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

Design, preparazione e studio applicativo di nuovi metallopolimeri luminescenti a base di complessi ciclometallati di Ir(III)

Tesi sperimentale

Candidato:
Eleonora Previati

Relatore:
Chiar.mo Prof. Stefano Stagni

Correlatore:
Dott.ssa Giulia Vigarani

II Sessione

Anno Accademico 2021-2022

Indice

Indice **I**

Sommario **III**

Abstract **IV**

1 Introduzione **1**

1.1 Complessi ciclometallati di Ir(III) 1

1.1.1 Fotofisica dei complessi di Ir(III) 2

1.1.2 Modulazione del colore di emissione 6

1.1.3 Principali applicazioni 8

1.2 Concentratori Solari Luminescenti (LSCs) 11

1.2.1 Celle solari per LSCs 14

1.2.2 Specie luminescenti per LSCs 15

1.2.3 Materiali polimerici per LSCs 17

1.3 Metallopolimeri luminescenti 20

1.3.1 Metallopolimeri contenenti Ir(III) 22

2 Scopo della tesi **25**

3 Risultati e discussione **26**

3.1 Sintesi del legante *2-(2-(tert-butil)-2H-tetrazol-5-il)-5-(4-vinilfenil)piridina* 28

3.2 Copolimerizzazione del legante L_t 34

3.3 Complessazione del copolimero MMA-L_t 37

3.4 Sintesi dei complessi discreti 41

3.5 Caratterizzazione fotofisica 43

3.5.1 Metallopolimeri contenenti $[Ir(bq)_2L_t]$ 43

3.5.2 Metallopolimeri contenenti $[Ir(OMeppy)_2L_t]$ 47

3.5.3 Metallopolimeri contenenti $[Ir(F_2ppy)_2L_t]$ 50

3.5.4 Metallopolimeri contenenti $[Ir(ppy)_2L_t]$ 53

3.5.5 Confronto metallopolimeri 56

4 Conclusioni **58**

5 Parte Sperimentale **60**

Riferimenti bibliografici **83**

Sommario

Il progetto di ricerca alla base di questa tesi sperimentale è stato incentrato sulla progettazione, sintesi e caratterizzazione di una nuova serie di metallopolimeri luminescenti, i quali sono sempre più richiesti in virtù delle loro proprietà optoelettroniche e fotofisiche. In particolare, per la realizzazione di tali materiali ibridi è stata adottata una strategia basata sull'introduzione di complessi ciclometallati di Ir(III) di formula generica $[Ir(C\hat{}N)_2(N\hat{}N)]^+$ in un copolimero a base di metilmetacrilato (MMA). La scelta di tali complessi deriva dalle loro elevate proprietà luminescenti e dalla possibilità di modularne il colore di emissione. Infatti, la scelta dei leganti ciclometallanti fenil piridinici C^N è stata dettata dalla volontà di ottenere diversi colori di emissione, mentre la progettazione di leganti ancillari N^N, costituiti da composti aromatici N-eterociclici, è stata finalizzata all'ottenimento una molecola in grado di coordinare il centro metallico e, allo stesso tempo, polimerizzare per via radicalica. Per soddisfare tali requisiti, è stata progettata e preparata con successo una molecola organica costituita da un frammento 2-piridil tetrazolico N-alchilato, funzionalizzato con un'unità stirenica, denominata L_t. I metallopolimeri finali, di natura cationica, sono stati ottenuti per complessazione dei copolimeri MMA-L_t preformati con opportune quantità di diversi dimeri di iridio, di struttura generica $[(Ir(C\hat{}N)_2)Cl_2]$. La caratterizzazione fotofisica dei materiali ottenuti, condotta in solido a temperatura ambiente, ha riportato emissioni fosforescenti molto intense, di colore variabile dal blu al giallo in funzione della natura dei leganti ciclometallanti introdotti e, in generale, le prestazioni emissive dei metallopolimeri sono risultate superiori a quelle dei corrispondenti complessi mononucleari "modello". Questi risultati incoraggiano l'applicazione di questa nuova classe di metallopolimeri in ambito fotovoltaico come Concentratori Solari Luminescenti (LSCs) e/o in dispositivi per l'illuminazione allo stato solido (SSL)

Abstract

The research project of my experimental thesis deals with the design, synthesis and characterization of a new series of luminescent metallapolymers to be exploited for their peculiar photophysical and opto-electronic properties. To this end, our design strategy consisted in the incorporation of brightly luminescent and colour tuneable Ir(III) cyclometalated complexes with general formula $[Ir(C\hat{}N)_2(N\hat{}N)]^+$, where C^N represents various phenyl piridine based cyclometalating ligands and N^N is an aromatic chelating N-heterocyle, into methyl methacrylate (MMA) based copolymers. Whereas the choice of the cyclometalating (C^N) ligands was driven by the possibility to obtain different emission colours, the design of the N^N ligands was aimed to obtain a molecule capable of providing the chelate coordination to the metal centre and, at the same time, of being susceptible to polymerisation reactions. To fulfil these requirements, a new molecule (abbreviated as L_t) consisting in an alkylated 2-pyrydyl tetrazole structure equipped with a styryl unit was designed and successfully prepared. The preparation of the target cationic metallapolymers was accomplished by the complexation reaction of the preformed MMA-L_t copolymers, with different amounts of an appropriate Ir(III) dimeric precursor $[(Ir(C\hat{}N)_2)Cl_2]$. Once the new hybrid compounds were characterised, the investigation of their photophysical features in the solid state at r.t. suggested how these metallopolymers displayed brightly intense phosphorescent emissions, whose colour was found to span from blue to yellow depending on the nature of the cyclometalating ligands. In all cases, the emissive performances were superior to those displayed by the corresponding mononuclear "model" complexes. These promising results pave the way for the application of this new class of metallapolymers as Luminescent Solar Concentrators for the photovoltaic technology and/or to solid state lighting.

1 Introduzione

1.1 Complessi ciclometallati di Ir(III)

La definizione "complessi ciclometallati di iridio" fa riferimento a una classe di composti di coordinazione, di geometria ottaedrica, nei quali uno ione di Ir(III) è coordinato da un set di leganti bi- o tridentati in grado di instaurare almeno un legame di tipo Ir-C. Il complesso capostipite di questa classe di composti è *fac*-Ir(ppy)$_3$, il quale fa parte della famiglia di complessi omolettici di formula generale Ir(C^N)$_3$. Tali complessi sono generalmente neutri in quanto costituiti da tre leganti ciclometallanti monoanionici uguali tra di loro e possono presentarsi sotto forma di due stereoisomeri, riportati in Figura 1A e B: facciale (*fac*) e meridiano (*mer*). Mentre l'isomero *mer* è favorito da un punto di vista cinetico, l'isomero *fac* è favorito da un punto di vista termodinamico. Ciò è dovuto al cosiddetto "effetto *trans*" dei legami Ir-C, che prevede l'indebolimento dei legami in *trans* rispetto ad essi. Per questo motivo, è preferibile che in *trans* rispetto ai legami ciclometallanti si trovino legami Ir-N, come accade appunto nell'isomero *fac*. L'ottenimento dell'isomero *fac* passa tuttavia attraverso l'isomero *mer*, il quale viene successivamente convertito per via termica o fotochimica nel suo stereoisomero. Inoltre, entrambi gli isomeri si ottengono come miscela racema di due enantiomeri, identificabili come Λ o Δ in base al senso di rotazione dei leganti e di conseguenza alla deviazione della luce polarizzata. [1]

La famiglia dei complessi ciclometallati di Ir(III) non comprende solo i derivati omolettici, ma anche i cosiddetti composti "eterolettici". Questi ultimi sono generalmente rappresentati come $[\mathrm{Ir(C\hat{}N)_2(N\hat{}N)}]^{+/0/-}$, dove con C^N sono rappresentati i leganti ciclometallanti, mentre con N^N si indica il terzo legante di natura non ciclometallante, definito ancillare, il quale governa la carica complessiva del complesso. Per questa categoria di complessi sono possibili 3 diversi stereoisomeri, raffigurati in Figura 1C, D ed E. Tuttavia, è noto che gli atomi di C ciclometallanti si collochino in genere in *cis* tra loro e allo stesso tempo in *trans* rispetto agli atomi di azoto del legante ancillare, riducendo così le possibilità ad un solo stereoisomero. Tale disposizione è ancora una volta il risultato dell'effetto *trans*. [1]

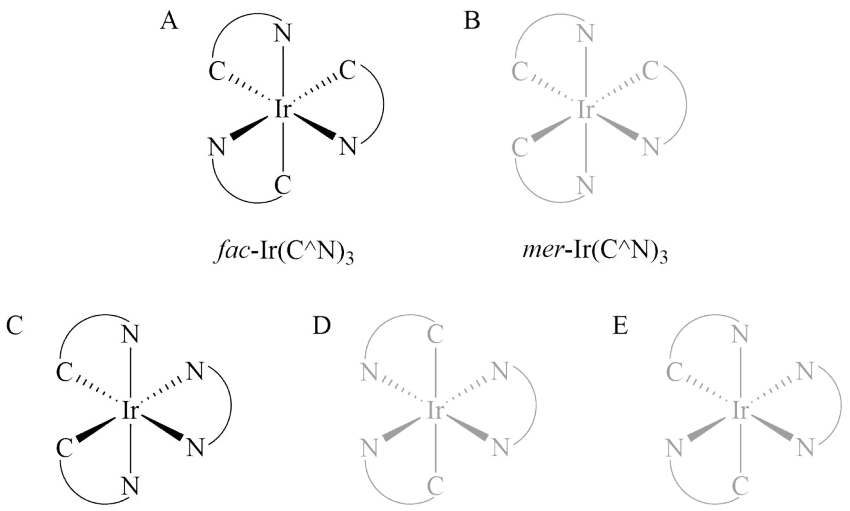


Figura 1: *Strutture dei possibili stereoisomeri dei complessi ciclometallati di Ir(III). A, B: strutture dei composti omolettici; C, D, E: strutture dei composti eterolettici.*

1.1.1 Fotofisica dei complessi di Ir(III)

Le proprietà fotofisiche dei complessi di Ir(III) derivano principalmente dalla configurazione elettronica $5d^6$ dello ione Ir^{3+}. Mentre in un campo di leganti sferico gli orbitali d sono tra loro degeneri, in un campo ottaedrico si perde tale degenerazione ed essi subiscono uno *splitting* che porta alla formazione di due gruppi di orbitali separati da una quantità di energia definita Δ_o. Il valore di Δ_o è variabile in funzione del tipo di metallo centrale, del suo stato di ossidazione e dei leganti che lo circondano. In particolare, per l'iridio in stato di ossidazione +3, Δ_o ha un valore molto elevato in quanto il metallo appartiene al quinto periodo e possiede orbitali molto diffusi, che risentono quindi fortemente della presenza dei leganti. L'effetto esercitato dai leganti sul Δ_o può essere razionalizzato ordinando questi ultimi in una "serie spettrochimica", nella quale leganti ciclometallanti come ppy si collocano tra quelli che provocano un effetto maggiore. I complessi ciclometallati di Ir(III) possiedono quindi un Δ_o molto elevato. Ne consegue, da un lato, che essi possiedano una configurazione d^6 a basso spin tale da renderli piuttosto stabili; dall'altro lato, gli orbitali centrati sul metallo sono talmente destabilizzati da superare in energia quelli centrati sui leganti, portando a importanti conseguenze nelle proprietà fotofisiche di tali complessi. [2]

Quando un'entità chimica (un atomo o una molecola) interagisce con una radiazione luminosa può assorbire fotoni a determinate lunghezze d'onda generando uno stato eccitato che può decadere allo stato fondamentale attraverso processi non radiativi o radiativi. Il destino dei fotoni assorbiti da una molecola di natura organica o inorganica è illustrato nel dettaglio dal **diagramma di Jablonski**, riportato in Figura 2a.

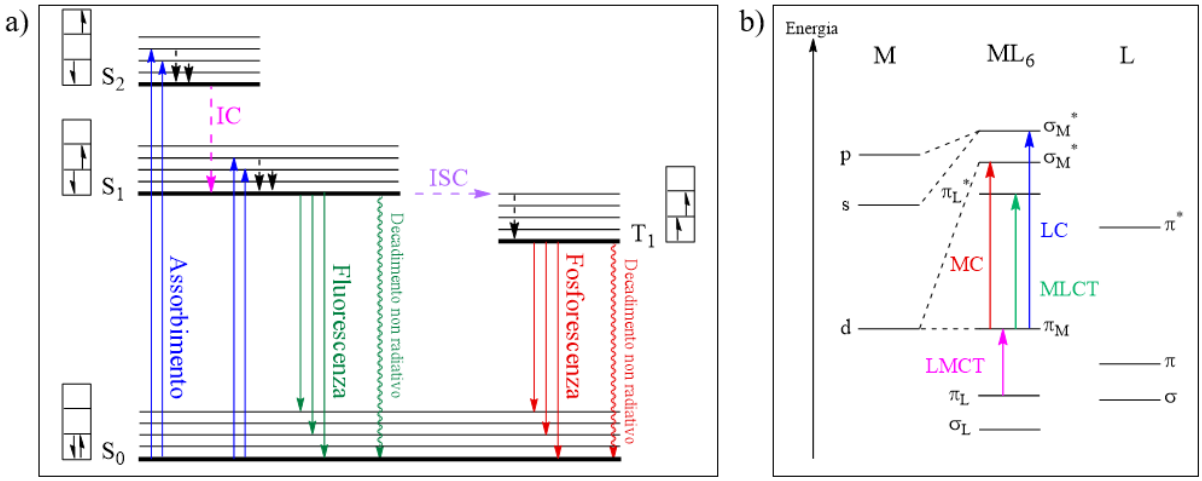


Figura 2: *a) Diagramma di Jablonski; b) Diagramma MO per complessi d^6 con Δ_o elevato.*

In composti diamagnetici e in particolare nei complessi di iridio d^6, lo stato fondamentale è rappresentato da un singoletto S_0 in quanto gli elettroni sono tutti appaiati tra loro, pertanto lo spin totale è pari a 0 e la molteplicità di spin, definita come S=2s+1 è pari a 1. Quando una molecola assorbe un fotone, un suo elettrone viene promosso dallo stato fondamentale S_0 a uno stato di singoletto eccitato S_n in base all'energia associata al fotone assorbito. Infatti, per le regole di selezione che determinano le transizioni elettroniche, l'eccitazione può avvenire solo tra stati aventi la stessa molteplicità di spin (es. $S_0 \rightarrow S_n$). Ai livelli elettronici sono associati dei sotto-livelli vibrazionali. In fase di eccitazione è quindi possibile che l'elettrone venga promosso su uno stato vibrazionale diverso da quello fondamentale per un determinato livello energetico. In questi casi, la molecola eccitata può decadere con estrema rapidità al più basso livello vibrazionale dell'n-esimo stato eccitato, attraverso processi di decadimento non radiativi definiti **"rilassamenti vibrazionali"**.

Inoltre, se lo stato di singoletto nel quale è stato promosso l'elettrone si trova a un livello energetico superiore rispetto al primo stato di singoletto eccitato S_1, la molecola può raggiungere lo stato S_1 attraverso un processo di **"conversione interna"**. La conversione interna (*Internal Conversion* - IC) è un rilassamento di tipo non radiativo che porta la molecola a stati elettronici a energia inferiore aventi la stessa molteplicità di spin (es. $S_2 \rightarrow S_1$). Tuttavia, possono verificarsi anche processi di rilassamento non radiativi che coinvolgono stati a diversa molteplicità di spin, definiti **"Inter System Crossing"** (ISC). Un esempio di ISC è il rilassamento che porta la molecola dallo stato di singoletto S_1 allo stato di tripletto T_1. Nonostante questo processo possa avvenire, lavorando con molecole organiche la probabilità che si verifichi è molto bassa, essendo violata la regola di conservazione della molteplicità di spin, e richiede quindi tempi decisamente superiori rispetto al processo di conversione interna. In molecole contenenti atomi pesanti come bromo e iodio o in complessi di metalli appartenenti alla seconda e terza serie di transizione, invece, il processo di ISC assume maggiore importanza poiché l'interazione tra il momento angolare di spin e il momento angolare orbitale diviene rilevante, dando origine a un accoppiamento spin-orbita tale da favorire variazioni della molteplicità di spin, purché sia rispettata la conservazione del numero quantico totale Q.

Una volta raggiunto lo stato eccitato a minor energia, l'energia immagazzinata nella molecola in seguito all'eccitazione deve essere dissipata per il principio di conservazione dell'energia. I processi non radiativi descritti precedentemente sono in grado di dissipare solo una minima quantità di energia, pertanto l'energia rimanente può essere dissipata per via non radiativa o per via radiativa. Il **decadimento non radiativo** prevede che la molecola ritorni al suo stato fondamentale rilasciando energia termica all'ambiente circostante, attraverso moti vibrazionali o trasferimenti di energia.

I **decadimenti radiativi**, invece, avvengono attraverso l'emissione di un fotone a energia inferiore rispetto a quello assorbito e si distinguono in base alla natura del primo stato eccitato dal quale ha luogo la transizione. Quando l'emissione luminosa ha origine da uno stato di singoletto, che possiede quindi la stessa molteplicità di spin dello stato fondamentale, si parla di **fluorescenza** ($S_1 \rightarrow S_0$). Questa transizione è permessa dalla regola

di selezione di spin, pertanto avviene in tempi piuttosto brevi ($< 10^{-6}$ s).
Quando invece l'emissione ha origine da uno stato di tripletto, la molteplicità di spin non è conservata e il fenomeno prende il nome di **fosforescenza** ($T_1 \rightarrow S_0$). A causa della sua natura "spin-proibita", questa transizione si manifesta con tempi superiori rispetto alla fluorescenza, che spaziano da $< 10^{-6}$ s fino a diversi secondi. [3]

Nei complessi metallici in configurazione d^6 a basso spin, come nel caso di Ir(III), l'assorbimento di luce è generalmente associato a una transizione elettronica dal *ground state* (GS) a uno stato eccitato (ES) di singoletto, che in base agli stati coinvolti nella transizione può essere rappresentato come ^{1}LC (*Ligand Centered*) se la transizione è centrata sui leganti, ^{1}MC (*Metal Centered*) se la transizione coinvolge solo gli orbitali del metallo, ^{1}MLCT (*Metal to Ligand Charge Transfer*) se si ha il trasferimento di un elettrone da un orbitale del metallo a un orbitale del legante o ^{1}LMCT (*Ligand to Metal Charge Transfer*) se viceversa un elettrone è trasferito da un orbitale del legante a un orbitale del metallo. Le transizioni descritte sono riportate in Figura 2b e nel caso dei complessi ciclometallati di iridio le transizioni più probabili sono quelle di carattere ^{1}MLCT.

L'emissione, invece, ha luogo sempre dallo stato eccitato a minor energia, che nel caso dei complessi ciclometallati di iridio può essere di tipo ^{3}MLCT o ^{3}LC. Non si sviluppa emissione a partire da livelli centrati sul metallo a causa dell'enorme destabilizzazione apportata dai leganti, la quale come anticipato comporta che tali livelli si trovino a energie superiori rispetto a quelli centrati sui leganti. Inoltre, grazie alle forti costanti di accoppiamento spin-orbita di cui godono i metalli della terza serie di transizione, il sistema ha la possibilità di raggiungere stati di tripletto tramite *Inter System Crossing* (ISC), i quali si trovano a energie inferiori rispetto ai corrispondenti stati di singoletto e sono quindi responsabili dell'emissione fosforescente. Per i complessi di iridio, la separazione energetica tra i livelli ^{3}MLCT e ^{3}LC è contenuta, pertanto l'emissione complessiva è data dal contributo di entrambi gli stati. [1]

1.1.2 Modulazione del colore di emissione

Una delle principali caratteristiche dei complessi ciclometallati di iridio è la possibilità di modulare la lunghezza d'onda emessa, ricoprendo quasi tutto lo spettro del visibile, attraverso la scelta di un opportuno set di leganti. Ciò è possibile in quanto i leganti partecipano attivamente alla composizione degli stati eccitati aventi carattere MLCT o LC. In particolare, da studi DFT è emerso che l'orbitale molecolare occupato a più alta energia (HOMO) sia localizzato prevalentemente sull'atomo di Iridio e sul legante ciclometallante, mentre l'orbitale molecolare vuoto a più bassa energia (LUMO) sia centrato prevalentemente sul legante ancillare e talvolta sulla parte non ciclometallante del legante ciclometallante. Per variare la lunghezza d'onda emessa dal complesso, è quindi possibile funzionalizzare i leganti in modo tale da alterarne le proprietà elettroniche e agire di conseguenza sul gap HOMO-LUMO.

Per spostare la lunghezza d'onda emessa verso il blu (*blue-shift*), è necessario aumentare il gap HOMO-LUMO. Una delle possibili strategie per indurre tale effetto prevede la funzionalizzazione dei leganti ciclometallanti con con gruppi elettron-attrattori (EA), come -F o -SO_2R dove R rappresenta una catena alchilica. Questo contribuisce a ridurre la σ-donazione del legante ciclometallante al centro metallico, diminuendo così l'energia dell'HOMO e aumentando il band gap. Un'altra strategia possibile prevede invece l'innalzamento in energia del LUMO funzionalizzando il legante ancillare con gruppi elettron donatori (ED), che al contrario dei gruppi EA manifestano un effetto destabilizzante.
Per spostare la lunghezza d'onda emessa nel rosso (*red-shift*) occorre ridurre il gap HOMO-LUMO e si adottano quindi strategie opposte a quelle necessarie per il blue-shift. In questo caso, difatti, è possibile introdurre gruppi ED sui leganti ciclometallanti oppure gruppi EA sul legante ancillare. Vi è però anche una terza strategia a disposizione, che consiste nell'estensione della coniugazione nel legante ancillare. L'aumento della delocalizzazione elettronica porta difatti a una stabilizzazione del LUMO con conseguente riduzione del gap energetico. [4]

I possibili leganti ancillari di tipo N^N con i quali è possibile coordinare il centro metallico sono estremamente numerosi. Tra i più diffusi, vi sono derivati della bipiridina

(bpy) e della fenantrolina (phen), insieme a leganti contenenti anelli eterociclici ricchi di azoto come pirazoli, imidazoli, triazoli e tetrazoli. Tra questi, i leganti aril tetrazolici sono stati largamente studiati dal gruppo di ricerca.[5, 6, 7, 8, 9, 10]
Tali leganti sono piuttosto versatili grazie alla loro natura multidentata e alla possibilità di passare da un complesso neutro al corrispondente complesso cationico tramite semplici reazioni di N-alchilazione. Inoltre, i leganti tetrazolici vantano metodi di sintesi relativamente semplici e la loro funzionalizzazione o modificazione strutturale porta a una significativa variazione nelle proprietà fotofisiche del complesso di iridio risultante, come mostrato in Figura 3. [5]

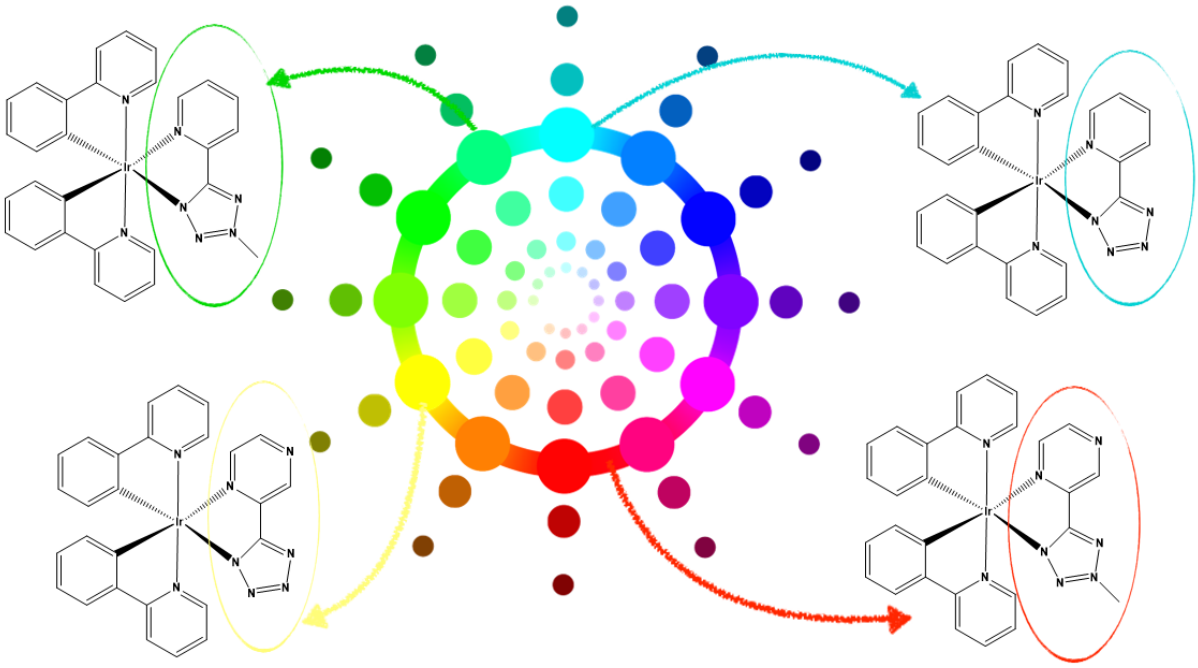


Figura 3: *Esempi di modulazione del colore di emissione di complessi ciclometallati di Ir(III) modificando la struttura del legante tetrazolico.*

Conducendo infatti semplici reazioni di metilazione su un complesso neutro di Ir(III) di tipo [Ir(C^N)2(N^N)], dove il legante ciclometallante C^N può essere rappresentato da fenilpiridina (ppy) o 2-(2,4-difluorofenil)piridina (F_2ppy) e il legante ancillare N^N è di tipo 5-aril tetrazolico, è stata osservata la formazione dei corrispondenti complessi cationici alchilati, i quali mostrano un evidente *red-shift* dell'emissione. [9] Allo stesso modo, reazioni di protonazione e deprotonazione reversibili condotte sull'anello tetrazolico posto sul legante ciclometallante hanno mostrato variazioni nella lunghezza d'onda emessa.

Tali reazioni conducono rispettivamente a un *red-* e a un *blue-shif* dell'emissione. [10] Studiando inoltre le proprietà fotofisiche di diversi complessi neutri di Ir(III) coordinati da fenilpiridine come leganti ciclometallanti e da leganti ancillari tetrazolici di diversa natura, è stato osservato uno shift della lunghezza d'onda emessa di oltre 100 nm. In particolare, questo è stato osservato passando da un complesso contenente un legante piridil-tetrazolico, caratterizzato da un'emissione blu-verde, al suo analogo contenente un legante pirazinil-tetrazolico, il quale mostra un'emissione nel rosso. [5]

1.1.3 Principali applicazioni

Grazie alle loro eccellenti proprietà fotofisiche, alla loro stabilità e alla possibilità di modularne il colore di emissione coprendo quasi tutto lo spettro del visibile, i complessi ciclometallati di Ir(III), neutri e cationici, vantano numerose applicazioni in diversi ambiti, raccolti i Figura 4, tra i quali quello optoelettronico, dei chemosensori e nel *bio-imaging*. Ultimamente inoltre, l'applicazione di tali complessi si sta espandendo anche all'ambito fotovoltaico.

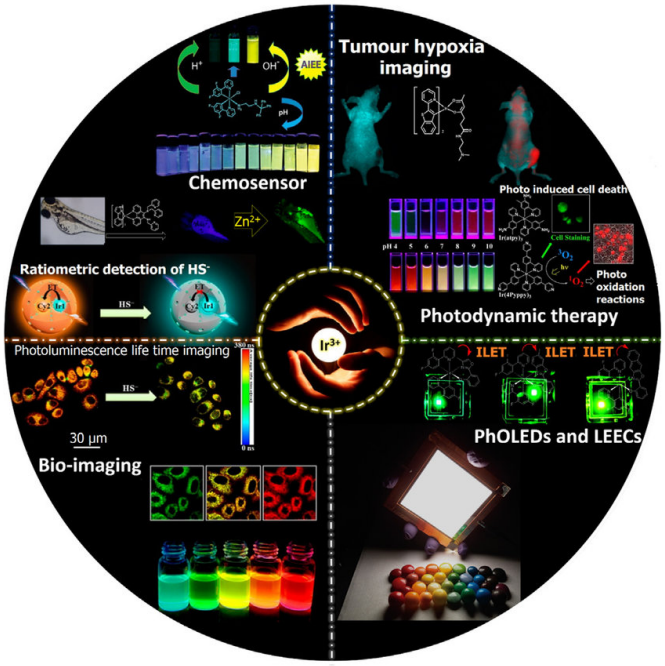


Figura 4: *Principali applicazioni dei complessi ciclometallati di Ir(III).* [11]

In ambito optoelettronico, complessi di iridio neutri (generalmente omolettici) possono essere impiegati come specie emissive nella realizzazione di dispositivi elettroluminescenti quali OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*), mentre i complessi carichi (generalmente eterolettici) sono utilizzati per la realizzazione di LEECs (*Light-Emitting Electrochemical Cells*). Il successo dei complessi ciclometallati di iridio in questo settore è legato alla loro natura fosforescente, unita a elevate rese quantiche e lunghi tempi di vita. Le loro ottime prestazioni sono infatti strettamente legate alla possibilità di coinvolgere, nei fenomeni emissivi, sia stati di singoletto sia stati di tripletto, con un' efficienza quantica interna (*Internal Quantum Efficiency* - IQE) teorica pari al 100%. Per ottenere prestazioni elevate, in aggiunta al carattere fosforescente dell'emettitore è bene che esso sia in grado di agire come trasportatore di lacune e/o di elettroni al fine di favorirne la ricombinazione all'interno dello strato emissivo del dispositivo. Inoltre, è richiesta una buona stabilità termica dei complessi ad alta temperatura, sia per la fabbricazione sia per le condizioni di operatività dei dispositivi. [12] [13] [14]

La versatilità sintetica dei complessi di iridio non ne consente solo la modulazione del colore di emissione, ma anche di proprietà fisiche come la solubilità. Tali complessi possono quindi essere resi idrosolubili o liposolubili, al fine di introdurli all'interno di sistemi biologici dove possono agire come marcatori per *bio-imaging*, bio-sensori o antibatterici. Per applicazioni nel *bio-imaging* si sfrutta prevalentemente l'elevata fotostabilità dei complessi ciclometallati di Ir(III). La tecnica prevede infatti che i luminofori siano sottoposti all'eccitazione da parte di raggi laser ad alta intensità per periodi di tempo prolungati. L'esposizione a tali raggi può tuttavia risultare dannosa per l'organismo stesso, pertanto sono stati sviluppati complessi ciclometallati di iridio in grado di produrre una fosforescenza indotta da due fotoni (*two-photon-induced phosphorescence*). La tecnica prevede che l'eccitazione del complesso non avvenga per assorbimento di un singolo fotone ad alta energia, bensì di due fotoni successivi di energia pari alla metà di quella del singolo fotone. In questo modo, è possibile utilizzare raggi incidenti a minor energia, i quali possiedono un'elevata precisione e una maggiore capacità di penetrazione. Questa tecnica è quindi molto utile a fini sia diagnostici sia terapeutici. Inoltre, l'emissione fosforescente dei complessi di iridio consente di ottenere immagini ad alta risoluzione acquisendole in diversi

istanti di tempo, in modo tale da eliminare rumori di fondo legati a brevi fenomeni di autofluorescenza. [15]

Per l'applicazione dei complessi ciclometallati di Ir(III) come sensori, si sfrutta invece la forte sensibilità della fosforescenza nei confronti delle condizioni ambientali. Si possono sviluppare sensori nei confronti di numerosi analiti, tra i quali temperatura, CO_2, pH, cationi metallici, anioni, O_2, molecole biologiche contenenti zolfo e peptidi. [15]

Infine, i complessi di iridio hanno mostrato proprietà antibatteriche nei confronti di diverse classi di batteri. In particolare, è stato osservato che complessi ciclometallati di Ir(III) contenenti un legante tetrazolico e caricati positivamente manifestano proprietà antimicrobiche nei confronti di batteri Gram (+), mentre i corrispondenti complessi neutri non manifestano alcuna citotossicità e sono quindi impiegabili come luminofori per *imaging* batterico. [16] [17]
L'attività antibatterica di tali complessi neutri, tuttavia, può essere attivata attraverso reazioni di metilazione del legante tetrazolico, dalle quali si ottengono i corrispondenti complessi cationici metilati. [9]

Negli ultimi tempi, l'integrazione di complessi ciclometallati di iridio in ambito fotovoltaico sta assumendo sempre maggior rilevanza, soprattutto per la realizzazione di concentratori solari luminescenti che consentano l'integrazione di celle solari all'interno di contesti abitativi. [18] Tale aspetto è approfondito nella prossima sezione.

1.2 Concentratori Solari Luminescenti (LSCs)

La possibilità di generare elettricità da fonti rinnovabili sta ricevendo sempre maggiore attenzione negli ultimi anni in quanto consente uno sviluppo sostenibile senza arrecare danni all'ambiente. In particolare, generare energia dalla luce solare attraverso pannelli fotovoltaici è considerato uno degli approcci più promettenti. Tali pannelli, difatti, convertono direttamente la radiazione elettromagnetica proveniente dal sole in energia elettrica, in misura proporzionale alla quantità di luce assorbita: aumentando quindi l'intensità di luce incidente sul pannello si dovrebbe registrare un incremento lineare di energia elettrica prodotta. Tuttavia, l'integrazione di tali pannelli nelle aree urbane si sta dimostrando piuttosto complessa a causa del fatto che i pannelli solari operano bene unicamente se sottoposti a luce solari diretta, mentre nei centri abitati la luce solare è spesso diffusa e non uniforme, a causa dello scattering prodotto da edifici, alberi e nuvole. In più, i pannelli sono in genere scuri e non trasparenti e la loro scarsa estetica ne rende difficile l'integrazione nel paesaggio. Inoltre, i pannelli richiedono la presenza di un sistema di raffreddamento che consenta di asportare il calore generato dalla frazione di energia luminosa non convertita. La possibilità di integrare pannelli fotovoltaici nelle aree urbane ha spinto i ricercatori verso la realizzazione di concentratori solari luminescenti. La ricerca in questo settore è in realtà attiva sin dagli anni '70, ma soltanto nell'ultimo decennio è stata effettivamente portata avanti. [19] [20]

Gli LSC convenzionali sono costituiti da una guida d'onda realizzata in un materiale plastico luminescente, ai cui estremi sono posizionate delle celle solari. I fotoni ad alta energia contenuti nella radiazione solare vengono assorbiti dalla specie luminescente e convertiti in fotoni a minore energia. La guida d'onda intrappola questi fotoni e li converge verso gli estremi della piastra attraverso meccanismo di riflessione interna totale, dove vengono raccolti dalla cella solare, come mostrato in Figura 5. [21]

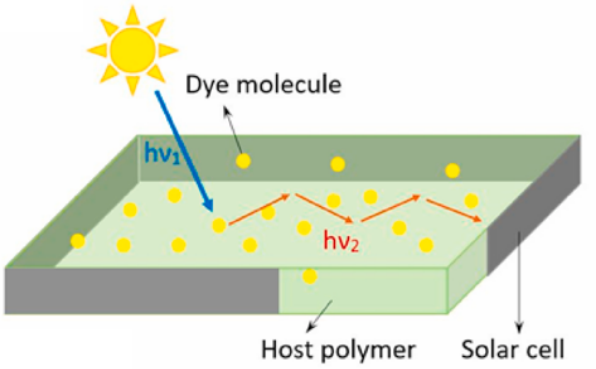


Figura 5: *Struttura di un dispositivo LSC.* [22]

Le prestazioni degli LSCs possono essere valutate sulla base della loro efficienza ottica (η_{opt}), un parametro che misura la potenza ottica rilasciata alle estremità della guida d'onda (P_{out}^{opt}) rispetto alla potenza ottica incidente sulla superficie del concentratore (P_{in}^{opt}):

$$\eta_{opt} = \frac{P_{out}^{opt}}{P_{in}^{opt}}$$

Questo parametro fornisce una stima diretta della proprietà fondamentale di un LSC (raccogliere e concentrare la radiazione incidente) e riflette i meccanismi intrinseci di perdita di fotoni che possono verificarsi prima che essi raggiungano le estremità della guida d'onda. [23]

In linea teorica, inoltre, la presenza di un concentratore dovrebbe consentire alla cella solare di produrre una quantità di energia superiore rispetto a celle aventi la stessa area superficiale e sottoposte a luce solare diretta. Tale incremento di efficienza viene valutato attraverso un parametro definito "concentrazione" (C), che rappresenta il rapporto tra l'elettricità prodotta da una cella solare connessa ad un concentratore(P_{LSC}) rispetto all'elettricità prodotta da una cella solare sottoposta a luce diretta(P_{cell}):

$$C = \frac{P_{LSC}}{P_{cell}}$$

Dispositivi con $C > 1$ sono considerati efficienti in quanto l'*output* prodotto in presenza del concentratore supera quello prodotto in sua assenza nelle medesime condizioni. Ne consegue che più è alto il valore di C e maggiore è la convenienza legata all'uso del concentratore rispetto a una normale cella solare. [20]

Oltre al design convenzionale sopra descritto, ne sono stati proposti altri al fine di aumentare la performance dei dispositivi, di semplificarne il processo produttivo o di soddisfare richieste specifiche per l'integrazione degli LSC in contesti abitativi. Alcuni esempi sono:

- **LSC tandem:** ideati per massimizzare la capacità del dispositivo di immagazzinare luce, sono costituiti da più strati emissivi sovrapposti, ciascuno in grado di assorbire una diversa frazione di luce incidente. [24]

- **LSC a cascata:** la guida d'onda centrale, di forma quadrata, è circondata da guide d'onda a strisce alle quali sono fissate le celle solari. Le strisce laterali assorbono l'emissione della piastra centrale emettendo a loro volta, pertanto è fondamentale la loro compatibilità spettrale. [25]

- **Film sottili:** il polimero luminescente è spalmato su un substrato tramite *spin-coating*, ottenendo film di spessore micrometrico. La scelta del substrato è molto flessibile e sono possibili varie configurazioni (*top-coating, bottom-coating, sandwiched*). [26]

- **LSC flessibili:** la guida d'onda è costituita da elastomeri o fibre, permettendo così di ottenere design di maggiore esteticità e, di conseguenza, di più facile integrazione nell'ambiente circostante. [27]

- **LSC fissati alla guida:** per non perdere i fotoni appartenenti alla luce incidente e che non sono quindi emessi dalla specie luminescente, in certi casi la cella solare può essere anche collocata direttamente sulla superficie della guida d'onda. [28]

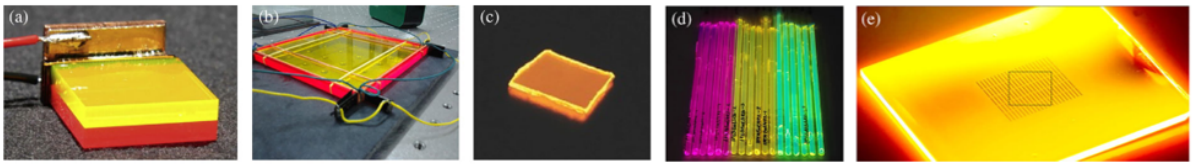


Figura 6: *Principali design di dispositivi LSC: a) LSC tandem; b) LSC a cascata; c) LSC a film sottile; d) LSC flessibili; e) LSC fissati sulla guida d'onda.* [20]

Al fine di massimizzare le prestazioni degli LSC, la ricerca si è focalizzata prevalentemente sull'ottimizzazione delle celle solari ad essi applicate, sullo sviluppo di nuove specie luminescenti e sulla selezione delle matrici polimeriche più adeguate. Tali aspetti sono discussi in maniera più approfondita nelle sezioni successive.

1.2.1 Celle solari per LSCs

Negli LSCs, mentre la guida d'onda ha il compito di concentrare la radiazione alle sue estremità, sono le celle solari lì collocate ad essere responsabili della conversione di tale radiazione in elettricità. Le celle solari rispondono bene alla luce solare diretta e in particolare alla frazione di luce visibile, pertanto in determinati casi è possibile che esse funzionino meglio se sottoposte a luce artificiale, la quale per l'appunto è costituita unicamente da lunghezze d'onda visibili. In luce di quanto affermato, posizionando celle solari ai lati di concentratori luminescenti è atteso un notevole incremento delle prestazioni. Per valutare l'efficienza di un concentratore si fa generalmente riferimento al parametro "concentrazione" (C), precedentemente descritto. L'efficienza di conversione della potenza di un concentratore è tuttavia strettamente legata all'efficienza della cella stessa ad esso affiancata e la varietà di celle solari applicabili alle estremità dei concentratori è molto ampia. Le più diffuse sono le celle solari al silicio, grazie alla loro ampia disponibilità commerciale e alla possibilità di essere realizzate sotto forma di strisce fissabili alla guida d'onda. Le celle al silicio si suddividono a loro volta in celle a base di silicio monocristallino (mc-Si), policristallino (pc-Si) e amorfo (a-Si), ciascuna avente diverse caratteristiche ed efficienza. Un'alternativa alle celle al silicio sono le celle di seconda generazione, costituite da film sottili di GaAs o GaInP. Inoltre, è possibile affiancare gli LSCs con celle di terza generazione, basate su materiali inorganici. Grazie alle moderne tecnologie sono stati messi a punto processi di stampaggio per celle solari. Questo consente di stampare le celle direttamente ai lati della piastra agente come guida d'onda, semplificando il processo produttivo degli LSCs e, allo stesso tempo, limitando la perdita di fotoni legata alla differenza di indice di rifrazione che si verifica alla giuntura tra la guida d'onda e la cella.

1.2.2 Specie luminescenti per LSCs

La specie luminescente gioca un ruolo chiave nella performance degli LSC. La specie ideale deve mostrare precise proprietà spettroscopiche, quali: larghe bande di assorbimento ad elevata efficienza; una produzione di fotoni di energia adeguata per le celle solari selezionate; elevate rese quantiche di fotoluminescenza; un ampio shift di Stokes (che si traduce in un ridotto *overlap* tra le bande di assorbimento ed emissione).

Sono state studiate diverse categorie di specie emissive, tra le quali:

- **Coloranti organici:** piccole molecole π-coniugate, le cui proprietà emissive possono essere modulate modificandone la struttura chimica. Tali molecole presentano generalmente shift di Stokes ridotti e dunque bande di assorbimento ed emissione parzialmente sovrapposte. Gli LSCs costituiti da film sottili di coloranti organici possono quindi presentare un calo di prestazioni dovuto al riassorbimento dei fotoni emessi da parte delle molecole adiacenti. Questo fenomeno diviene maggiormente probabile all'aumentare della concentrazione di specie emissive all'interno del film, del suo spessore e delle sue dimensioni. Lavorando tuttavia con LSCs di area superficiale molto elevata tale effetto viene parzialmente compensato, mentre per quanto riguarda la concentrazione di colorante all'interno del film è possibile individuare un valore ottimale che bilanci la quantità di fotoni emessi in seguito all'assorbimento della radiazione incidente rispetto ai fotoni emessi che vengono riassorbiti dai composti organici adiacenti. [29] Alcuni esempi di LSC realizzati a partire da coloranti organici sono mostrati in Figura 7a.

- **Quantum dots (QDs):** materiali inorganici semiconduttori di dimensioni inferiori a 100 nm. Possiedono proprietà fotofisiche legate alle loro dimensioni, che possono quindi essere modulate agendo sulle condizioni sintetiche. I QDs sono estremamente promettenti come materiali emissivi negli LSC in quanto possiedono un ampio shift di Stokes e un assorbimento centrato prevalentemente nell'UV, motivo per il quale consentono la realizzazione di film incolori, come mostrato in Figura 7b. Alcuni QDs, invece, sono capaci di assorbire tutto lo spettro del visibile ed emettere nel NIR e sono quindi i candidati ideali per celle fotovoltaiche a base di silicio monocristallino.

- **Ioni di lantanidi:** stabili in forma 3+, devono le loro proprietà fotofisiche alla presenza di orbitali f semi riempiti. Tra queste, vi è anche il limitato assorbimento ad opera del centro metallico, che viene sostituito da un assorbimento di tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ centrato sul legante seguito da trasferimento di carica mediante effetto antenna sugli stati eccitati dello ione metallico. Devono quindi essere coordinati da leganti organici dall'opportuno gap HOMO-LUMO. Gli emettitori più studiati in questa categoria sono i complessi di Eu^{3+} e un esempio di LSC realizzato a partire da tali complessi è riportato in Figura 7c.

- **Complessi di metalli di transizione:** generalmente appartenenti alla seconda o terza serie di transizione, possiedono un ampio accoppiamento spin-orbita che ne determina l'emissione fosforescente. In particolare, i complessi ciclometallati di Ir(III) soddisfano molti dei requisiti necessari per applicazioni in questo ambito, quali: intense bande di emissione di energia modulabile in tutto il range della luce visibile; ampio shift di Stokes ed eccellente fotostabilità. Inoltre, tali complessi si sono dimostrati ottimi candidati per la realizzazione di LSC incolori, i quali stanno riscuotendo sempre maggiore successo grazie alla possibilità di integrarli negli edifici sotto forma di finestre fotovoltaiche. [30] Il primo esempio di LSC incolori realizzati a partire da complessi ciclometallati di Ir(III) è riportato in Figura 7d.

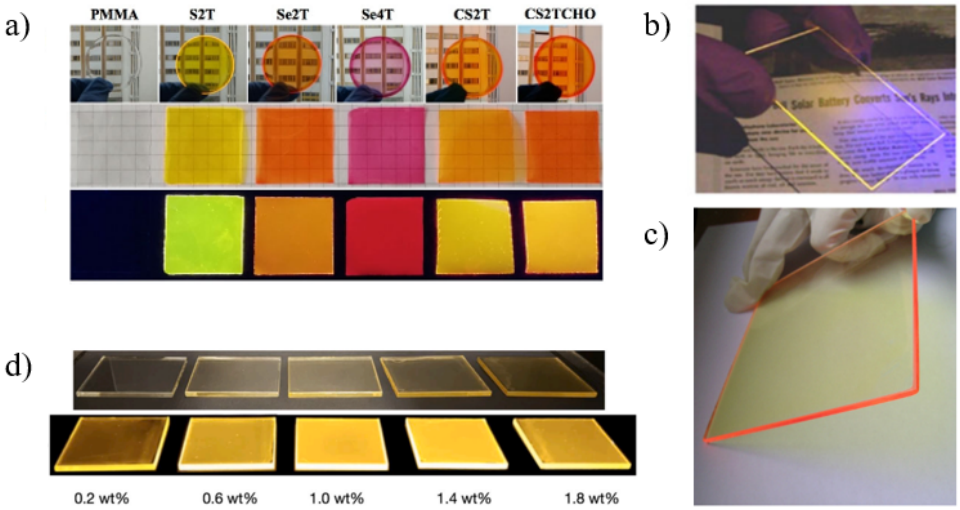


Figura 7: *LSC realizzati utilizzando i principali emettitori: a) coloranti organici* [31]*; b) quantum dots* [32]*; c) complessi di* Eu^{3+} [33]*; d) complessi ciclometallati di Ir(III)* [30].

1.2.3 Materiali polimerici per LSCs

Un ulteriore fattore che influenza direttamente le prestazioni degli LSCs è la scelta del materiale polimerico. In primo luogo, difatti, i materiali polimerici impiegati devono essere otticamente trasparenti alla luce visibile e NIR. In secondo luogo, devono essere compatibili con le specie luminescenti introdotte e consentirne una dispersione uniforme nel materiale. Inoltre, il materiale ospitante non deve limitare le proprietà emissive della specie luminescente, ma deve consentire ad essa di manifestarle al meglio. Infine, un materiale polimerico ideale dovrebbe consentire di realizzare con semplicità guide d'onda o film sottili.

Per materiali utilizzati come guide d'onda, alcuni fattori da tenere in considerazione sono l'indice di rifrazione (n) e il *light scattering*. Per bilanciare la riflessione superficiale e l'efficienza di cattura dei fotoni, è stato stimato che l'indice di rifrazione ottimale per il materiale sia intorno a 2,0. Il *light scattering* ha invece origine da difetti locali del materiale, come bolle d'aria di dimensioni microscopiche, aggregazioni del polimero e rugosità superficiali dovute a fasi di lavorazione del polimero. Tuttavia, mentre in piccoli dispositivi la presenza di light scattering può aumentare le prestazioni, il suo effetto su larga scala potrebbe non essere altrettanto favorevole, ma non sono molti gli studi che ad oggi si siano concentrati su tale aspetto. Un altro parametro chiave è la trasparenza del materiale. Sotto questo punto di vista, il vetro sarebbe il candidato ideale. Tuttavia, la sua scarsa compatibilità con le specie luminescenti e la sua difficoltà di lavorazione, rendono i polimeri come poliacrilati, polisilossani e policarbonati i candidati migliori per il ruolo di matrice negli LSCs.

I poliacrilati possiedono un indice di rifrazione pari a circa 1,5 e possono essere polimerizzati per via termica o sotto radiazione UV a partire da monomeri acrilici. Sono generalmente rigidi in forma *bulk*, ma possono essere molto flessibili sotto forma di fibre. I polisilossani possiedono indici di rifrazione compresi tra 1,4-1,5 e nonostante possiedano un'inferiore capacità di intrappolare fotoni rispetto ai poliacrilati, sono più flessibili ed elastici di questi ultimi nella loro forma bulk, pertanto sono ideali per la realizzazione di guide d'onda flessibili. Infine, i policarbonati manifestano proprietà migliori rispetto a

poliacrilati e polisilossani, tra cui un indice di rifrazione pari a circa 1,7, ma le elevate temperature di lavorazione e la tossicità dei monomeri iniziali fanno sì che questi polimeri siano raramente sintetizzati in un laboratorio.

Il polimero più comunemente utilizzato per la realizzazione di LSCs è il polimetilmetacrilato (**PMMA**). Tale scelta è dettata dal suo costo relativamente basso unito a ottime proprietà ottiche, termiche e meccaniche. Il PMMA possiede difatti un elevato indice di rifrazione (1,49), buona resistenza chimica e fotostabilità. Inoltre, esso è altamente trasparente alla luce visibile (92%) ad eccezione dell'intervallo compreso tra 730 e 800 nm, nel quale si verificano assorbimenti legati ai moti vibrazionali dei legami C-H. Questo non costituisce un problema nei confronti dei composti dispersi che emettono luce visibile, mentre può avere un effetto più significativo nei confronti di composti che emettono nel rosso o nel NIR. Dal punto di vista delle proprietà termiche, il PMMA possiede un coefficiente di conducibilità termica molto ridotto (0,17-0,20 W/(m·K)), pertanto la sua temperatura non subisce variazioni significative al variare della temperatura ambiente a differenza del vetro, il cui coefficiente di conducibilità termica è ben superiore (0,8-1,0 W/(m·K)) e risente di tale effetto. In termini di proprietà meccaniche, il PMMA possiede un elevato modulo di Young o modulo elastico (1,8-3,1 GPa), un ridotto allungamento percentuale a rottura (2,5%) e un'elevata resistenza superficiale ai graffi. Tali proprietà sono molto utili per un materiale impiegato come guida d'onda. [20]

Per realizzare guide d'onda in PMMA il protocollo standard prevede che il metil metacrilato sia polimerizzato per via radicalica in presenza della specie emissiva, quindi una volta raggiunto il peso molecolare desiderato, stimato in base alla viscosità della soluzione, il polimero viene immediatamente raffreddato, caricato in uno stampo e mantenuto in forno a 50°C per 2 giorni. Per realizzare invece film sottili luminescenti da applicare su una guida d'onda di supporto, si adotta la tecnica dello *spin-coating*. In questo caso la specie luminescente e le particelle di PMMA sono disciolte in un solvente come toluene o cloroformio e depositate sul substrato, sul quale si ha la formazione del film sottile in seguito all'evaporazione del solvente.

Il PMMA è un ottimo materiale per la realizzazione di guide d'onda, tuttavia esso non sempre è in grado di solubilizzare in maniera uniforme i luminofori e non è particolarmente stabile ai raggi UV. Per questo motivo sono stati studiati altri materiali polimerici che potessero sostituirlo. Per migliorare la fotostabilità della matrice polimerica, sono stati inizialmente studiati copolimeri di stirene e metilmetacrilato (PS-*co*-PMMA) dopati con alcuni coloranti organici, mentre più recentemente la ricerca si è spostata su sistemi reticolati a base di polimeri parzialmente fluorurati e matrici provenienti da fonti biologiche, in risposta alla crescente domanda di materiali eco-sostenibili.
Insieme ai materiali puramente polimerici, sono stati studiati anche materiali ibridi che possano combinare le proprietà vetrose dei composti inorganici, come inerzia chimica e purezza ottica, alle proprietà dei polimeri organici, quali leggerezza e lavorabilità.
Infine, negli ultimi tempi sono state sviluppate matrici multifunzionali che non si limitano ad ospitare il luminoforo ma possono attribuire ulteriori proprietà al concentratore, come determinate proprietà superficiali (oleofobicità o idrofobicità) o la capacità di risposta ad alcuni stimoli. L'introduzione di cristalli liquidi porta ad esempio ad ottenere un materiale termo-responsivo. [23]

1.3 Metallopolimeri luminescenti

Per applicazioni su larga scala in ambiti legati alla produzione di luce o alla sua conversione in energia elettrica, sono richiesti materiali funzionali con proprietà specifiche, ma che allo stesso tempo siano semplici da sintetizzare, da lavorare e a basso costo. Per questo motivo, i materiali polimerici sono candidati ideali, in quanto in genere, oltre ai bassi costi di produzione, possiedono proprietà quali resistenza a corrosione e basso peso specifico. Tuttavia, essi possiedono una minor resistenza termica e meccanica rispetto a materiali inorganici come i metalli. In quest'ottica, i metallopolimeri stanno riscuotendo grande successo in quanto combinano le proprietà di metalli e polimeri, in modo tale da aumentare i vantaggi e minimizzare gli svantaggi delle due classi di materiali. I materiali ibridi ottenuti possono avere proprietà di isolanti, semiconduttori o conduttori. Inoltre, l'introduzione di metalli di transizione all'interno di un sistema π-coniugato come una catena polimerica, offre l'opportunità di modulare le proprietà fotofisiche del materiale. [34]

I materiali polimerici possono essere intrinsecamente luminescenti qualora possiedano sistemi π estremamente coniugati. Si tratta però in genere di un'emissione fluorescente, che non coinvolge stati di tripletto e quindi può fornire un'efficienza quantica interna teorica pari soltanto al 25%. Ottenere polimeri fosforescenti, d'altro canto, è estremamente complesso e per questo motivo si introducono all'interno della matrice polimerica complessi di metalli appartenenti alla seconda o terza serie di transizione, come Ru(II), Pt(II) o Ir(III). [34]

Il metodo più semplice per ottenere un polimero luminescente è quello di disperdere fisicamente i complessi metallici in una matrice polimerica, come mostrato in Figura 8a. Tuttavia, questo approccio può comportare problemi legati all'incompatibilità tra le due fasi tali da provocare un calo dell'efficienza di emissione. Alcuni dei fenomeni più ricorrenti sono una separazione di fase, la migrazione dei dopanti attraverso la matrice polimerica e la loro aggregazione. Quest'ultimo caso porta a fenomeni di *self-quenching* dovuti all'annichilazione tripletto-tripletto (TTA) tra i vari stati eccitati con, anche in questo caso, conseguente crollo delle prestazioni emissive del materiale. [35]

Un'alternativa ai sistemi fisicamente dispersi è data dalla sintesi di metallopolimeri nei quali l'atomo metallico sia chimicamente legato al polimero. In questo modo si limitano i problemi legati alla separazione di fase e all'aggregazione dei dopanti. In base alla posizione del centro metallico rispetto alla catena macromolecolare si distinguono tali metallopolimeri in *main-chain* e *side-chain*, la cui strutture generali sono riportate in Figura 8b e c.

Nei polimeri *main-chain*, il complesso metallico è posizionato lungo la catena polimerica principale, alla quale può essere coniugato o meno. Nel caso in cui il centro metallico sia legato alla catena polimerica attraverso legami singoli, doppi o tripli e tale catena sia di tipo coniugato, metallo e polimero possono interagire tra di loro in modo tale che le proprietà fotofisiche finali siano il risultato della combinazione di entrambi i contributi, il che si traduce generalmente in un red shift delle lunghezze d'onda di assorbimento ed emissione. Qualora invece il centro metallico non sia coniugato alla catena polimerica, i due componenti emettono in maniera indipendente e gli spettri risultanti sono dati dalla somma dei contributi del polimero e del complesso. Nei polimeri *side-chain*, invece, il complesso metallico è legato alla catena principale per mezzo di una catena alchilica e di conseguenza non sono mai coniugati. Se la catena macromolecolare è coniugata, anche in questo caso i due componenti si comportano da emettitori separati. Se la catena polimerica invece è di tipo non-coniugato, i fenomeni di assorbimento ed emissione sono legati unicamente al complesso metallico e di conseguenza sono simili a quelli del complesso isolato. In ogni caso, il contenuto di unità metalliche all'interno del metallopolimero può influire notevolmente sulle sue proprietà fotofisiche. [34]

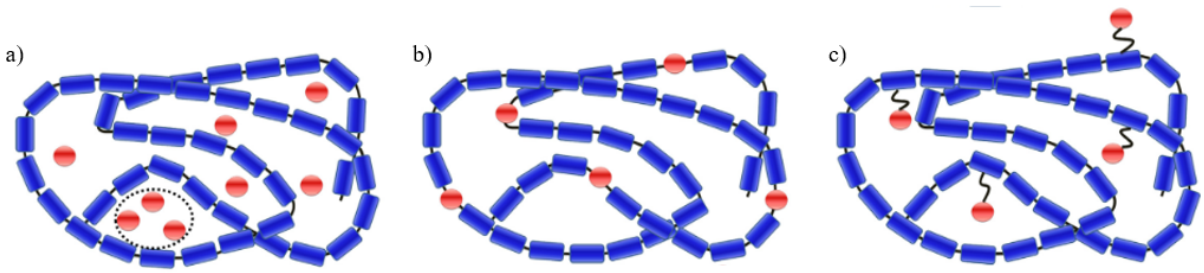


Figura 8: *Diverse tipologie di metallopolimeri: a) dopante disperso nella matrice polimerica; b) main-chain; c) side-chain.* [35]

1.3.1 Metallopolimeri contenenti Ir(III)

I polimeri contenenti complessi fosforescenti di Ir(III) sono uno dei materiali ibridi più promettenti in optoelettronica. A partire da essi sono infatti stati realizzati PhOLEDs (*Phosphorescent OLEDs*) con eccellenti performances. Tali dispositivi possono essere ottenuti anche in questo caso per semplice dispersione dei complessi all'interno della matrice polimerica, ma, nonostante le ottime prestazioni iniziali, nel tempo si riscontrano spesso fenomeni di separazione di fase che comportano un netto e rapido calo di efficienza. La soluzione a questo problema è data dall'introduzione dei complessi di Ir(III) in catena principale o laterale del polimero attraverso legami chimici. In questo modo si riduce la tendenza dei cromofori ad aggregare e la conseguente attenuazione dell'emissione dovuta a fenomeni di auto-spegnimento. [35]

Anche in questo caso, come descritto per un generico metallopolimero, i complessi di iridio possono essere introdotti in catena principale o laterale del polimero attraverso la formazione di legami covalenti. Inoltre, in base alle caratteristiche della matrice polimerica, essa può influenzare o meno le proprietà emissive del materiale ibrido.
Per introdurre complessi di Ir in catena principale, essa deve contenere monomeri che possano fungere da leganti ciclometallanti o ancillari per il centro metallico. Tali leganti sono generalmente di tipo C^N, N^N oppure O^O. Per introdurre invece i complessi di iridio in catena laterale il principio è analogo, ma il sito di aggraffaggio non costituisce una parte integrante della catena principale bensì la parte terminale di una sua ramificazione. Alcuni esempi di metallopolimeri contenenti complessi ciclometallati di Ir(III) in catena principale o laterale sono mostrati in Figura 9. Data l'estrema modulabilità del colore di emissione dei complessi di iridio, si possono realizzare metallopolimeri contenenti al loro interno diversi complessi, in modo tale da ottenere diverse emissioni contemporaneamente. Tuttavia, per evitare fenomeni di *energy transfer* che porterebbero all'assorbimento dell'emissione a maggior energia da parte del secondo emettitore, per ottenere emissioni nette e ben distinte si fa ricorso alla realizzazione di copolimeri a blocchi. Tali copolimeri possono essere realizzati attraverso reazioni di polimerizzazione radicalica vivente. [34]

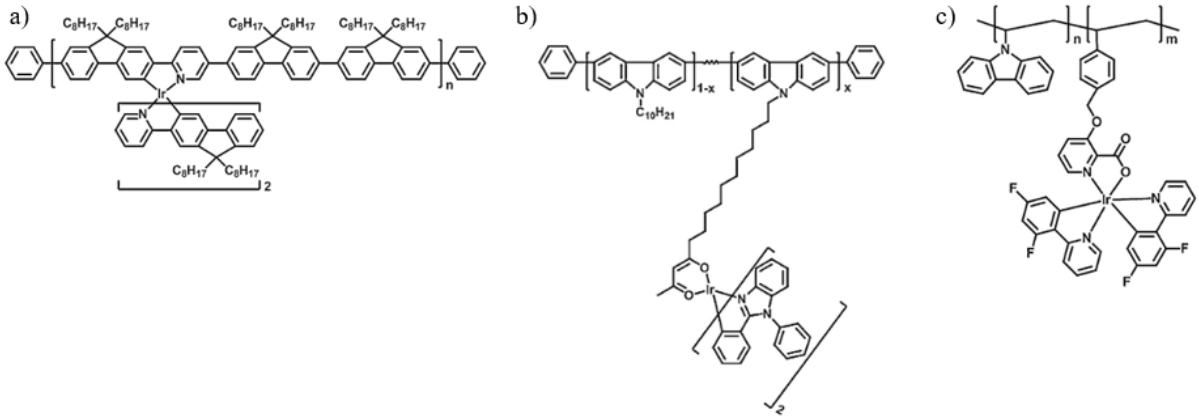


Figura 9: *Esempi di metallopolimeri contenenti complessi ciclometallati di Ir(III): a) main-chain con catena coniugata, di colore rosso* [36]*; b) side-chain con catena parzialmente coniugata, di colore verde* [37]*; c) side-chain con catena non coniugata, di colore blu* [38].

In letteratura sono disponibili numerosi esempi di complessi ciclometallati di Ir(III) covalentemente legati a una catena polimerica. La ricerca nell'ambito di questi copolimeri è animata prevalentemente dallo scopo di ottenere materiali stabili e di facile lavorazione, nei quali il luminoforo sia protetto da ossigeno, umidità e non possa migrare attraverso la matrice polimerica. La gamma di copolimeri studiati è molto ampia, ma i più diffusi sono quelli a base di polistirene (PS), polietilenossido (PEO) e polimetilmetacrilato (PMMA). [39]

Copolimeri a base di PMMA contenenti complessi ciclometallati di Ir(III) in catena laterale possono essere ottenuti per polimerizzazione radicalica del MMA con un monomero contenente il complesso di iridio desiderato. Il primo stadio della sintesi consiste nel design e nella preparazione di un legante bifunzionale in grado di coordinare il centro metallico e reagire per via radicalica con il co-monomero acrilico. Dopodiché si prepara il complesso monomerico discreto e lo si copolimerizza con MMA per ottenere il prodotto finale. Modificando i rapporti iniziali tra i due co-monomeri è possibile regolare la quantità di iridio contenuta all'interno del copolimero finale, la quale influisce direttamente sulle proprietà luminescenti del materiale. Studiando infatti le proprietà fotofisiche dei materiali ottenuti utilizzando diversi rapporti di MMA e di complesso, è possibile individuare un rapporto limite per il quale se la concentrazione di iridio nel copolimero aumenta, si registra una diminuzione della la resa quantica di fotoluminescenza (PLQY) a causa dell'instaurarsi

di fenomeni di auto-assorbimento e auto-spegnimento legati a effetti di prossimità. La presenza di legami covalenti tra la catena polimerica e i complessi di iridio garantisce infatti una dispersione omogenea dei luminofori all'interno della matrice, impedendone la migrazione verso la superficie così come la formazione di aggregati. Dal confronto delle proprietà fotofisiche dei complessi discreti e dei complessi inseriti nel copolimero non emergono sostanziali differenze, pertanto si può dedurre che la matrice assuma unicamente una funzione di supporto nei confronti della specie emissiva. [40]

2 Scopo della tesi

L'insieme di tali premesse pone le basi per questo lavoro sperimentale, nel quale si è voluta approfondire la tematica relativa al design e alla preparazione di materiali cosiddetti "ibridi", ossia derivanti dalla combinazione di complessi luminescenti di Ir(III) con matrici polimeriche. Partendo da alcuni recenti studi dedicati alla formulazione di LSC "colourless" ottenuti in seguito alla semplice dispersione fisica di complessi di Ir(III) in matrici polimeriche metacriliche [30], ci si è proposti di estendere questa ricerca verso la funzionalizzazione chimica dei polimeri con tali complessi. A tale scopo, è stata progettata una molecola organica bifunzionale in grado da fungere allo stesso tempo sia da agente complessante verso frammenti di Ir(III), sia da monomero per processi di polimerizzazione radicalica. Le diverse strategie sintetiche seguite e la caratterizzazione fotofisica dei complessi, dei polimeri, nonché dei risultanti metallo-polimeri, costituiscono il punto centrale di questo lavoro e verranno discussi nelle sezioni successive.

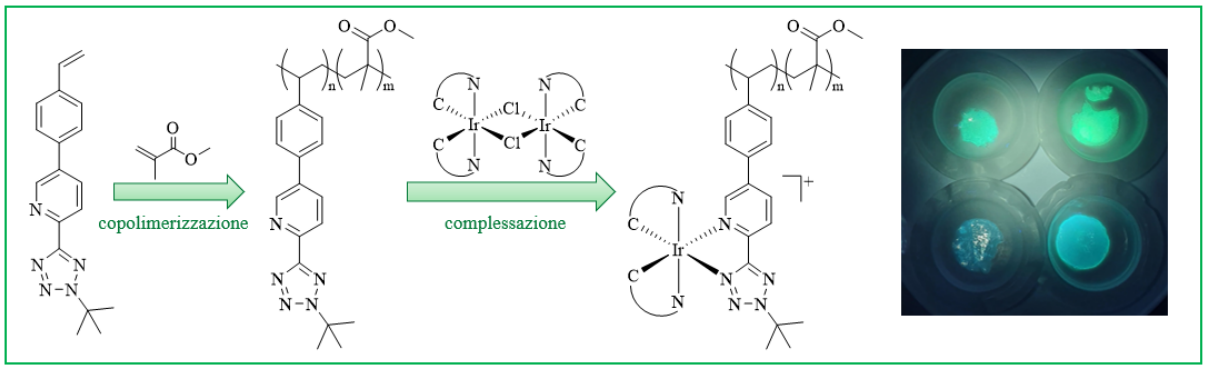


Figura 10: *Riassunto grafico del progetto di tesi.*

3 Risultati e discussione

La prima parte dell'attività sperimentale è stata incentrata sul design e la sintesi di una molecola organica "bifunzionale" (L_t), in grado di fornire una coordinazione chelante a un frammento ciclometallato di Ir(III) e, nel contempo, di costituire un monomero per polimerizzazioni radicaliche. In particolare, si è scelto di funzionalizzare un frammento 2-piridil tetrazolico N-alchilato, la cui chimica di coordinazione è stata ampiamente studiata dal gruppo di ricerca, con un'unità stirenica in grado di partecipare a processi di polimerizzazione radicalica.

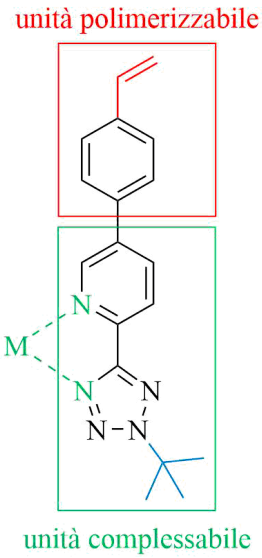


Figura 11: *Rappresentazione del legante L_t, con caratteristiche chiave poste in evidenza.*

La seconda parte dell'attività sperimentale ha avuto come obiettivo la sintesi e la caratterizzazione di una serie di metallopolimeri luminescenti.

La sintesi è stata articolata in due fasi distinte. In primo luogo, è stato formato un copolimero MMA-L_t facendo reagire il legante L_t precedentemente sintetizzato con MMA attraverso una polimerizzazione radicalica, la quale ha portato all'ottenimento di un copolimero statistico dotato di unità complessabili come catene laterali. In secondo luogo, il copolimero MMA-L_t formato è stato fatto reagire con quattro diversi dimeri di iridio di tipo $[Ir(C\hat{}N)_2Cl]_2$, dove il gruppo C^N può essere rappresentato da benzochinolina, 2-(4-metossifenil)piridina, 2-(2,4-difluorofenil)piridina o 2-fenilpiridina, in determinati rapporti dimero:legante, ottenendo una serie di metallopolimeri luminescenti. Le proprietà emissi-

ve di tali materiali ibridi sono state studiate nell'ottica di determinare come le proprietà emissive vengano trasferite dal complesso presente al loro interno alla matrice polimerica.

La parte finale dell'attività sperimentale ha previsto la sintesi dei complessi monomerici modello ottenibili dalla complessazione del legante inizialmente formato con i dimeri selezionati, al fine di confrontare le loro proprietà emissive con quelle dei corrispettivi metallopolimeri. Questo ha consentito di studiare l'effetto che una matrice solida comporta sull'emissione, rispetto ai complessi in soluzione.

3.1 Sintesi del legante *2-(2-(tert-butil)-2H-tetrazol-5-il)-5-(4-vinilfenil)piridina*

La molecola *target* di questo studio, 2-(2-(tert-butil)-2H-tetrazol-5-il)-5-(4-vinilfenil)piridina (L_t), è stata sintetizzata attraverso una procedura multistep precedentemente messa a punto dal gruppo di ricerca. [41]

Il primo passaggio ha previsto la trasformazione della 2-ciano-5-bromo piridina nel suo derivato tetrazolico mediante cicloaddizione 1,3-dipolare con lo ione azide (N_3^-), il quale reagendo col gruppo ciano (-CN) posto sulla piridina ha portato alla formazione concertata di un anello tetrazolico, come mostrato in Figura 12.

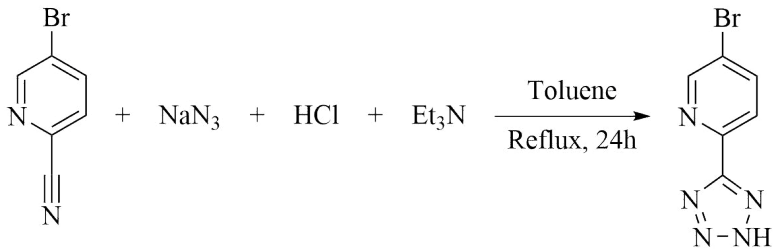


Figura 12: *Cicloaddizione 1,3-dipolare di sodio azide su 2-ciano-5-bromo piridina.*

La reazione ha portato all'ottenimento di un prodotto in resa elevata (> 90%) che è stato identificato come l'atteso derivato tetrazolico (5-bromo-2-(1H-tetrazol-5-il)piridina) mediante spettroscopia ^{1}H-NMR e ^{13}C-NMR. In particolare, lo spettro ^{1}H-NMR (Figura 13) restituisce l'atteso pattern di risonanze nella regione aromatica, mentre la presenza di un carbonio tetrazolico è inequivocabilmente deducibile dal caratteristico segnale centrato a circa 155 ppm che si riscontra nello spettro al ^{13}C-NMR (Figura 14).

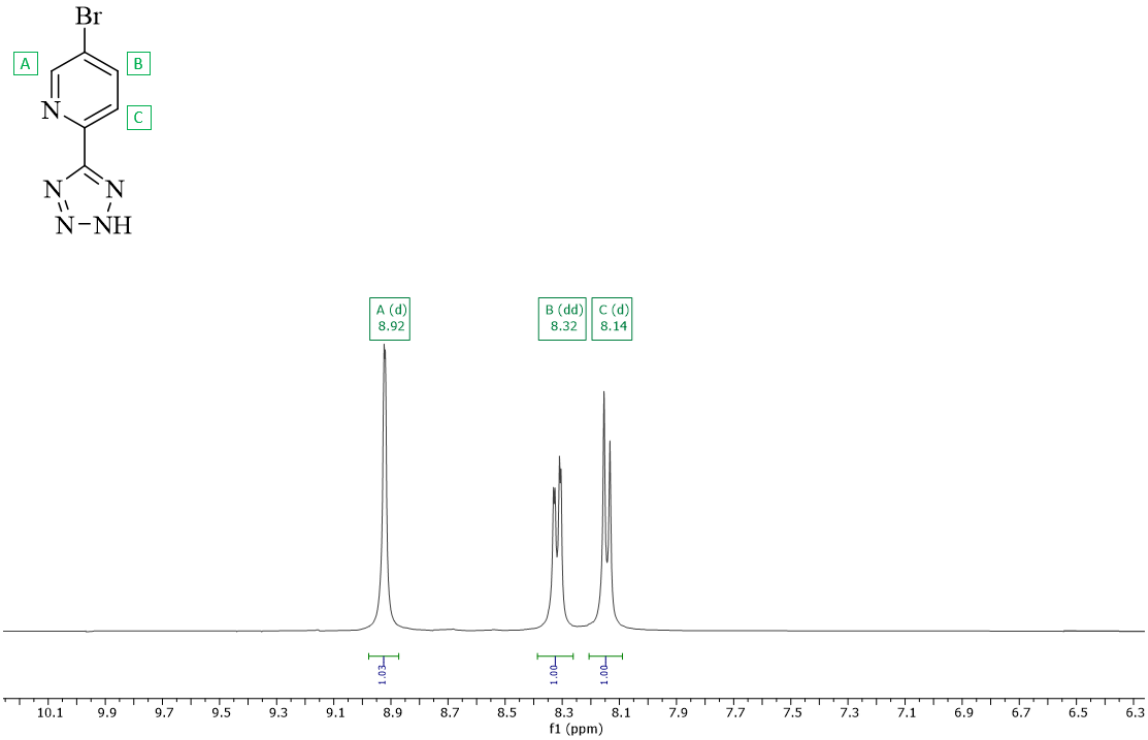


Figura 13: *Spettro ^{1}H-NMR della 5-bromo-2-(1H-tetrazol-5-il)piridina.*

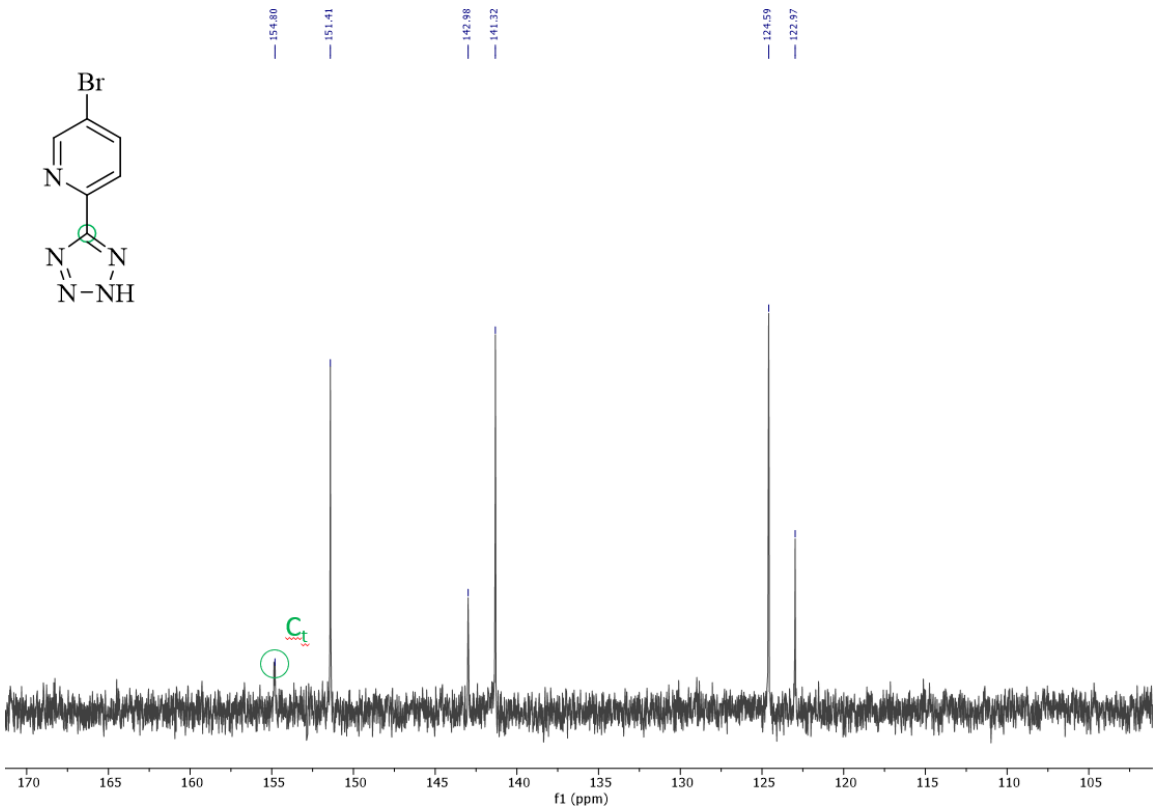


Figura 14: *Spettro ^{13}C-NMR della 5-bromo-2-(1H-tetrazol-5-il)piridina.*

Lo step sintetico successivo ha previsto l'alchilazione dell'anello tetrazolico con terbutanolo, come riportato in Figura 15. La sostituzione dell'anello tetrazolico è funzionale a rendere il composto maggiormente solubile in solventi organici come il DCM, largamente utilizzato negli stadi successivi del progetto. La scelta di una funzionalità terbutilica è invece legata al suo ingombro sterico, che ne determina l'attacco regioselettivo alla posizione N-2 dell'anello tetrazolico.

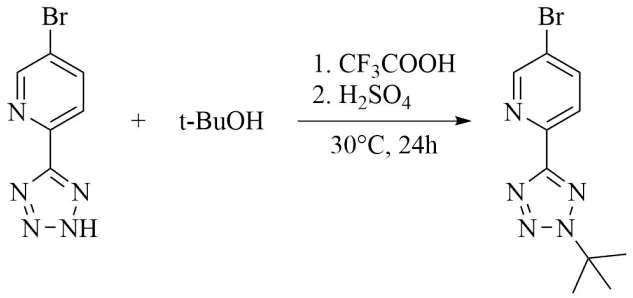


Figura 15: *Alchilazione dell'anello tetrazolico con t-BuOH.*

L'ottenimento del singolo composto 5-bromo-2-(2-(tert-butil)-2H-tetrazol-5-il)piridina è stato confermato dall'analisi degli spettri ^{1}H-NMR e ^{13}C-NMR. Lo spettro al protone (Figura 16) mostra infatti la comparsa di un singoletto caratteristico dei 9 H terbutilici in zona alifatica, mentre nello spettro al carbonio (Figura 17) si osserva la comparsa di due nuovi segnali, sempre in zona alifatica, attribuibili uno al carbonio quaternario e l'altro ai tre CH_3 equivalenti propri del residuo terbutilico. Si osserva inoltre uno shift del segnale del carbonio tetrazolico verso campi più bassi (da 154.80 ppm a 163.57 ppm), dovuto alla sostituzione in posizione N-2 dell'anello tetrazolico, come dimostrato da studi precedenti. [10, 42]

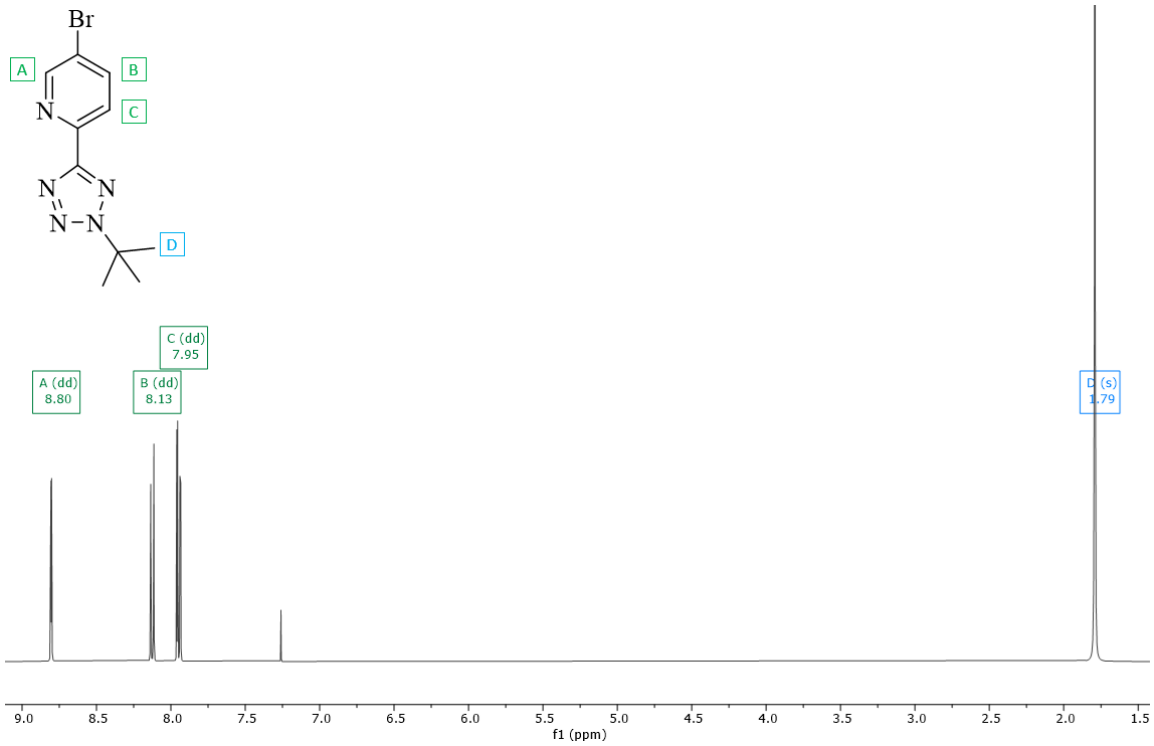


Figura 16: *Spettro ^{1}H-NMR della 5-bromo-2-(2-(tert-butil)-2H-tetrazol-5-il)piridina.*

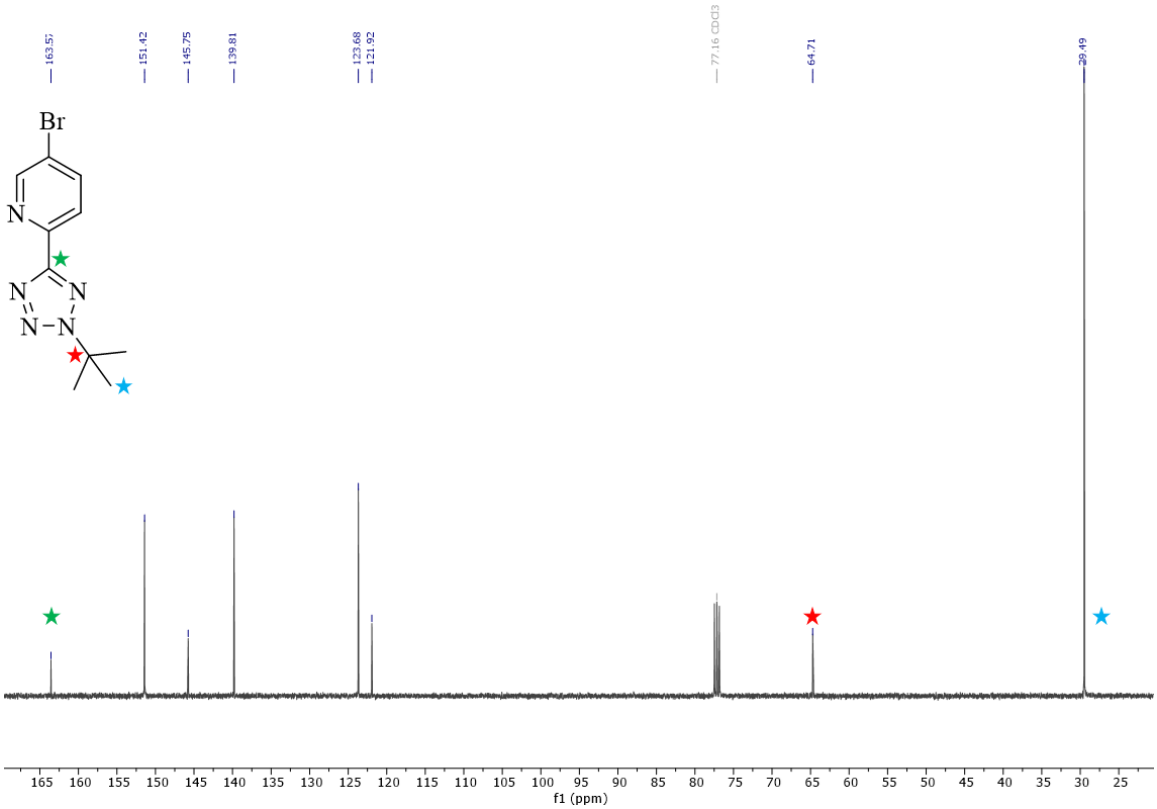


Figura 17: *Spettro ^{13}C-NMR della 5-bromo-2-(2-(tert-butil)-2H-tetrazol-5-il)piridina.*

Il passaggio sintetico finale ha previsto l'introduzione dell'anello stirenico sul legante mediante *cross-coupling* di Suzuki, come mostrato in Figura 18. La reazione è catalizzata da Pd(0) introdotto come tetrakis(trifenilfosfina)palladio(0), il quale subisce un'iniziale addizione ossidativa da parte del bromuro (5-bromo-2-(2-(tert-butil)-2H-tetrazol-5-yl)piridina) passando così a Pd(II). Segue uno stadio di transmetallazione nel quale non viene modificato il numero di ossidazione del palladio, ma l'acido 4-vinilfenilboronico cede il proprio residuo vinilbenzenico all'atomo di Pd(II) con conseguente rimozione del bromuro. Infine, l'eliminazione riduttiva dei i due residui organici realizzata attraverso il loro appaiamento porta al ripristino del catalizzatore Pd(0) insieme all'ottenimento del prodotto di *cross-coupling* desiderato.

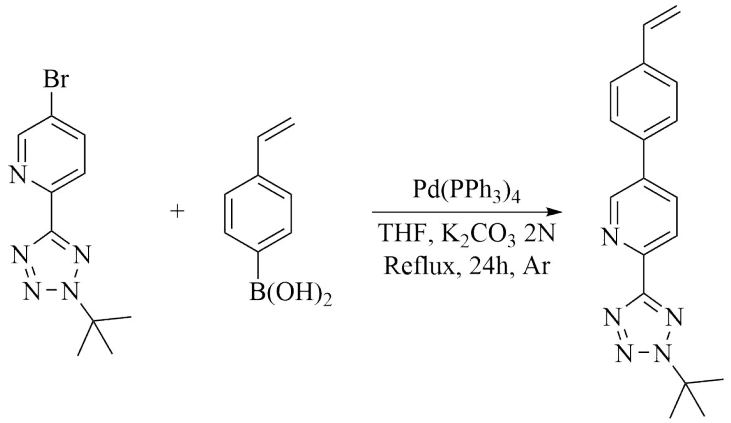


Figura 18: *Coupling di Suzuki tra 5-bromo-2-(2-(tert-butil)-2H-tetrazol-5-yl)piridina e acido 4-vinilfenilboronico al fine di ottenere il legante di interesse L_t.*

L'analisi degli spettri NMR ha confermato l'ottenimento del prodotto desiderato, seppur con una resa moderata ($\approx 55\%$). Lo spettro ^{1}H-NMR mostra infatti la comparsa dei tre segnali attesi per il sistema vinilico tra 5.33 e 6.79 ppm, accompagnati da due segnali fenilici relativi ai 4 H dell'anello stirenico collocati all'interno della zona aromatica (7.55 e 7.62 ppm). Rimangono ben riconoscibili i segnali caratteristici degli altri frammenti trattati precedentemente. Lo spettro al ^{13}C-NMR mostra un numero coerente di segnali e lo spostamento del C tetrazolico a campi ancora più bassi (163.93 ppm).
La caratterizzazione effettuata sul legante L_t ha confermato l'ottenimento del prodotto atteso e si è quindi proseguito con la successiva fase di copolimerizzazione.

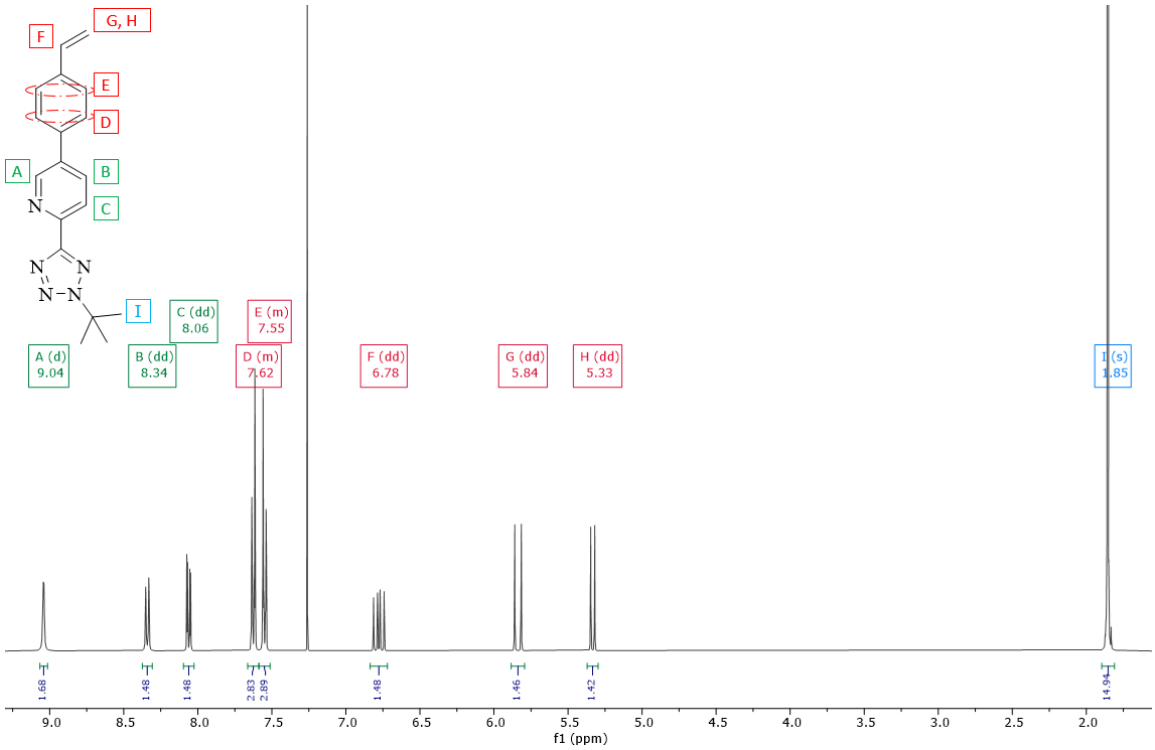


Figura 19: *Spettro ^{1}H-NMR della 2-(2-(tert-butil)-2H-tetrazol-5-il)-5-(4-vinilfenil)piridina.*

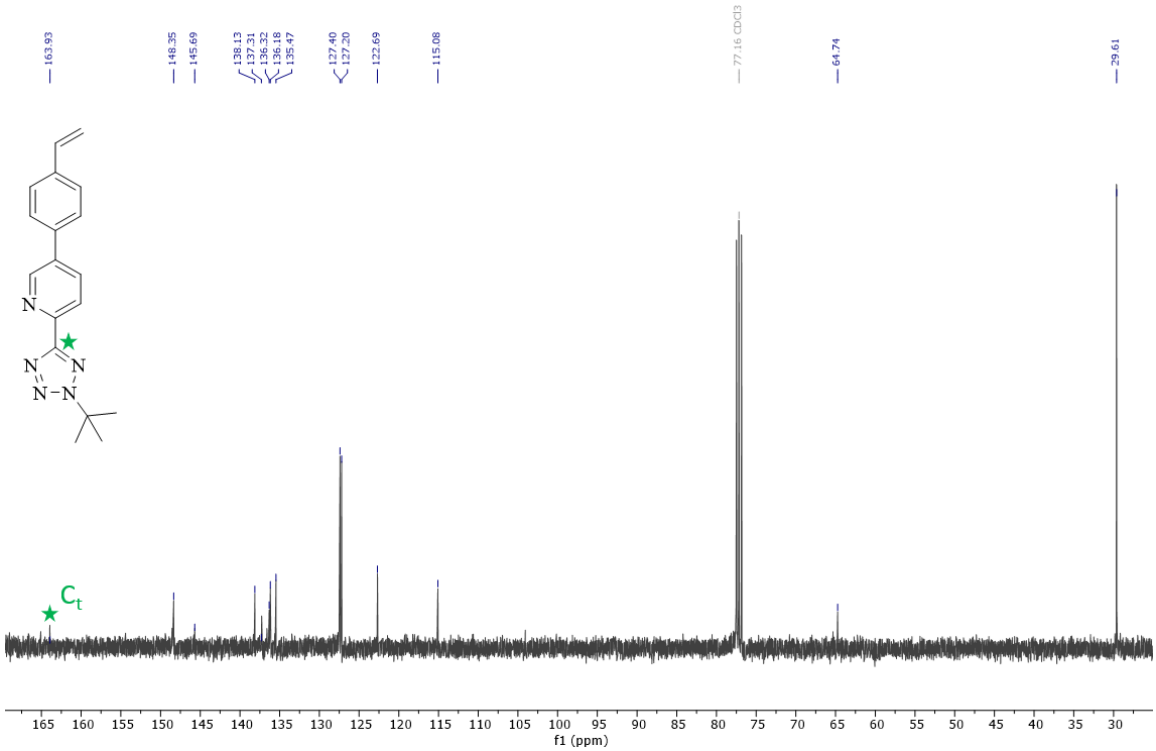


Figura 20: *Spettro ^{13}C-NMR della 2-(2-(tert-butil)-2H-tetrazol-5-il)-5-(4-vinilfenil)piridina.*

3.2 Copolimerizzazione del legante L_t

Una volta sintetizzato il legante bifunzionale tetrazolil-stirenico (L_t), i metallopolimeri finali possono essere ottenuti seguendo due principali strategie sintetiche, tra loro complementari. La prima via è rappresentata dalla complessazione del legante L_t seguita dalla sua polimerizzazione in presenza di MMA, mentre la seconda via sintetica è data dalla formazione iniziale di un copolimero MMA-L_t e dalla successiva complessazione dei siti piridil tetrazolici laterali con frammenti di Ir(III). Sulla base di considerazioni legate alla quantità di Ir(III) necessaria, si è scelto di adottare quest'ultima strategia.

In particolare, sviluppando un protocollo messo a punto di recente [41], il legante L_t è stato copolimerizzato con metilmetacrilato (MMA) adottando un rapporto iniziale pari a 1 equivalente di legante per 50 equivalenti di MMA, secondo lo schema di reazione rappresentato in Figura 21. Tale scelta è legata ad alcuni fattori tra i quali la filmabilità e la trasparenza del copolimero finale.

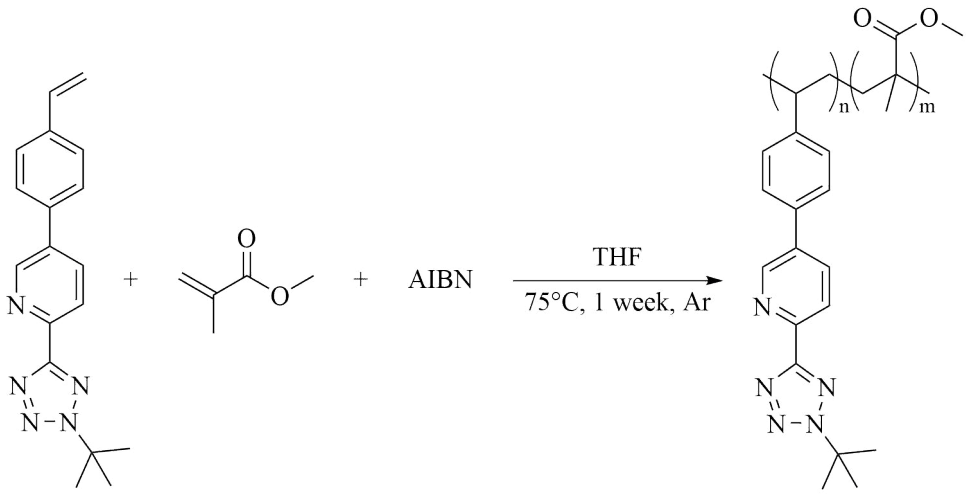


Figura 21: *Copolimerizzazione radicalica del legante L_t con MMA.*

La reazione di polimerizzazione condotta è di tipo radicalico, pertanto è necessario introdurre un iniziatore che dia inizio alla propagazione delle catene generando radicali liberi. A tale fine si è scelto di utilizzare azobisisobutirronitrile (AIBN), il quale decompone per via termica a circa 65°C, generando, per ogni molecola, 2 radicali e una molecola di azoto, come mostrato in Figura 22.

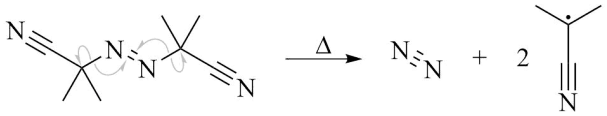


Figura 22: *Decomposizione termica dell'AIBN.*

Al termine della reazione si ottiene un copolimero statistico la cui composizione, casuale, è dettata dai rapporti di reattività tra il legante L_t e il MMA. Seguendo la formula sottostante, si può tuttavia ricavare la percentuale di legante presente all'interno del copolimero basandosi sul rapporto pesato tra le aree di un segnale appartenente al legante e di uno appartenente al metacrilato, ricavati dallo spettro ^{1}H-NMR. In particolare, per il copolimero sintetizzato i segnali presi a riferimento sono quello a 9.02 ppm, appartenente a L_t che integra per 1 H, e quello a 3.58 ppm, appartenente a un metile del metacrilato che integra invece per 3 H. I dati ottenuti per il primo copolimero sintetizzato (1) sono riportati in tabella 1.

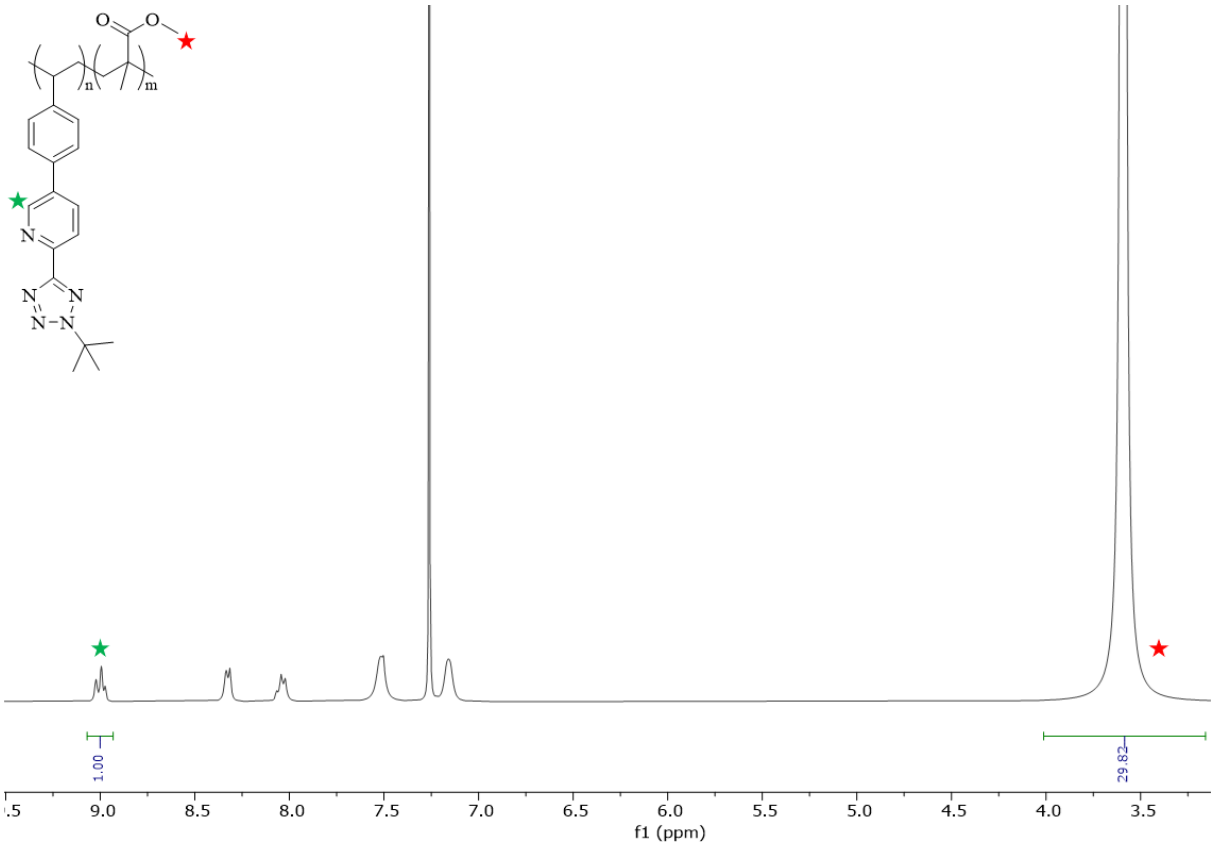


Figura 23: *Spettro ^{1}H-NMR del copolimero MMA-L_t, nel quale sono posti in evidenza il segnale attribuibile al legante (verde) e quello dell'unità metacrilica (rosso).*

$$\%L_t = \frac{\frac{A_{L_t}}{n°H_{L_t}}}{\frac{A_{MMA}}{n°H_{MMA}} + \frac{A_{L_t}}{n°H_{L_t}}} = \frac{\frac{A_{9.02ppm}}{1H}}{\frac{A_{3.58ppm}}{3H} + \frac{A_{9.02ppm}}{1H}}$$

Successivamente, sul copolimero 1 è stata effettuata un'analisi GPC per determinare il peso molecolare medio ottenuto e la sua polidispersità. I dati ottenuti sono riportati nuovamente in tabella 1.

Copolimero 1	
$\%L_t$	9%
$\overline{Mn}$	14000 g/mol
PDI	1,4

Tabella 1: *Dati relativi al copolimero 1. In ordine: pecentuale di legante entrato; peso molecolare medio numerale; indice di polidisperità.*

I valori di $\overline{Mn}$ del copolimero 1 sono notevolmente inferiori a quelli ottenuti precedentemente dal gruppo di ricerca [41], pertanto si è ripetuta la copolimerizzazione diminuendo la quantità di solvente impiegato. Questa scelta ha portato a un aumento soddisfacente del peso del polimero insieme a una lieve diminuzione della sua polidispersità. Allo stesso tempo è aumentata anche la percentuale di legante L_t contenuto al suo interno. I dati ottenuti per il copolimero 2 sono riportati in tabella 2.

Copolimero 2	
$\%L_t$	14%
$\overline{Mn}$	27000 g/mol
PDI	1,3

Tabella 2: *Dati relativi al copolimero 2. In ordine: pecentuale di legante entrato; peso molecolare medio numerale; indice di polidisperità.*

Nonostante il copolimero 2 mostrasse proprietà migliori dal punto di vista delle possibili applicazioni future, ai fini della sintesi e della caratterizzazione di metallo-polimeri luminescenti, entrambi i copolimeri sono stati impiegati per i successivi step di complessazione.

3.3 Complessazione del copolimero MMA-L$_t$

La complessazione del copolimero è stata effettuata sfruttando le unità 2-piridil tetrazoliche situate in catena laterale del copolimero MMA-L$_t$ precedentemente sintetizzato.
La reazione è composta da un unico step, che prevede la dissoluzione del copolimero e del dimero di iridio di tipo $[Ir(C\hat{}N)_2Cl]_2$ selezionato in un solvente in grado di solubilizzarli entrambi (in questo caso DCM). Il dimero è stato introdotto in opportuno rapporto molare rispetto alle unità libere complessabili, la cui quantità è stata stimata sulla base del peso molecolare medio numerale del copolimero MMA-L$_t$ utilizzato e della percentuale di legante contenuta al suo interno. La reazione è stata condotta in condizioni blande, come mostra un generico schema di reazione riportato in Figura 24.

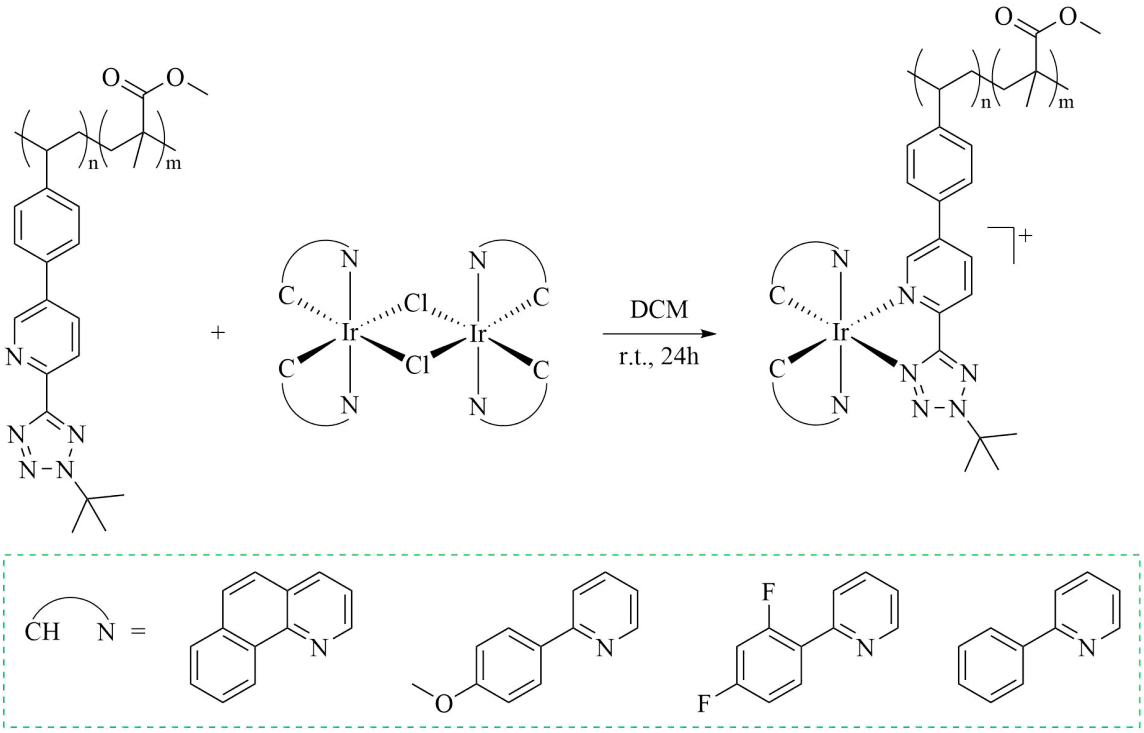


Figura 24: *Schema generale di una reazione di complessazione del copolimero MMA-L$_t$.*

Sono state condotte un totale di otto reazioni di complessazione, adottando quattro diversi dimeri in due rapporti molari. Come anticipato, i dimeri di iridio selezionati sono di tipo $[Ir(C\hat{}N)_2Cl]_2$, dove il gruppo C^N può essere rappresentato da: benzochinolina (bq), 2-(4-metossifenil)piridina (OMeppy), 2-(2,4-difluorofenil)piridina (F_2ppy) o 2-fenilpiridina (ppy).

Per ciascuna reazione, il dimero è stato introdotto in difetto rispetto alle unità libere complessabili. Questa scelta deriva dalla necessità di avere una quantità di dimero all'interno del copolimero che sia sufficientemente ridotta da limitare fenomeni di *self-quenching*, pur producendo una buona emissione. Inoltre, tanto minore è la quantità di iridio presente all'interno del copolimero, tanto minori saranno il costo di quest'ultimo così come le problematiche legate al suo riciclo. In particolare, sono stati adottati rapporti dimero:L_t pari a 1:20 e 1:10, con l'idea di individuare un range di linearità nell'emissione dei complessi di iridio.

Le reazioni di complessazione hanno portato alla formazione di copolimeri cationici, ciascuno con una propria caratteristica emissione fosforescente. Su tali copolimeri sono state effettuate analisi GPC e ^{1}H-NMR, così come spettri di emissione allo stato solido.
L'analisi GPC ha evidenziato in generale un lieve aumento dei pesi molecolari dei copolimeri in seguito alla complessazione. Tale andamento può essere motivato in parte dalla presenza di complessi di iridio all'interno dei copolimeri; d'altra parte, un aumento così marcato potrebbe essere dovuto anche alle fasi di lavorazione del copolimero. Il copolimero è infatti purificato per precipitazione, e questo passaggio potrebbe portare alla perdita delle catene macromolecolari a peso inferiore.
Nelle tabelle sottostanti sono riportati i pesi molecolari medi numerali e la polidispersità dei copolimeri complessati con i dimeri di iridio selezionati. In particolare, in Tabella 3 sono riportati i copolimeri realizzati a partire dal copolimero 1 (i cui dati sono riportati in Tabella 1), mentre in Tabella 4 sono riportati i copolimeri realizzati a partire dal copolimero 2 (i cui dati sono riportati in Tabella 2).

	Copolimero bq		**Copolimero OMe**		**Copolimero F_2**	
	1:20	1:10	1:20	1:10	1:20	1:10
$\overline{Mn}$ (g/mol)	23000	22600	24600	22400	22600	22900
PDI	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3

Tabella 3: *Peso molecolare medio numerale e polidispersità dei copolimeri complessati con $[Ir(bq)_2Cl]_2$, $[Ir(OMe-ppy)_2Cl]_2$ e $[Ir(F_2-ppy)_2Cl]_2$. Tali copolimeri sono stati realizzati a partire dal copolimero 1.*

	Copolimero ppy	
	1:20	1:10
$\overline{\mathbf{Mn}}$ **(g/mol)**	35400	36600
PDI	1,6	1,5

Tabella 4: *Peso molecolare medio numerale e polidispersità dei copolimeri complessati con $[Ir(ppy)_2Cl]_2$. Tali copolimeri sono stati realizzati a partire dal copolimero 2.*

Gli spettri ^{1}H-NMR registrati su tutti i copolimeri complessati non mostrano alcuno scostamento rispetto allo spettro del copolimero non complessato di riferimento. Pertanto, la quantità di dimero di iridio introdotta nel copolimero è tale da non essere rilevabile dallo strumento. In questo caso l'NMR non può fornire una conferma diretta dell'avvenuta complessazione del copolimero, ma l'assenza di segnali in zona vinilica implica che non sia presente legante libero. Ne consegue che lo sviluppo di proprietà luminescenti da parte del copolimero sia dovuto necessariamente alla sua complessazione da parte dei dimeri di iridio introdotti, in quanto non vi è la possibilità che si formino complessi isolati.

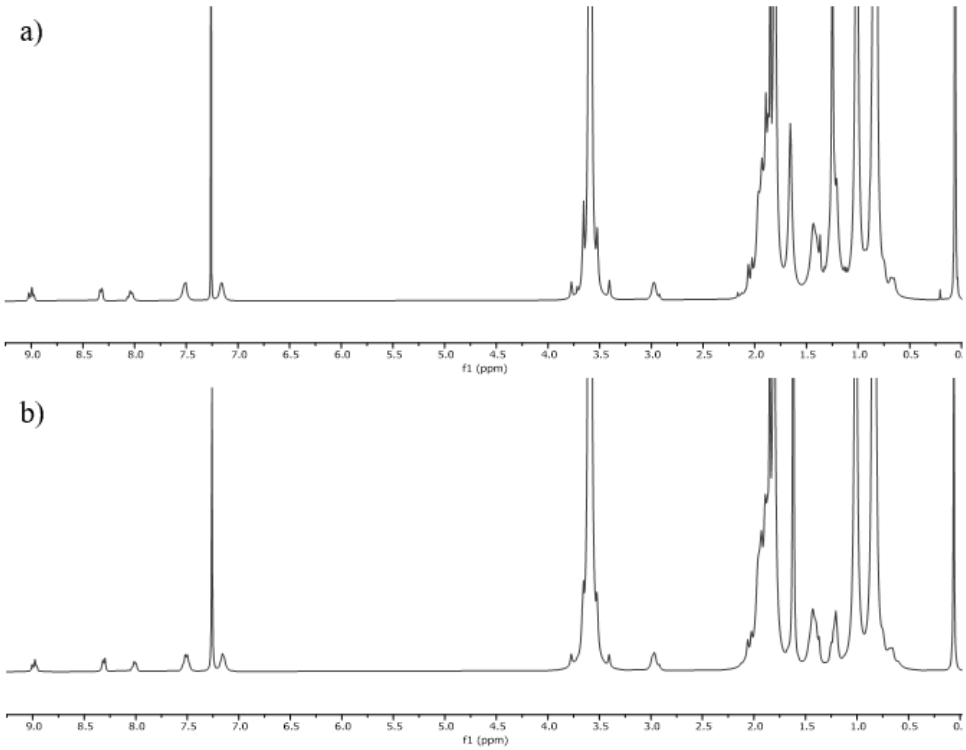


Figura 25: *Confronto tra: a) lo spettro ^{1}H-NMR di un copolimero non complessato, b) lo spettro ^{1}H-NMR di un copolimero complessato.*

La riuscita della reazione è stata quindi valutata sulla base delle proprietà emissive del copolimero. Dal momento che il dimero non manifesta alcuna emissione, mentre il copolimero MMA-L_t non complessato mostra unicamente una fluorescenza blu legata alla presenza del legante L_t, lo sviluppo di un'emissione fosforescente deriva necessariamente dalla formazione di complessi di iridio ancorati al copolimero. La caratterizzazione fotofisica dei copolimeri è riportata nell'apposita sezione.

3.4 Sintesi dei complessi discreti

La sintesi dei complessi discreti è stata effettuata attraverso semplici reazioni di complessazione, condotte in condizioni blande e con durate variabili tra le 6 e le 24 ore. La reazione prevede che il dimero di iridio selezionato sia posto in ambiente di reazione insieme al legante L_t, il quale, una volta scissa la struttura dimerica, chela l'atomo di Ir (III) centrale saturandone la sfera di coordinazione. Si forma così un complesso discreto, come mostrato in Figura 26.

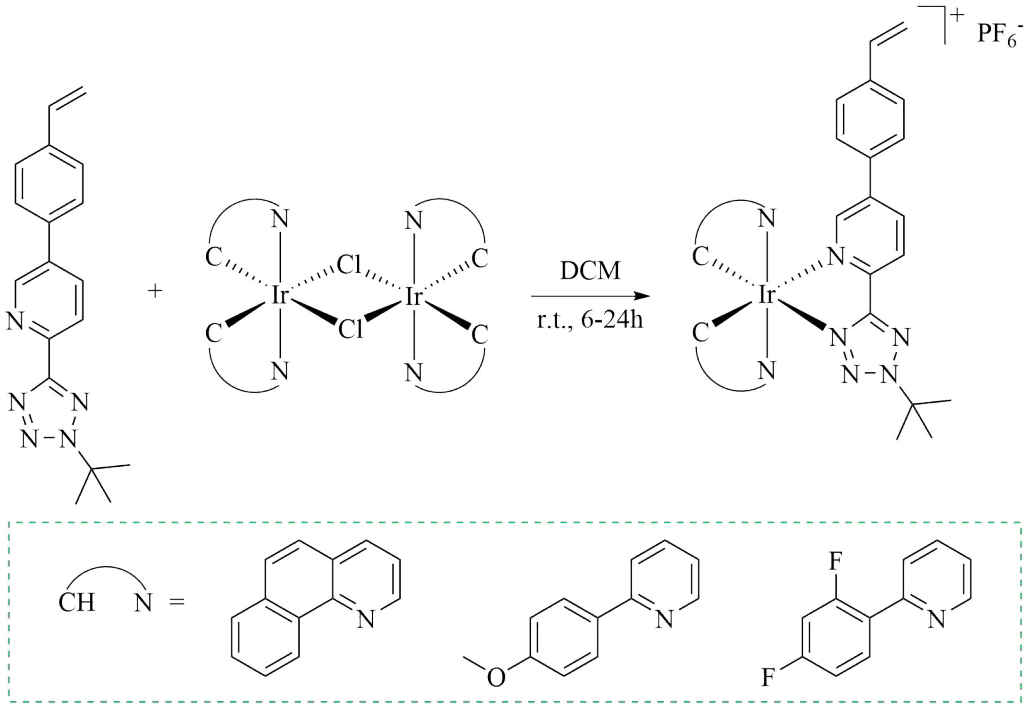


Figura 26: *Schema generale di una reazione di complessazione tra il legante L_t e un dimero di Iridio.*

La sintesi del complesso $[Ir(ppy)_2L_t]^+$ non è stata ripetuta, ma sono stati utilizzati i dati già a disposizione del gruppo di ricerca. [41] Tutti i complessi sono stati purificati per cromatografia su allumina, e l'ottenimento dei prodotti desiderati è stato confermato tramite spettrosmetria ESI-MS, ^{1}H-NMR e ^{13}C-NMR.

Gli spettri ^{1}H-NMR dei tre complessi sintetizzati sono diversi tra loro a causa della diversa natura dei leganti ciclometallanti, ma possiedono anche alcuni segnali in comune riconducibili alla presenza del legante ancillare.

In particolare, sono riconoscibili i tre segnali attribuibili al sistema vinilico tra 5.30 e 6.80 ppm, costituiti da due doppietti e un doppio doppietto, insieme al segnale dell'idrogeno adiacente all'azoto piridinico posizionato tra 8.50 e 9.00 ppm. Inoltre, a circa 1.75 ppm si colloca il singoletto caratteristico del sostituente terbutilico. Alcuni segnali appaiono shiftati passando dal primo spettro ai successivi in quanto lo spettro di $[Ir(bq)_2L_t]PF_6$ è stato registrato in cloroformio deuterato ($CDCl_3$-d), mentre gli spettri di $[Ir(OMeppy)_2L_t]PF_6$ e $[Ir(F_2ppy)_2L_t]PF_6$ sono stati registrati in dimetilsolfossido deuterato (DMSO-d^6) per non complicare ulteriormente la zona aromatica dello spettro.

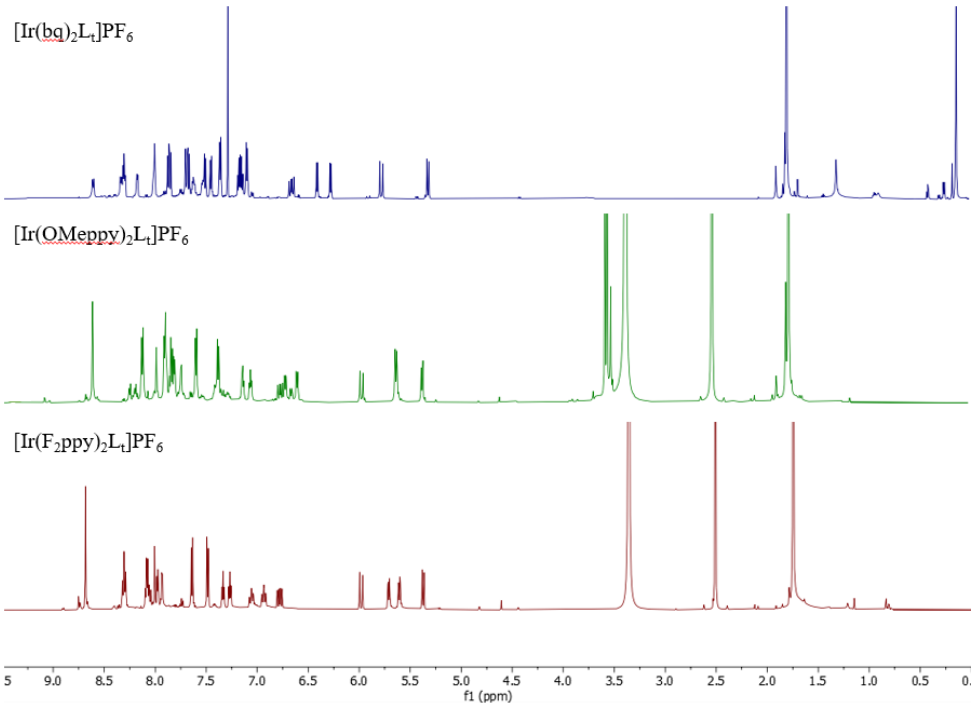


Figura 27: *Spettri ^{1}H-NMR dei complessi sintetizzati: in blu $[Ir(bq)_2L_t]PF_6$; in verde $[Ir(OMeppy)_2L_t]PF_6$; in rosso $[Ir(F_2ppy)_2L_t]PF_6$.*

Una volta confermata la struttura dei complessi sintetizzati, è stata effettuata la loro caratterizzazione fotofisica come riportato nella sezione seguente.

3.5 Caratterizzazione fotofisica

Lo studio delle caratteristiche fotofisiche dei complessi isolati e di quelli introdotti in una matrice polimerica si è concentrato sulle loro proprietà di assorbimento e di emissione. A tal proposito, attraverso spettri di fotoluminescenza "*steady state*" sono state stimate le rese quantiche di fotoluminescenza, mentre i tempi di vita dei processi radiativi sono stati stimati attraverso l'analisi risolta nel tempo dei fenomeni di luminescenza, condotta con la tecnica "*Time Correlated Single Photon Counting*" (TCSPC).

Si riporta di seguito il confronto delle proprietà emissive di ciascun copolimero complessato con un determinato dimero rispetto al corrispondente complesso discreto. La caratterizzazione dei complessi discreti è stata condotta su soluzioni diluite ($\approx 10^{-5}$ M) in DCM e le analisi sono state condotte a temperatura ambiente in presenza di ossigeno, in assenza di ossigeno e a 77K.

3.5.1 Metallopolimeri contenenti $[\mathbf{Ir(bq)_2L_t}]$

La Figura 28b mostra lo spettro di assorbimento registrato per il complesso ottenuto dalla reazione del legante L_t con il dimero di iridio avente due benzochinoline come leganti ciclometallanti, la cui struttura è riportata in Figura 28a. Nello spettro si possono distinguere alcune bande relative ai diversi assorbimenti del complesso. La banda collocata a energie minori (400-450 nm) può essere attribuita a transizioni spin-proibite le quali, per via della loro natura, sono molto poco intense. Passando invece a energie superiori l'intensità delle bande si intensifica. In questo frangente, si individua una seconda banda centrata a circa 325 nm, la quale può essere attribuita a transizioni a trasferimento di carica (MLCT), seguita da una terza banda di intensità ancora superiore centrata a circa 260 nm, legata invece a transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$ centrate sui leganti (LC). Non è chiaro se siano presenti altre bande spostandosi a energie ancora superiori in quanto rimangono fuori dall'intervallo di lunghezze d'onda analizzato.

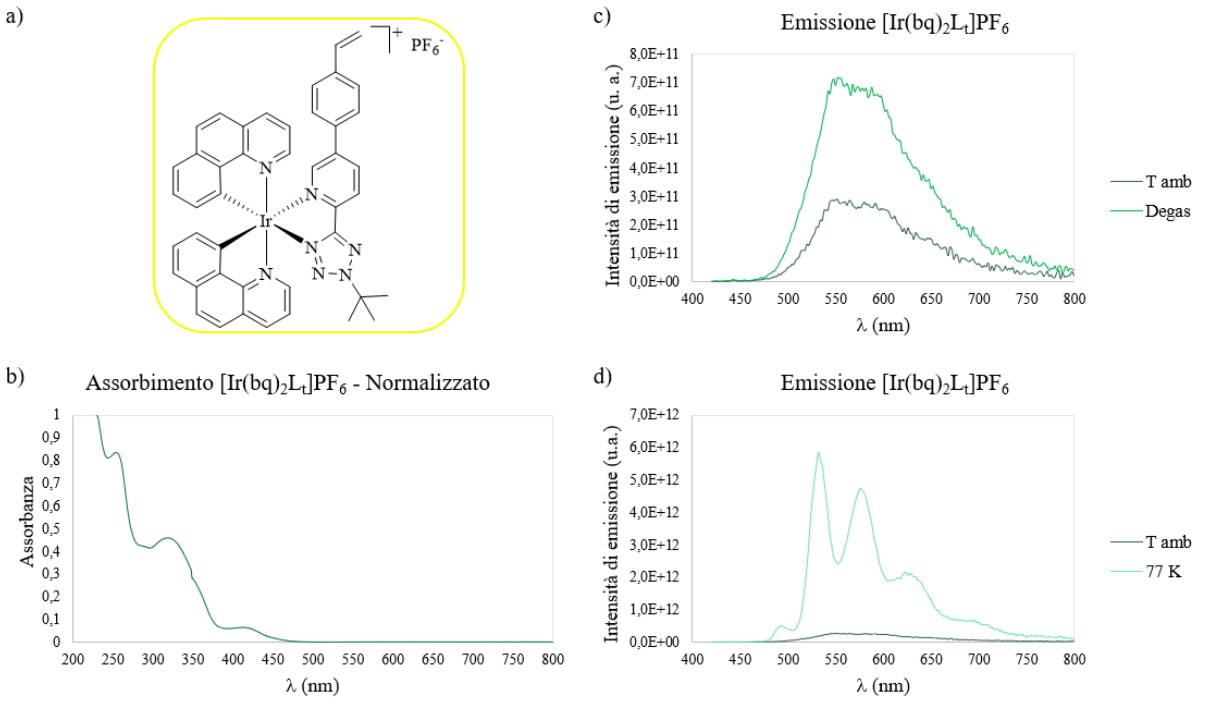


Figura 28: *a) Struttura del complesso $[Ir(bq)_2L_t]PF_6$; b) Spettro di assorbimento del complesso; c) Confronto tra gli spettri di emissione del complesso registrati in presenza e in assenza di ossigeno a temperatura ambiente; d) Confronto tra gli spettri di emissione del complesso registrati a temperatura ambiente e a 77K.*

Eccitando il complesso con una lunghezza d'onda compresa all'interno della banda di assorbimento MLCT, in diverse condizioni, si registrano gli spettri di emissione mostrati in Figura 28c e d. Gli spettri di emissione registrati su una soluzione del complesso a temperatura ambiente in presenza e in assenza di ossigeno (Figura 28c) mostrano un profilo allargato e non strutturato, caratteristico di stati eccitati di tipo MLCT. La banda di emissione è centrata a circa 575 nm, producendo un'emissione di colore giallo limone la cui intensità aumenta in seguito al degasaggio della soluzione. Questa operazione consente infatti la riduzione della concentrazione di gas disciolti in soluzione e in particolare di O_2, il quale interferisce con l'emissione fosforescente dei complessi di iridio secondo un fenomeno definito **annichilazione di tripletto** (*Triplet-Triplet Annihilation*, TTA). Lo stato fondamentale dell'ossigeno è difatti uno stato di tripletto, in quanto presenta due elettroni spaiati. Gli stati di tripletto possono quindi interagire generando due stati di singoletto: l'ossigeno passa ad uno stato di singoletto eccitato, mentre l'iridio ritorna al suo stato fondamentale senza emettere di luce. Di conseguenza, tale fenomeno provoca

un calo dell'intensità di emissione dei composti fosforescenti. Allo stesso tempo, se come in questo caso la rimozione di ossigeno comporta un aumento dell'intensità di emissione, si ha un'indicazione del carattere fosforescente della stessa. Un'ulteriore conferma della natura fosforescente dell'emissione deriva dall'aumento dei valori di resa quantica e dei tempi di vita stimati sulla soluzione degasata rispetto a quella contenente ossigeno.

La conferma della natura MLCT dello stato eccitato si ricava anche dal confronto tra lo spettro registrato a temperatura ambiente e quello registrato a 77K. Congelando la struttura del complesso, infatti, si ottiene un profilo di emissione strutturato e di intensità notevolmente superiore rispetto a quello registrato a temperatura ambiente. Dal profilo sono ben riconoscibili 3 bande di emissione, centrate rispettivamente a 535, 580 e 630 nm. L'emissione è quindi lievemente spostata a energie maggiori, in conseguenza alla perdita di stabilizzazione degli stati eccitati a trasferimento di carica fornita dall'orientazione del solvente. L'aumento di intensità di emissione è invece legato a un aumento della rigidità del sistema, che limita la distorsione degli stati eccitati riducendo la possibilità di rilassamenti vibronici non radiativi.

Le rese quantiche di fotoluminescenza e i tempi di vita degli stati eccitati stimati per il complesso nelle diverse condizioni di analisi sono riportati in Tabella 5 insieme alle principali lunghezze d'onda di emissione.

$\mathbf{[Ir(bq)_2L_t]PF_6}$	T_{amb} *ox*	T_{amb} *deox*	*77K*
λ_{ems}	575 nm	575 nm	535; 580; 630 nm
ϕ	0,520 %	1,941 %	/
τ	220 ns	730 ns	94 μs

Tabella 5: *Sintesi delle proprietà fotofisiche del complesso $[Ir(bq)_2L_t]PF_6$ in DCM.*

La complessazione del copolimero MMA-L_t con il dimero $[Ir(bq)_2Cl]_2$ in rapporto dimero:L_t pari a 1:20 e 1:10 ha portato alla formazione di due metallopolimeri luminescenti la cui struttura e i cui spettri di emissione sono riportati in Figura 29.

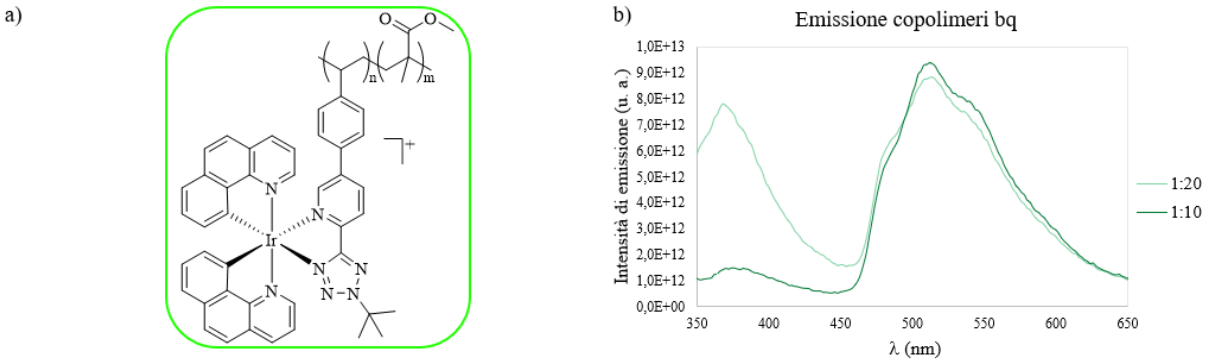


Figura 29: *a) Struttura del copolimero MMA-L_t complessato con $[Ir(bq)_2Cl]_2$; b) Confronto tra gli spettri di emissione dei copolimeri complessati con rapporti dimero:legante pari a 1:20 e 1:10.*

Osservando gli spettri di emissione dei metallopolimeri formati è possibile apprezzare un consistente *blue-shift* della banda di emissione, il cui massimo si sposta da circa 575 a 515 nm passando da una soluzione in DCM a una matrice polimerica rigida. Lo spettro registrato tra 350 e 650 nm mostra inoltre, per il copolimero 1:20, un'emissione centrata a circa 370 nm derivate dalla matrice polimerica, nella quale si deduce siano presenti unità di legante non complessate. Aumentando la concentrazione di iridio (copolimero 1:10) si assiste a un netto decremento dell'intensità di emissione legata della matrice polimerica, mentre l'emissione a carico dei complessi di iridio aumenta solo lievemente. Con due soli riferimenti non è possibile stabilire se si rientri nell'intervallo di linearità di emissione dei complessi di iridio, quindi sarebbe interessante svolgere prove a rapporti dimero:legante intermedi.

Introducendo i complessi all'interno della matrice acrilica si registra inoltre un aumento dei tempi di vita degli stati eccitati, come riportato in Tabella 6.

Copolimeri bq	*1:20*	*1:10*
λ_{ems}	515 nm	515 nm
τ	2 μs	2 μs

Tabella 6: *Sintesi delle proprietà fotofisiche dei copolimeri complessati con $[Ir(bq)_2Cl]_2$ in rapporto 1:20 e 1:10.*

3.5.2 Metallopolimeri contenenti [Ir(OMeppy)$_2$L$_t$]

La Figura 30b mostra lo spettro di assorbimento registrato per il complesso ottenuto dalla reazione del legante L$_t$ con il dimero di iridio avente due 2-(4-metossifenil)piridine (OMeppy) come leganti ciclometallanti, la cui struttura è riportata in Figura 30a. La banda di assorbimento a maggior energia, centrata a 280 nm, può essere attribuita a transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$ centrate sui leganti (LC), mentre la spalla che si sviluppa verso energie inferiori, scodando nel visibile, può essere attribuita a transizioni MLCT.

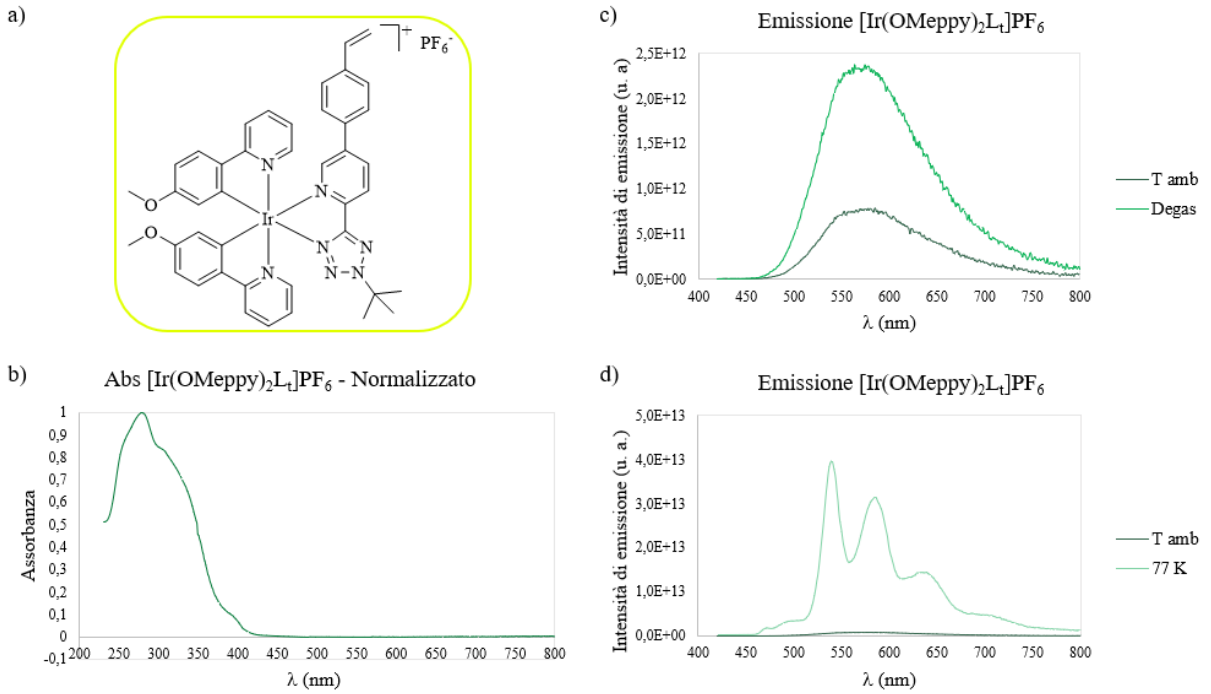


Figura 30: *a) Struttura del complesso [Ir(OMeppy)$_2$L$_t$]PF$_6$; b) Spettro di assorbimento del complesso; c) Confronto tra gli spettri di emissione del complesso registrati in presenza e in assenza di ossigeno a temperatura ambiente; d) Confronto tra gli spettri di emissione del complesso registrati a temperatura ambiente e a 77K.*

Eccitando il complesso con lunghezze d'onda appartenenti alla banda MLCT, in diverse condizioni di analisi, sono stati ricavati gli spettri riportati in Figura 30c e d. Gli spettri registrati a temperatura ambiente in presenza e in assenza di ossigeno (Figura 30c) mostrano un profilo allargato e non strutturato, caratteristico degli stati MLCT. Il massimo di emissione è centrato a circa 570 nm e l'intensità di tale picco subisce un incremento in seguito al degasaggio della soluzione, confermando la natura di tripletto dello stato

eccitato. Un'ulteriore conferma della natura fosforescente dell'emissione deriva inoltre dall'aumento dei valori di resa quantica (ϕ) e dei tempi di vita (τ) stimati sulla soluzione degasata rispetto a quella contenente ossigeno. La natura MLCT dello stato eccitato è anche in questo caso ulteriormente confermata dallo spettro registrato a 77K (Figura 30d), il quale presenta un profilo strutturato complessivamente spostato a energie maggiori. Sono riconoscibili 3 bande di emissione centrate a 540, 590 e 640 nm, di intensità relativa decrescente all'aumentare della lunghezza d'onda. L'intensità di emissione complessiva è tuttavia notevolmente superiore rispetto a quella dello spettro registrato a temperatura ambiente, in seguito alle limitazioni (costrizioni) geometriche date dalla rigidità del sistema. Le rese quantiche di fotoluminescenza e i tempi di vita dello stato eccitato stimati per ciascuna condizione di analisi sono riportati in Tabella 7.

$[\mathbf{Ir(OMeppy)_2L_t}]\mathbf{PF_6}$	T_{amb} *ox*	T_{amb} *deox*	*77K*
λ_{ems}	570 nm	570 nm	540; 590; 640 nm
ϕ	1,117 %	3,434 %	/
τ	202 ns	590 ns	8,2 μs

Tabella 7: *Sintesi delle proprietà fotofisiche del complesso $[Ir(OMeppy)_2L_t]PF_6$ in DCM.*

La complessazione del copolimero MMA-L_t con il dimero $[Ir(OMeppy)_2Cl]_2$ in rapporto dimero:L_t pari a 1:20 e 1:10 ha portato alla formazione di due metallopolimeri luminescenti la cui struttura e i cui spettri di emissione sono riportati in Figura 31.

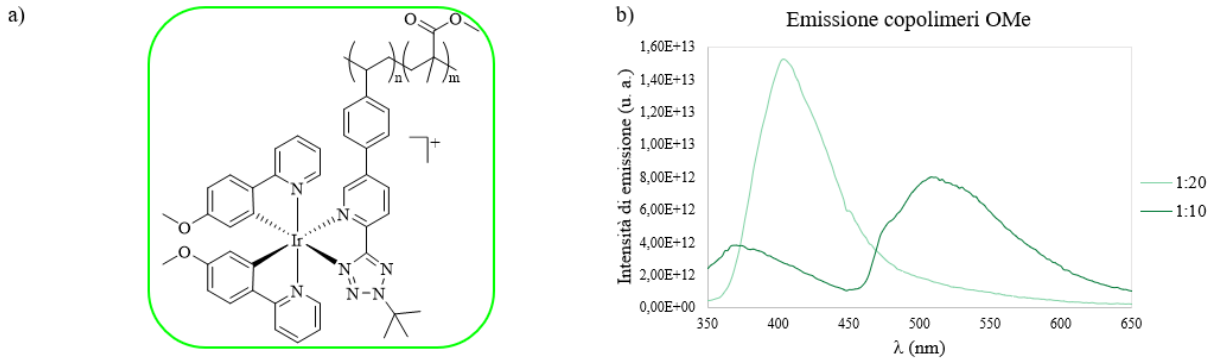


Figura 31: *a) Struttura del copolimero MMA-L_t complessato con $[Ir(OMe)_2Cl]_2$; b) Confronto tra gli spettri di emissione dei copolimeri complessati con rapporti dimero:legante pari a 1:20 e 1:10.*

Dal confronto degli spettri emissione dei due copolimeri, si nota immediatamente che nel copolimero con rapporto dimero:legante pari a 1:20, la sola emissione presente è quella legata alla matrice polimerica. Questa emissione si colloca infatti a circa 405 nm e la stima del tempo di vita di tale segnale ne conferma la natura fluorescente, come supponibile considerando che l'emissione ha origine da leganti organici privi di atomi pesanti. In questo copolimero non si registra alcuna emissione da parte dei complessi di iridio e questo potrebbe implicare che la reazione non sia avvenuta o che le unità complessate siano talmente poche da non produrre un'emissione sufficiente da essere rilevata dal detector. Aumentando la quantità di iridio e passando quindi ad un rapporto dimero:L_t pari a 1:10, si assiste a un decremento di intensità della banda data dalla matrice polimerica in favore della comparsa di una banda di emissione correlata alla presenza di complessi di iridio all'interno del copolimero. Questa seconda banda assume un profilo molto allargato e si colloca intorno ai 510 nm, portando anche in questo caso a un sostanziale *blue-shift* dell'emissione una volta che il complesso di interesse sia stato ancorato alla matrice polimerica.

I tempi di vita dello stato eccitato associati alle principali lunghezze d'onda di emissione sono riportati in Tabella 8. Si può apprezzare, anche per questo metallopolimero, come l'introduzione dei complessi in una catena polimerica comporti un incremento dei tempi di vita.

Copolimeri OMe	*1:20*	*1:10*
λ_{ems}	405 nm	510 nm
τ	1 ns	2 μs

Tabella 8: *Sintesi delle proprietà fotofisiche dei copolimeri complessati con [Ir(OMeppy)$_2$Cl]$_2$ in rapporto 1:20 e 1:10.*

3.5.3 Metallopolimeri contenenti $[Ir(F_2ppy)_2L_t]$

La Figura 32b mostra lo spettro di assorbimento registrato per il complesso ottenuto dalla reazione del legante L_t con il dimero di iridio avente due 2-(2,4-difluorofenil)piridine (F_2ppy) come leganti ciclometallanti, la cui struttura è riportata in Figura 32a. Dal profilo di assorbimento sono riconoscibili due bande principali. Il picco a energia maggiore, centrato a 260 nm, può essere attribuito a transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$ centrate sui leganti (LC). Il picco a energia minore, invece, mostra un massimo di assorbimento a 315 nm e può essere attribuito a transizioni a trasferimento di carica MLCT.

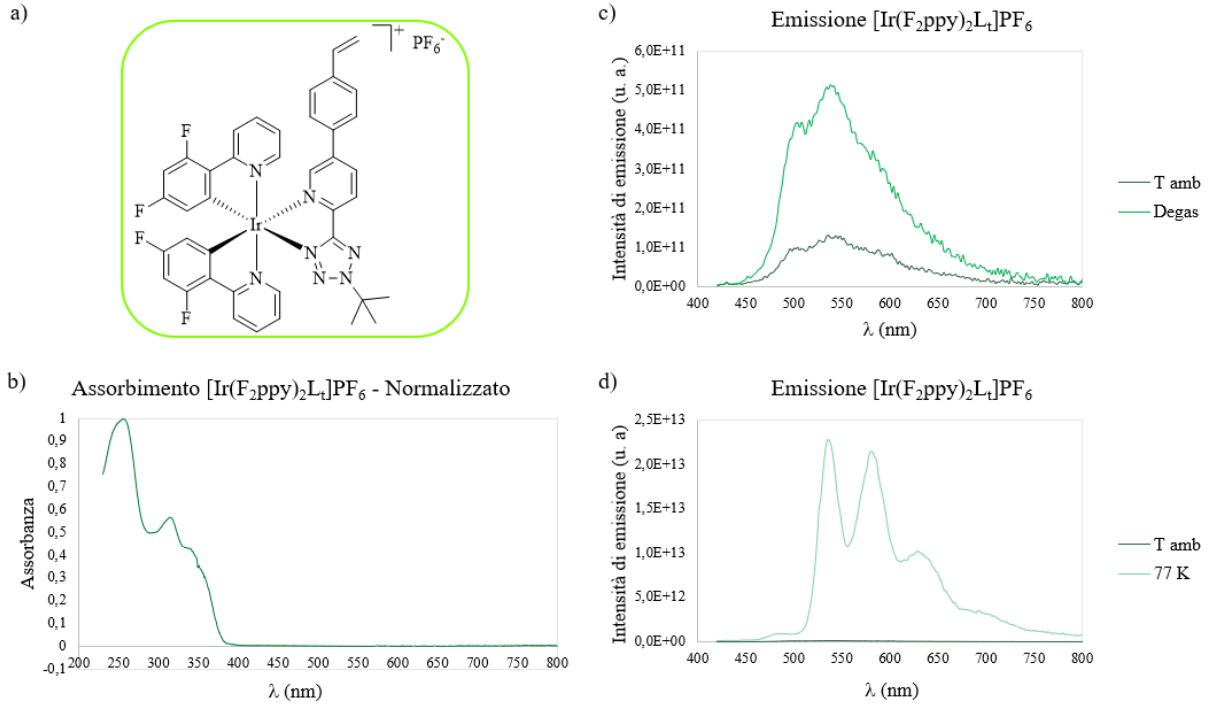


Figura 32: *a) Struttura del complesso $[Ir(F_2ppy)_2L_t]PF_6$; b) Spettro di assorbimento del complesso; c) Confronto tra gli spettri di emissione del complesso registrati in presenza e in assenza di ossigeno a temperatura ambiente; d) Confronto tra gli spettri di emissione del complesso registrati a temperatura ambiente e a 77K.*

Eccitando il complesso con lunghezze d'onda appartenenti alla banda MLCT, in diverse condizioni di analisi, sono stati ricavati gli spettri riportati in Figura 32c e d.
Gli spettri registrati a temperatura ambiente in presenza e in assenza di ossigeno (Figura 32c) mostrano un profilo strutturato, caratteristico del dimero fluorurato selezionato, nel quale sono individuabili due picchi, il primo a 510 nm e il secondo a 540 nm. Rispetto ai

complessi studiati precedentemente, si registra un *blue-shift* dell'emissione legato alla presenza di gruppi elettron-attrattori sui leganti ciclometallanti. Questi stabilizzano l'HOMO del complesso diminuendo la σ-donazione al centro metallico, portando di conseguenza ad un aumento del gap HOMO-LUMO e alla diminuzione della lunghezza d'onda emessa. La natura dell'emissione rimane però fosforescente, come indicato dall'aumento di intensità di emissione che si registra passando dalla soluzione ossigenata a quella degasata, unita a un incremento della resa quantica e dei tempi di vita. Lo spettro registrato a 77K (Figura 32d) mostra un profilo ben strutturato nel quale sono riconoscibili tre picchi collocati a 535, 585 e 635 nm. Lo spostamento del massimo di emissione in questo caso è molto lieve, mentre l'incremento di intensità di emissione è molto più intenso rispetto ai complessi precedentemente analizzati. Allo stesso modo, i tempi di vita dello stato eccitato si allungano notevolmente passando dalla soluzione ossigenata a quella degasata, fino a quella a 77K. Tempi di vita, rese quantiche e lunghezze d'onda emesse dal complesso nelle diverse condizioni di analisi sono riportati in Tabella 9.

$\mathbf{[Ir(F_2ppy)_2L_t]PF_6}$	T_{amb} *ox*	T_{amb} *deox*	*77K*
λ_{ems}	510; 540 nm	510; 540 nm	535; 585; 635 nm
ϕ	0,219 %	0,864 %	/
τ	74 ns	1,1 μs	280 μs

Tabella 9: *Sintesi delle proprietà fotofisiche del complesso $[Ir(F_2ppy)_2L_t]PF_6$ in DCM.*

La complessazione del copolimero MMA-L_t con il dimero $[Ir(F_2ppy)_2Cl]_2$ in rapporto dimero:L_t pari a 1:20 e 1:10 ha portato alla formazione di due metallopolimeri luminescenti la cui struttura e i cui spettri di emissione sono riportati in Figura 33.

I profili degli spettri di emissione dei copolimeri complessati, registrati tra 350 e 650 nm, mostrano in entrambi i casi la presenza di due bande di emissione distinte. La banda a energie maggiori, centrata a circa 375 nm, deriva dall'emissione fluorescente della matrice polimerica, mentre la banda strutturata a energie inferiori deriva dall'emissione del complesso inserito nella matrice.

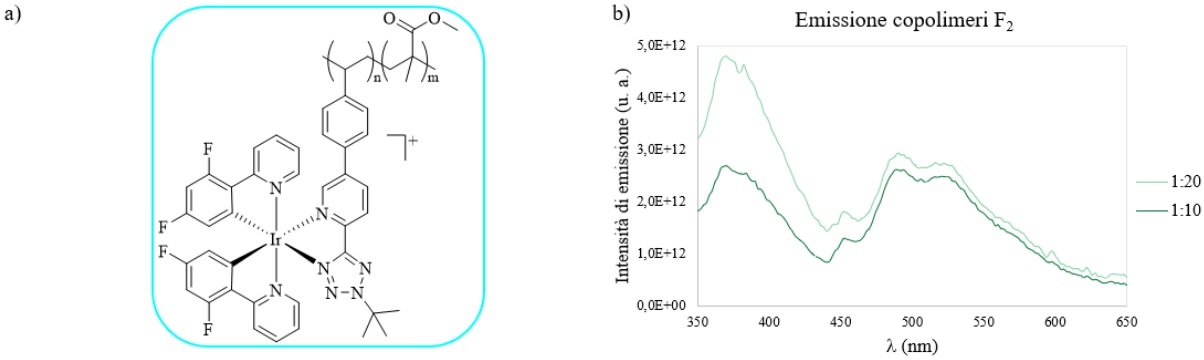


Figura 33: *a) Struttura del copolimero MMA-L_t complessato con [Ir(F_2ppy)$_2$Cl]$_2$; b) Confronto tra gli spettri di emissione dei copolimeri complessati con rapporti dimero:legante pari a 1:20 e 1:10.*

Rispetto allo spettro registrato in soluzione, la banda del complesso mantiene un profilo strutturato, con un *blue-shift* dei massimi di emissione di circa 20 nm. Le intensità relative delle due bande, tuttavia, non seguono gli andamenti precedentemente osservati. Il profilo registrato a basse concentrazioni di iridio (1:20) presenta un'emissione da parte della matrice polimerica di intensità superiore rispetto a quella dei complessi introdotti, ed è quindi in linea con gli spettri precedenti nei quali il dimero di iridio introdotto in ambiente di reazione è fortemente in difetto rispetto alle unità libere complessabili. D'altro canto, dal profilo registrato a concentrazione doppia di iridio (1:10) si osserva un calo di intensità sia della banda data dalla matrice polimerica sia di quella data dal complesso di iridio.

Nonostante la minore intensità delle bande, si registrano dei buoni tempi di vita degli stati eccitati, i quali sono riportati insieme alle principali lunghezze d'onda di emissione del complesso in Tabella 10. Il calcolo dei tempi di vita è stato condotto sul picco posizionato a 490 nm.

Copolimeri F_2	*1:20*	*1:10*
λ_{ems}	490; 520 nm	490; 520 nm
τ	5,4 μs	5,0 μs

Tabella 10: *Sintesi delle proprietà fotofisiche dei copolimeri complessati con [Ir(F_2ppy)$_2$Cl]$_2$ in rapporto 1:20 e 1:10.*

3.5.4 Metallopolimeri contenenti $[Ir(ppy)_2L_t]$

La Figura 34b mostra lo spettro di assorbimento registrato da una soluzione del complesso ottenuto dalla reazione del legante L_t con il dimero di iridio avente due fenilpiridine (ppy) come leganti ciclometallanti, la cui struttura è riportata in Figura 34a. Dal profilo emergono due bande principali. Quella a energia maggiore si colloca a 260 nm ed è attribuita a transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$ centrate sui leganti (LC). La banda a energia minore, invece, mostra un profilo più allargato che tende a scodare nel visibile, con un massimo di assorbimento collocato a 305 nm e può essere attribuita a transizioni a trasferimento di carica MLCT.

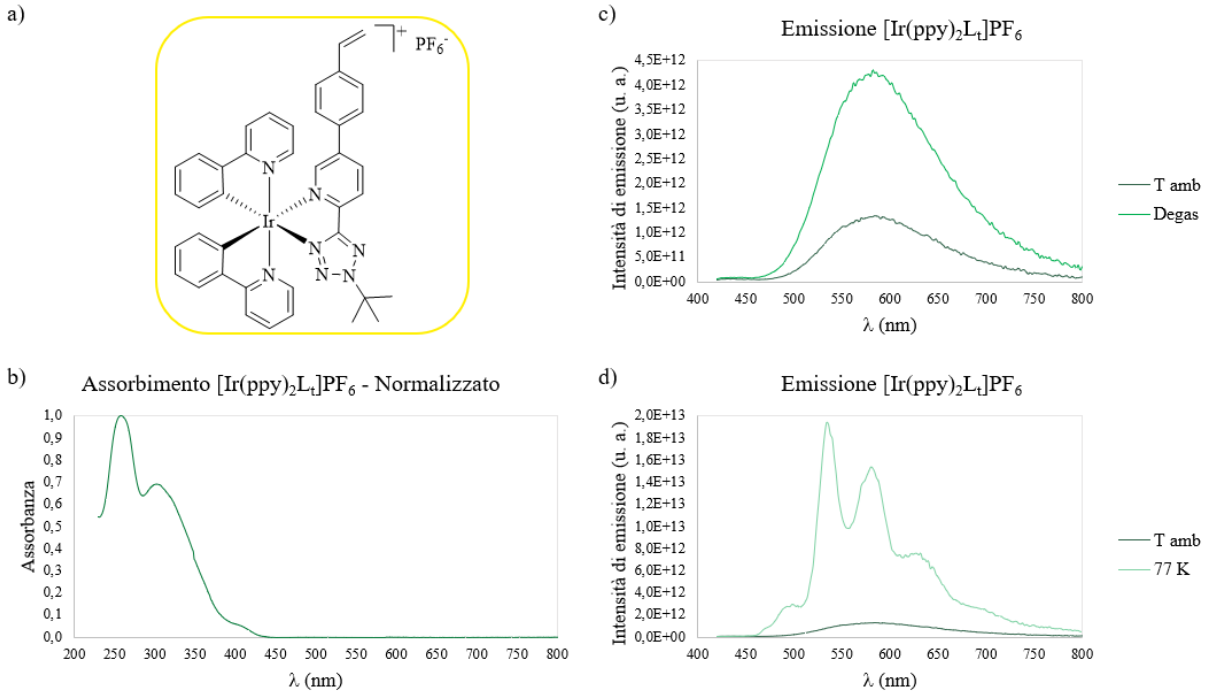


Figura 34: *a) Struttura del complesso $[Ir(ppy)_2L_t]PF_6$; b) Spettro di assorbimento del complesso; c) Confronto tra gli spettri di emissione del complesso registrati in presenza e in assenza di ossigeno a temperatura ambiente; d) Confronto tra gli spettri di emissione del complesso registrati a temperatura ambiente e a 77K.*

In seguito all'eccitazione del complesso con lunghezze d'onda appartenenti alla banda MLCT, si ricavano gli spettri di emissione mostrati in Figura 34c e d. Gli spettri registrati a temperatura ambiente in presenza e in assenza di ossigeno (Figura 34c) mostrano un unico picco allargato e non strutturato, caratteristico delle bande di emissione di tipo

MLCT, centrato a circa 590 nm. L'incremento di intensità di emissione, dei tempi di vita e della resa quantica registrati in seguito alla rimozione di ossigeno dalla soluzione conferma la natura fosforescente dell'emissione. Il carattere MLCT dello stato emissivo viene inoltre confermato dallo spettro registrato a 77K (Figura 34d). Questo mostra un profilo strutturato nel quale sono chiaramente distinguibili tre picchi, collocati a 585, 580 e 630 nm. L'emissione è quindi complessivamente spostata verso il blu in seguito alla perdita di stabilizzazione del solvente. Si registra inoltre un decisivo aumento di intensità di emissione così come di tempo di vita dello stato eccitato in conseguenza della maggior rigidità del sistema circostante.
In Tabella 11 sono riassunte le principali caratteristiche fotofisiche del sistema, quali lunghezze d'onda emesse, rese quantiche e tempi di vita, registrate nelle diverse condizioni di analisi.

$[\mathbf{Ir(ppy)_2L_t}]\mathbf{PF_6}$	T_{amb} *ox*	T_{amb} *deox*	*77K*
λ_{ems}	585 nm	585 nm	535; 580; 630 nm
ϕ	0,060 %	0,210 %	/
τ	180 ns	570 ns	4,2 μs

Tabella 11: *Sintesi delle proprietà fotofisiche del complesso $[Ir(ppy)_2L_t]PF_6$ in DCM.*

La complessazione del copolimero MMA-L_t con il dimero $[Ir(ppy)_2Cl]_2$ in rapporto dimero:L_t pari a 1:20 e 1:10 ha portato alla formazione di due metallopolimeri luminescenti la cui struttura e i cui spettri di emissione sono riportati in Figura 35.

Gli spettri di emissione registrati tra 350 e 650 nm mostrano la presenza di due bande attribuibili una all'emissione della matrice polimerica (400 nm) e l'altra all'emissione del complesso di iridio in essa introdotto (510 nm). L'emissione del complesso di iridio introdotto in matrice polimerica è quindi fortemente spostata a energie maggiori, in quanto si registra un *blue-shift* di circa 75 nm.

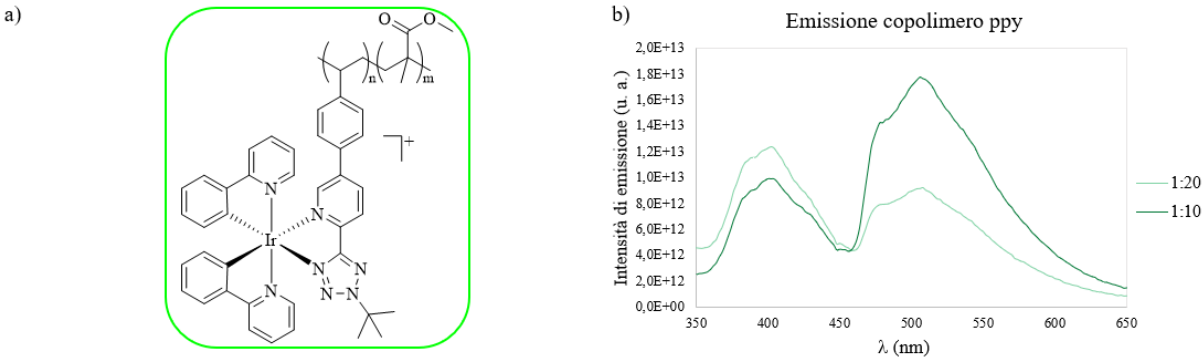


Figura 35: *a) Struttura del copolimero MMA-L_t complessato con [Ir(ppy)$_2$Cl]$_2$; b) Confronto tra gli spettri di emissione dei copolimeri complessati con rapporti dimero:legante pari a 1:20 e 1:10.*

A basse concentrazioni di iridio (1:20) l'emissione della matrice è più intensa rispetto all'emissione del complesso di iridio, mentre aumentando la quantità di iridio (1:10) l'intensità della banda legata alla matrice diminuisce e aumenta l'emissione del complesso. In questo caso l'aumento di emissione del complesso è molto più marcato rispetto ai casi precedenti, ma ancora una volta per stabilire se si rientri in un intervallo di linearità dell'emissione sarebbe necessario effettuare prove ad altri rapporti dimero:legante.
L'ancoraggio del complesso ha portato ad un ulteriore aumento dei tempi di vita dello stato eccitato, i quali sono riportati in Tabella 12.

Copolimeri ppy	*1:20*	*1:10*
λ_{ems}	510 nm	510 nm
τ	2,5 μs	2,5 μs

Tabella 12: *Sintesi delle proprietà fotofisiche dei copolimeri complessati con [Ir(ppy)$_2$Cl]$_2$ in rapporto 1:20 e 1:10.*

3.5.5 Confronto metallopolimeri

Soffermandosi sulla finestra spettrale compresa tra 420 e 800 nm è possibile trascurare l'emissione data dalla matrice polimerica e confrontare tra loro soltanto le emissioni dei complessi introdotti all'interno dei diversi metallopolimeri sintetizzati. I profili di emissione registrati sono raccolti in Figura 36.

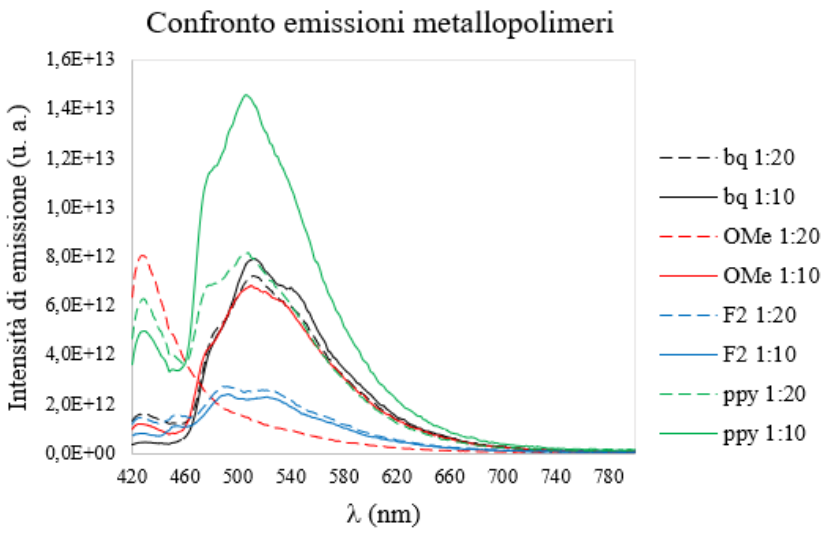


Figura 36: *Confronto dei profili di emissione degli 8 metallopolimeri ottenuti per complessazione del copolimero MMA-L_t con: $[Ir(bq)_2Cl]_2$ 1:10 (linea nera continua) e 1:20 (linea nera tratteggiata); $[Ir(OMeppy)_2Cl]_2$ 1:10 (linea rossa continua) e 1:20 (linea rossa tratteggiata); $[Ir(F_2ppy)_2Cl]_2$ 1:10 (linea blu continua) e 1:20 (linea blu tratteggiata); $[Ir(ppy)_2Cl]_2$ 1:10 (linea verde continua) e 1:20 (linea verde tratteggiata).*

Dal confronto degli spettri registrati per ciascun polimero luminescente, si nota immediatamente come il copolimero complessato con il dimero $[Ir(ppy)_2Cl]_2$ in rapporto 1:10 fornisca in assoluto la maggiore intensità di emissione. Adottando un rapporto 1:20 con il medesimo dimero di iridio, l'emissione registrata è confrontabile a quella ottenuta dal copolimero complessato con il dimero $[Ir(bq)_2Cl]_2$ in rapporto 1:10 e lievemente superiore a quella ottenibile dal dimero $[Ir(bq)_2Cl]_2$ in rapporto 1:20 e $[Ir(OMeppy)_2Cl]_2$ in rapporto 1:10. L'intensità di emissione del copolimero complessato con il dimero fluorurato è invece molto inferiore rispetto alle altre, mentre l'emissione derivante dal copolimero complessato con $[Ir(OMeppy)_2Cl]_2$ in rapporto 1:20, come anticipato, è nulla.

Soffermandosi invece sull'analisi dei profili di emissione, si nota come tutti i metallopolimeri possiedano massimi centrati intorno ai 510 nm, i quali sono spostati ad energie maggiori rispetto ai rispettivi complessi discreti. Fanno eccezione i metallopolimeri ottenuti dal dimero fluorurato, i cui spettri si presentano con bande strutturate solo lievemente spostate ad energie maggiori. Passando dalla soluzione a una matrice rigida, la modulazione del colore data dalla variazione dei leganti ciclometallanti perde quindi di efficacia.

4 Conclusioni

In questo lavoro è stata prodotta una nuova serie di metallopolimeri luminescenti. A fronte delle diverse metodologie che consentono l'integrazione di complessi metallici all'interno di una matrice polimerica, si è scelto di ottenere i metallopolimeri attraverso la complessazione delle catene laterali di una matrice polimerica con una selezione di dimeri di iridio. Affinché ciò sia possibile, le catene laterali devono contenere un sito complessabile, pertanto, è stato progettato e sintetizzato un composto organico bifunzionale (L_t) in grado di agire contemporaneamente da legante ancillare per complessi ciclometallati di iridio e da monomero per polimerizzazione radicalica.

Una volta sintetizzato, il legante è stato copolimerizzato con metilmetacrilato, formando una matrice polimerica di base MMA-L_t. Attraverso analisi ^{1}H-NMR e GPC è stato possibile confermare l'ottenimento della matrice e la percentuale di legante in essa contenuto. Il copolimero MMA-L_t è stato successivamente complessato con diversi dimeri di iridio, introdotti in difetto rispetto alle unità libere di legante stimate, in particolare seguendo rapporti dimero:legante pari a 1:20 e 1:10. La complessazione ha portato alla formazione di metallopolimeri luminescenti, i quali sono stati caratterizzati mediante analisi ^{1}H-NMR e GPC confermando la presenza dei complessi di iridio al loro interno.

In particolare, lo studio delle proprietà fotofisiche dei metallopolimeri ottenuti conferma che i complessi di iridio introdotti governano le proprietà ottiche del materiale, soprattutto in termini di intensità di emissione. Tutti i complessi introdotti nella matrice polimerica hanno manifestato un marcato *blue-shift* e un aumento di intensità di emissione. Tuttavia, l'efficacia del *color-tuning* dato dalla variazione dei leganti ciclometallanti sui metallopolimeri è decisamente ridotta, a differenza dei complessi in soluzione nei quali la modulazione del colore di emissione è apprezzabile.

In virtù delle proprietà fisiche e ottiche mostrate, i materiali ibridi sintetizzati sono promettenti per applicazioni nell'ambito della scienza dei materiali. In particolare, possono trovare applicazione nel settore fotovoltaico come concentratori solari luminescenti incolo-

ri. Al fine di modulare e ampliare l'intervallo di lunghezze d'onda assorbite e riemesse dal materiale ibrido, in futuro potrebbe essere interessante introdurre all'interno della catena diversi luminofori di varia natura (organici, metallici), in modo tale da produrre un'emissione in grado di coprire tutto l'intervallo della luce visibile con particolare attenzione alla zona del rosso e del vicino infrarosso, nelle quali si riscontrano le maggiori efficienze delle celle solari a silicio monocristallino (mc-Si).

5 Parte Sperimentale

Procedura generale

I **solventi** MeOH (metanolo–Sigma-Aldrich), toluene (Sigma-Aldrich), DCM (diclorometano – Sigma-Aldrich), t-BuOH (tert-butanolo – Sigma-Aldrich) ed Et2O (etere etilico – Sigma-Aldrich) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. Il solvente THF (tetraidrofurano – Sigma-Aldrich) è stato sottoposto a distillazione.

I **reagenti** NaN_3 (sodio azide), Et_3N (trietilammina – Sigma-Aldrich), HCl 37% V/V (acido cloridrico – Sigma-Aldrich), KOH (idrossido di potassio – Sigma-Aldrich), NH_4PF_6 (esafluorofosfato di ammonio – Alfa Aesar), K_2CO_3 (carbonato di potassio – Sigma-Aldrich), H_2SO_4 96% v/v (acido solforico – Sigma-Aldrich), CF_3COOH (acido trifluoroacetico – Sigma-Aldrich), 2-ciano-5-bromopiridina (Sigma-Aldrich) e NaOH (idrossido di sodio – Sigma-Aldrich) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. MMA (metil metacrilato – Sigma-Aldrich) è stato sottoposto a distillazione sotto vuoto. AIBN (azobisisobutirronitrile – Sigma-Aldrich) è stato ricristallizzato. Nelle cromatografie, silice e allumina sono state utilizzate senza trattamenti ulteriori.

Le reazioni, ove necessario, sono state condotte in atmosfera inerte utilizzando una doppia linea vuoto-argon. Tutti i copolimeri ottenuti sono stati filmati tramite casting, utilizzando 0,200-0,250 g di prodotto e circa 0,20-0,30 mL di cloroformio.

I prodotti sono stati caratterizzati attraverso spettroscopia NMR, ESI-MS ed UV-Vis. Gli **spettri NMR** sono stati registrati a 298K impiegando lo strumento Varian Mercury Plus VX400 (1H, 399.9 MHz, 13C, 100.6 MHz) e Bruker Avance NEO (1H, 600.08 MHz, 13C, 150.93 MHz). Tutti i valori di chemical shift sono riportati in ppm (scala δ) ricorrendo, come standard interno, alla risonanza del residuo protonico non deuterato: DMSO-d_6 (1.93 ppm), $CDCl_3$ (7.26 ppm). I solventi deuterati utilizzati sono stati impiegati senza ulteriori purificazioni.
Le **analisi ESI-MS** sono state svolte utilizzando uno spettrometro di massa WATERS ZQ 4000, mediante iniezione diretta di una soluzione dei composti in CH_3CN o CH_3OH.

Gli **spettri UV-Vis** sono stati registrati su spettrofotometro a doppio raggio VARIAN CARY IE, utilizzando cuvette di quarzo di spessore 1.00 cm ed una larghezza di banda superiore (SBW) pari a 1.0 nm.

Gli **spettri di emissione** sono stati registrati con uno spettrofluorimetro Edinburgh FLS920P dotato di lampada ad arco di xeno, monocromatore a doppia eccitazione e singola emissione, tubo fotomoltiplicatore Hamamatsu R928P (185-850 nm) con raffreddamento Peltier. Gli spettri di eccitazione ed emissione sono stati corretti per intensità della sorgente (lampada e reticolo) e risposta spettrale di emissione (detector e reticolo) mediante l'utilizzo di una curva di calibrazione dello strumento.
I tempi di vita, determinati mediante la tecnica *Time Correlated Single Photon Counting* (TCSPC), sono stati misurati utilizzando come fonte di eccitazione dispositivi LED (EPLED 365, FHWM <800 ps, *repetition rate* compreso tra 10 kHz e 1 MHz) ed il tubo fotomoltiplicatore come detector.
Le misure in assenza di ossigeno sono state effettuate dopo aver degasato le soluzioni in atmosfera di azoto per 10 minuti utilizzando una cuvetta in quarzo dotata di setto in silicone.
Gli spettri di emissione a 77K sono stati raccolti impiegando un tubo porta campione in quarzo posto all'interno di un dewar contenente azoto liquido.
Gli spettri di emissione dei copolimeri sono stati registrati in solido, depositando un'aliquota di campione su una striscia biadesiva carbon tape inserita in un apposito porta campione.

Le **rese quantiche di emissione** (Φ_S) sono state determinate mediante il metodo delle soluzioni otticamente diluite riportato da Crosby e Demas, impiegando una soluzione madre avente assorbanza >0.1; è stata quindi ottenuta una soluzione diluita con fattore 1:10, corrispondente a valori di assorbanza rientranti nell'intervallo di linearità della legge di Lambert-Beer (<0.1). Come riferimento è stata utilizzata una soluzione acquosa di $[Ru(bpy)_3]_2{}^+[Cl]^-$ (Φ_R= 0,028). La resa quantica di emissione è stata quindi calcolata

utilizzando la relazione:

$$\Phi_S = \Phi_R \cdot \left[\frac{A_R(\lambda_R)}{A_S(\lambda_S)}\right] \cdot \left[\frac{I_R(\lambda_R)}{I_S(\lambda_S)}\right] \cdot \left[\frac{n_S^2}{n_R^2}\right] \cdot \left[\frac{D_S}{D_R}\right]$$

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

Le analisi sui pesi molecolari dei copolimeri ottenuti sono state effettuate mediante *gel permeation cromatography* (GPC), utilizzando un apparato HPLC Lab Flow 2000 munito di iniettore Rheodyne 7725i, colonna Phenomenex Phenogel 5 (micron) MXM o colonna Phenomenex Phenogel 5 (micron) Mixed MXL e un rivelatore ad indice di rifrazione modello Knauer RI K-2301. La retta di calibrazione è stata ottenuta utilizzando standard di polistirene monodispersi.

Abbreviazioni

AIBN: azobisisobutirronitrile

Al_2O_3: allumina

$CDCl_3$-d: cloroformio deuterato

CH_3Cl: cloroformio

CF_3COOH: acido trifluoroacetico

DCM: diclorometano

DMSO-d_6: dimetilsolfossido deuterato

Et_2O: etere etilico

Et_3N: trietilammina

EtOAc: etil acetato

EtOH: etanolo

H_2O: acqua

H_2SO_4: acido solforico

HCl: acido cloridrico

Hex: esano

$IrCl_3 \cdot 3{,}08H_2O$: iridio(III) cloruro triidrato

K_2CO_3: carbonato di potassio

KOH: idrossido di potassio

L_t: 2-(2-(tert-butil)-2H-tetrazol-5-il)-5-(4-vinilfenil)piridina

$MgSO_4$: magnesio solfato

MMA: metilmetacrilato

NaN_3: sodio azide

NH_4PF_6: esafluorofosfato di ammonio

$Pd(PPh_3)_4$: tetrakis(trifenilfosfina)palladio(0)

PDI: indice di polidispersità

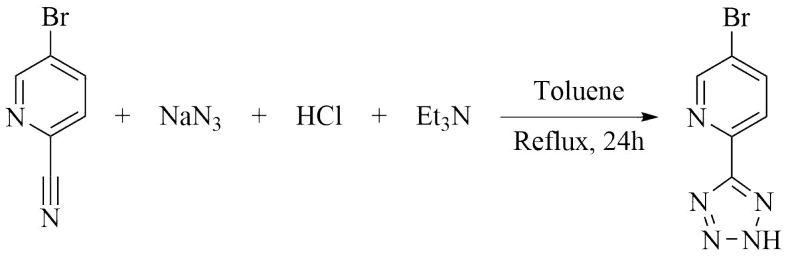
r.t.: temperatura ambiente

SiO_2: silice

t-BuOH: terbutanolo

THF: tetraidrofurano

Sintesi 5-bromo-2-(1H-tetrazol-5-il)piridina



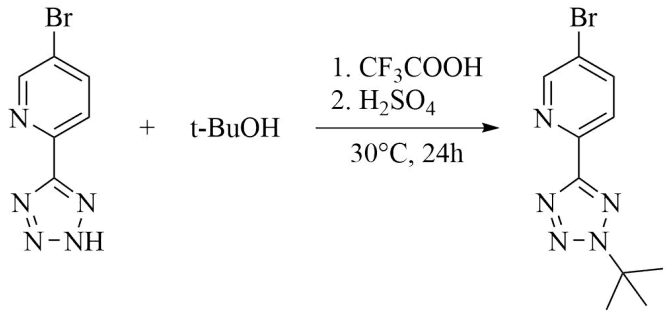
In un pallone a due colli da 100 mL, munito di refrigerante, si introducono toluene (20 mL) e trietilammina (Et_3N) (0,76 mL; 5,46 mmol). Si pone quindi il pallone in un bagno di ghiaccio e vi si introduce HCl (37% w/w; 0,45 mL; 5,46 mmol). La sospensione ottenuta si mantiene sotto agitazione per 15 minuti alla temperatura di 0°C, dopodiché si procede all'aggiunta di sodio azide (NaN_3) (355 mg; 5,46 mmol) e 2-ciano-5-bromopiridina (500 mg; 2,73 mmol). Si porta la miscela alla temperatura di riflusso e la si mantiene sotto agitazione magnetica per 24 ore.
Al termine della reazione si elimina il solvente per evaporazione sottovuoto, quindi si dissolve la miscela solida nella minima quantità di acqua lievemente alcalinizzata con KOH. Alla soluzione ottenuta si aggiunge HCl al 37%(w/w) goccia a goccia fino all'ottenimento di un precipitato persistente, isolato per filtrazione. In seguito a essiccazione in alto vuoto si ottiene il prodotto desiderato sotto forma di solido bianco amorfo.

Resa: 92,4%; 570,6 mg; 2,52 mmol.

^{1}H-NMR, 400 MHz, DMSO-d_6, δ(ppm): 8.94 (d, J=2.3 Hz, 1H), 8.34 (dd, J=8.4, 2.4 Hz, 1H), 8.16 (d, J=8.4 Hz, 1H).

^{13}C-NMR, 400 MHz, DMSO-d_6, δ(ppm): 154.80, 150.96, 142.53, 140.87, 124.14, 122.52.

Sintesi 5-bromo-2-(2-(tert-butil)-2H-tetrazol-5-il)piridina



In un pallone a due colli da 100 mL si introducono 5-bromo-2-(1H-tetrazol-5-il)piridina (555,4 mg; 2,46 mmol) e t-BuOH (15 mL; 158 mmol). Si aggiungono quindi acido trifluoroacetico (CF_3COOH) (2 mL; 26,1 mmol) e H_2SO_4 goccia a goccia (96% (w/w); 2 mL; 35,8 mmol). Si mantiene la miscela sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per 24 ore.

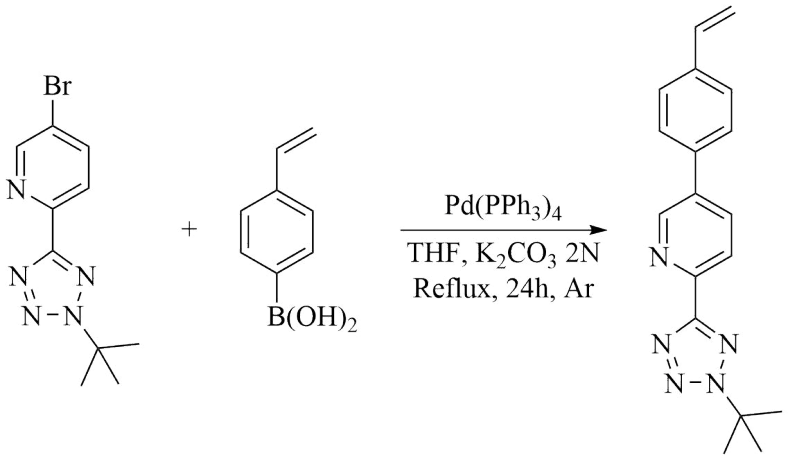
Al termine della reazione, si versa il grezzo in un becher da 500 mL contenente ghiaccio e si tratta la soluzione con KOH solida fino a ottenere un ambiente fortemente basico (pH$\geq$12). A questo punto, si estrae la miscela con cloroformio (3 $\times$ 10 mL di CH_3Cl) e la fase organica ottenuta viene anidrificata con $MgSO_4$. In seguito alla rimozione del solvente a pressione ridotta, si isola un residuo oleoso di colore giallo, che viene purificato tramite colonna cromatografica su SiO_2 come fase stazionaria. L'eluizione con una miscela DCM/EtOAc 9:1 (V/V), porta all'ottenimento del prodotto desiderato.

Resa: 87,6%; 608,1 mg; 2,16 mmol.

^{1}H-NMR, 400 MHz, $CDCl_3$-d, δ(ppm): 8.80 (dd, J = 2.4, 0.7 Hz, 1H), 8.13 (dd, J = 8.4, 0.8 Hz, 1H), 7.95 (dd, J = 8.4, 2.3 Hz, 1H), 1.79 (s, 9H).

^{13}C-NMR, 101 MHz, $CDCl_3$-d, δ(ppm): 163.57, 151.42, 145.75, 139.81, 123.68, 121.92, 64.71, 29.49.

Sintesi 2-(2-(tert-butil)-2H-tetrazol-5-il)-5-(4-vinilfenil)piridina



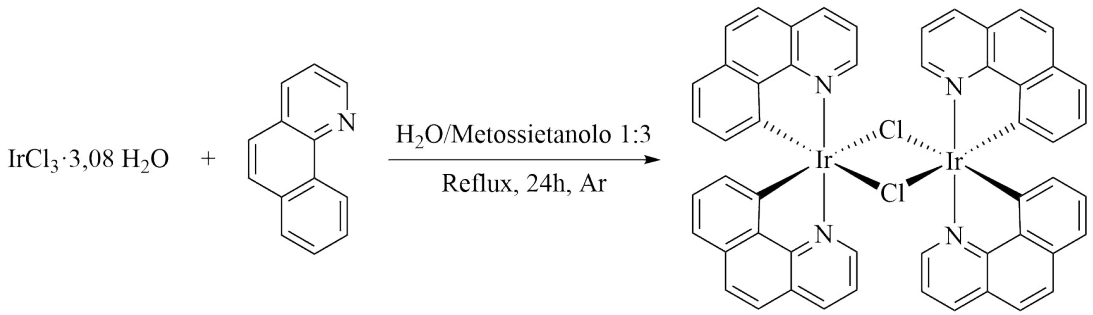
In un pallone a due colli da 100 mL, munito di refrigerante e mantenuto in atmosfera inerte di Ar, si introducono il derivato tetrazolico sostituito ottenuto dalla precedente reazione (608,1 mg; 2,16 mmol), acido 4-vinilfenilboronico (398,7 mg; 2,69 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (311,3 mg; 0,2694 mmol), $K_2CO_{3\ (aq)}$ 2N (5 ml) e THF (15 mL). Si porta quindi la miscela alla temperatura di riflusso ($\approx$ 70°C) e la si mantiene sotto agitazione per 24 ore.
Al termine della reazione si estrae la miscela con brine e acetato di etile. In seguito ad anidrificazione e filtrazione della fase organica risultante, si ottiene una soluzione gialla limpida che viene purificata tramite colonna cromatografica su SiO_2 come fase stazionaria. L'eluizione con una miscela Hex/EtOAc 7:3 (V/V), porta all'ottenimento del prodotto desiderato (L_t).

Resa: 55,6%; 366,3 mg; 1,20 mmol.

^{1}H-NMR, 400 MHz, $CDCl_3$-d, δ(ppm): 9.04 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 8.34 (dd, J = 8.2, 0.8 Hz, 1H), 8.06 (dd, J = 8.2, 2.3 Hz, 1H), 7.66 – 7.59 (m, 2H), 7.59 – 7.51 (m, 2H), 6.78 (dd, J = 17.6, 10.9 Hz, 1H), 5.84 (dd, J = 17.6, 0.8 Hz, 1H), 5.33 (dd, J = 10.9, 0.8 Hz, 1H), 1.85 (s, 9H).

^{13}C-NMR, 101 MHz, $CDCl_3$-d, δ(ppm): 163.93, 148.35, 145.69, 138.13, 137.31, 136.32, 136.18, 135.47, 127.40, 127.20, 122.69, 115.08, 64.74, 29.61.

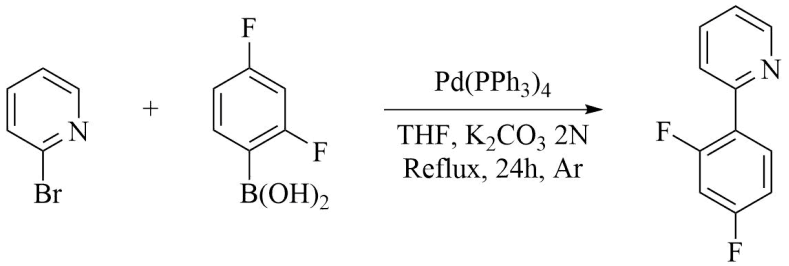
Sintesi del dimero $[Ir(bq)_2Cl]_2$



In un pallone a due colli da 250 mL, munito di refrigerante e mantenuto in atmosfera inerte di Ar, si introducono $IrCl_3{\cdot}3{,}08H_2O$ (250 mg; 0,71 mmol) e benzochinolina (317 mg; 1,77 mmol), seguiti da circa 25 mL di una miscela di acqua e metossietanolo in rapporto 1:3 (V/V) (6,7 mL H_2O + 20 mL metossietanolo). Si porta quindi la miscela alla temperatura di riflusso ($\approx$ 120°C) e la si mantiene sotto agitazione magnetica per 24 ore. Al termine della reazione si raffredda il pallone in un bagno di ghiaccio e vi si aggiunge un'aliquota di H_2O tale da provocare la formazione di un precipitato. A precipitazione completa, si filtra la sospensione con un filtro a due vie eliminando la fase acquosa, per poi ridisciogliere il precipitato in DCM. La fase organica così ottenuta viene anidrificata con $MgSO_4$ e per allontanamento del solvente si ricava il prodotto desiderato sotto forma di solido amorfo di colore giallo ocra.

Resa: 96,2%; 397,6 mg; 0,340 mmol.

Sintesi 2-(2,4-difluorofenil)piridina



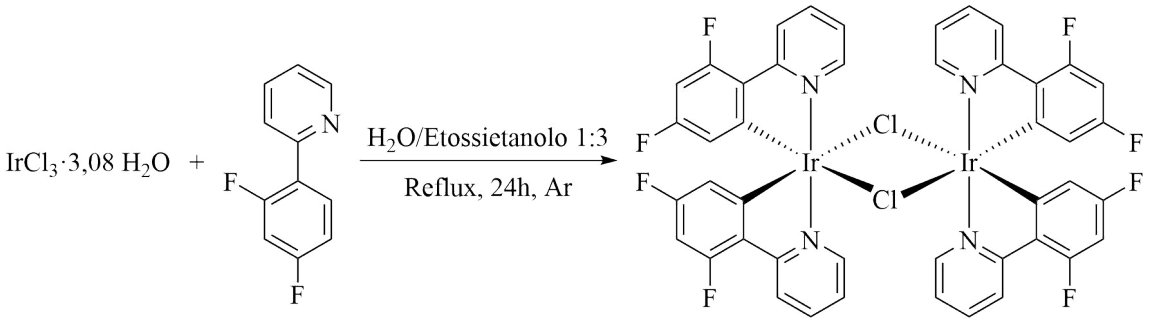
In un pallone a due colli da 100 mL, munito di refrigerante e mantenuto in atmosfera inerte di Ar, si introducono 2-bromopiridina (0,5 mL; 828,5 mg; 5,24 mmol), acido (2,4-difluorofenil)boronico (662 mg; 4,19 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (605 mg; 0,524 mmol), $K_2CO_{3\,(aq)}$ 2N (5 ml) e THF (15 mL). Si porta quindi la miscela alla temperatura di riflusso ($\approx$ 70°C) e la si mantiene sotto agitazione magnetica per 24 ore.
Al termine della reazione si estrae la miscela con H_2O e DCM (3 $\times$ 20 mL di DCM). In seguito ad anidrificazione e filtrazione della fase organica risultante, si ottiene una soluzione limpida che viene purificata tramite colonna cromatografica su SiO_2 come fase stazionaria. L'eluizione con una miscela Hex/EtOAc 9:1 (V/V), porta all'ottenimento del prodotto desiderato sotto forma di olio incolore.

Resa: 42,2%; 338,0 mg; 1,77 mmol.

^{1}H-NMR, 400 MHz, $CDCl_3$-d, δ(ppm): 8.70 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 8.00 (td, J = 8.8, 6.6 Hz, 1H), 7.74 (d, J = 3.7 Hz, 2H), 7.24 (h, J = 4.6 Hz, 1H), 7.00 (td, J = 8.4, 2.6 Hz, 1H), 6.90 (ddd, J = 11.3, 8.8, 2.6 Hz, 1H).

^{13}C-NMR, 101 MHz, $CDCl_3$-d, δ(ppm): 164.58 (d, J_{C-F} = 12.3 Hz), 162.02 (t, J_{C-F} = 12.5 Hz), 159.44 (d, J_{C-F} = 12.2 Hz), 152.61, 149.84, 136.66, 132.26 (dd, J_{C-F} = 9.7, 4.6 Hz), 124.35 (d, J_{C-F} = 9.4 Hz), 122.56, 112.01 (dd, J_{C-F} = 21.0, 3.7 Hz), 104.48 (t, J_{C-F} = 26.3 Hz).

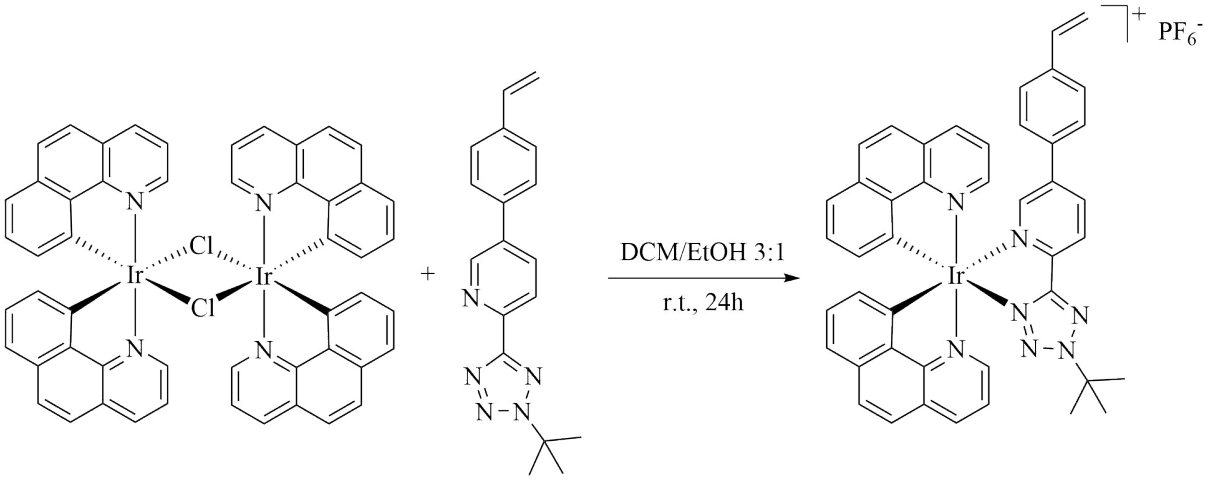
Sintesi del dimero $[Ir(F_2ppy)_2Cl]_2$



In un pallone a due colli da 250 mL, munito di refrigerante e mantenuto in atmosfera inerte di Ar, si introducono $IrCl_3{\cdot}3{,}08H_2O$ (250 mg; 0,71 mmol) e 2-(2,4-difluorofenil)piridina (338 mg; 1,77 mmol), seguiti da circa 25 mL di una miscela di acqua ed etossietanolo in rapporto 1:3 (V/V) (6,7 mL H_2O + 20 mL etossietanolo). Si porta quindi la miscela alla temperatura di riflusso ($\approx$ 120°C) e la si mantiene sotto agitazione magnetica per 24 ore. Al termine della reazione, si raffredda il pallone in un bagno di ghiaccio e vi si aggiunge un'aliquota di H_2O tale da provocare la formazione di un precipitato. A precipitazione completa, si filtra la sospensione con un filtro a due vie eliminando la fase acquosa, dopodiché si ridiscioglie il precipitato in DCM. La fase organica così ottenuta viene anidrificata con $MgSO_4$ e per allontanamento del solvente si ricava il prodotto desiderato sotto forma di solido amorfo di colore giallo.

Resa: 91,4%; 393,8 mg; 0,323 mmol.

Sintesi del complesso $[Ir(bq)_2L_t]PF_6$



In un pallone da 100 mL si introducono il dimero $[Ir(bq)_2Cl]_2$ (76,7 mg; 0,0655 mmol) e il legante terbutilato (L_t) (50 mg; 0,164 mmol), seguiti da 20 mL di una miscela DCM/EtOH 3:1 (V/V) (15 mL DCM + 5 mL EtOH). Si mantiene la miscela sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per 24 ore.

Al termine della reazione, si aggiunge al pallone di reazione una punta di spatola di NH_4PF_6 e si prolunga l'agitazione per altre due ore. Si elimina quindi il solvente per evaporazione sottovuoto, dopodiché si recupera la miscela in DCM e la si filtra per eliminare residui insolubili. Si ottiene così una soluzione limpida che, previa concentrazione, viene purificata mediante colonna cromatografica su Al_2O_3, utilizzando un gradiente di eluizione da DCM a DCM/Acetone 9:1 (V/V). La precipitazione in Et_2O della frazione di interesse porta all'ottenimento del prodotto desiderato sotto forma di solido amorfo di colore giallo.

Resa: 73,7%; 96,4 mg; 0,0965 mmol.

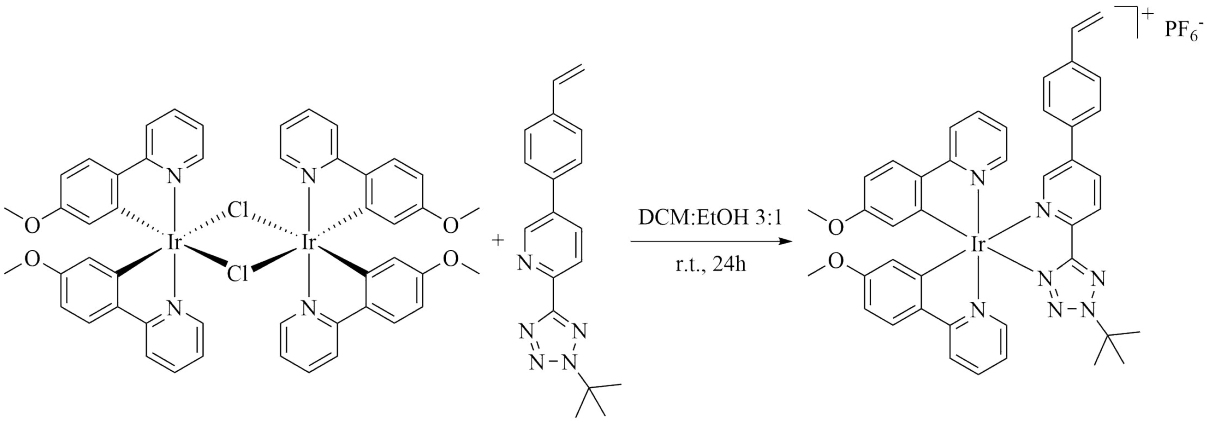
ESI-MS, (m/z) $[M^+]$: 854

^{1}H-NMR, 600 MHz, $CDCl_3$-d, δ(ppm): 8.61 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.34 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.31 (dd, J = 7.9, 5.9 Hz, 2H), 8.18 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 8.01 (s, 2H), 7.86 (dd, J = 11.8, 8.8 Hz, 2H), 7.68 (dd, J = 14.1, 8.8 Hz, 2H), 7.63 (dt, J = 8.5, 4.8 Hz, 1H), 7.55 – 7.52 (m, 1H), 7.51 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.45 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.36 (d, J = 8.0

Hz, 2H), 7.16 (dt, J = 15.0, 7.6 Hz, 2H), 7.10 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 6.66 (dd, J = 17.6, 11.0 Hz, 1H), 6.40 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 6.27 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 5.77 (d, J = 17.6 Hz, 1H), 5.31 (d, J = 10.8 Hz, 1H), 1.77 (s, 9H).

^{13}C-NMR, 151 MHz, $CDCl_3$-d, δ(ppm):166.74, 157.60, 156.82, 149.16, 148.67, 148.19, 144.00, 143.49, 141.26, 141.16, 140.79, 140.76, 139.18, 137.62, 137.49, 137.41, 135.73, 134.29, 134.13, 133.52, 130.30, 130.02, 129.76, 129.49, 128.95, 127.34, 127.30, 127.17, 127.15, 125.34, 124.04, 123.44, 122.85, 122.29, 121.19, 120.60, 115.92, 68.85, 29.32.

Sintesi del complesso $[Ir(OMeppy)_2L_t]PF_6$



In un pallone da 100 mL si introducono il dimero $[Ir(OMeppy)_2Cl]_2$ (78,1 mg; 0,0655 mmol) e il legante terbutilato (L_t) (50 mg; 0,164 mmol), seguiti da 20 mL di una miscela DCM/EtOH 3:1 (V/V) (15 mL DCM + 5 mL EtOH). Si mantiene la miscela sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per 24 ore.

Al termine della reazione, si aggiunge al pallone di reazione una punta di spatola di NH_4PF_6 e si prolunga l'agitazione per altre due ore. Si elimina quindi il solvente per evaporazione sottovuoto, dopodiché si recupera la miscela in DCM e la si filtra per eliminare residui insolubili. Si ottiene così una soluzione limpida che, previa concentrazione, viene purificata mediante colonna cromatografica su Al_2O_3, utilizzando un gradiente di eluizione da DCM a DCM/Acetone 9:1 (V/V). La precipitazione in Et_2O della frazione di interesse porta all'ottenimento del prodotto desiderato sotto forma di solido amorfo di colore giallo.

Resa: 72,3%; 95,8 mg; 0,095 mmol.

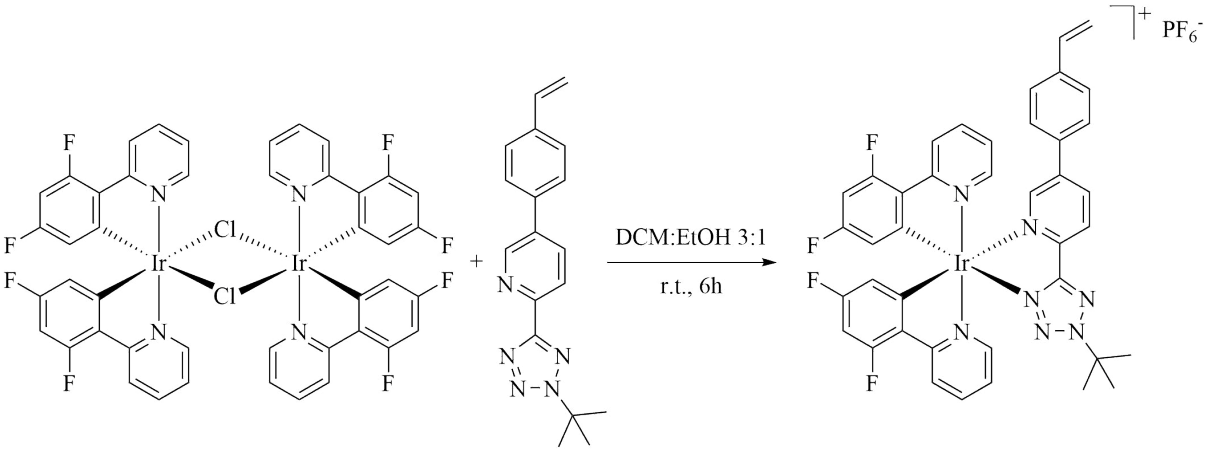
ESI-MS, (m/z) $[M^+]$: 866

^{1}H-NMR, 600 MHz, DMSO-d_6, δ(ppm): 8.62 (s, 1H), 8.31 – 8.16 (m, 1H), 8.13 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.99 (s, 1H), 7.93 – 7.87 (m, 3H), 7.83 (dt, J = 14.6, 7.1 Hz, 2H), 7.74 (d, J = 5.9 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.45 – 7.30 (m, 2H), 7.13 (t, J = 6.7 Hz, 1H), 7.06 (t, J = 6.7 Hz, 1H), 6.77 (dd, J = 17.7, 11.0 Hz, 1H), 6.71 (dd, J = 8.7, 2.6 Hz, 1H), 6.60 (dd, J = 8.7, 2.6 Hz, 1H), 5.96 (d, J = 17.7 Hz, 1H), 5.62 (dd, J = 10.8, 2.6 Hz,

2H), 5.40 – 5.32 (m, 1H), 3.55 (d, J = 12.9 Hz, 6H), 1.74 (s, 9H).

^{13}C-NMR, 151 MHz, DMSO-d_6, δ(ppm): 166.70, 165.97, 165.80, 160.54, 159.82, 149.95, 149.56, 147.51, 146.50, 142.58, 139.92, 138.91, 138.70, 137.60, 137.19, 136.86, 135.54, 135.39, 133.31, 127.28, 126.92, 126.32, 124.67, 122.89, 122.55, 120.93, 119.28, 119.04, 117.40, 116.42, 115.58, 109.73, 107.73, 106.95, 68.33, 54.70, 54.43, 28.60.

Sintesi del complesso $[Ir(F_2ppy)_2L_t]PF_6$



In un pallone da 100 mL si introducono il dimero $[Ir(F_2ppy)_2Cl]_2$ (79,6 mg; 0,0655 mmol) e il legante terbutilato (L_t) (50 mg; 0,164 mmol), seguiti da 20 mL di una miscela DCM/EtOH 3:1 (V/V) (15 mL DCM + 5 mL EtOH). Si mantiene la miscela sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per 6 ore.

Al termine della reazione, si aggiunge al pallone di reazione una punta di spatola di NH_4PF_6 e si prolunga l'agitazione per altre due ore. Si elimina quindi il solvente per evaporazione sottovuoto, dopodiché si recupera la miscela in DCM e la si filtra per eliminare residui insolubili. Si ottiene così una soluzione limpida che, previa concentrazione, viene purificata mediante colonna cromatografica su Al_2O_3, utilizzando un gradiente di eluizione da DCM a DCM/Acetone 9:1 (V/V). La precipitazione in etere di petrolio della frazione di interesse porta all'ottenimento del prodotto desiderato sotto forma di solido amorfo di colore giallo.

Resa: 95,4%; 127,9 mg; 0,125 mmol.

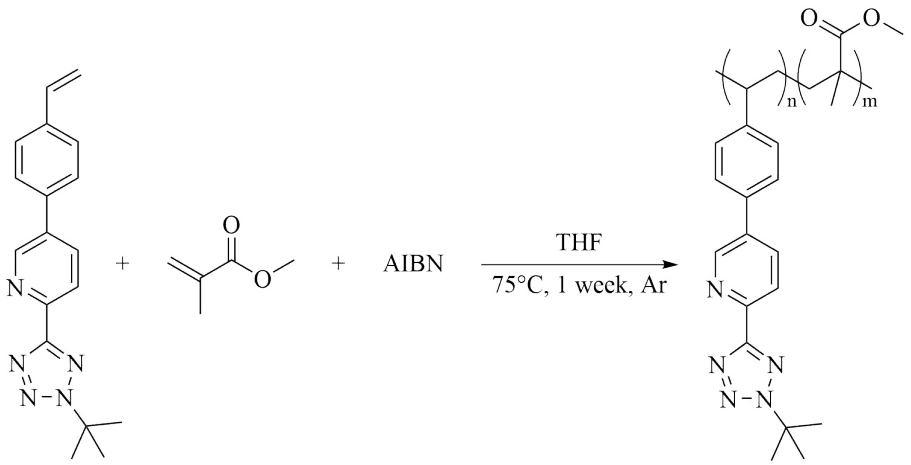
ESI-MS, (m/z) $[M^+]$: 878

^{1}H-NMR, 600 MHz, DMSO-d_6 δ(ppm): 8.67 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 8.30 (t, J = 9.4 Hz, 2H), 8.07 (q, J = 7.5, 6.9 Hz, 2H), 8.00 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 7.97 (dd, J = 6.0, 1.8 Hz, 1H), 7.92 (dd, J = 5.8, 1.7 Hz, 1H), 7.63 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.51 – 7.46 (m, 2H), 7.33 (ddd, J = 7.4, 5.9, 1.4 Hz, 1H), 7.26 (ddd, J = 7.4, 5.8, 1.4 Hz, 1H), 7.05 (ddd, J =

12.1, 9.3, 2.4 Hz, 1H), 6.93 (ddd, J = 12.3, 9.5, 2.4 Hz, 1H), 6.77 (dd, J = 17.6, 11.0 Hz, 1H), 5.97 (d, J = 17.7 Hz, 1H), 5.70 (dd, J = 8.4, 2.4 Hz, 1H), 5.60 (dd, J = 8.5, 2.4 Hz, 1H), 5.37 (d, J = 11.0 Hz, 1H), 1.74 (s, 9H).

^{13}C-NMR, 151 MHz, DMSO-d_6, δ(ppm): 165.70, 162.60 (d, J = 7.0 Hz), 162.16 (d, J = 6.9 Hz), 161.24, 161.15, 159.26, 151.36 (d, J = 6.6 Hz), 150.88, 150.72, 148.31 (d, J = 6.7 Hz), 148.03, 142.14, 140.44, 140.38, 140.25, 138.76, 138.28, 135.56, 133.30, 130.40, 128.21 – 127.91 (m), 127.90, 127.26, 127.15, 124.97, 124.83, 124.60, 123.55 (d, J = 19.2 Hz), 123.11 (d, J = 19.6 Hz), 116.38, 113.68 (d, J = 17.0 Hz), 113.44 (d, J = 18.0 Hz), 99.47 (t, J = 27.2 Hz), 99.07 (t, J = 27.1 Hz), 68.62, 28.55.

Sintesi del copolimero MMA – L_t 1



In uno Schlenk posto sotto atmosfera inerte di argon, si introducono il legante L_t (50,0 mg; 0,164 mmol) e MMA (0,873 mL; 820,7 mg; 8,197 mmol), seguiti da AIBN (10,8 mg; 0,066 mmol) e THF anidro (4 mL). Si mantiene la soluzione sotto agitazione magnetica in un bagno termostatato a 75°C per una settimana.

Al termine della reazione si concentra la soluzione per evaporazione sottovuoto e la si aggiunge, goccia a goccia, ad un becher da 500 mL contenente Et_2O freddo agitato vigorosamente. Si forma così un precipitato che viene isolato per filtrazione e ridisciolto in DCM. Si ripetono le fasi di precipitazione e filtrazione, dalle quali, previa essiccamento in vuoto, si ottiene il prodotto desiderato sotto forma di solido bianco.

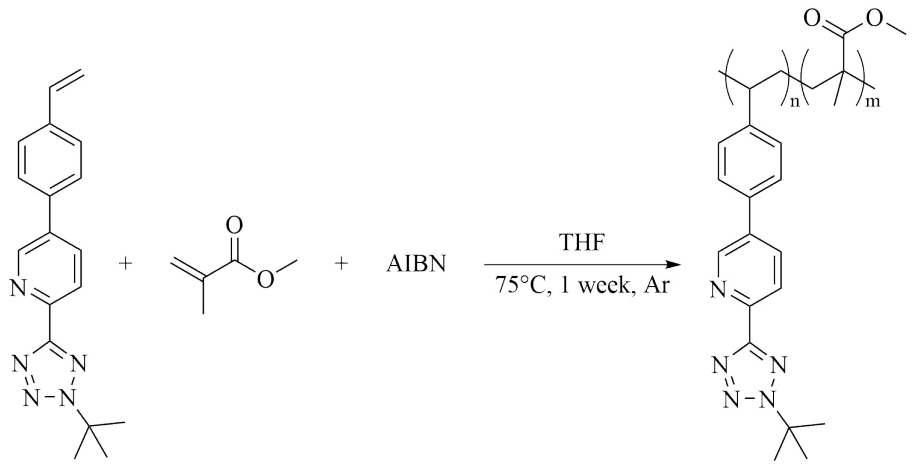
Resa: 650,3 mg.

Percentuale di L_t nel copolimero: 9,1%

$\overline{Mn}$: 14000 g/mol

PDI: 1,4

Sintesi del copolimero MMA−L_t 2



In uno Schlenk mantenuto in atmosfera inerte di argon, si introducono il legante L_t (50,0 mg; 0,164 mmol) e MMA (0,873 mL; 820,7 mg; 8,197 mmol), seguiti da AIBN (10,8 mg; 0,066 mmol) e THF anidro (2 mL). Si mantiene la soluzione sotto agitazione magnetica in un bagno termostatato a 75°C per una settimana.

Al termine della reazione si concentra la soluzione per evaporazione sottovuoto e la si aggiunge, goccia a goccia, ad un becher da 500 mL contenente Et_2O freddo agitato vigorosamente. Si forma così un precipitato che viene isolato per filtrazione e ridisciolto in DCM. Si ripetono le fasi di precipitazione e filtrazione, dalle quali, previa essiccamento in vuoto, si ottiene il prodotto desiderato sotto forma di solido bianco.

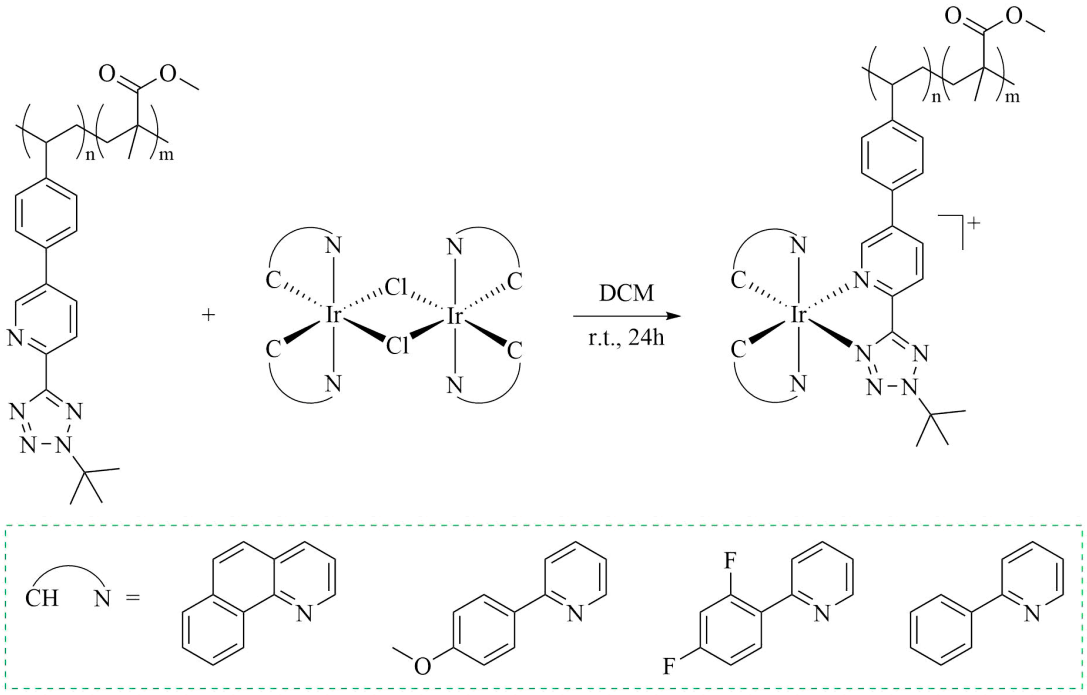
Resa: 554,8 mg.

Percentuale di L_t nel copolimero: 13,6%

$\overline{Mn}$: 27000 g/mol

PDI: 1,3

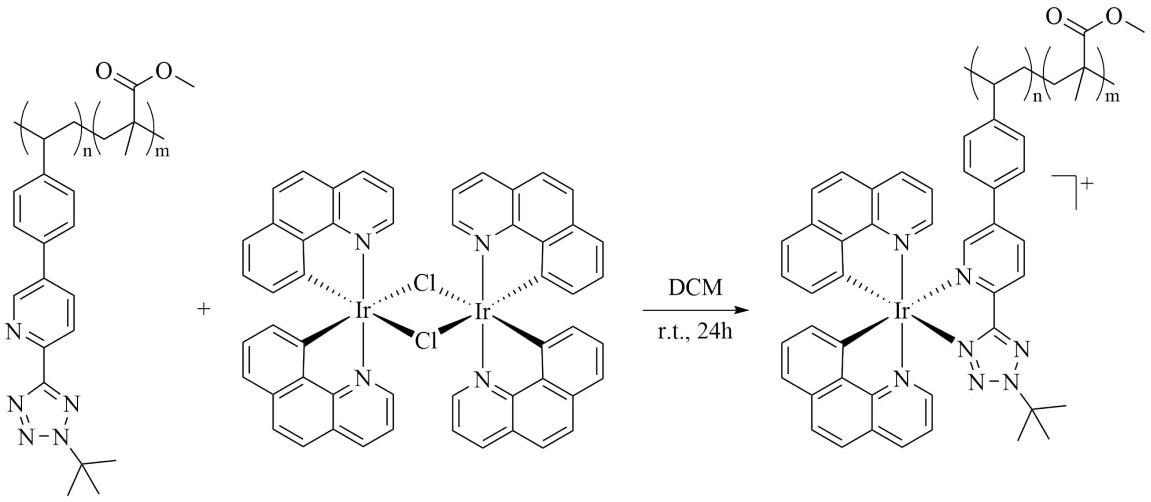
Procedura generale di complessazione del copolimero MMA−L_t



In un pallone da 100 mL si introducono 100 mg di copolimero MMA−L_t, un dimero di iridio di tipo $[Ir(C\hat{}N)_2]^+$ in opportuno rapporto molare rispetto alle unità libere di legante (rapporto dimero:L_t = 1:20 o 1:10) e 15 mL di DCM. Si mantiene la miscela sotto agitazione magnetica e a temperatura ambiente per 24 ore.

Al termine della reazione si concentra la soluzione per evaporazione sottovuoto e la si precipita, goccia a goccia, in un becher contenente Et_2O freddo vigorosamente agitato. In seguito a filtrazione e successivo essiccamento in vuoto, si ottiene il prodotto desiderato sotto forma di solido amorfo di colore bianco.

Complessazione del copolimero 1 con $[Ir(bq)_2Cl]_2$



1:20

In un pallone da 100 mL si introducono il copolimero 1 (100 mg, 0,652 μmol di L_t), il dimero $[Ir(bq)_2Cl]_2$ (0,038 mg; 0,032 μmol; introdotti come 38 μL di soluzione stock 1 mg/1 mL in DCM) e DCM (15 mL).

Resa: 36,0 mg.

$\overline{\mathbf{Mn}}$ **:** 23000 g/mol

PDI: 1,3

1:10

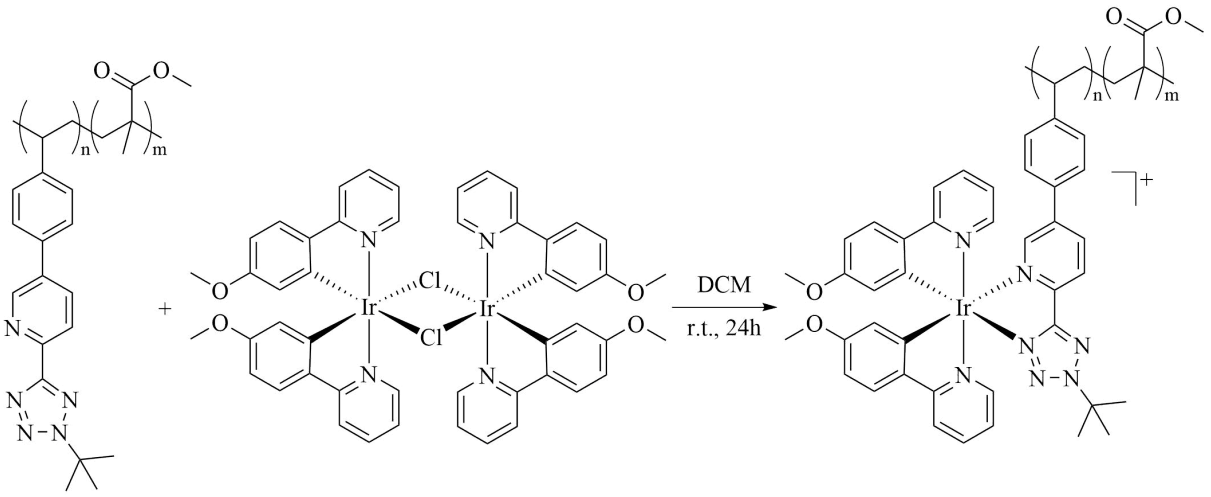
In un pallone da 100 mL si introducono il copolimero 1 (100 mg, 0,652 μmol di L_t), il dimero $[Ir(bq)_2Cl]_2$ (0,076 mg; 0,065 μmol; introdotti come 76 μL di soluzione stock 1 mg/1 mL in DCM) e DCM (15 mL).

Resa: 72,2 mg.

$\overline{\mathbf{Mn}}$ **:** 22600 g/mol

PDI: 1,3

Complessazione del copolimero 1 con $[Ir(OMeppy)_2Cl]_2$



1:20

In un pallone da 100 mL si introducono il copolimero 1 (92 mg, 0,438 μmol di L_t), il dimero $[Ir(OMeppy)_2Cl]_2$ (0,026 mg; 0,022 μmol; introdotti come 26 μL di soluzione stock 1 mg/1 mL in DCM) e DCM (15 mL).

Resa: 70,0 mg.

$\overline{\mathbf{Mn}}$ **:** 24600 g/mol

PDI: 1,3

1:10

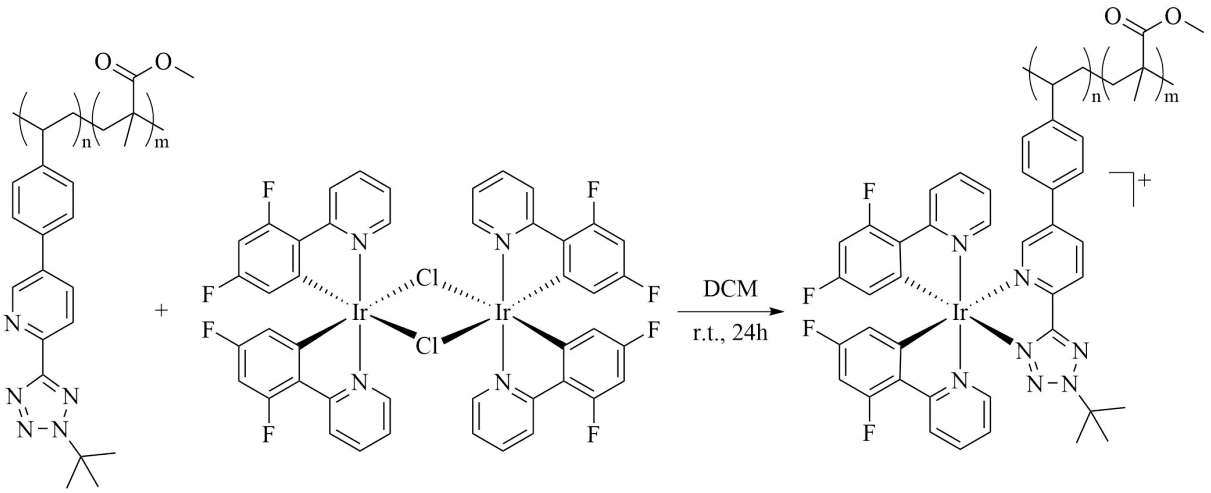
In un pallone da 100 mL si introducono il copolimero 1 (100 mg, 0,652 μmol di L_t), il dimero $[Ir(OMeppy)_2Cl]_2$ (0,078 mg; 0,065 μmol; introdotti come 78 μL di soluzione stock 1 mg/1 mL in DCM) e DCM (15 mL).

Resa: 61,0 mg.

$\overline{\mathbf{Mn}}$ **:** 22400 g/mol

PDI: 1,3

Complessazione del copolimero 1 con $[Ir(F_2ppy)_2Cl]_2$



1:20

In un pallone da 100 mL si introducono il copolimero 1 (100 mg, 0,652 μmol di L_t), il dimero $[Ir(F_2ppy)_2Cl]_2$ (0,039 mg; 0,033 μmol; introdotti come 39 μL di soluzione stock 1 mg/1 mL in DCM) e DCM (15 mL).

Resa: 77,3 mg.

$\overline{\mathbf{Mn}}$ **:** 22600 g/mol

PDI: 1,3

1:10

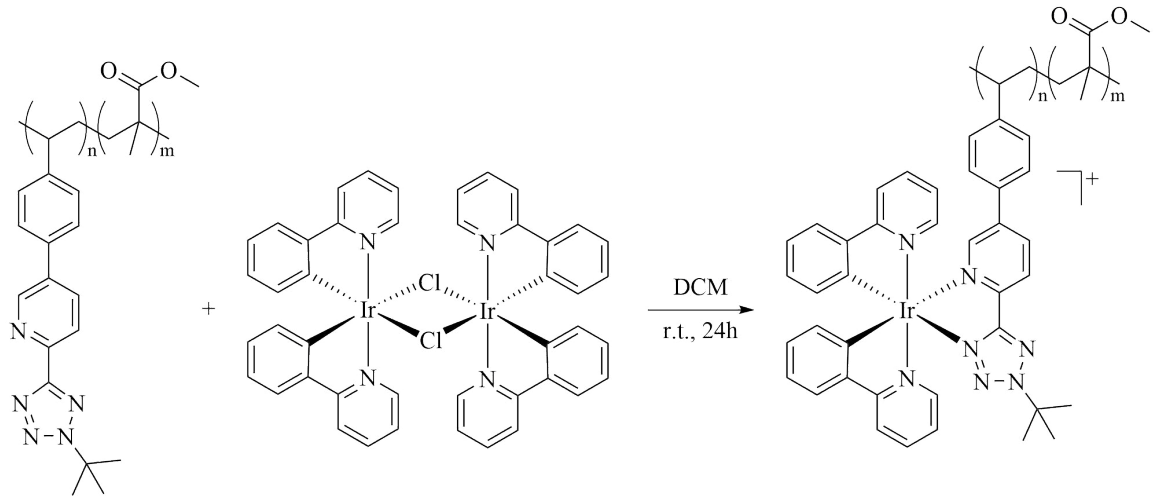
In un pallone da 100 mL si introducono il copolimero 1 (100 mg, 0,652 μmol di L_t), il dimero $[Ir(F_2ppy)_2Cl]_2$ (0,079 mg; 0,065 μmol; introdotti come 79 μL di soluzione stock 1 mg/1 mL in DCM) e DCM come solvente (15 mL).

Resa: 51,4 mg.

$\overline{\mathbf{Mn}}$ **:** 22900 g/mol

PDI: 1,3

Complessazione del copolimero 2 con $[Ir(ppy)_2Cl]_2$



1:20

In un pallone da 100 mL si introducono il copolimero 2 (100 mg, 0,508 μmol di L_t), il dimero $[Ir(ppy)_2Cl]_2$ (0,027 mg; 0,025 μmol; introdotti come 27 μL di soluzione stock 1 mg/1 mL in DCM) e DCM come solvente (15 mL).

Resa: 86,0 mg.

$\overline{\mathbf{Mn}}$ **:** 35400 g/mol

PDI: 1,6

1:10

In un pallone da 100 mL si introducono il copolimero 2 (100 mg, 0,508 μmol di L_t), il dimero $[Ir(ppy)_2Cl]_2$ (0,054 mg; 0,051 μmol; introdotti come 54 μL di soluzione stock 1 mg/1 mL in DCM) e DCM come solvente (15 mL).

Resa: 80,0 mg.

$\overline{\mathbf{Mn}}$ **:** 36600g/mol

PDI: 1,5

Riferimenti bibliografici

[1] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, and F. Barigelletti, "Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Iridium," *Topics in Current Chemistry*, vol. 281, pp. 143–203, 4 2007.

[2] J. E. Huheey, E. A. Keiter, and R. L. Keiter, *Chimica Inorganica: Pprincipi, Strutture, Reattività.* Piccin, 1999.

[3] M. A. Omary and H. H. Patterson, *Luminescence, theory.* Elsevier, 1 2016.

[4] C. E. Housecroft and E. C. Constable, "Over the lec rainbow: Colour and stability tuning of cyclometallated iridium(iii) complexes in light-emitting electrochemical cells," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 350, pp. 155–177, 11 2017.

[5] S. Stagni, S. Colella, A. Palazzi, G. Valenti, S. Zacchini, F. Paolucci, M. Marcaccio, R. Q. Albuquerque, and L. D. Cola, "Essential role of the ancillary ligand in the color tuning of iridium tetrazolate complexes," *Inorganic Chemistry*, vol. 47, pp. 10 509–10 521, 11 2008.

[6] V. Fiorini, S. Zacchini, P. Raiteri, R. Mazzoni, V. Zanotti, M. Massi, and S. Stagni, "Negatively charged ir(iii) cyclometalated complexes containing a chelating bis-tetrazolato ligand: Synthesis, photophysics and the study of reactivity with electrophiles," *Dalton Transactions*, vol. 45, pp. 12 884–12 896, 2016.

[7] V. Fiorini, A. D'Ignazio, K. D. Magee, M. I. Ogden, M. Massi, and S. Stagni, "Fully ir(iii) tetrazolate soft salts: The road to white-emitting ion pairs," *Dalton Transactions*, vol. 45, pp. 3256–3259, 2016.

[8] I. Zanoni, V. Fiorini, M. Rosado, B. Ballesteros, M. Androulidaki, M. Blosi, S. Ortelli, S. Stagni, M. Dondi, and A. L. Costa, "Encapsulation of cationic iridium(iii) tetrazole complexes into a silica matrix: Synthesis, characterization and optical properties," *New Journal of Chemistry*, vol. 42, pp. 9635–9644, 2018.

[9] V. Fiorini, I. Zanoni, S. Zacchini, A. L. Costa, A. Hochkoeppler, V. Zanotti, A. M. Ranieri, M. Massi, A. Stefan, and S. Stagni, "Methylation of ir(iii)-tetrazolato

complexes: An effective route to modulate the emission outputs and to switch to antimicrobial properties," *Dalton Transactions*, vol. 46, pp. 12 328–12 338, 2017.

[10] M. V. Werrett, S. Muzzioli, P. J. Wright, A. Palazzi, P. Raiteri, S. Zacchini, M. Massi, and S. Stagni, "Proton-induced reversible modulation of the luminescent output of rhenium(i), iridium(iii), and ruthenium(ii) tetrazolate complexes," *Inorganic Chemistry*, vol. 53, pp. 229–243, 1 2014.

[11] M. Reddy, M. L. P. Reddy, and K. S. Bejoymohandas, "Jphcphb c photochemistry review evolution of 2, 3-bipyridine class of cyclometalating ligands as efficient phosphorescent iridium(iii) emitters for applications in organic light emitting diodes," *"Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews"*, vol. 29, pp. 29–47, 2016. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/324653646

[12] B. Umamahesh, N. S. Karthikeyan, K. I. Sathiyanarayanan, J. M. Malicka, and M. Cocchi, "Tetrazole iridium(iii) complexes as a class of phosphorescent emitters for high-efficiency oleds," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, pp. 10 053–10 060, 2016.

[13] D. Singh, S. Bhagwan, R. K. Saini, V. Nishal, and I. Singh, *Development in Organic Light-emitting Materials and Their Potential Applications.* John Wiley and Sons, Inc., 12 2016. [Online]. Available: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781119241966.ch14

[14] C. E. Housecroft and E. C. Constable, *Development of cyclometallated iridium(III) complexes for light-emitting electrochemical cells.* Springer International Publishing, 7 2017.

[15] B. H. Jhun, D. Song, S. Y. Park, and Y. You, "Phosphorescent ir(iii) complexes for biolabeling and biosensing," *Topics in Current Chemistry*, vol. 380, 10 2022.

[16] A. M. Ranieri, C. Caporale, V. Fiorini, A. Hubbard, P. Rigby, S. Stagni, E. Watkin, M. I. Ogden, M. J. Hackett, and M. Massi, "Complementary approaches to imaging subcellular lipid architectures in live bacteria using phosphorescent iridium complexes

and raman spectroscopy," *Chemistry - A European Journal*, vol. 25, pp. 10 566–10 570, 8 2019.

[17] B. B. Chen, N. L. Pan, J. X. Liao, M. Y. Huang, D. C. Jiang, J. J. Wang, H. J. Qiu, J. X. Chen, L. Li, and J. Sun, "Cyclometalated iridium(iii) complexes as mitochondria-targeted anticancer and antibacterial agents to induce both autophagy and apoptosis," *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 219, 6 2021.

[18] F. Meinardi, F. Bruni, and S. Brovelli, "Luminescent solar concentrators for building-integrated photovoltaics," *Nature Reviews Materials*, vol. 2, 11 2017.

[19] G. Albano, T. Colli, L. Nucci, R. Charaf, T. Biver, A. Pucci, and L. A. Aronica, "Synthesis of new bis[1-(thiophenyl)propynones] as potential organic dyes for colorless luminescent solar concentrators (lscs)," *Dyes and Pigments*, vol. 174, 3 2020.

[20] Y. Li, X. Zhang, Y. Zhang, R. Dong, and C. K. Luscombe, "Review on the role of polymers in luminescent solar concentrators," *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, vol. 57, pp. 201–215, 2 2019.

[21] G. Albano, T. Colli, T. Biver, L. A. Aronica, and A. Pucci, "Photophysical properties of new p-phenylene- and benzodithiophene-based fluorophores for luminescent solar concentrators (lscs)," *Dyes and Pigments*, vol. 178, 7 2020.

[22] F. Mateen, Y. Li, M. A. Saeed, Y. Sun, Y. Zhang, S. Y. Lee, and S. K. Hong, "Large-area luminescent solar concentrator utilizing donor-acceptor luminophore with nearly zero reabsorption: Indoor/outdoor performance evaluation," *Journal of Luminescence*, vol. 231, 3 2021.

[23] G. Griffini, "Host matrix materials for luminescent solar concentrators: Recent achievements and forthcoming challenges," *Frontiers in Materials*, vol. 6, 3 2019.

[24] J. C. Goldschmidt, M. Peters, A. Bösch, H. Helmers, F. Dimroth, S. W. Glunz, and G. Willeke, "Increasing the efficiency of fluorescent concentrator systems," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, pp. 176–182, 2 2009.

[25] S. F. Daorta, A. Proto, R. Fusco, L. C. Andreani, and M. Liscidini, "Cascade luminescent solar concentrators," *Applied Physics Letters*, vol. 104, 4 2014.

[26] G. D. Gutierrez, I. Coropceanu, M. G. Bawendi, and T. M. Swager, "A low reabsorbing luminescent solar concentrator employing π-conjugated polymers," *Advanced Materials*, vol. 28, pp. 497–501, 1 2016.

[27] I. Parola, D. Zaremba, R. Evert, J. Kielhorn, F. Jakobs, M. A. Illarramendi, J. Zubia, W. Kowalsky, and H. H. Johannes, "High performance fluorescent fiber solar concentrators employing double-doped polymer optical fibers," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 178, pp. 20–28, 5 2018.

[28] J. Yoon, L. Li, A. V. Semichaevsky, J. H. Ryu, H. T. Johnson, R. G. Nuzzo, and J. A. Rogers, "Flexible concentrator photovoltaics based on microscale silicon solar cells embedded in luminescent waveguides," *Nature Communications*, vol. 2, 2011.

[29] G. Griffini, M. Levi, and S. Turri, "Thin-film luminescent solar concentrators: A device study towards rational design," *Renewable Energy*, vol. 78, pp. 288–294, 6 2015.

[30] V. Fiorini, N. Monti, G. Vigarani, G. Santi, F. Fasulo, M. Massi, L. Giorgini, A. B. Muñoz-García, M. Pavone, A. Pucci, and S. Stagni, "Colourless luminescent solar concentrators based on iridium(iii)-phosphors," *Dyes and Pigments*, vol. 193, 9 2021.

[31] S. Gao, B. Balan, K. Yoosaf, F. Monti, E. Bandini, A. Barbieri, and N. Armaroli, "Highly efficient luminescent solar concentrators based on benzoheterodiazole dyes with large stokes shifts," *Chemistry - A European Journal*, vol. 26, pp. 11 013–11 023, 8 2020.

[32] C. S. Erickson, L. R. Bradshaw, S. McDowall, J. D. Gilbertson, D. R. Gamelin, and D. L. Patrick, "Zero-reabsorption doped-nanocrystal luminescent solar concentrators," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 3461–3467, 4 2014.

[33] X. Wang, T. Wang, X. Tian, L. Wang, W. Wu, Y. Luo, and Q. Zhang, "Europium complex doped luminescent solar concentrators with extended absorption range from uv to visible region," *Solar Energy*, vol. 85, pp. 2179–2184, 9 2011.

[34] C. L. Ho and W. Y. Wong, "Metal-containing polymers: Facile tuning of photophysical traits and emerging applications in organic electronics and photonics," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 255, pp. 2469–2502, 11 2011.

[35] F. Xu, H. U. Kim, J. H. Kim, B. J. Jung, A. C. Grimsdale, and D. H. Hwang, "Progress and perspective of iridium-containing phosphorescent polymers for light-emitting diodes," *Progress in Polymer Science*, vol. 47, pp. 92–121, 8 2015.

[36] T. Ito, S. Suzuki, and J. Kido, "Synthesis of polymer-iridium complex and its electroluminescent characteristics," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 16, pp. 480–483, 6 2005.

[37] Z. Ma, L. Chen, J. Ding, L. Wang, X. Jing, and F. Wang, "Green electrophosphorescent polymers with poly(3,6-carbazole) as the backbone: A linear structure does realize high efficiency," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 3726–3729, 8 2011.

[38] S. Tokito, M. Suzuki, F. Sato, M. Kamachi, and K. Shirane, "High-efficiency phosphorescent polymer light-emitting devices," *Organic Electronics*, vol. 4, pp. 105–111, 2003.

[39] E. Holder, V. Marin, D. Kozodaev, M. A. Meier, B. G. Lohmeijer, and U. S. Schubert, "Iridium(iii) complexes with peo and ps polymer macroligands and light-emitting properties: Synthesis and characterization," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 206, pp. 989–997, 5 2005.

[40] A. Baschieri, F. Monti, N. Armaroli, G. Mazzotti, L. Giorgini, L. Sambri, and T. Benelli, "Luminescent methacrylic copolymers with side-chain cyclometalated iridium(iii) complexes," *Dyes and Pigments*, vol. 160, pp. 188–197, 1 2019.

[41] F. Canelli, "Copolimeri a base di complessi ciclometallati di ir(iii): sintesi preliminare e studio applicativo," Tesi LT, Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", 2021.

[42] M. V. Werrett, G. S. Huff, S. Muzzioli, V. Fiorini, S. Zacchini, B. W. Skelton, A. Maggiore, J. M. Malicka, M. Cocchi, K. C. Gordon, S. Stagni, and M. Massi,

"Methylated re(i) tetrazolato complexes: Photophysical properties and light emitting devices," *Dalton Transactions*, vol. 44, pp. 8379–8393, 5 2015.