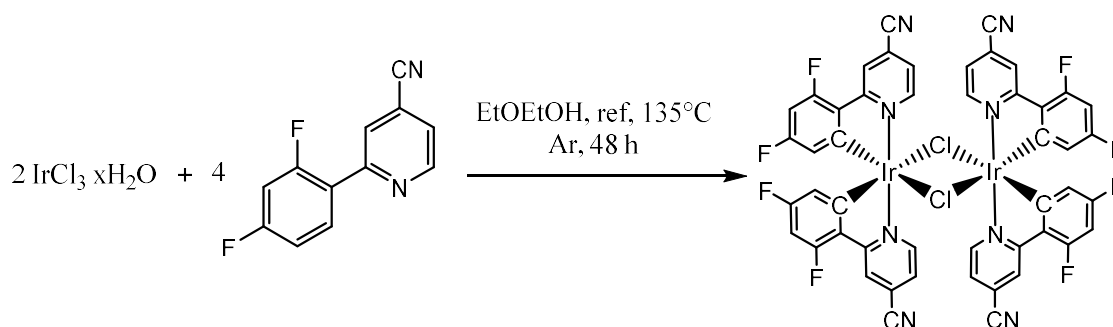


In un pallone da 250 ml, posto sotto atmosfera inerte, vengono aggiunti 0.363 g di Iridio(III) tricloruro (1.028 mmol, 1eq.) e 0.463 g di 4CN-Ppy (2.57 mmol, 2.5 eq.). I reagenti sono quindi disciolti in 20 ml di EtOEtOH e lasciati reagire per 48 h alla temperatura di riflusso.

Al termine della reazione si pone il pallone in un bagno di ghiaccio e si aggiungono 100 ml di  $\text{H}_2\text{O}$ . Compare un precipitato bruno che viene recuperato per filtrazione. Il solido viene prima lavato con  $\text{H}_2\text{O}$  e poi con AN, e il prodotto è recuperato dalla soluzione di AN evaporando il solvente.

**Resa**  $[\text{Ir}(4\text{CN-Ppy})_2\text{Cl}]_2 = 0.493 \text{ g}$  (82%).

## Sintesi di $[\text{Ir}(\text{4CN-F-ppy})_2\text{Cl}]_2$

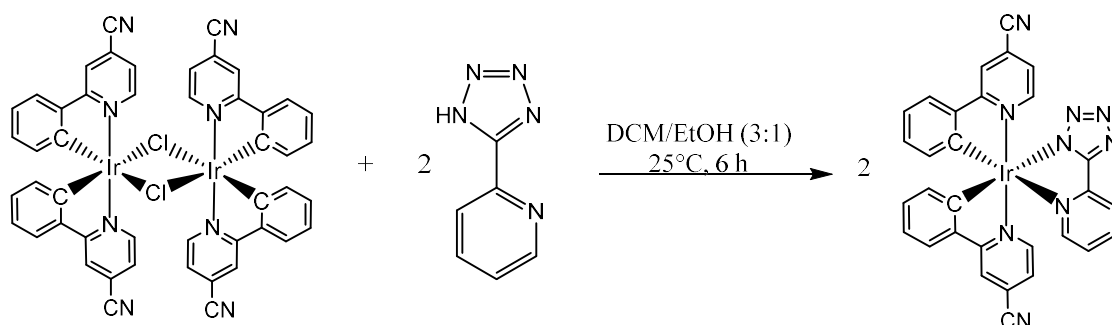


In un pallone da 250 ml, posto sotto atmosfera inerte, vengono aggiunti 0.255 g di Iridio(III) cloruro (1.028 mmol, 1 eq.) e 0.389 g di 4CN-F<sub>2</sub>-Ppy (2.57 mmol, 2.5 eq.). I reagenti sono quindi disciolti in 20 ml di EtOEtOH e lasciati reagire per 48 h alla temperatura di riflusso.

Al termine della reazione si pone il pallone in un bagno di ghiaccio e si aggiungono 100 ml di H<sub>2</sub>O. Compare un precipitato rosso che viene recuperato per filtrazione. Il solido viene prima lavato con H<sub>2</sub>O e poi con AN, e il prodotto è recuperato dalla soluzione di AN evaporando il solvente.

**Resa**  $[\text{Ir}(\text{4CN-Ppy})_2\text{Cl}]_2 = 0.381 \text{ g (81\%)}$

## Sintesi di $[\text{Ir}(\text{4CN-ppy})_2\text{PyTz}]$



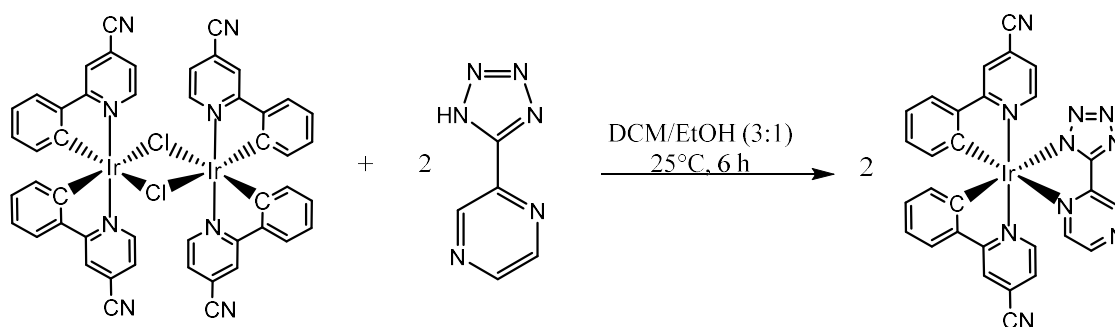
In un pallone da 50 ml sono posti 0.150 g di  $[\text{Ir}(\text{4CN-Ppy})_2\text{Cl}]_2$  (0.128 mmol, 1 eq.) e 0.047 g di PyTz-H (0.320 mmol, 2.5 eq.). I reagenti sono disciolti in 20 ml di una miscela DCM/EtOH (3:1 v/v) e lasciati a reagire, sotto agitazione, per sei ore a temperatura ambiente.

Al termine del tempo di reazione il prodotto è purificato mediante colonna cromatografica su  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizzando come eluente una miscela DCM/MeOH (40:1 v/v), e raccogliendo la seconda frazione.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{AN-d}^3$ ).  $\delta(\text{ppm}) = 8.37$  (m, 2H); 8.07 (m, 1H); 7.82 (m, 3H); 7.74 (m, 2H); 7.36 (m, 1H); 7.25 (dd, 1H); 7.22 (dd, 1H); 7.09 (m, 1H); 7.03 (m, 1H); 6.99 (m, 1H); 6.91 (m, 1H); 6.38 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 7.6 - 1.2$  Hz, 1H); 6.34 (dd;  $J_{\text{H-H}} = 8.00 - 1.2$  Hz, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, acetone- $\text{d}^6$ ).  $\delta(\text{ppm}) = 170.20$ ; 170.01; 165.xx (Ct); 153.32; 151.12; 150.83; 150.70; 149.87; 148.88; 143.61; 143.00; 140.54; 132.56; 132.37; 131.86; 131.06; 127.08; 126.48; 126.03; 125.48; 124.95; 123.17; 122.49; 122.45; 122.28; 122.16; 121.85; 116.32; 104.20. **ESI-MS** (m/z): 698 (M +  $\text{H}^+$ ); 720 (M +  $\text{Na}^+$ ).

**Resa**  $[\text{Ir}(\text{4CN-Ppy})_2\text{PyTz}] = 0.090$  g (51%).

## Sintesi di $[\text{Ir}(\text{4CN-ppy})\text{PyzTz}]$



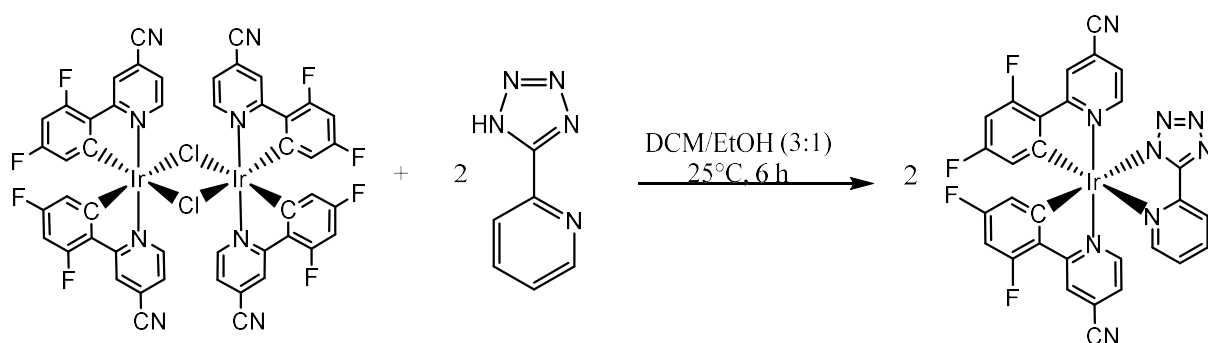
In un pallone da 50 ml sono posti 0.150 g di  $[\text{Ir}(\text{4CN-Ppy})_2\text{Cl}]_2$  (0.128 mmol, 1eq.) e 0.047 g di PyzTz-H (0.320 mmol, 2.5 eq.). I reagenti sono disciolti in 20 ml di una miscela DCM/EtOH (3:1 v/v) e lasciati a reagire, sotto agitazione, per sei ore a temperatura ambiente.

Al termine del tempo di reazione il prodotto è purificato mediante colonna cromatografica su  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizzando come eluente una miscela DCM/MeOH (40:1 v/v), e raccogliendo la seconda frazione.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{AN-d}^3$ ).  $\delta(\text{ppm}) = 9.54$  (d,  $J_{\text{H-H}} = 1.2$  Hz, 1H); 8.68 (d,  $J_{\text{H-H}} = 3.2$  Hz, 1H); 8.59 (m, 2H); 8.20 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6 - 0.8$  Hz, 1H); 8.03 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.0-1.2$  Hz, 1H); 7.94 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.0-1.2$  Hz, 1H); 7.85 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 3.2 - 1.6$  Hz, 1H); 7.80 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.0 - 1.2$  Hz, 1H); 7.49 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.0 - 1.6$  Hz, 1H); 7.35 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.0 - 1.6$  Hz, 1H); 7.08 (m, 1H); 7.00 (m, 1H); 6.94 (m, 1H); 6.87 (m, 1H); 6.47 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 7.6 - 1.2$  Hz, 1H); 6.36 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 7.6 - 1.2$  Hz, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{AN-d}^3$ ).  $\delta(\text{ppm}) = 170.22$ ; 170.07; 163.63 ( $\text{C}_t$ ) 152.20; 151.94; 151.84, 149.40; 148.71; 145.66; 145.53; 145.19; 144.88; 144.69; 144.47; 143.75; 133.34; 133.05; 132.82; 132.17; 127.23; 126.87; 126.64; 126.10; 124.57; 123.91; 123.76; 123.69; 123.08; 122.97. **ESI-MS** (m/z): 721 ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ); 737 ( $\text{M} + \text{K}^+$ ).

**Resa**  $[\text{Ir}(\text{4CN-ppy})_2\text{PyzTz}] = 0.101$  g (57%).

## Sintesi di $[\text{Ir}(\text{4CN-F-ppy})\text{PyTz}]$



In un pallone da 50 ml sono posti 0.150 g di  $[\text{Ir}(\text{4CN-F}_2\text{-Ppy})_2\text{Cl}]_2$  (0.114 mmol, 1eq.) e 0.042 g di PyTz-H (0.285 mmol, 2.5 eq.). I reagenti sono disciolti in 20 ml di una miscela DCM/EtOH (3:1) e lasciati a reagire, sotto agitazione, per sei ore a temperatura ambiente.

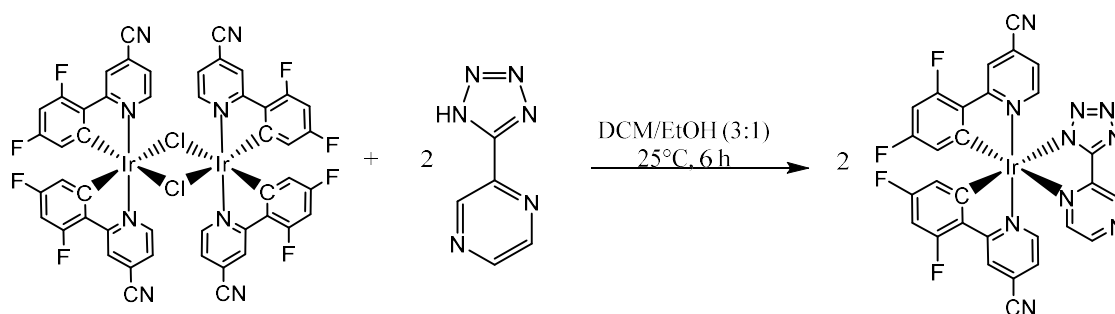
Al termine del tempo di reazione il prodotto è purificato mediante colonna cromatografica su  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizzando come eluente una miscela DCM/MeOH (40:1 v/v), e raccogliendo la seconda frazione.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{AN-d}^3$ ).  $\delta(\text{ppm}) = 8.51$  (m,2H); 8.37 (m,1H); 8.11 (m,1H); 7.81 (m,2H); 7.41 (m,1H); 7.29 (m,2H); 6.73 (m,3H); 5.92 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.8 - 2.4$  Hz, 1H); 5.84 (dd,  $J_{\text{H-H}} 8.8 = - 2.8$  Hz, 1H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, acetone- $\text{d}^6$ ).  $\delta(\text{ppm}) = 167.29$ , 166.98, 165.27 ( $\text{C}_\text{t}$ ), 158.67, 153.94, 152.53, 152.36, 150.47, 142.23, 128.68, 128.38, 127.39, 126.95, 126.69, 126.48, 124.56, 124.46, 124.32, 124.12, 117.23, 116.22, 115.87, 100.81, 100.54, 100.27.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{AN-d}^3$ ).  $\delta(\text{ppm}) = -106.24$ ;  $-107.07$ ;  $-108.69$ ;  $-109.59$ . **ESI-MS** (m/z): 768 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ); 790 ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ).

**Resa**  $[\text{Ir}(\text{4CN-F}_2\text{-Ppy})_2\text{PyzTz}] = 0.110$  g (63%).



## Sintesi di [Ir(4CN-F-ppy)PyzTz]



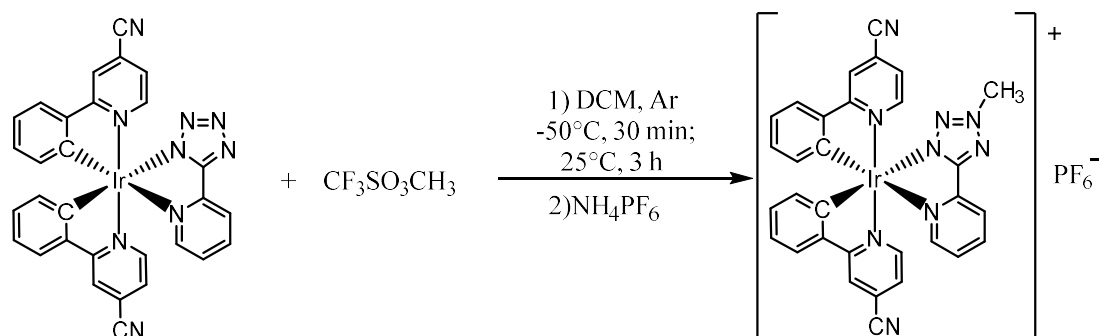
In un pallone da 50 ml sono posti 0.150 g di  $[\text{Ir}(\text{4CN-F}_2\text{-Ppy})_2\text{Cl}]_2$  (0.114 mmol, 1 eq.) e 0.042 g di PyzTz-H (0.285 mmol, 2.5 eq.). I reagenti sono disciolti in 20 ml di una miscela DCM/EtOH (3:1 v/v) e lasciati a reagire, sotto agitazione, per sei ore a temperatura ambiente.

Al termine del tempo di reazione il prodotto è purificato mediante colonna cromatografica su  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizzando come eluente una miscela DCM/MeOH (40:1 v/v), e raccogliendo la seconda frazione.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{AN-d}^3$ ).  $\delta(\text{ppm}) = 9.57$  (d,  $J_{\text{H-H}} = 1.2$  Hz, 1H); 8.60 (d;  $J_{\text{H-H}} = 3.2$  Hz, 1H); 8.51 (m, 1H); 7.85 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.4 - 0.8$  Hz, 1H); 7.78 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 3.2 - 1.6$  Hz, 1H); 7.67 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6 - 0.8$  Hz, 1H); 7.31 (m, 1H); 7.28 (m, 1H); 6.73 (m, 3H); 5.91 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.4 - 2.4$  Hz 1H); 5.81 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.8 - 2.4$  Hz, 1H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, acetone- $\text{d}^6$ ).  $\delta(\text{ppm}) = 166.82, 165.01, 163.55$  ( $\text{C}_t$ ), 162.43, 162.00, 156.96, 152.98, 152.85, 149.93, 146.07, 145.89, 145.20, 130.51, 129.79, 128.98, 128.42, 127.57, 127.00, 126.87, 126.79, 126.58, 124.53, 124.36, 117.19, 116.38, 115.74, 101.16, 100.89, 100.62.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{AN-d}^3$ ).  $\delta(\text{ppm}) = -105.98, -106.77; -108.47; -109.37$ . **ESI-MS** (m/z): 769 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ); 791 ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ).

**Resa**  $[\text{Ir}(\text{4CN-F-ppy})_2\text{PyzTz}] = 0.123$  g (70%).

## Sintesi di $[\text{Ir}(\text{4CN-ppy})_2\text{PyTz-Me}][\text{PF}_6]$



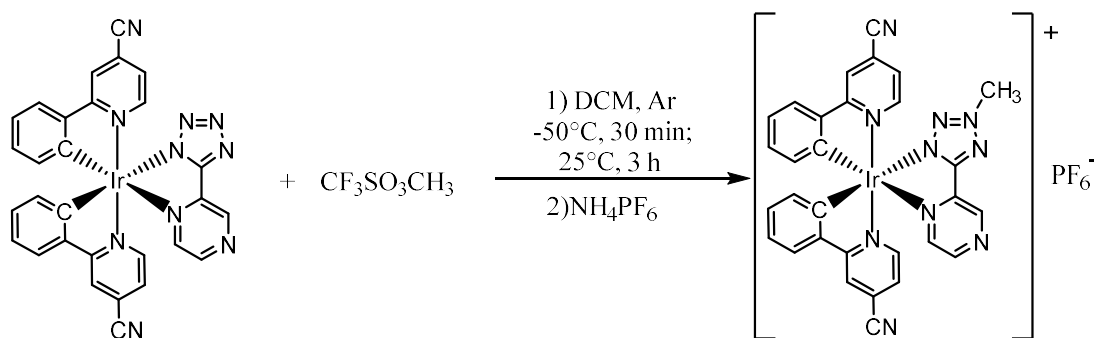
In un pallone a due colli da 50 ml, posto sotto atmosfera di Argon, sono disciolti con 10 ml di DCM, 0.050 g di  $[\text{Ir}(\text{4CN-Ppy})_2\text{PyTz}]$  (0.072 mmol, 1 eq.). Il pallone contenente la soluzione del complesso è posta sotto agitazione in un bagno refrigerante costituito da alcol denaturato ed azoto liquido alla temperatura di  $-50^\circ\text{C}$  controllata con un termometro. Si aggiungono quindi 120  $\mu\text{l}$  di una soluzione 0.94 mM di TfOMe in DCM (0.113 mmol, 1.5 eq.) ottenuta per diluizione di TfOMe 99.5% ( $\rho = 1.496 \text{ g/ml}$ ). Dopo aver lasciato reagire per 30 minuti, il pallone è tolto dal bagno refrigerante e la reazione prosegue per altre tre ore a temperatura ambiente. A questo si aggiunge un eccesso di  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (0.050g, 0.300 mmol) e si lascia in agitazione per un'ora. Si aggiungono nel pallone 15 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  e si trasferisce il tutto in un imbuto separatore. Si preleva la fase organica, e dopo averla estratta nuovamente con una eguale quantità di  $\text{H}_2\text{O}$  la si anidrifca con  $\text{MgSO}_4$  anidro. Quindi si precipita il grezzo con  $\text{Et}_2\text{O}$ .

Il solido ottenuto viene poi purificato mediante cromatografia su  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , utilizzando una miscela eluente costituita da DCM/Acetone (6:4 v/v), e raccogliendo la seconda frazione.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{AN-d}^3$ ).  $\delta(\text{ppm}) = 8.44$  (m, 3H); 8.23 (m, 1H); 8.05 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6 \text{ Hz}$ , 1H); 7.87 (m, 2H); 7.82 (m, 2H); 7.63 (m, 1H); 7.36 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6 - 1.6 \text{ Hz}$ , 1H); 7.32 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6 - 1.6 \text{ Hz}$ , 1H); 7.15 (m, 1H); 7.08 (m, 1H); 7.03 (m, 1H); 6.95 (m, 1H); 6.32 (m, 2H); 4.46 (s, 3H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, acetone- $\text{d}^6$ ).  $\delta(\text{ppm}) = 170.13$ ; 169.59; 167.76 ( $\text{C}_0$ ); 153.22; 153.06; 152.67; 149.67; 146.43; 146.28; 144.44; 144.34; 142.72; 133.69; 133.29; 133.19; 132.64; 131.69; 127.84; 127.40; 126.77; 126.64; 126.53; 125.11; 124.70; 124.15; 124.07; 123.96; 123.86; 117.23; 117.20; 42.47 ( $\text{CH}_3$ ). **ESI-MS** (m/z):  $[\text{M}^+] = 712$ ;  $[\text{M}] = 145$ .

**Resa**  $[\text{Ir}(\text{4CN-Ppy})_2\text{PyTz-Me}][\text{PF}_6] = 0.036 \text{ g}$  (70 %).

## Sintesi di $[\text{Ir}(\text{4CN-ppy})_2\text{PyzTz-Me}][\text{PF}_6]$



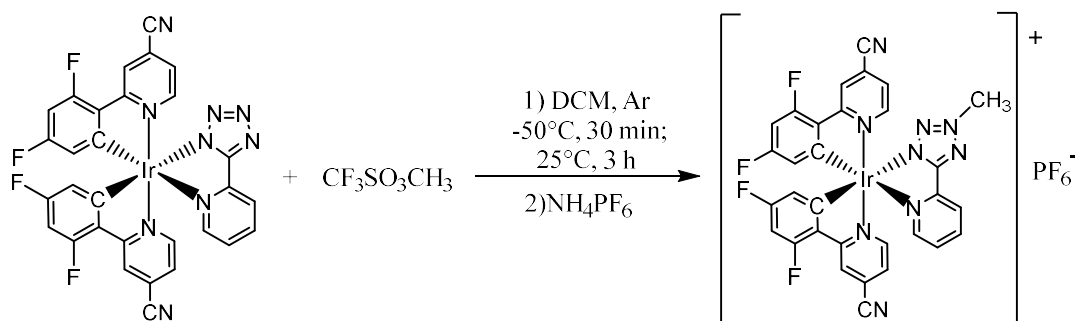
In un pallone a due colli da 50 ml, posto sotto atmosfera di Argon, sono disciolti con 10 ml di DCM, 0.064 g di  $[\text{Ir}(\text{4CN-Ppy})_2\text{PyzTz}]$  (0.091 mmol, 1 eq.). Il pallone contenente la soluzione del complesso è posta sotto agitazione in un bagno refrigerante costituito da alcol denaturato ed azoto liquido alla temperatura di  $-50^\circ\text{C}$  controllata con un termometro. Si aggiungono quindi 150  $\mu\text{l}$  di una soluzione 0.94 mM di TfOMe in DCM (0.141 mmol, 2.5 eq.) ottenuta per diluizione di TfOMe 99.5% ( $\rho = 1.496 \text{ g/ml}$ ). Dopo aver lasciato reagire per 30 minuti, il pallone è tolto dal bagno refrigerante e la reazione prosegue per altre tre ore a temperatura ambiente. A questo si aggiunge un eccesso di  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (0.050g, 0.300 mmol) e si lascia in agitazione per un'ora. Si aggiungono nel pallone 15 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  e si trasferisce il tutto in un imbuto separatore. Si preleva la fase organica, e dopo averla estratta nuovamente con una eguale quantità di  $\text{H}_2\text{O}$  la si anidrifca con  $\text{MgSO}_4$  anidro. Quindi si precipita il grezzo con  $\text{Et}_2\text{O}$ .

Il solido ottenuto viene poi purificato mediante cromatografia su  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , utilizzando una miscela eluente costituita da DCM/Acetone (6:4 v/v), e raccogliendo la seconda frazione.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{AN-d}^3$ ).  $\delta(\text{ppm}) = 9.83$  (d,  $J_{\text{H-H}} = 2 \text{ Hz}$ , 1H); 8.80 (d,  $J_{\text{H-H}} = 2.5 \text{ Hz}$ , 1H); 8.43 (m, 2H); 8.00 (m, 2H); 7.85 (m, 2H); 7.36 (m, 1H); 7.31 (m, 1H); 7.14 (m, 1H); 7.06 (m, 1H); 7.01 (m, 1H); 6.93 (m, 1H); 6.29 (m, 1H); 6.25 (m, 1H); 4.47 (s, 3H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, acetone- $\text{d}^3$ ).  $\delta(\text{ppm}) = 169.82$ ; 169.43; 166.26 ( $\text{C}_\text{I}$ ); 151.72; 151.60; 151.51; 146.54; 145.40; 145.33; 144.17; 142.79; 142.62; 139.80; 131.85; 131.68; 131.58; 131.08; 126.20; 125.79; 125.23; 124.98; 123.77; 123.29; 122.59; 122.51; 122.30; 115.49; 42.69 ( $\text{CH}_3$ ). **ESI-MS** (m/z):  $[\text{M}^+] = 713$ ;  $[\text{M}] = 145$ .

**Resa**  $[\text{Ir}(\text{4CN-ppy})_2\text{PyzTz-Me}][\text{PF}_6] = 0.042 \text{ g}$  (64 %).

## Sintesi di $[\text{Ir}(\text{4CN-F-ppy})_2\text{PyTz-Me}][\text{PF}_6]$



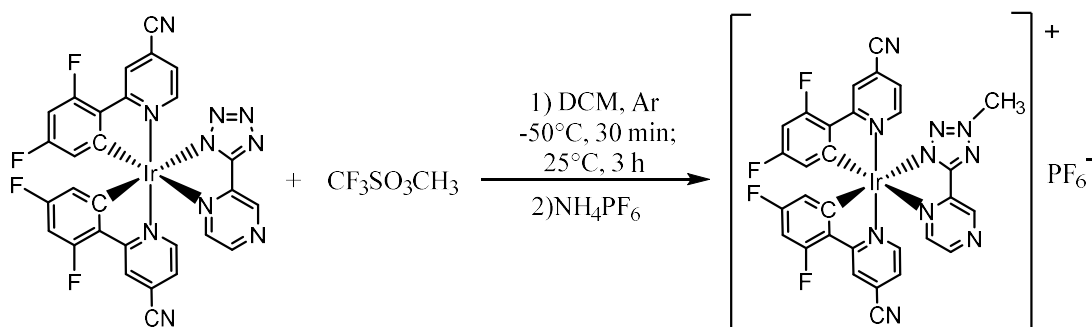
In un pallone a due colli da 50 ml, posto sotto atmosfera di Argon, sono disciolti con 10 ml di DCM, 0.071 g di  $[\text{Ir}(\text{4CN-F}_2\text{-Ppy})_2\text{PyTz}]$  (0.092mmol, 1 eq.). Il pallone contenente la soluzione del complesso è posta sotto agitazione in un bagno refrigerante costituito da alcol denaturato ed azoto liquido alla temperatura di  $-50^\circ\text{C}$  controllata con un termometro. Si aggiungono quindi 150  $\mu\text{l}$  di una soluzione 0.94 mM di TfOMe in DCM (0.141 mmol, 2.5 eq.) ottenuta per diluizione di TfOMe 99.5% ( $\rho = 1.496 \text{ g/ml}$ ). Dopo aver lasciato reagire per 30 minuti, il pallone è tolto dal bagno refrigerante e la reazione prosegue per altre tre ore a temperatura ambiente. A questo si aggiunge un eccesso di  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (0.050g, 0.300 mmol) e si lascia in agitazione per un'ora. Si aggiungono nel pallone 15 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  e si trasferisce il tutto in un imbuto separatore. Si preleva la fase organica, e dopo averla estratta nuovamente con una eguale quantità di  $\text{H}_2\text{O}$  la si anidifica con  $\text{MgSO}_4$  anidro. Quindi si precipita il grezzo con  $\text{Et}_2\text{O}$ .

Il solido ottenuto viene poi purificato mediante cromatografia su  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , utilizzando una miscela eluente costituita da DCM/Acetone (6:4 v/v), e raccogliendo la seconda frazione.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{AN-d}^3$ ).  $\delta(\text{ppm}) = 8.54$  (m,2H); 8.44 (m,1H); 8.25 (m,1H); 8.04 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.0 - 0.8 \text{ Hz}$ , 1H); 7.93 (m,1H); 7.78 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.0 - 0.8 \text{ Hz}$ , 1H); 7.40 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.4 - 2.0 \text{ Hz}$ , 1H); 7.37 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.0 - 1.6 \text{ Hz}$ , 1H); 6.68 (m,3H); 5.85 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.8 - 2.8 \text{ Hz}$ , 1H); 5.81 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.4 - 2.4 \text{ Hz}$ , 1H); 4.45 (s,3H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, acetone- $\text{d}^6$ ).  $\delta(\text{ppm}) = 170.19, 169.91, 168.50$  ( $\text{C}_\text{t}$ ), 153.06, 152.60, 152.45, 145.09, 142.52, 131.35, 126.78, 126.06, 124.30, 124.24, 116.27, 100.94, 100.67, 100.57, 42.67 ( $\text{CH}_3$ ).  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{AN-d}^3$ ).  $\delta(\text{ppm}) = -72.03; -73.91; -105.34; -106.09; -108.04; -108.76$ . **ESI-MS** (m/z):  $[\text{M}^+] = 784; [\text{M}^-] = 145$ .

**Resa**  $[\text{Ir}(\text{4CN-F}_2\text{-Ppy})_2\text{PyTz-Me}][\text{PF}_6] = 0.041 \text{ g}$  (58 %).

## Sintesi di $[\text{Ir}(\text{4CN-F-ppy})_2\text{PyzTz-Me}][\text{PF}_6]$



In un pallone a due colli da 50 ml, posto sotto atmosfera di Argon, sono disciolti con 10 ml di DCM, 0.060 g di  $[\text{Ir}(\text{4CN-F}_2\text{-Ppy})_2\text{PyzTz}]$  (0.078 mmol, 1 eq.). Il pallone contenente la soluzione del complesso è posta sotto agitazione in un bagno refrigerante costituito da alcol denaturato ed azoto liquido alla temperatura di  $-50^\circ\text{C}$  controllata con un termometro. Si aggiungono quindi 130  $\mu\text{l}$  di una soluzione 0.94 mM di TfOMe in DCM (0.122 mmol, 2.5 eq.) ottenuta per diluizione di TfOMe 99.5% ( $\rho = 1.496 \text{ g/ml}$ ). Dopo aver lasciato reagire per 30 minuti, il pallone è tolto dal bagno refrigerante e la reazione prosegue per altre tre ore a temperatura ambiente. A questo si aggiunge un eccesso di  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (0.050g, 0.300 mmol) e si lascia in agitazione per un'ora. Si aggiungono nel pallone 15 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  e si trasferisce il tutto in un imbuto separatore. Si preleva la fase organica, e dopo averla estratta nuovamente con una eguale quantità di  $\text{H}_2\text{O}$  la si anidifica con  $\text{MgSO}_4$  anidro. Quindi si precipita il grezzo con  $\text{Et}_2\text{O}$ .

Il solido ottenuto viene poi purificato mediante cromatografia su  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , utilizzando una miscela eluente costituita da DCM/Acetone (6:4 v/v), e raccogliendo la seconda frazione.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{AN-d}^3$ ).  $\delta(\text{ppm}) = 9.64$  (d,  $J_{\text{H-H}} = 1.2 \text{ Hz}$ , 1H); 8.86 (m, 1H); 8.55 (m, 1H); 7.98 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 1H); 7.94 (m, 1H); 7.84 (m, 1H); 7.42 (m, 1H); 7.38 (m, 1H); 6.80 (m, 3H); 5.85 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.8 - 2.4 \text{ Hz}$ , 1H); 5.78 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.4 - 2.4 \text{ Hz}$ , 1H); 4.48 (s, 3H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, acetone- $\text{d}^6$ ).  $\delta(\text{ppm}) = 169.94, 169.51, 166.89$  (C), 152.97, 152.90, 150.98, 150.90, 148.60, 148.52, 146.74, 146.54, 140.19, 126.98, 126.83, 126.75, 126.55, 126.44, 126.23, 124.49, 116.24, 15.52, 115.31, 101.29, 101.02, 100.82, 42.91 ( $\text{CH}_3$ ).  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{AN-d}^3$ ).  $\delta(\text{ppm}) = -72.03; -73.91; -105.06; -105.78; -107.78; -108.54$ . **ESI-MS** (m/z):  $[\text{M}^+] = 785$ ;  $[\text{M}^-] = 145$ .

**Resa**  $[\text{Ir}(\text{4CN-F-ppy})_2\text{PyzTz-Me}][\text{PF}_6] = 0.031 \text{ g}$  (50 %).