

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

Nuovi complessi alchinil tetrazolici di

Iridio(III) e Renio(I):

Sintesi, reattività e proprietà fotofisiche.

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Chiara Caporale

RELATORE

Dott. Stefano Stagni

CORRELATORE

Dott.ssa Sara Muzzioli

Sessione III

ABSTRACT

In this experimental thesis, two luminescent Ir(III) and Re(I) complexes which have a terminal alkynyl group on the tetrazole ligand were prepared. The aim was to use them as building blocks, in order to synthesize more complex structures. We explored two simple reactions: the first one was a coupling, for the formation of Ir(III)/Au(III) and Re(I)/Au(III) hetero binuclear complexes, and the second was a 1,3-dipolar Cu(I)-catalyzed “Click” cycloaddition, between the terminal alkyne and azide.

The synthesized products were characterized through photophysical analysis, evaluating how the photoemissive properties of these substrates were affected by the formation of more complex structures.

In questo lavoro di tesi sperimentale sono stati preparati due complessi luminescenti di Ir(III) e Re(I) che presentano un alchino terminale sul legante tetrazolico. Lo scopo è stato quello di utilizzarli come building blocks per la sintesi di strutture più complesse. Sono state esplorate due semplici reazioni: la prima di coupling, per la formazione di complessi etero binucleari Ir(III)/Au(III) e Re(I)/Au(III), e la seconda di “click”, ossia una cicloaddizione 1,3-dipolare Cu(I) catalizzata tra l'alchino terminale e un'azide. I prodotti sintetizzati sono stati caratterizzati attraverso analisi fotofisiche, valutando come le proprietà fotoemissive di questi substrati siano influenzate in seguito alla formazione di strutture più complesse.

INDICE

INTRODUZIONE	1
RISULTATI E DISCUSSIONE	7
1. Complessi con alchini terminali	10
2. Formazione dei complessi binucleari	15
3. Reazione “click”	17
4. Proprietà fotofisiche	21
CONCLUSIONI	35
PARTE SPERIMENTALE	37
1. PROCEDURE GENERALI	37
2. SINTESI DEI LEGANTI TETRAZOLICI	39
3. SINTESI DEI PRECURSORI	41
3.1 Sintesi di tetrakis (2-fenilpiridina-C2,N1)(μ -dicloro) diiridio	41
3.2 Sintesi di [ReBr]	42
3.3 Sintesi di [Au(CNC)Cl]	43
4. SINTESI DEI COMPLESSI MONONUCLEARI DI Ir(III)	44
4.1 Sintesi di [Ir(PyrTzBr)]	44
4.2 Sintesi di [Ir(PyrTzAlch)]	46
5. SINTESI DEI COMPLESSI MONONUCLEARI DI Re(I)	48
5.1 Sintesi di [Re(PhTzI)]	48
5.2 Sintesi di [Re(PhTzAlch)]	50

6. SINTESI DEI COMPLESSI MONONUCLEARI DI Au(III)	52
6.1 Sintesi di $[\text{Au}(\text{CNC})\text{CCPhCH}_3]$	52
6.2 Sintesi di $[\text{Au}(\text{CNC})\text{Alch}]$	54
7. SINTESI DEI COMPLESSI BINUCLEARI	56
7.1 Sintesi del complesso $[\text{Ir}-\text{Alch}-\text{Au}]$	56
7.2 Sintesi del complesso $[\text{Re}-\text{Alch}-\text{Au}]$	58
8. REAZIONE "CLICK"	60
8.1 Sintesi di benzil azide	60
8.2 Sintesi del complesso $[\text{Ir}-\text{CLICK}]$	61
8.3 Sintesi del complesso $[\text{Re}-\text{CLICK}]$	63
BIBLIOGRAFIA	65

INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni, alcune classi di complessi metallici hanno rivestito un ruolo di primissimo piano in ricerche legate allo studio dell'interazione luce-materia. L'interesse che la comunità scientifica ha dedicato a questi particolari derivati è scaturito dall'osservazione delle loro caratteristiche fondamentali, quali la proprietà di assorbire luce nella regione del visibile, la possibilità di dare luogo a fenomeni fotoemissivi, la presenza di almeno due stati di ossidazione del centro metallico stabili e facilmente interconvertibili e, peculiarità non meno importante delle precedenti, la stabilità all'aria.

Queste proprietà, nel loro insieme, sono presentate dai complessi polipiridinici di Ru(II), ossia la classe paradigmatica di complessi fotoattivi utilizzati per una serie di ricerche di importanza fondamentale che spaziano dalla conversione dell'energia solare in energia elettrica alla fotocatalisi, alla produzione di dispositivi elettroluminescenti e alla sensoristica di molecole di interesse biologico (Figura 1).^[1]

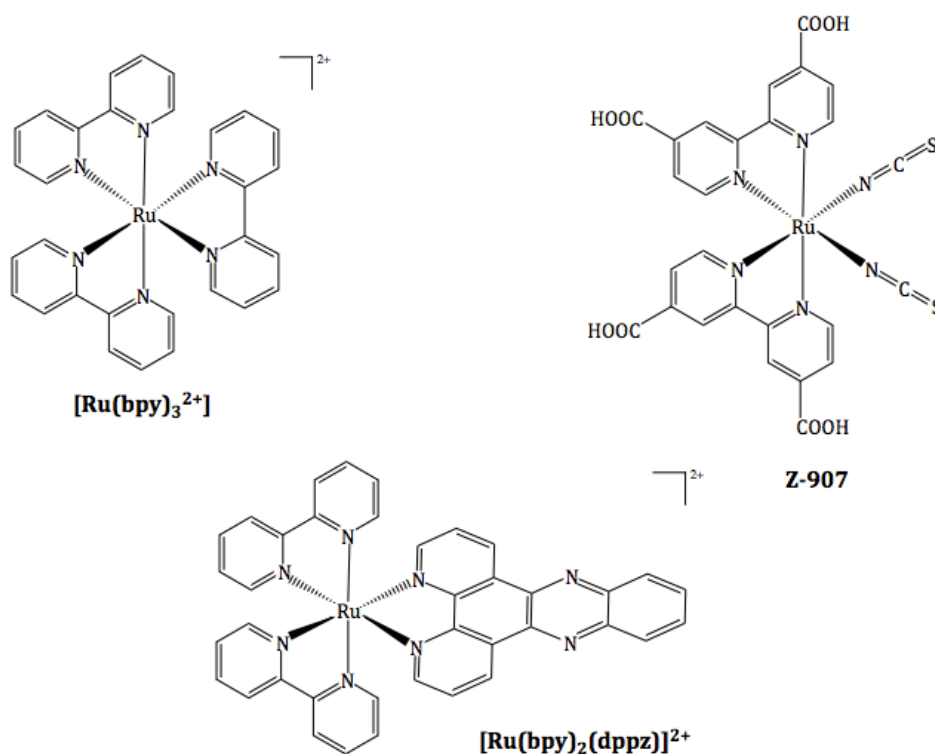


Figura 1: Esempi di complessi polipiridinici di Ru(II).

Gli studi fondamentali condotti sui complessi di Ru(II) hanno costituito la base iniziale per individuare altri tipi di complessi isoelettronici che potessero rappresentare classi “elettive” per il loro utilizzo nei diversi ambiti applicativi.

In tal senso, due esempi emblematici sono rappresentati dai complessi ciclometallati di Ir(III)^[2] e dai composti tris-carbonilici di Re(I)^[3] (Figura 2). I complessi ciclometallati di Ir(III) sono, in generale, intensamente foto- ed elettroluminescenti, con valori di resa di emissione decisamente superiori a quelli mostrati dagli omologhi composti di Ru(II). Inoltre, a seguito di piccole modificazioni nella struttura dei leganti coordinati al centro metallico, il colore dell'emissione generata dai complessi di Ir(III) può essere variato efficacemente fino a coprire quasi per intero lo spettro del visibile. Questi due fattori hanno promosso l'utilizzo dei complessi di Ir(III) come efficienti fotoemettitori per dispositivi elettroluminescenti di tipo OLEDs (Organic Light Emitting Devices).^[2]

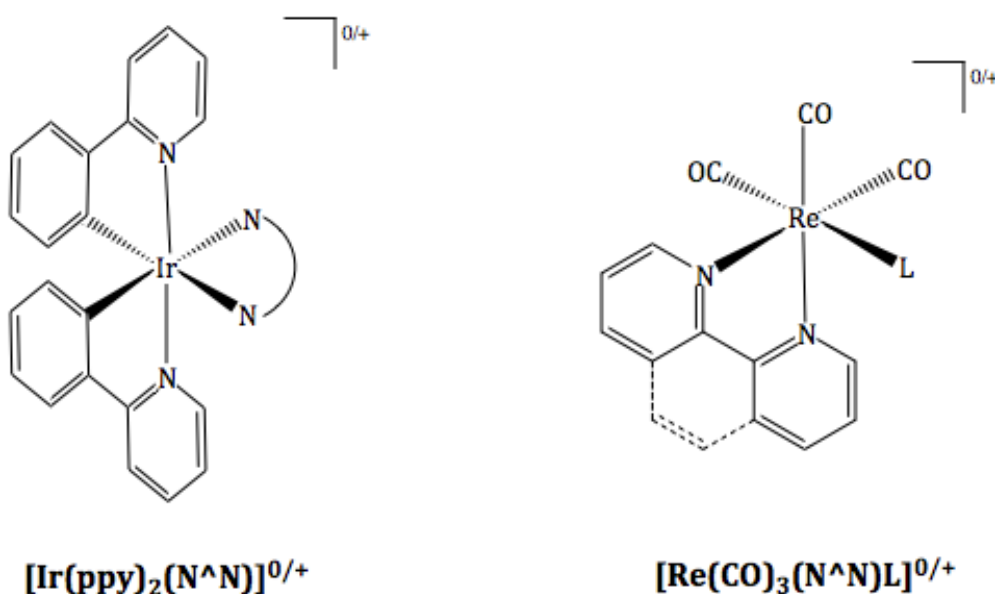


Figura 2: Esempi di complessi ciclometallati di Ir(III) e composti tris-carbonilici di Re(I).

Per quanto attiene ai complessi di Re(I), le proprietà fotofisiche si attestano, in termini di intensità di emissione, a un livello intermedio tra i derivati di Ru(II) e quelli di Ir(III). Tipicamente, i complessi tris-carbonilici di Re(I) mostrano profili di

emissione centrati nell'intervallo di lunghezze d'onda compresi tra 500 e 600 nm. Tali emissioni sono spiccatamente solvatocromiche e, più in generale, sono fortemente influenzate dalle variazioni dell'intorno chimico. Queste caratteristiche rappresentano alcuni tra i più importanti fattori che hanno favorito l'applicazione dei complessi di Re(I) in contesto biologico, come *probes* luminescenti di molecole biologicamente attive e di specifici organelli cellulari.^[3,4]

L'ulteriore sviluppo della chimica di questi complessi metallici fotoattivi è stato rappresentato dalla proposizione di molecole in cui fossero presenti almeno due frammenti metallici differenti (Figura 3).

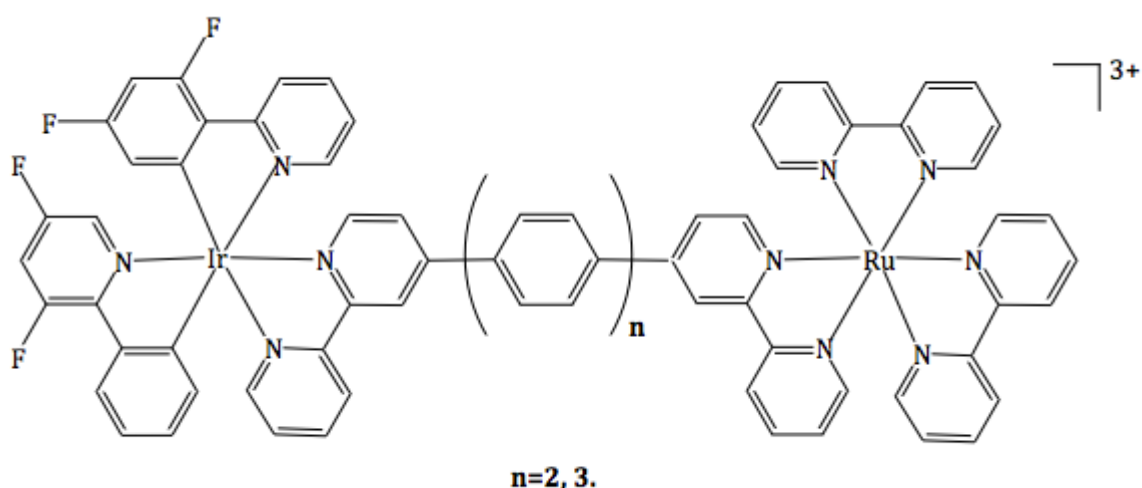


Figura 3: Esempio di complesso bimetallico fotoattivo di Ir(III)/Ru(II).

In molti sistemi di questo tipo, è stato verificato come avvenisse un autentico fenomeno di energy transfer tra i due frammenti metallici, secondo un effetto denominato come “antenna”. In pratica, in questi complessi polinucleari o addotti supramolecolari si è osservato come, alla fotoeccitazione della molecola, corrispondesse un'emissione centrata su un solo frammento metallico tra quelli che la compongono.^[1-3]

Un approccio molto simile è stato seguito dal gruppo di ricerca presso cui ho svolto il mio lavoro di tesi sperimentale. Nel corso dello studio della chimica di coordinazione dei derivati aril tetrazolici sono stati dapprima preparati e studiati i primi esempi di complessi polipiridinici di Ru(II) con leganti tetrazolici.^[5]

In seguito, la ricerca è stata estesa verso gli analoghi complessi ciclometalлатi di Ir(III)^[6] e, successivamente, verso complessi tris-carbonilici di Re(I) (Figura 4).^[7]

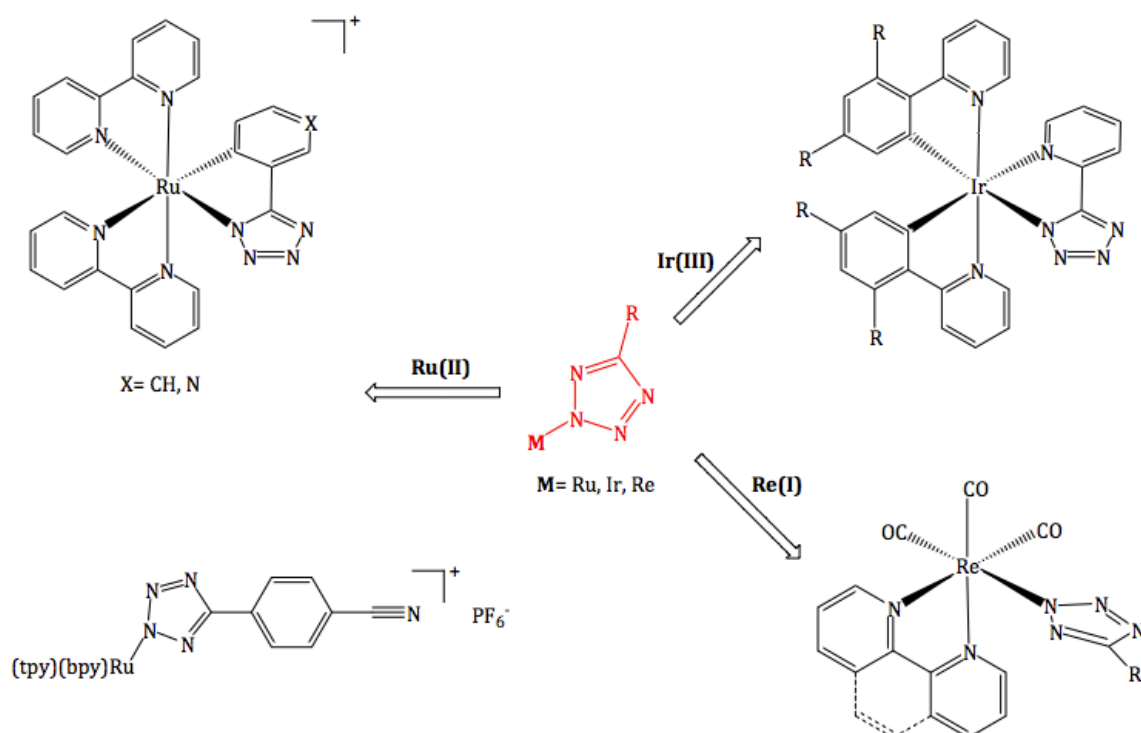


Figura 4: Esempi di derivati aril tetrazolici di Ru(II), Ir(III) e Re(I).

In tutti i casi, è stato approfondito lo studio del comportamento dei complessi tetrazolici nei confronti di agenti elettrofilici quali H⁺ e CH₃⁺, mettendo in evidenza come le proprietà strutturali e fotoemissive venissero modificate in seguito agli attacchi elettrofilici (Figura 5).^[5-7,8]

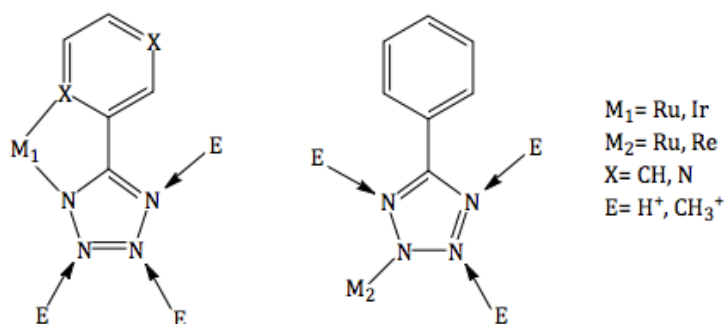
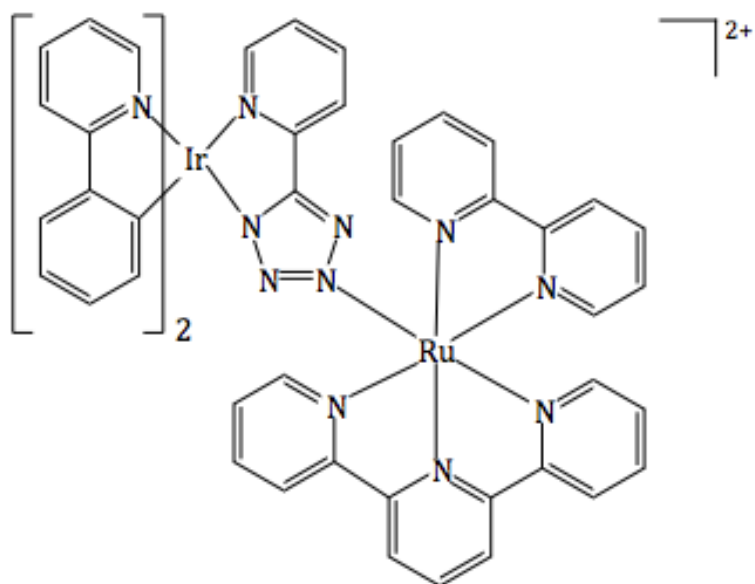
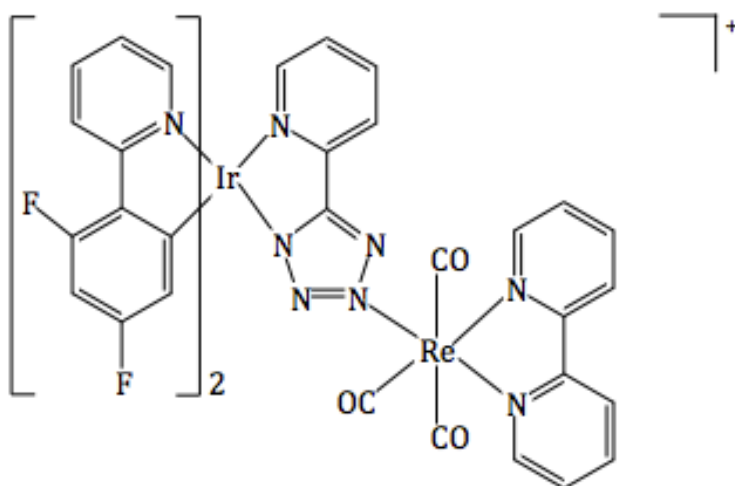


Figura 5: Possibili attacchi elettrofilici sul legante tetrazolico di complessi di Ru(II), Ir(III) e Re(I).

Inoltre, sono stati preparati sistemi binucleari misti Ir(III)/Ru(II) e Ir(III)/Re(I), in cui un opportuno legante tetrazolico costituiva il ponte π -coniugato tra le due estremità metalliche, entità molecolari il cui comportamento fotofisico si è ancora rivelato del tutto peculiare (Figura 6).^[9]



Ir-L1-Ru



F₂Ir-L1-Re

Figura 6: Esempi di sistemi binucleari misti Ir(III)/Ru(II) e Ir(III)/Re(I) con legante tetrazolico a ponte.

Il lavoro di ricerca svolto finora costituisce la base fondamentale della tematica affrontata in questa tesi sperimentale. Infatti, si sono voluti preparare due nuovi complessi tetrazolici (Figura 7) che potessero costituire il punto di partenza sia per la formazione di derivati polinucleari che per l'ulteriore funzionalizzazione del legante tetrazolico verso strutture ancor più complesse.

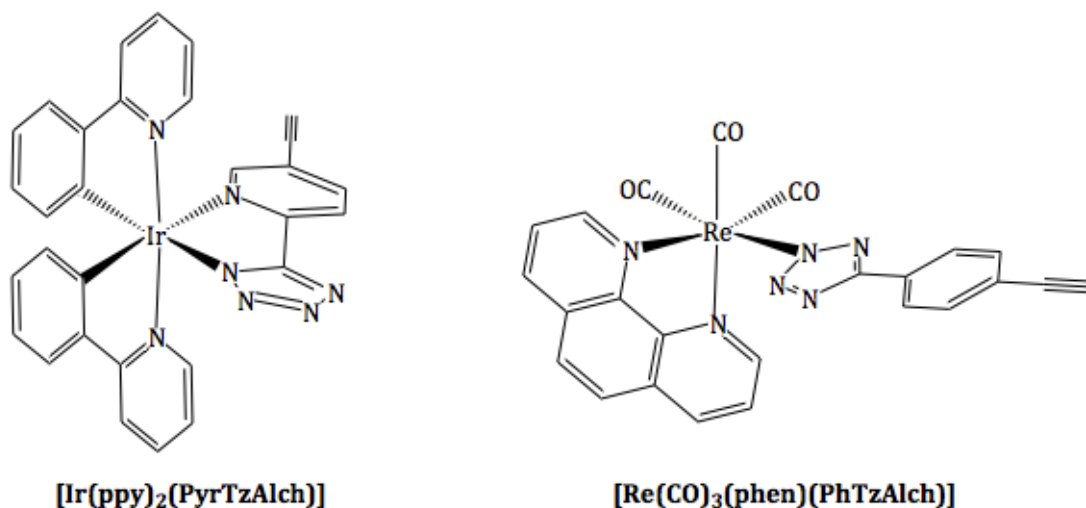


Figura 7: Struttura dei complessi alchinil tetrazolici di Ir(III) e Re(I).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Sono riportate di seguito le sigle e le abbreviazioni utilizzate d'ora in avanti per i leganti (Figura 8) e per i complessi di Ir(III) e Re(I) (Figura 9) di questo lavoro di tesi.

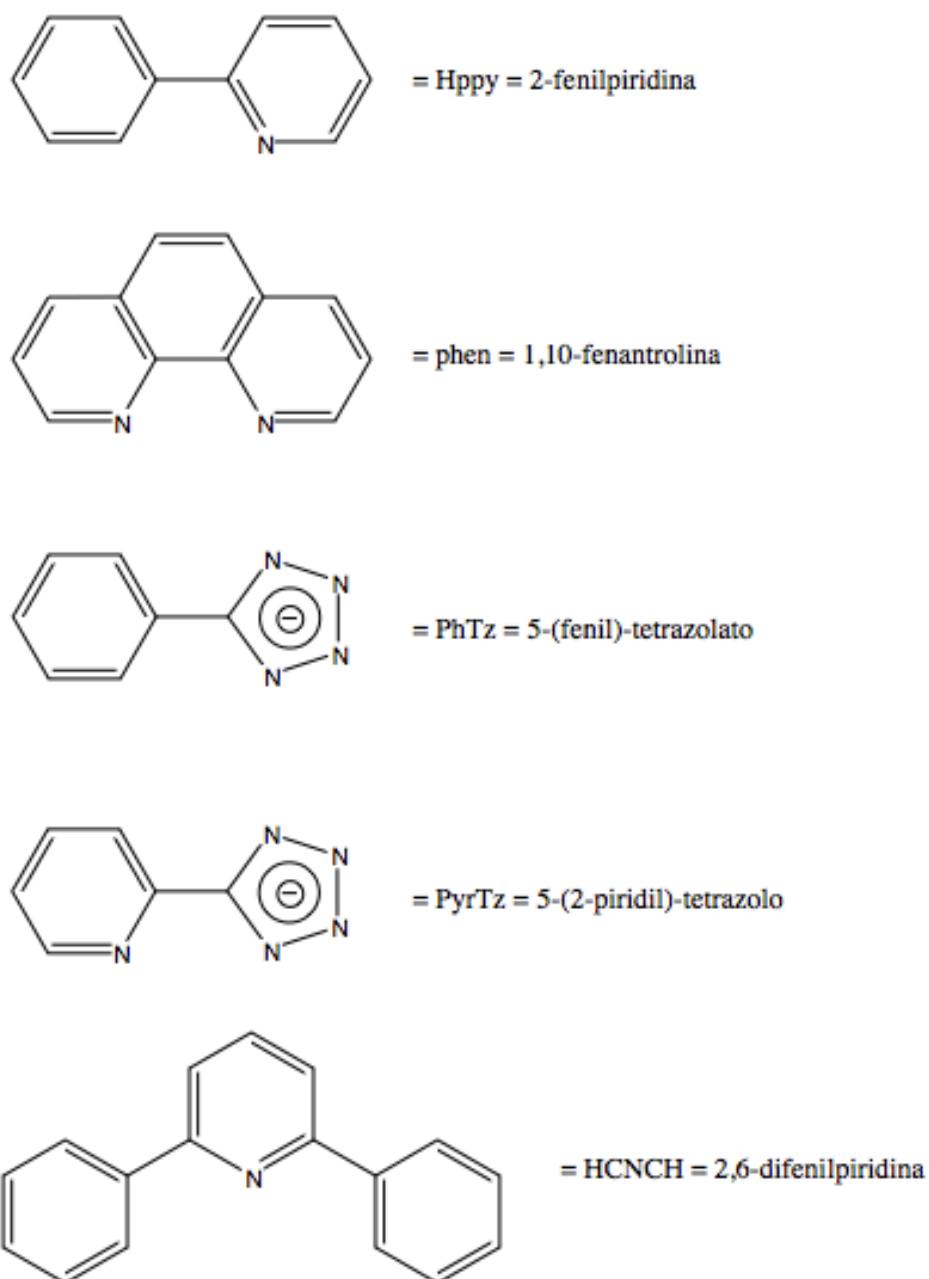
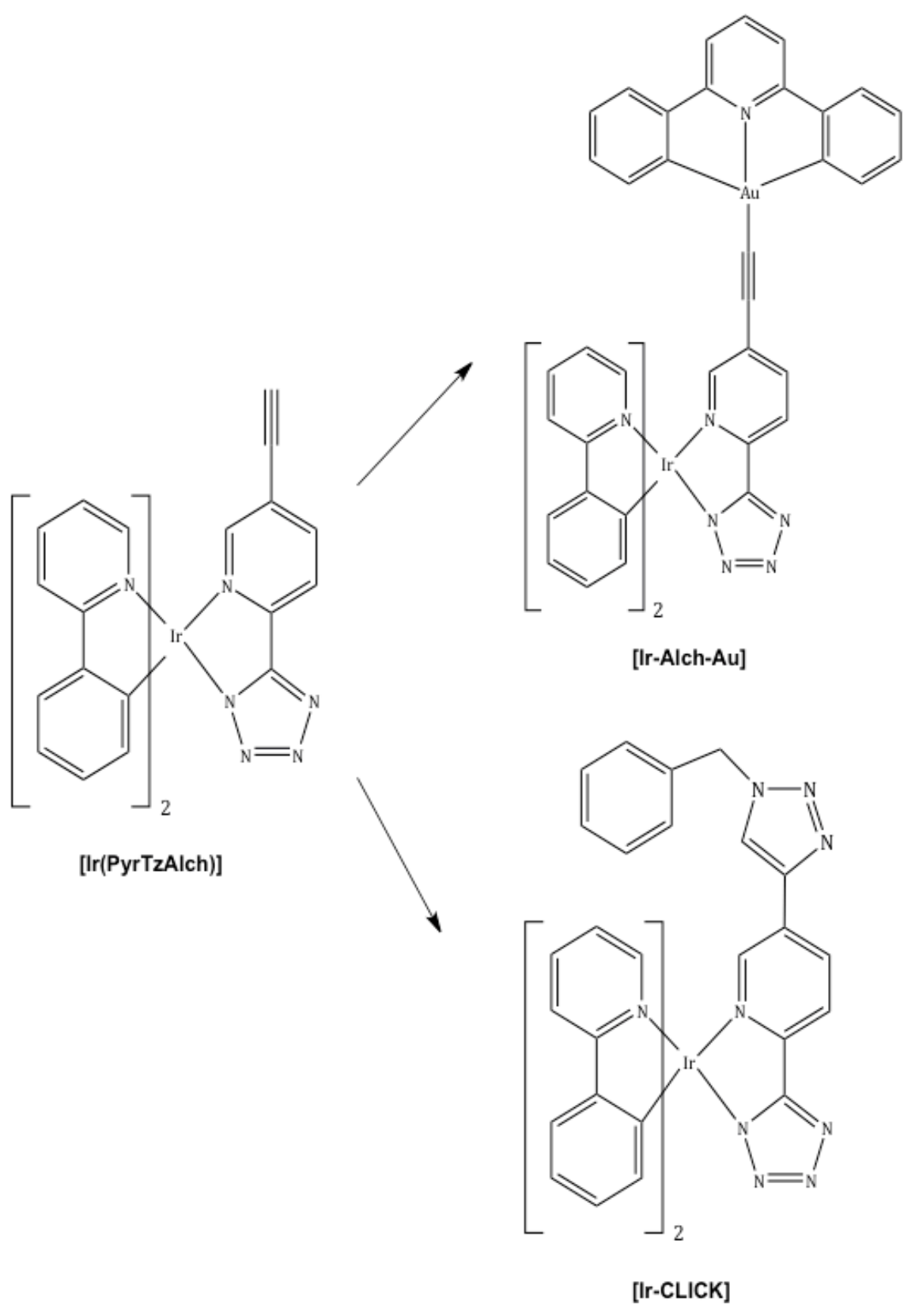


Figura 8: Schema relativo ad acronimi e sigle dei leganti.



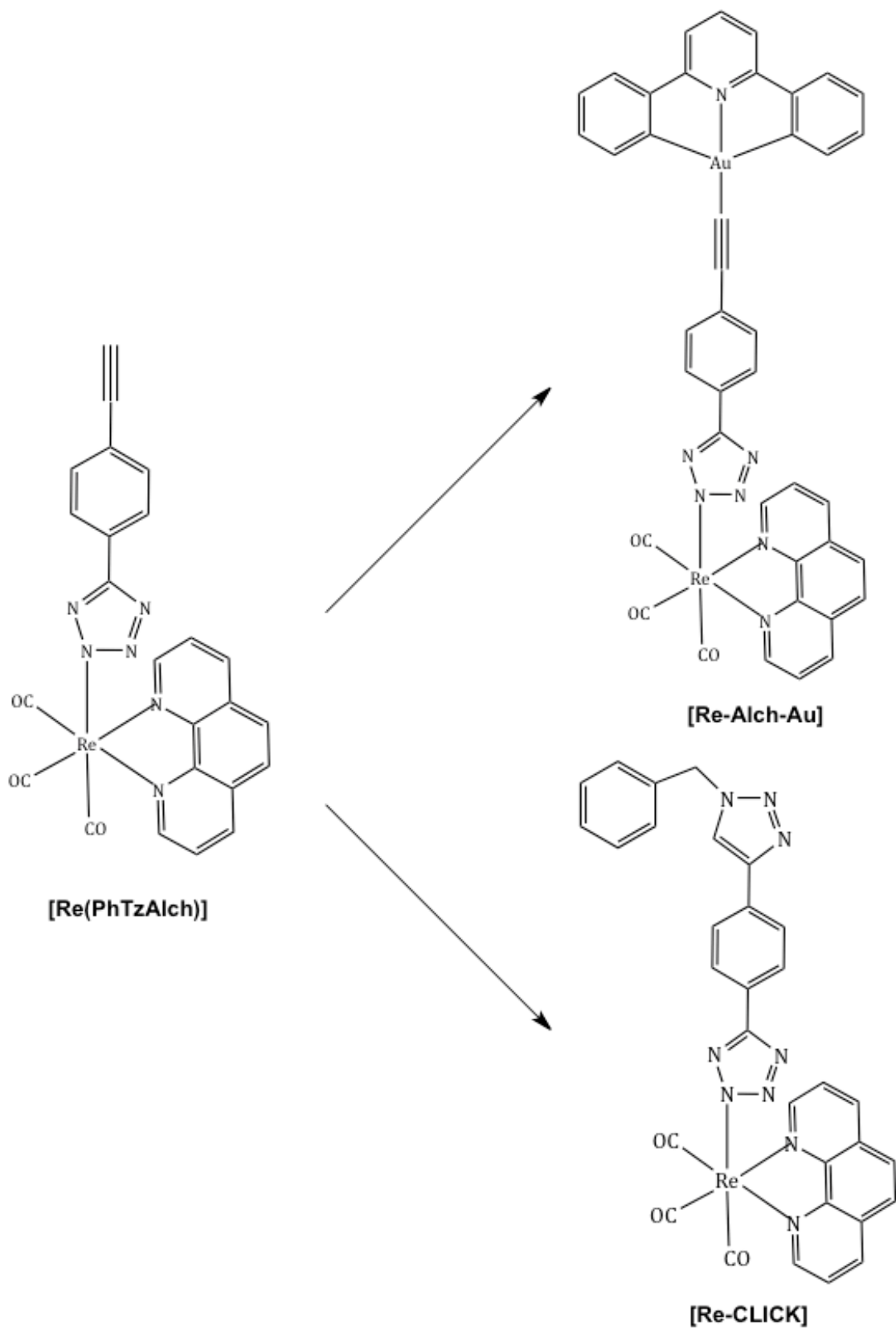


Figura 9: Schema relativo ad acronimi e abbreviazioni dei complessi di Ir(III) e Re(I).

1. Complessi con alchini terminali

Il primo obiettivo di questo mio lavoro di tesi sperimentale è stato rappresentato dalla preparazione di complessi tetrazolici mononucleari di Ir(III) e Re(I), in cui fosse presente un alchino terminale nella struttura del legante tetrazolico (Figura 10).

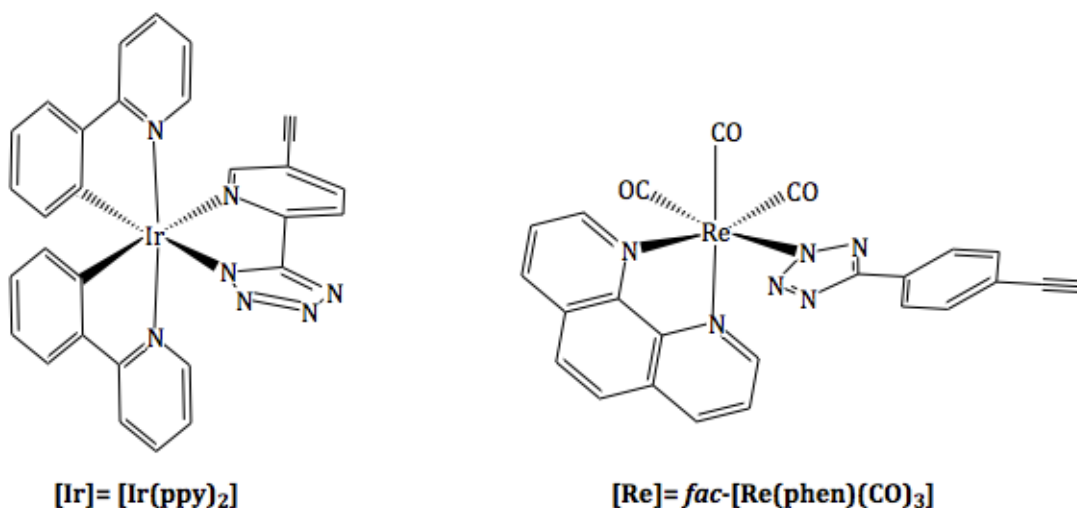


Figura 10: Strutture dei complessi alchinici con acronimi dei leganti.

La scelta di un simile sostituito è stata dettata dalla volontà di esplorare la reattività dei complessi nei confronti di alcuni dei più comuni protocolli sintetici che caratterizzano la chimica degli alchini. Un primo elemento di novità di questo lavoro risiede nell'approccio che è stato seguito: la reattività dei complessi ottenuti è stata infatti studiata considerando i nostri substrati metallici di Ir(III) e Re(I) alla stregua di alchini "puramente" organici. In questo modo, qualora la reattività dei nuovi composti si rivelasse in linea con gli obiettivi prefissati, i derivati alchinici di Ir(III) e Re(I) potrebbero essere considerati come autentici building blocks per l'ottenimento di strutture più complesse.

Il primo esempio di "chimica sul complesso" viene proprio fornito dalla sintesi dei complessi alchinil tetrazolici di Ir(III) e Re(I). Essi, infatti, sono stati ottenuti effettuando una reazione di coupling di tipo Sonogashira a partire dai precursori alogenati (Figura 11).^[10]

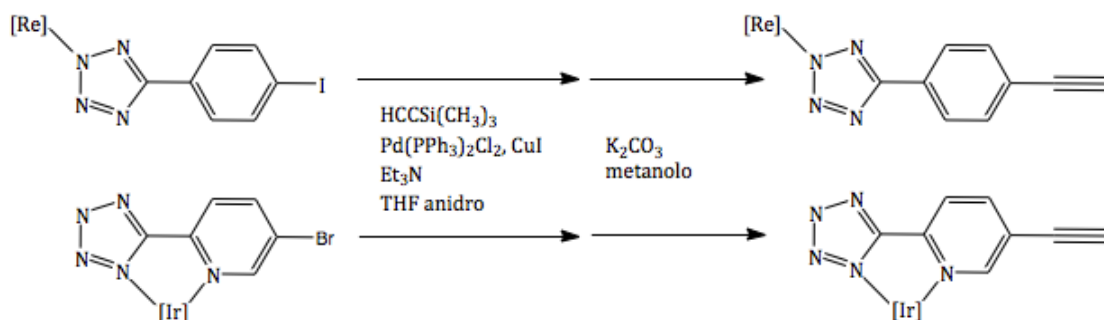


Figura 11: Schema di reazione per la formazione dei complessi alchinil tetrazolici di Ir(III) e Re(I), secondo il coupling di tipo Sonogashira.^[10]

In entrambi i casi, la reazione, promossa da un sistema catalitico Pd(0)/Cu(I), è stata condotta alla temperatura di riflusso del solvente e in atmosfera di Argon. Il primo stadio di questo processo ha portato alla formazione dell'atteso complesso, caratterizzato dalla presenza di un alchino terminale protetto con il gruppo trimetilsilile. Il passaggio successivo è consistito nella deprotezione, reazione che comporta la trasformazione nel complesso alchinico desiderato nella forma $-C\equiv CH$.

L'avvenuta formazione dei due substrati alchinnici è stata verificata attraverso l'analisi degli spettri 1H -NMR e ^{13}C -NMR. Lo spettro al protone del complesso [Ir(PyrTzAlch)] presenta un singoletto a 3.35 ppm (Figura 12), relativo all'atomo di idrogeno dell'alchino terminale, mentre in quello ^{13}C -NMR si evidenziano i due segnali dei carboni dell'alchino a 59.8 e 53.8 ppm. Nel caso del complesso di Re(I), il protone dell'alchino si trova a 3.38 ppm (Figura 13), mentre i segnali relativi ai carboni alchinnici cadono a campi più alti (83.9 e 79.6 ppm) rispetto al complesso di Ir(III).

Per quanto riguarda il complesso di Re(I), l'analisi spettroscopica IR ha evidenziato la presenza dei tre sostituenti carbonilici nell'attesa geometria facciale (*fac*).

Entrambi i complessi, utilizzando la tecnica del doppio strato, hanno fornito cristalli idonei per l'analisi diffrattometrica. In entrambi i casi è stato possibile identificare la struttura dei prodotti (Figura 14a e Figura 14b).

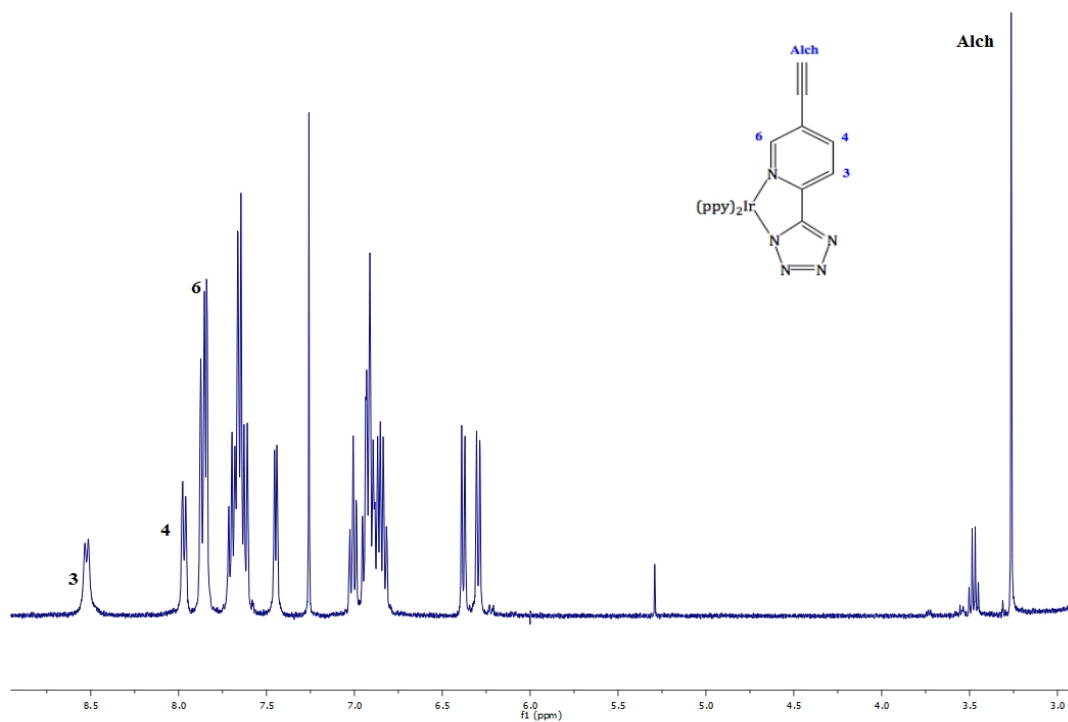


Figura 12: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso $[\text{Ir}(\text{PyrTzAlch})]$.

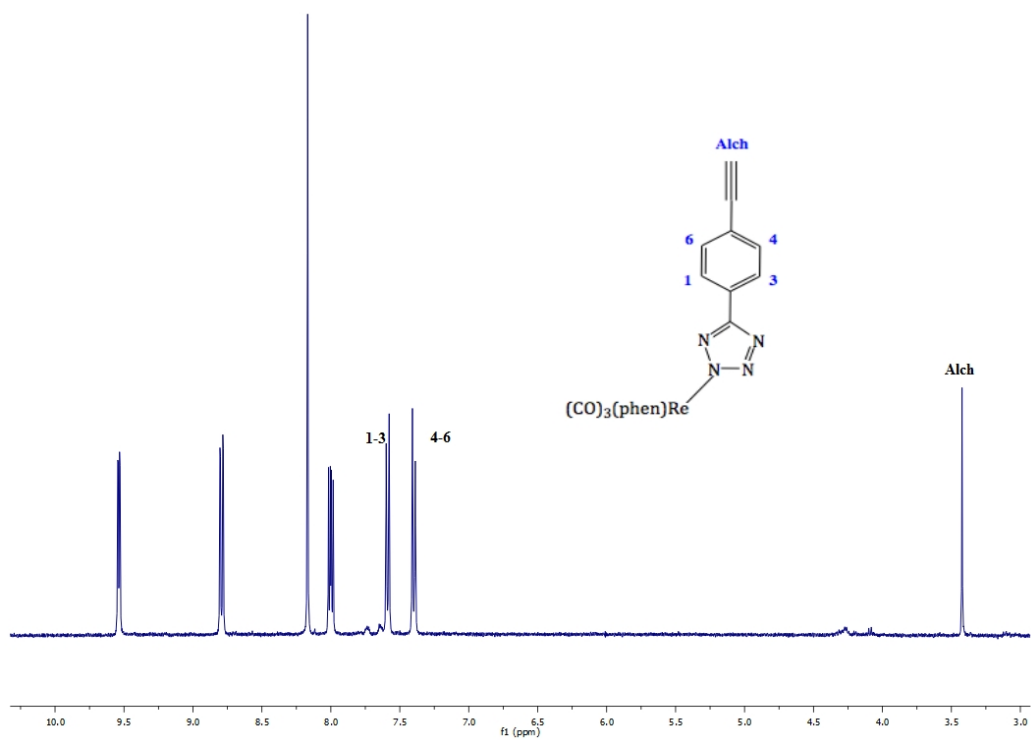


Figura 13: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso $[\text{Re}(\text{PhTzAlch})]$.

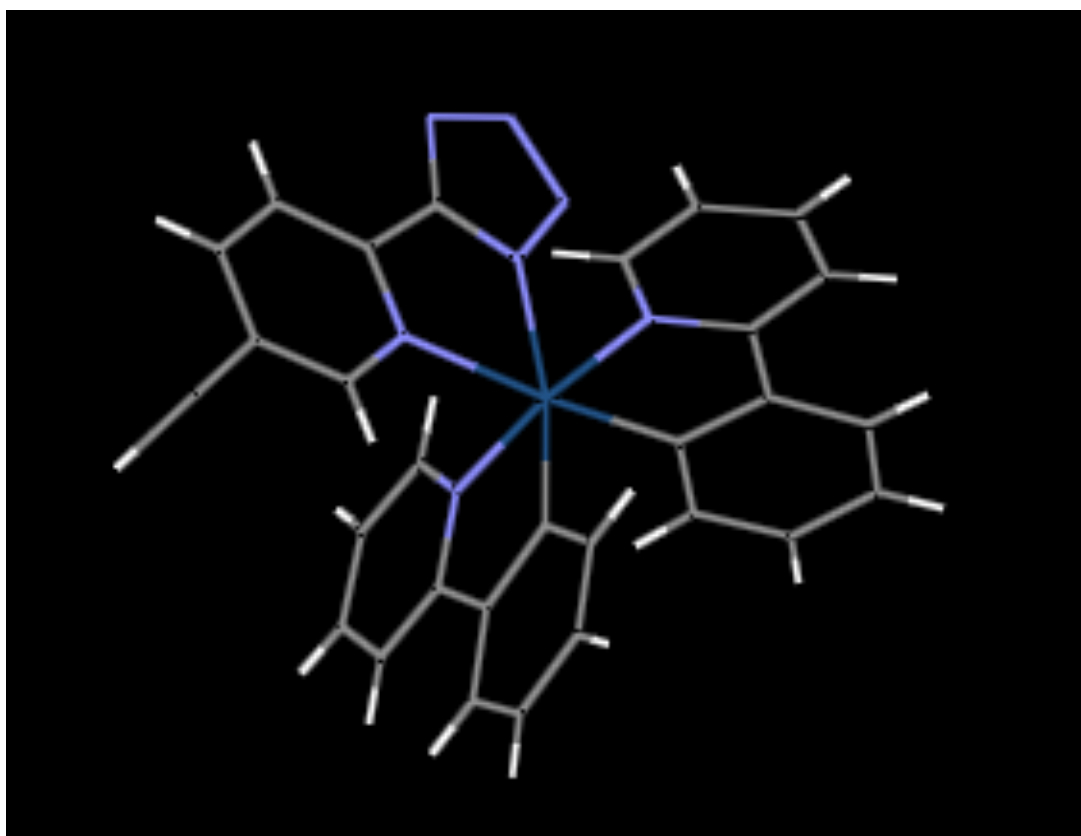
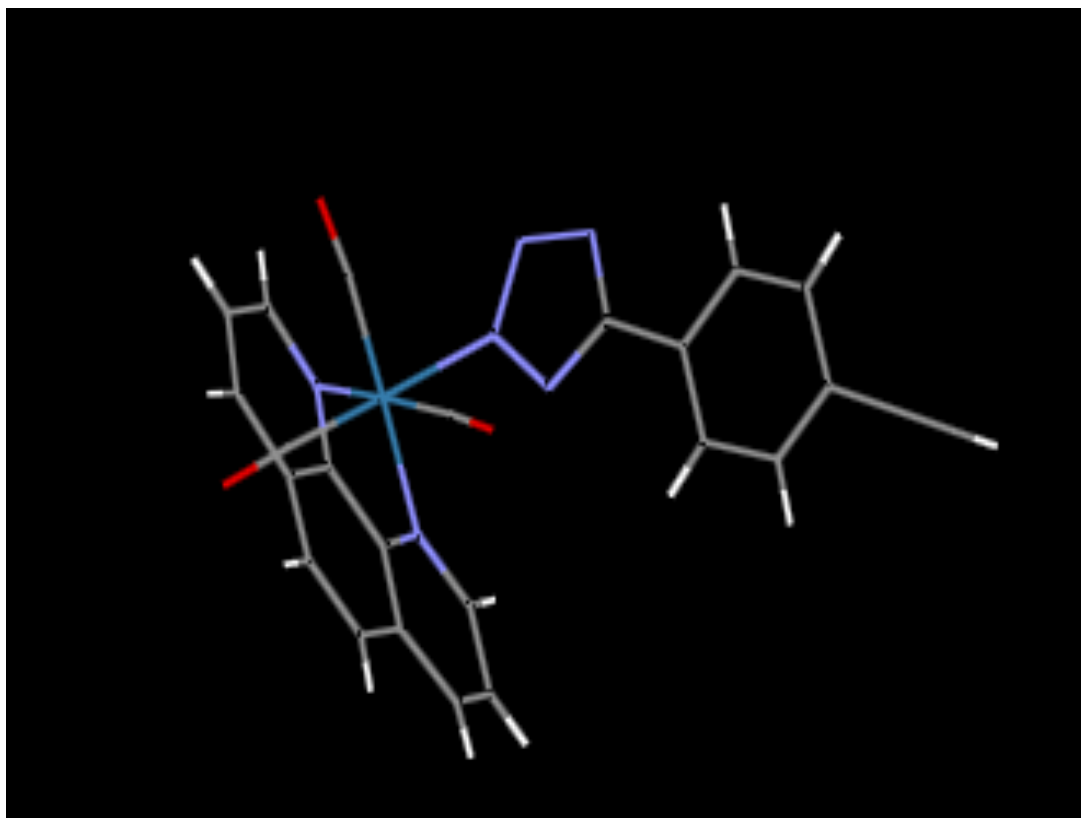


Figura 14: (a) Struttura ai raggi X del complesso [Re(PhTzAlch)] e (b) di quello di [Ir(PyrTzAlch)].

La struttura ai raggi X del complesso [Re(PhTzAlch)] evidenzia una geometria facciale dei tre gruppi carbonilici e la coordinazione del legante tetrazolico al metallo attraverso l'atomo di azoto N2. Si nota inoltre come la geometria di tale legante, che appare come "proiettato" distalmente rispetto al complesso, risulti in una situazione di sostanziale coplanarità degli anelli aromatici che lo compongono.

Per quanto concerne la struttura di [Ir(PyrTzAlch)] si può osservare la disposizione in trans degli atomi di azoto dei due leganti fenil piridinici, con i rispettivi atomi di carbonio ciclo metallati in posizione cis. In tale situazione coordinativa, appare evidente come il gruppo alchिनico risulti in una posizione più ingombra rispetto all'analogo complesso di Re(I).

Le rese globali si attestano rispettivamente a 52% per il complesso di Ir(III) e a 61% per il Re(I). Tali valori, seppure soddisfacenti, risentono della necessità di una doppia purificazione cromatografica.

Una volta realizzata e messa a punto la sintesi dei nuovi complessi tetrazolil-alchिनici di Ir(III) e Re(I), si è passati a verificarne le caratteristiche di reattività. In particolare, i nuovi complessi sono stati sottoposti a due distinte reazioni: la prima, rivolta all'ottenimento di complessi etero dinucleari Ir(III)/Au(III) e Re(I)/Au(III), mentre con la seconda, utilizzando la cosiddetta reazione "click", si è voluto estendere il sistema π -coniugato del legante tetrazolico con la formazione di un 1,2,3-triazolo in catena laterale.^[11]

Per entrambe le reazioni si è inteso valutare la possibilità di sintetizzare complessi luminescenti e di studiarne le possibili proprietà fotofisiche, confrontandole con quelle dei substrati alchिनici di partenza.

2. Formazione dei complessi binucleari

Come accennato in precedenza, la prima reazione cui sono stati sottoposti i complessi alchilid tetrazolici di Ir(III) e Re(I), è consistita nella formazione di un sistema binucleare formato dall'addizione di un complesso planare quadrato di Au(III) all'alchino terminale. L'obiettivo che ci siamo prefissati è stato quello di unire i due frammenti metallici, con proprietà fotofisiche differenti, all'interno della stessa molecola, valutando le caratteristiche di luminescenza proprie di questi sistemi "misti". In particolare, si vuole stabilire se l'emissione del complesso etero binucleare sarà determinata dal contributo di entrambi i frammenti metallici o, grazie a fenomeni di energy transfer, esclusivamente da uno, in cui un frammento metallico si comporta da "antenna", assorbendo fotoni, per poi trasferirli all'altro centro attraverso il legante a ponte π -coniugato.

La scelta dell'utilizzo di complessi ciclometallati di Au(III) come frammenti per la formazione di molecole "miste", è stata determinata dalle proprietà fotofisiche che caratterizzano questa classe di composti.^[12]

Per la sintesi dei sistemi misti si è adottata una reazione di coupling,^[12] come rappresentato nello schema in Figura 15.

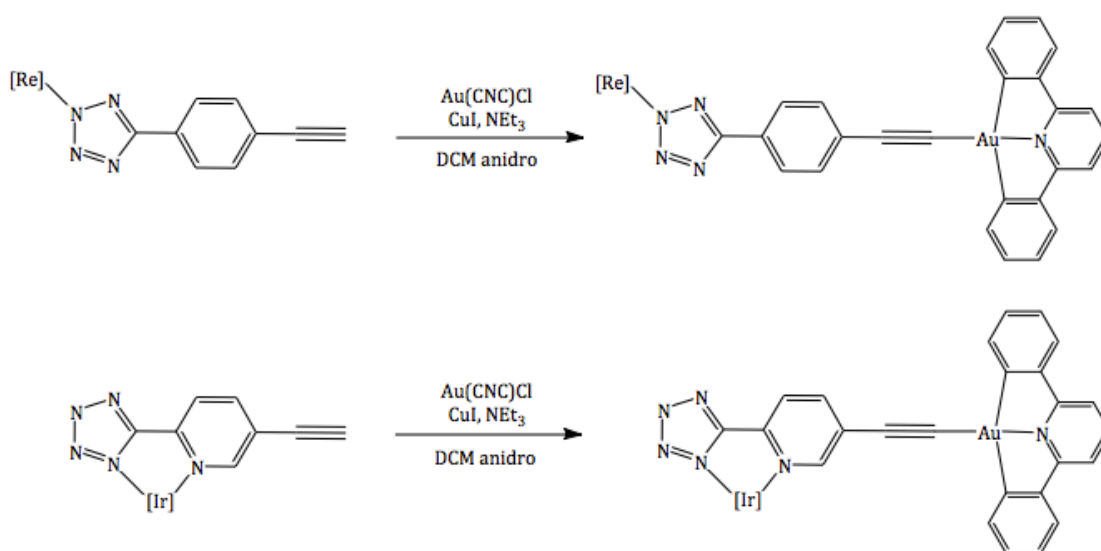


Figura 15: Schema della reazione di coupling per la formazione dei complessi etero bimetallici di Ir(III) e Re(I).^[12]

Per la reazione è stato utilizzato un protocollo sintetico che prevede condizioni blande (r.t.) in assenza di Palladio come catalizzatore.^[12] In entrambi i casi si è inoltre lavorato in eccesso dei due complessi alchinil tetrazolici rispetto al composto [Au(CNC)Cl]: in particolare sono stati utilizzati 1,6 equivalenti nel caso di [Ir(PyrTzAlch)] e 2 equivalenti per il [Re(PhTzAlch)].

L'ottenimento dei complessi etero dinucleari [Ir-Alch-Au] e [Re-Alch-Au] e la loro caratterizzazione sono stati possibili solo dopo vari tentativi, soprattutto per ciò che concerne la sintesi del complesso [Ir-Alch-Au]. Una prima causa di tali difficoltà è plausibilmente da ricercare nell'ingombro sterico del gruppo $-C\equiv CH$, come determinato dall'analisi della struttura ai raggi X.

Inoltre, in entrambi i casi, non è stato possibile incrementare gli equivalenti di Au(III) in quanto, all'aumentare della concentrazione del composto in soluzione, si ha il rischio di formazione di aggregati che risultano insolubili nell'ambiente di reazione.

La caratterizzazione è stata effettuata attraverso spettrometria di massa ESI (Electron Spray Ionization), ed ha fornito spettri caratterizzati, nella regione degli ioni positivi, dalla presenza di un segnale centrato a 1335 m/z per il complesso di Ir(III) e 1084 m/z per quello di Re(I), corrispondenti, in entrambi i casi, ad uno ione molecolare formato dall'addizione di una molecola di acetonitrile al complesso in esame.

Nonostante la scarsa solubilità dei due complessi binucleari, è stato comunque possibile registrare gli spettri 1H -NMR per entrambi e ^{13}C -NMR per il solo caso del [Re-Alch-Au], i cui segnali confermano la formulazione del prodotto atteso.

La caratterizzazione spettroscopica IR del complesso [Re-Alch-Au] in soluzione di diclorometano ha permesso di constatare che la geometria rimane inalterata rispetto a quella del precursore alchinico: sono infatti presenti le medesime bande a 2028.4 e 1923.8 cm^{-1} .

Le rese ottenute, 47% nel caso del complesso [Re-Alch-Au] e 48% per quello [Ir-Alch-Au], devono essere ottimizzate, sebbene non sia necessaria alcuna purificazione attraverso colonna cromatografica.

Sono infine state studiate le proprietà fotofisiche dei due complessi, che verranno analizzate nei paragrafi successivi.

3. Reazione “click”

La seconda reazione studiata a partire dai complessi mononucleari alchinil tetrazolici di Ir(III) e Re(I), è una reazione “click”, ossia una cicloadizione 1,3-dipolare Cu(I) catalizzata, tra l'alchino terminale e un'azide, protocollo che porta alla formazione di un derivato 1,2,3-triazolico (Figura 16).^[11]

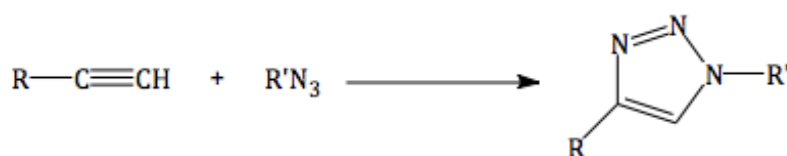


Figura 16: Schema di reazione generico della cicloadizione 1,3-dipolare per la formazione del derivato 1,2,3-triazolico.^[11]

Questa reazione, derivante da una variazione della cicloadizione 1,3-dipolare di Huisgen,^[11b] è stata oggetto di numerose pubblicazioni scientifiche: si tratta di un processo relativamente semplice dal punto di vista operativo, in grado di essere condotto in condizioni blande, che consente la rapida trasformazione dei reattivi in un unico prodotto, in alta resa e con il massimo livello di “atom economy”.

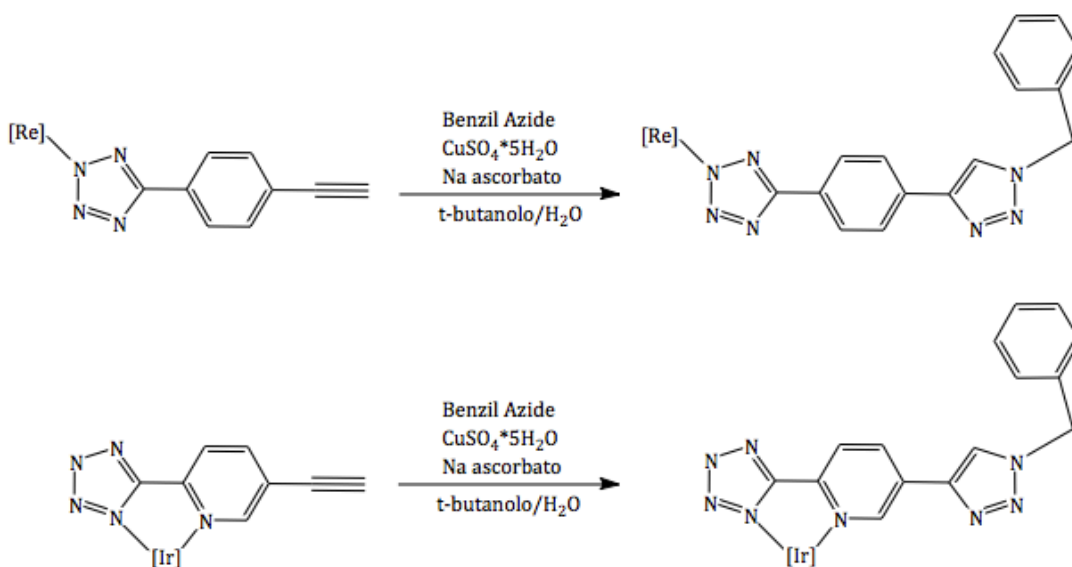


Figura 17: Schema di una cicloadizione 1,3-dipolare, Cu(I) catalizzata, per la formazione di prodotti di “click”.^[11b]

La grande versatilità di tale reazione si è confermata anche nel caso dell'utilizzo di substrati alchidici poco convenzionali, quali i corrispondenti complessi di Ir(III) e Re(I). La sintesi dei due composti (Figura 17) è stata condotta a temperatura ambiente per 48 ore, utilizzando come specie pre-catalitica il $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Grazie all'impiego di sodio ascorbato come agente riducente, è stato possibile generare in situ la specie catalitica di Cu(I), rendendo così la reazione meno sensibile all'ossigeno ed evitando l'utilizzo di atmosfera inerte.

In entrambe le sintesi per l'allontanamento del catalizzatore è stata necessaria una doppia estrazione. Nel caso del complesso [Ir-CLICK], il prodotto è stato ottenuto con purezza accettabile in seguito a semplice precipitazione del grezzo di reazione per aggiunta di etere dietilico, mentre per il complesso [Re-CLICK] è stato necessario ricorrere a purificazione cromatografica.

La formazione dei prodotti è stata dapprima verificata tramite spettrometria di massa ESI. I corrispondenti spettri hanno mostrato, nella regione degli ioni positivi, segnali centrati a: $752\ m/z\ [M+H]^+$ e $776\ m/z\ [M+Na]^+$ per il [Re-CLICK], mentre per il complesso [Ir-CLICK] sono stati osservati segnali centrati a $805\ m/z\ [M+H]^+$, $827\ m/z\ [M+Na]^+$ e $843\ m/z\ [M+K]^+$.

Dall'analisi degli spettri $^1\text{H-NMR}$ è stato possibile confermare la struttura, precedentemente ipotizzata, dei due complessi. In particolare viene riportato lo spettro al protone del composto [Re-CLICK], in cui sono stati evidenziati i segnali di maggiore interesse (Figura 18).

Per il complesso [Re-CLICK], la caratterizzazione spettroscopica IR ha ulteriormente appurato che la geometria del complesso non è mutata rispetto al caso del composto mononucleare: sono infatti presenti due bande a 2027.8 e $1921.7\ \text{cm}^{-1}$.

Per tale complesso è stato inoltre possibile ottenere la struttura molecolare per diffrazione di raggi X su cristallo singolo (Figura 19).

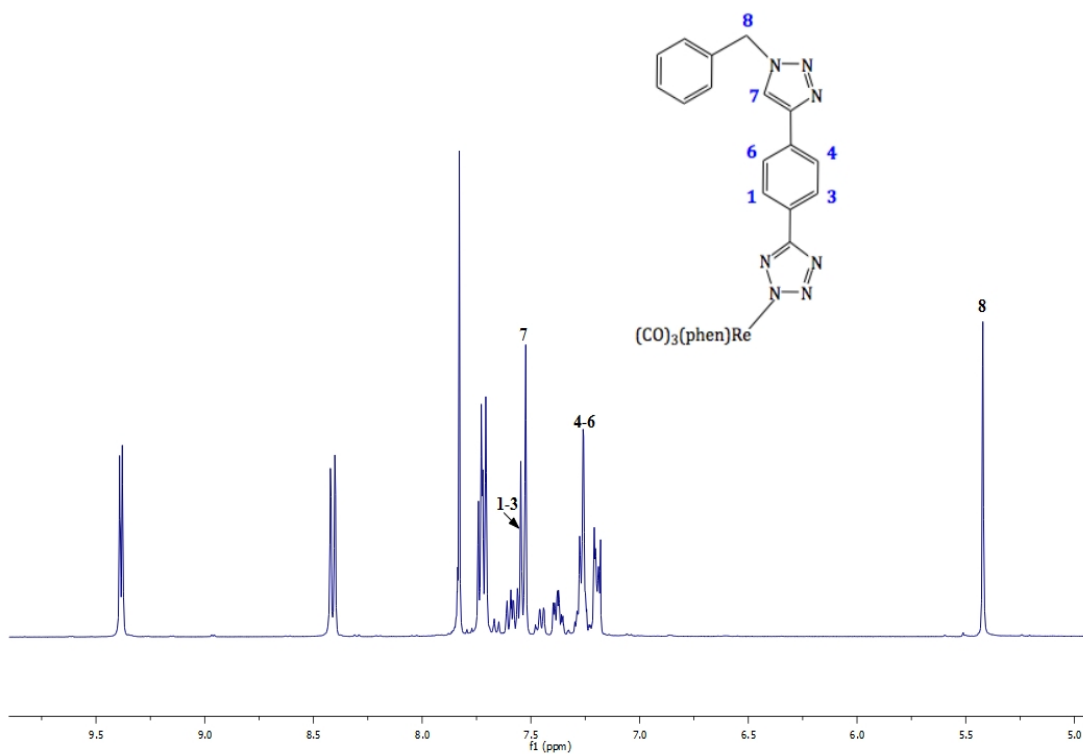


Figura 18: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso [Re-CLICK].

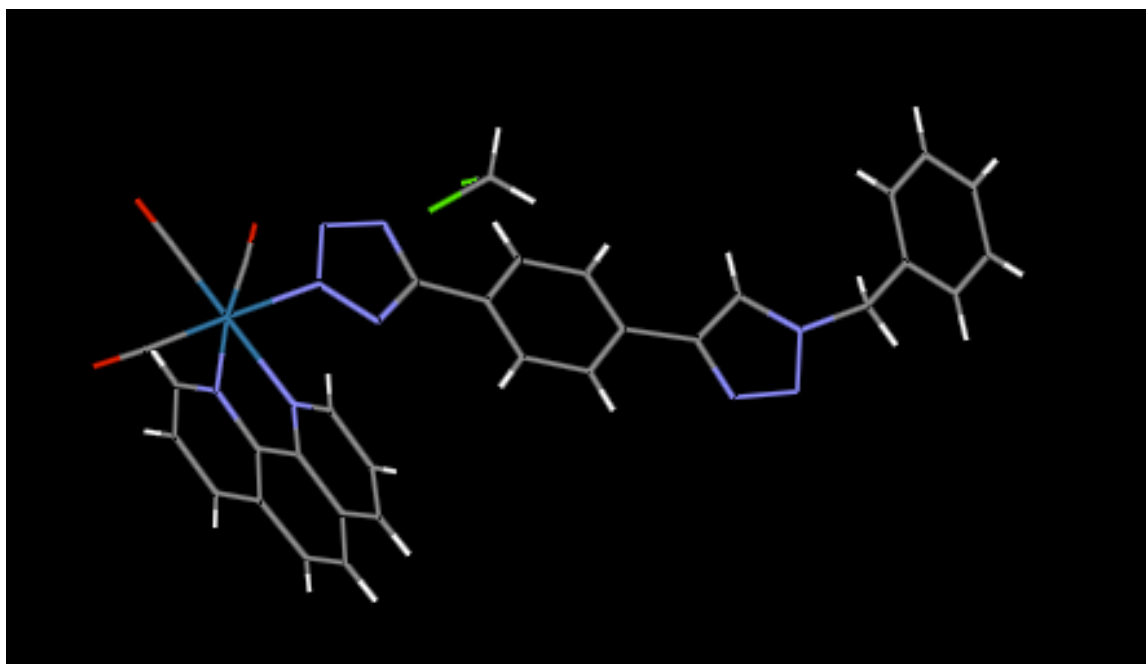


Figura 19: Struttura ai raggi X del complesso [Re-CLICK].

Il complesso presenta la stessa geometria dell'alchinil tetrazolo di partenza ed è il primo composto ad essere cristallizzato ed a mostrare un sistema coplanare costituito da un anello tetrazolico, legato tramite l'atomo di azoto N2, uno fenilico e uno triazolico.

Le rese ottenute, 86.3% per il complesso [Ir-CLICK] e 78.5% per il [Re-CLICK], sono buone: la resa del [Re-CLICK] risulta leggermente inferiore per la necessità di una purificazione cromatografica per eliminare l'alchino non reagito.

Sono infine state eseguite le analisi fotofisiche per entrambi i prodotti, che verranno riportate nel paragrafo successivo.

4. Proprietà fotofisiche

Le proprietà fotofisiche dei complessi sintetizzati sono state verificate registrando gli spettri di assorbimento, eccitazione ed emissione relativi a soluzioni diluite (concentrazioni $\leq 10^{-5}$ M) dei composti in diclorometano.

Per ogni complesso sono stati registrati gli spettri di emissione di soluzioni in equilibrio con l'aria, di soluzioni deossigenate e di matrici solide congelate (77K). Relativamente ai campioni misurati in soluzione a temperatura ambiente (rt), sono state calcolate le rese quantiche (Φ) con il metodo delle soluzioni otticamente diluite.^[13] E' stata inoltre condotta l'analisi dei fenomeni fotoemissivi risolta nel tempo, da cui sono stati dedotti i tempi di vita (τ) delle emissioni stesse.

Per una corretta e più agevole discussione dei dati fotofisici relativi ai complessi binucleari e ai derivati della reazione "click", è opportuno considerare le caratteristiche dei "modelli" mononucleari alchinil tetrazolici di Ir(III) e Re(I). Un'approccio di questo tipo verrà seguito nel proseguo di questo paragrafo.

Tutti i dati relativi ai complessi mononucleari alchinil tetrazolici di Ir(III) e Re(I) sono stati riportati in Tabella 1 e Tabella 2.

Tabella 1: Dati fotofisici relativi al complesso [Ir(PyrTzAlch)].

Assorbimento	Emissione 298K					Emissione 77K	
	λ (nm)	τ (ns), air	τ (ns), deair	Φ^a (%) air	Φ^a (%) deair	λ (nm), 77K	τ (ns), 77K
λ_{\max} (nm): $10^5 \epsilon$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)							
263, 398, 426	482, 510	36	51	1.4	2.4	470, 506, 542	4502

^a Ru(bpy)₃²⁺ in H₂O utilizzato come riferimento ($\Phi_r = 0.028$).^[14]

Tabella 2: Dati fotofisici relativi al complesso [Re(PhTzAlch)].

Assorbimento	Emissione 298K					Emissione 77K	
λ_{\max} (nm): $10^5 \epsilon$ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	λ (nm)	τ (ns), air	τ (ns), deair	Φ^a (%) air	Φ^a (%) deair	λ (nm), 77K	τ (ns), 77K
278, 378	588	302	762	4.4	9.4	530	7341

^a Ru(bpy)₃²⁺ in H₂O utilizzato come riferimento ($\Phi_r = 0.028$).^[14]

Dall'osservazione dello spettro di assorbimento dell'[Ir(PyrTzAlch)] si evidenzia la presenza, nell'intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 230 e 350 nm, di bande molto intense, dovute a transizioni π - π^* centrate sui leganti (LC), mentre, per valori di lunghezza d'onda maggiori di 350 nm, si registrano le transizioni a trasferimento di carica Metal-to-Ligand-Charge-Transfer (MLCT).

Lo spettro di assorbimento del complesso [Re(PhTzAlch)] presenta analogie con quello di Ir(III): si osservano nei medesimi intervalli di lunghezza d'onda, le stesse tipologie di transizioni, i cui massimi sono traslati a causa della presenza di leganti differenti e soprattutto per la diversa natura e stato di ossidazione del metallo. Oltre alle intense transizioni ligando centrate (LC), si evidenziano tra 350 e 470 nm, particolari transizioni a trasferimento di carica, che vengono denominate MLLCT (Metal-Ligand-to-Ligand-Charge-Transfer) (Figura 20).^[3]

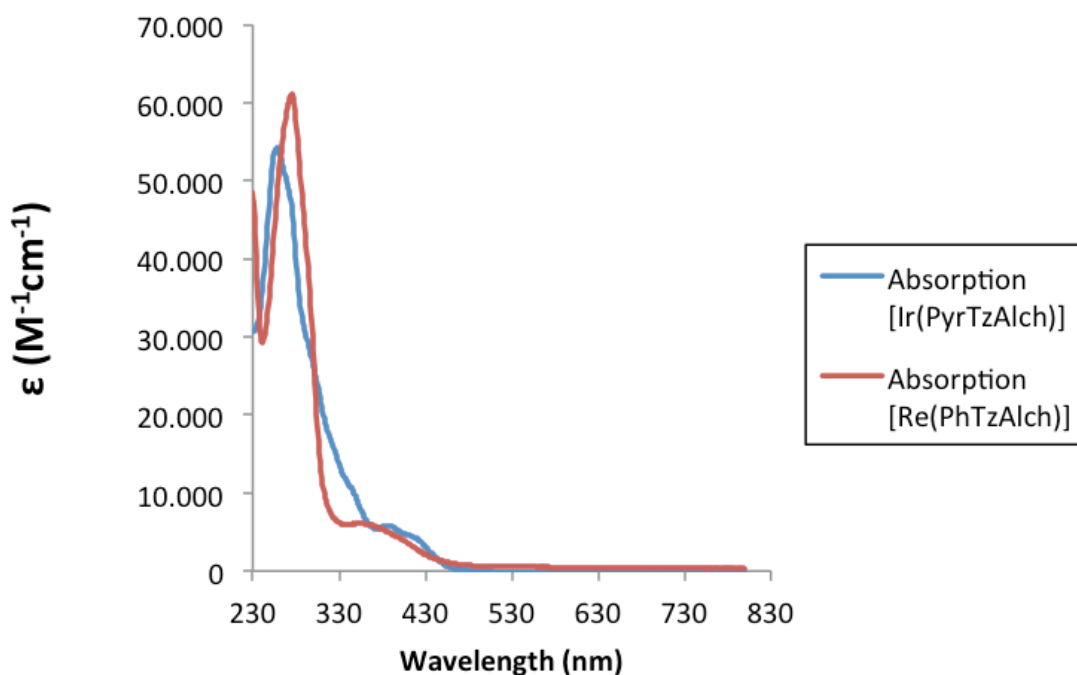


Figura 20: Spettro di assorbimento relativo a soluzioni diluite di [Ir(PyrTzAlch)] e [Re(PhTzAlch)] in DCM.

In seguito all'eccitazione in corrispondenza del massimo MLCT/MLLCT, entrambi i complessi mostrano un'intensa luminescenza. Il profilo degli spettri di emissione (Figura 21) è caratteristico della classe di complessi a cui appartengono.^[2,3]

Nel caso del complesso [Ir(PyrTzAlch)], il profilo di emissione risulta vibronicamente strutturato, con due massimi a $\lambda=482$ nm e $\lambda=510$ nm. Tale situazione deriva dalla presenza di uno stato eccitato con carattere misto 3LC e 3MLCT .^[2] L'intervento di componenti di tipo CT è evidenziato dal confronto dello spettro di emissione del complesso a temperatura ambiente con quello registrato in matrice solida congelata a 77K. A tale temperatura si osserva, infatti, un marcato spostamento verso il blu del profilo di emissione.

Per quanto riguarda il complesso di Re(I), in seguito all'eccitazione a $\lambda=368$ nm, è stato registrato lo spettro di emissione, che presenta un profilo allargato e non strutturato, con il massimo centrato a $\lambda=588$ nm. Analogamente al caso del complesso di Ir(III), il confronto con l'emissione della matrice solida ha stabilito la natura 3MLCT dello stato eccitato, con spostamento del massimo a $\lambda=530$ nm.

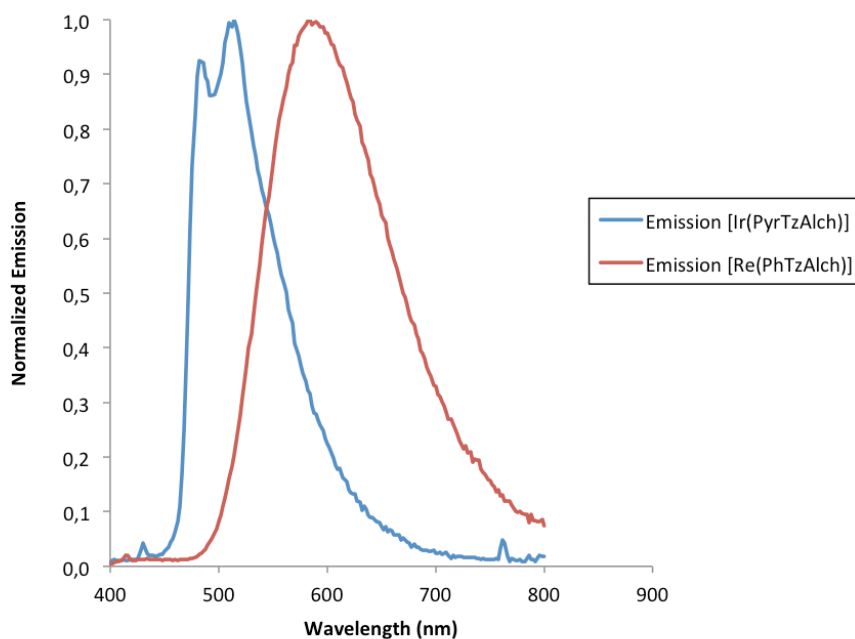


Figura 21: Spettro di emissione dei complessi [Ir(PyrTzAlch)] e [Re(PhTzAlch)], ottenuto eccitando rispettivamente a $\lambda_{exc}=380$ nm e $\lambda_{exc}=368$ nm.

Dall'analisi degli spettri di soluzioni in equilibrio con l'aria e soluzioni deossigenate, si può apprezzare un forte incremento dell'intensità di emissione, comportamento tipico di un processo di tipo fosforescente. E' possibile quantificare tale incremento attraverso il calcolo delle rese quantiche,^[13] che tendono, in entrambi i casi, a raddoppiare, con valori che passano da 1.4% a 2.4% per il complesso di Ir(III) e da 4.4% a 9.4% per quello di Re(I).

Si sono infine condotte delle misurazioni risolte nel tempo, registrando il decadimento dell'emissione dei due complessi, utilizzando una sorgente laser pulsata a $\lambda=367.8$ nm. Dal valore dei tempi di vita ottenuti (vedi Tabella 1 e Tabella 2), si è potuto ulteriormente confermare la natura fosforescente del processo.

Dopo aver completato la caratterizzazione fotofisica dei complessi mononucleari di Ir(III) e Re(I), si vuole investigare il comportamento di strutture più complesse, derivanti dalla reazione di coupling e dalla cicloadizione 1,3-dipolare Cu(I) catalizzata.^[11]

Per quanto riguarda i complessi binucleari di Ir(III) e Re(I), lo studio delle proprietà fotofisiche è stato condotto, dove possibile, nelle stesse condizioni usate per i complessi mononucleari. Fa eccezione il complesso [Ir-alch-Au], la cui caratterizzazione in soluzione a r.t. e a 77K ha portato a risultati non ancora completamente interpretabili.

I risultati di tutte le analisi svolte sono stati riportati in Tabelle 3 e Tabella 4.

Tabella 3: Dati fotofisici relativi al complesso [Ir-Alch-Au].

Assorbimento	Emissione in solido	
λ_{\max} (nm): $10^4 \epsilon$ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	λ (nm)	τ (ns)
263, 320, 390, 413, 432	514 546 580	$\tau_1 = 78$ (18%) ^b $\tau_2 = 524$ (82%) ^b

^b Decadimenti bi-esponenziali. Tra parentesi vengono indicate le percentuali delle due componenti.

Tabella 4: Dati fotofisici relativi al complesso [Re-Alch-Au].

Assorbimento	Emissione a 298K e in solido						Emissione 77K	
λ_{\max} (nm): $10^4 \epsilon$ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	λ_{SOLID} (nm)	λ (nm)	τ (ns), air	τ (ns), deair	Φ^a (%) air	Φ^a (%) deair	λ (nm), 77K	τ (ns), 77K
273, 327, 369, 388, 408	564	584	310	605	8.6	18.0	530	$\tau_1 = 2925$ (14%) ^b $\tau_2 = 10487$ (86%) ^b

^a Ru(bpy)₃²⁺ in H₂O utilizzato come riferimento ($\Phi_r = 0.028$).^[14]

^b Decadimenti bi-esponenziali. Tra parentesi vengono indicate le percentuali delle due componenti.

Per facilitare il confronto e valutare gli eventuali contributi attribuibili ai due frammenti metallici che compongono i complessi binucleari di Ir(III) e Re(I), si è deciso di registrare anche gli spettri di assorbimento ed emissione del complesso [Au(CNC)Alch], utilizzato come molecola modello.

Dall'analisi degli spettri di assorbimento si riscontrano alcune differenze rispetto ai precursori alchinici. Nel caso del complesso [Ir-Alch-Au], il profilo di assorbimento (Figura 22) è sempre costituito da due bande: una più intensa, a carattere LC situata a lunghezze d'onda inferiori di 350 nm, e una meno intensa a trasferimento di carica (CT), nell'intervallo compreso tra 380 e 450 nm. Bisogna però evidenziare la presenza di un massimo centrato a 320 nm, verosimilmente attribuibile al contributo del frammento di Au(III). Il complesso [Re-Alch-Au], presenta numerose analogie con quello di Ir(III), in termini di numero di bande e intervalli di lunghezze d'onda (Figura 23). A parità di concentrazione, le transizioni legando centrate del complesso di Re(I) sono molto meno intense rispetto al caso del complesso di Ir(III). Allo stesso modo, nello spettro di assorbimento della specie [Re-Alch-Au], il contributo da parte del frammento di Au(III) ($\lambda = ca. 327 \text{ nm}$), risulta meno accentuato rispetto a quanto si riscontra nel complesso [Ir-Alch-Au].

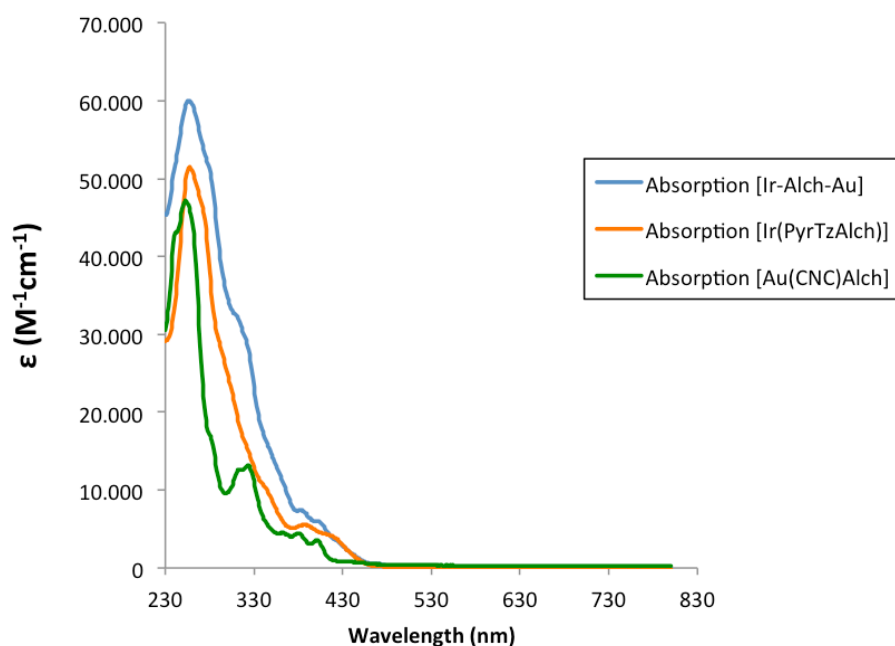


Figura 22: Spettro di assorbimento relativo a soluzioni diluite di [Ir-Alch-Au], [Ir(PyrTzAlch)], e [Au(CNC)Alch] in DCM.

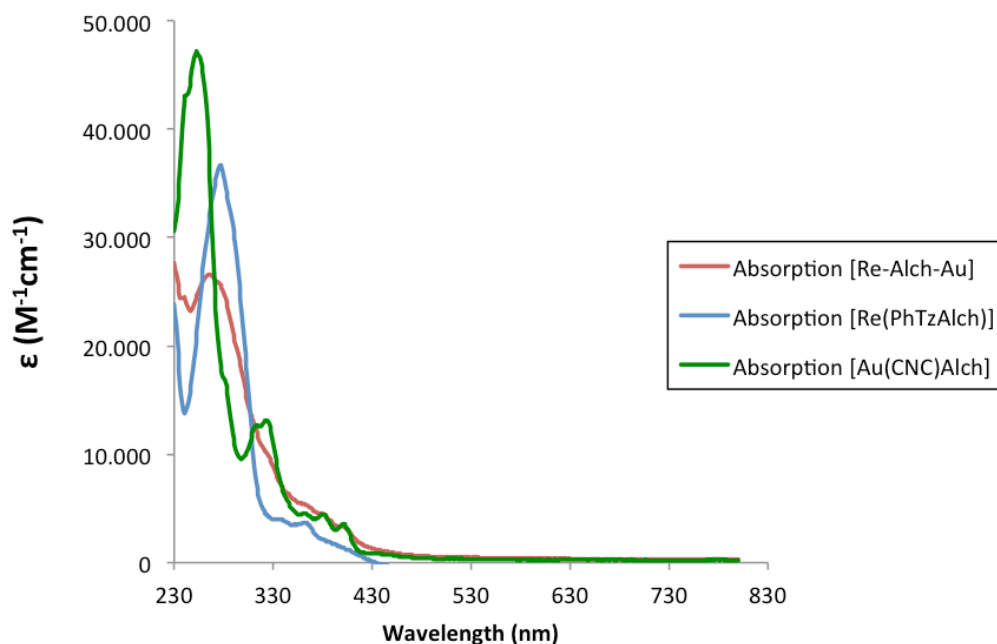


Figura 23: Spettro di assorbimento relativo a soluzioni diluite di [Re-Alch-Au], [Re(PhTzAlch)], e [Au(CNC)Alch] in DCM

In seguito all'eccitazione in corrispondenza del massimo di assorbimento MLCT, entrambi i complessi si sono mostrati luminescenti. I profili di emissione dei complessi binucleari (Figura 24), misurati allo stato solido a r.t., mantengono per lo più invariata la forma, rappresentativa delle rispettive classi di appartenenza di Ir(III) e Re(I).^[2,3] Questo è un risultato atteso in quanto, generalmente, le proprietà fotoemissive dei complessi di Au(III) sono decisamente inferiori a quelle dei derivati di Re(I) e, soprattutto, di Ir(III).^[12]

Per quanto riguarda il complesso [Re-Alch-Au], il profilo si mantiene non strutturato, come nel caso del precursore alchinico, con il massimo di emissione incentrato a $\lambda=564$ nm. Data la natura ³MLCT della transizione, è difficile valutare l'effettivo contributo che il frammento metallico di Au(III) possa dare all'emissione totale del complesso binucleare.

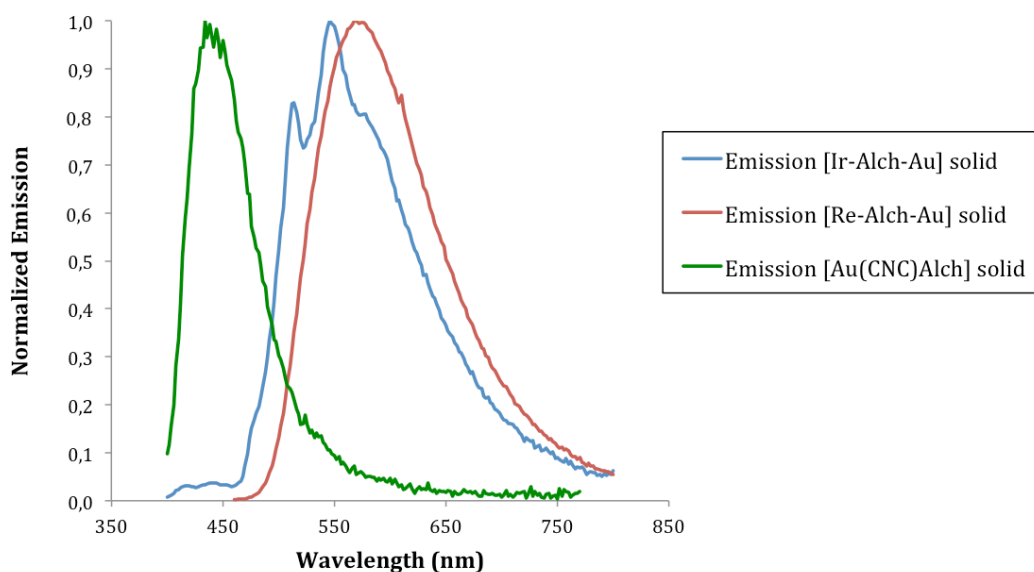


Figura 24: Spettro di emissione dei complessi binucleari [Ir-Alch-Au] e [Re-Alch-Au] e del complesso modello [Au(CNC)Alch], ottenuto eccitando rispettivamente a $\lambda_{exc}=380$ nm, $\lambda_{exc}=400$ nm e $\lambda_{exc}=300$ nm.

Per quanto concerne lo spettro di emissione del complesso [Ir-Alch-Au], il profilo è strutturato, ma leggermente diverso rispetto al caso del precursore alchinico. E' necessario sottolineare che per questo substrato il confronto dello spettro di emissione verrà realizzato riferendosi a quello del complesso [Ir(PyrTzAlch)] in matrice congelata a 77K, in quanto sono ancora in corso studi riferiti al comportamento in solido di quest'ultimo (Figura 25). Si è infatti notata una variazione dello spettro di emissione del precursore mononucleare [Ir(PyrTzAlch)] allo stato solido a r.t., effettuando misurazioni sullo stesso campione a distanza di tempo. Si ipotizza che si siano verificate delle reazioni in solido, che possano aver causato un riarrangiamento della struttura. I due massimi di emissione del complesso binucleare, situati a lunghezze d'onda di 516 e 546 nm, presentano un'intensità relativa differente rispetto a quella dello spettro del complesso mononucleare. Questa variazione può essere imputabile sia all'effettivo contributo del frammento di Au(III), che interagisce con gli stati eccitati 3LC e 3MLCT , variandone l'energia, oppure agli stessi fenomeni di riarrangiamento che si sono presentati sull'alchino di partenza. E' inoltre presente un ulteriore massimo, poco accentuato, a $\lambda=580$ nm, che si è potuto riscontrare anche nello spettro della matrice congelata del complesso di

[Ir(PyrTzAlch)], e che non si rileva nei profili di emissione delle soluzioni diluite a temperatura ambiente.

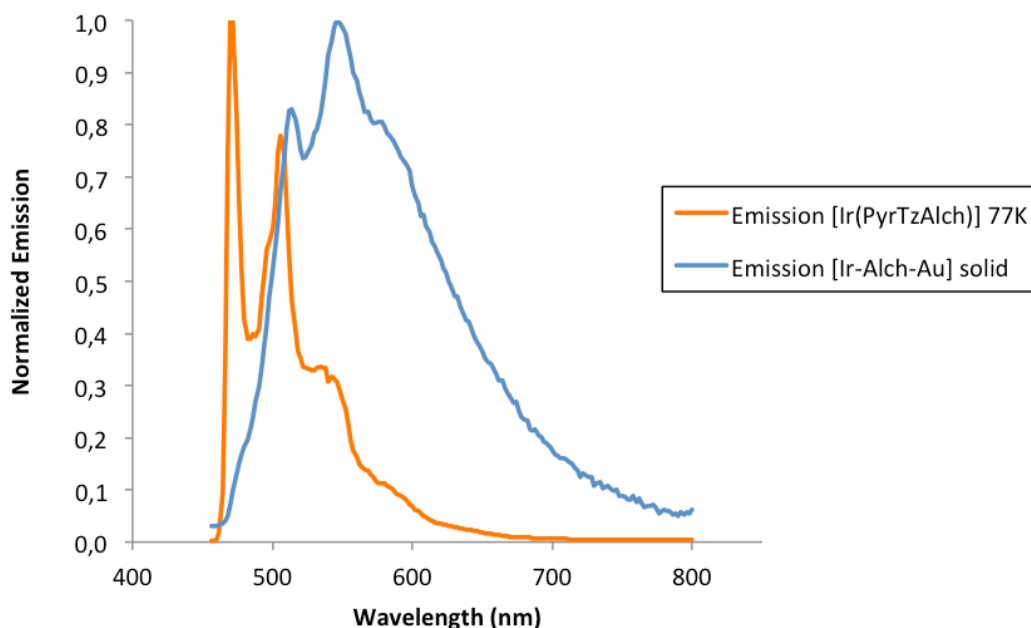


Figura 25: Spettro di emissione del complesso binucleare [Ir-Alch-Au] a 77K a confronto con quello del complesso mononucleare [Ir(PyrTzAlch)] in solido.

Possiamo affermare inoltre che entrambi i complessi sono di natura fosforescente. Le misure di decadimento dei fenomeni fotoemissivi risolte nel tempo per il complesso [Ir-Alch-Au], presentano la componente più lunga con un $\tau = 524$ ns. Analogamente, il complesso [Re-Alch-Au] mostra un allungamento dei tempi di vita, da 310 ns a 605 ns, passando da soluzioni in equilibrio con l'aria a quelle prive di ossigeno.

Nel caso del [Re-Alch-Au] è stato inoltre possibile effettuare le misure di emissione della soluzione in equilibrio con l'aria e di quella deossigenata, potendo osservare un consistente aumento dell'intensità emissiva in assenza di ossigeno. Attraverso il calcolo delle rese quantiche^[13], è stato possibile dimostrare lo spiccato carattere fosforescente delle emissioni – deossigenando le soluzioni, Φ passa da 8.6% a 18.0% – e, fattore interessante, si registra l'incremento dell'intensità di emissione passando dal complesso mononucleare [Re(PhTzAlch)] a quello etero dinucleare [Re-Alch-Au] (vedi Tabella 2 e Tabella 4).

Infine s'intende investigare le proprietà fotofisiche dei complessi derivanti dalla reazione "click", per determinare se, e in qual misura, l'estensione del luminoforo influisca su tali caratteristiche.

Analogamente ai casi precedentemente trattati, tutti i dati acquisiti vengono riportati nelle tabelle sottostanti (Tabella 5 e Tabella 6).

Tabella 5: Dati fotofisici relativi al complesso [Ir-CLICK].

Assorbimento	Emissione 298K					Emissione 77K	
λ_{\max} (nm): $10^5 \epsilon$ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	λ (nm)	τ (ns), air	τ (ns), deair	Φ^a (%) air	Φ^a (%) deair	λ (nm), 77K	τ (ns), 77K
285, 381, 420	486, 516	$\tau_1 = 68$ (54%) ^b ; $\tau_2 = 144$ (46%) ^b	$\tau_1 = 144$ (18%) ^b ; $\tau_2 = 422$ (82%) ^b	3.3	15.1	480, 512	$\tau_1 = 775$ (14%) ^b ; $\tau_2 = 3926$ (86%) ^b

^a Ru(bpy)₃²⁺ in H₂O utilizzato come riferimento ($\Phi_r = 0.028$).^[14]

^b Decadimenti bi-esponenziali. Tra parentesi vengono indicate le percentuali delle due componenti.

Tabella 6: Dati fotofisici relativi al complesso [Re-CLICK].

Assorbimento	Emissione 298K					Emissione 77K	
λ_{\max} (nm): $10^5 \epsilon$ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	λ (nm)	τ (ns), air	τ (ns), deair	Φ^a (%) air	Φ^a (%) deair	λ (nm), 77K	τ (ns), 77K
280, 383, 426	590	298	606	8.0	24.7	536	$\tau_1 = 848$ (4%) ^b ; $\tau_2 = 6427$ (96%) ^b

^a Ru(bpy)₃²⁺ in H₂O utilizzato come riferimento ($\Phi_r = 0.028$).^[14]

^b Decadimenti bi-esponenziali. Tra parentesi vengono indicate le percentuali delle due componenti.

Da una prima analisi dello spettro di assorbimento dei due complessi [Ir-CLICK] (Figura 26) e [Re-CLICK] (Figura 27), appare evidente l'analogia con i rispettivi derivati alchinil tetrazolici di Ir(III) e Re(I). Gli intervalli di lunghezze d'onda in cui cadono le bande di assorbimento e la natura delle transizioni che le caratterizzano sono le medesime: si hanno bande più intense legando centrate (LC) a lunghezze d'onda inferiori di 320 nm, e bande con transizioni a trasferimento di carica (CT) a partire da 340 nm. I massimi di assorbimento non coincidono con quelli dei derivati alchinici, soprattutto nel caso specifico del [Re-CLICK]: risultano infatti traslati verso lunghezze d'onda maggiori.

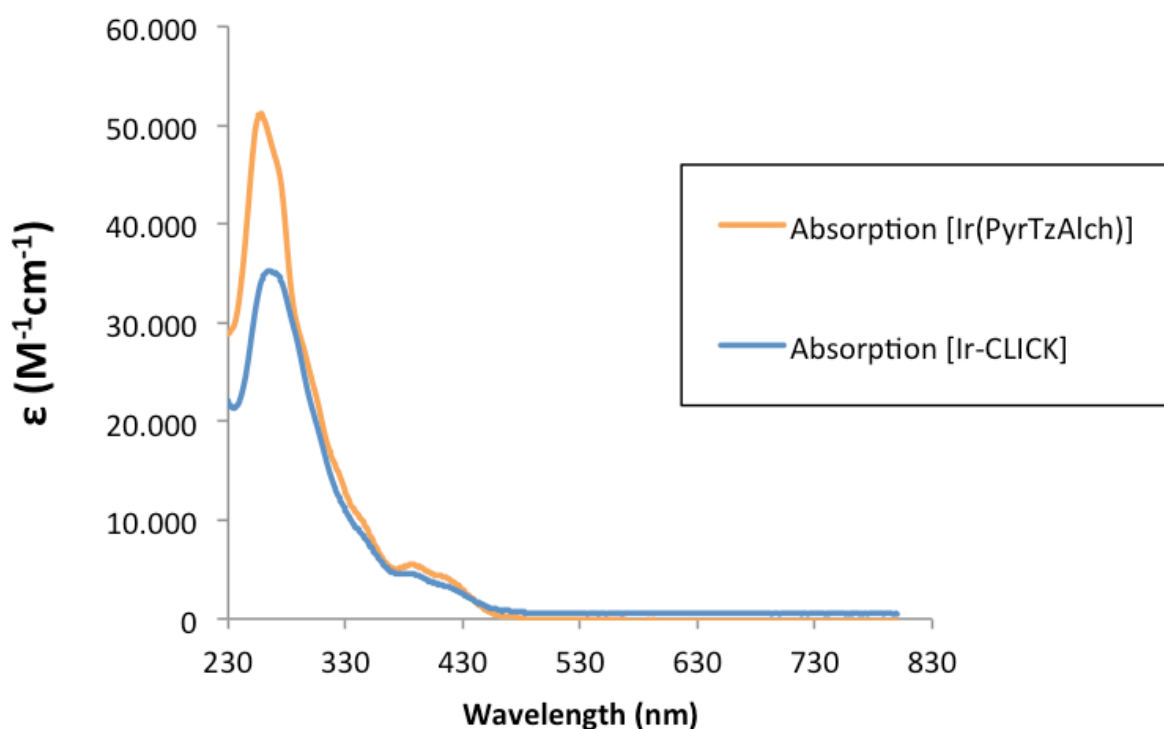


Figura 26: Spettro di assorbimento relativo a soluzioni diluite dei complessi [Ir(PyrtzAlch)] e [Ir-CLICK] in DCM.

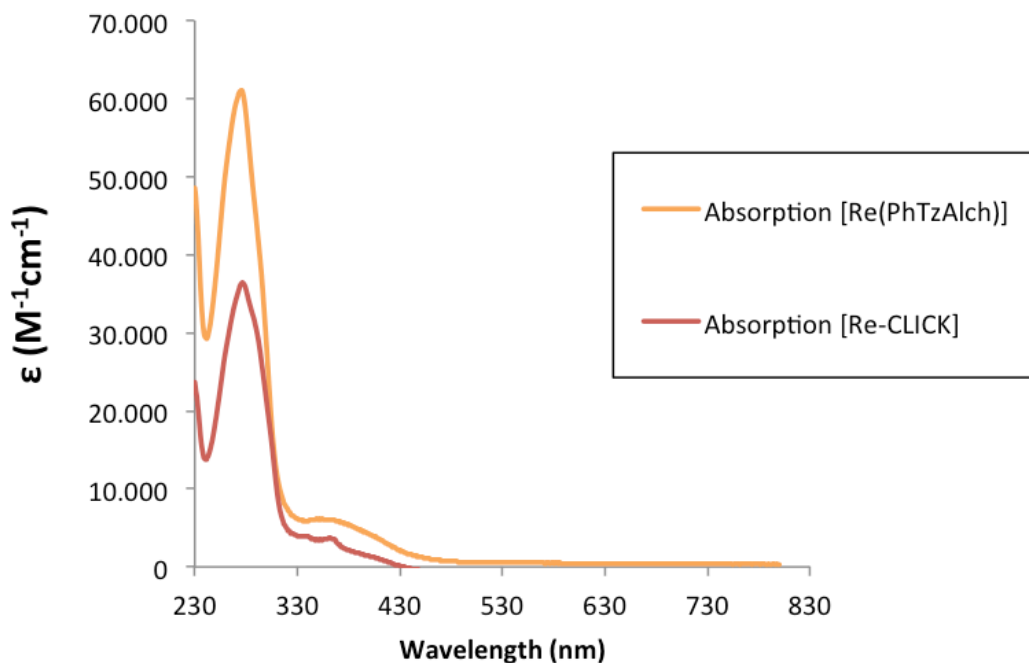


Figura 27: Spettro di assorbimento relativo a soluzioni diluite dei complessi [Re(PhTzAlch)] e [Re-CLICK] in DCM.

In seguito all'eccitazione in corrispondenza del massimo MLCT/MLLCT, sono stati registrati gli spettri di emissione (Figura 28) dei due complessi "click" che presentano, anche in questo caso, numerose analogie con i loro precursori alchidici. Innanzitutto i complessi [Ir-CLICK] e [Re-CLICK] possiedono un intenso carattere luminescente. Il profilo del complesso [Ir-CLICK] è strutturato, con i due massimi a $\lambda=486$ nm e $\lambda=516$ nm, derivanti da uno stato eccitato dal carattere misto 3LC e 3MLCT . Registrando gli spettri da matrici congelate a 77K, si è evidenziata la traslazione verso il blu della componente MLCT.

Relativamente al complesso [Re-CLICK], il profilo dello spettro di emissione si presenta allargato e non strutturato, con il massimo centrato a $\lambda=590$ nm. Come per il complesso di Ir(III), l'analisi dello spettro di emissione della matrice congelata, ha rilevato il carattere MLCT dello stato eccitato, con una traslazione del massimo a $\lambda=536$ nm.

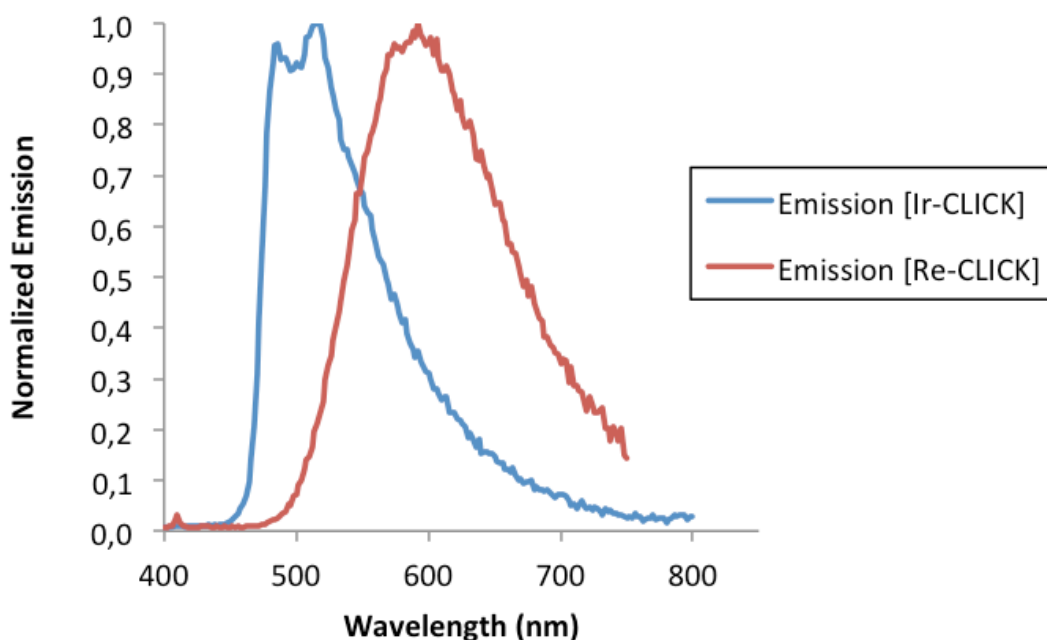


Figura 28: Spettro di emissione dei complessi [Ir-CLICK] e [Re-CLICK], ottenuto eccitando rispettivamente a $\lambda_{exc}=350$ nm e $\lambda_{exc}=364$ nm.

La natura delle emissioni dei due composti è fosforescente: è stato possibile stabilirlo, in prima analisi, dal confronto degli spettri di emissione delle soluzioni in equilibrio con l'aria e di quelle deossigenate, in cui si mostra un forte incremento dell'intensità. E' necessario sottolineare che il valore delle rese quantiche calcolate^[13] per il substrato di Ir(III), 3.3% e 15.1%, e per quello di Re(I), 8.0% e 24.7%, sono superiori rispetto ai derivati alchidici di partenza.

Per quanto riguarda le misurazioni risolte nel tempo, il valore dei tempi di vita ottenuti per il composto di Re(I) è 298 ns [air] e 606 ns [deair], in linea con il carattere fosforescente del processo. Nel caso particolare del complesso [Ir-CLICK], il tempo di vita diventa bi-esponenziale: 68 (54%)/144 (46%) ns in soluzione in equilibrio con l'aria e 144 (18%)/ 422 (82%) ns in assenza di ossigeno. Evidentemente, la componente più corta è attribuibile alla presenza di piccole quantità di alchino non reagito. La percentuale assegnata al tempo di vita non è però correlabile alla quantità di precursore presente: dipende

esclusivamente dal fit dei dati, calcolato dallo strumento. Anche dall'analisi dei tempi di vita per il complesso di Ir(III) è stata quindi confermata l'ipotesi di fosforescenza.

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sperimentale è stata portata a termine la sintesi di nuovi complessi tetrazolici di Ir(III) e Re(I) che presentano un alchino terminale in catena laterale. La presenza di tale gruppo è fonte di interessanti potenzialità sintetiche: queste ultime sono state esplorate prendendo in considerazione due distinte reazioni. Innanzitutto è stata approfondita la possibilità di ottenere complessi a più elevata nuclearità con la preparazione di complessi etero binucleari. In un secondo momento è stata valutata l'eventualità di funzionalizzare ulteriormente il complesso attraverso reazione di tipo "click" con substrati azidici.

La scelta di utilizzare complessi di Ir(III) e Re(I) è stata dettata dal voler verificare come le loro buone proprietà fotoemissive venissero influenzate nel passaggio di questi ultimi ai prodotti sintetizzati.

Applicando una "chimica sul complesso" si sono dunque esplorate due reazioni semplici, che aprissero la strada verso un'ampia generalizzazione sintetica.

Gli studi effettuati sui complessi etero binucleari, hanno dimostrato la potenziale reattività del gruppo alchinico, fattore che introduce quindi la prospettiva di preparare strutture composte da più frammenti metallici, con proprietà fotoemissive diverse, che potranno quindi essere "modulate".

La sintesi dei complessi derivanti dalla reazione "click" ha invece stabilito l'effettiva possibilità di applicare questo protocollo a complessi organometallici. Alla luce di questi risultati si può immaginare di sfruttare tale reazione per le più svariate applicazioni, e soprattutto la possibilità di utilizzarla su diversi substrati. Per esempio la prospettiva realisticamente più percorribile riguarda l'utilizzo della reazione di "click" per ancorare questi complessi fotoattivi su matrici solide.

Uno dei campi applicativi di maggiore interesse è quello di tipo diagnostico: l'idea di aggiungere complessi luminescenti a nanoparticelle di Au(III) per costituire dei nuovi agenti di contrasto, è la più promettente.

PARTE SPERIMENTALE

1. PROCEDURE GENERALI

Tutte le reazioni di seguito trattate sono state eseguite utilizzando la tecnica Schlenk, in atmosfera inerte sotto flusso di Argon ed alla temperatura di ebollizione del solvente, ad esclusione di dove esplicitamente specificato.

Tutti i prodotti tossici sono stati distrutti in maniera opportuna prima di essere raccolti per lo smaltimento.

Le separazioni cromatografiche sono state eseguite con colonne di vetro di altezza e diametro variabile a seconda del tipo di separazione da effettuare, condizionate con etere di petrolio ed impaccate con Al₂O₃ (Aldrich) neutra o SiO₂ (Aldrich) flash.

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

Gli spettri di emissione ed eccitazione sono stati registrati con spettrofluorimetro EDINBURGH FLS 920 P, dotato di doppio monocromatore di eccitazione e singolo di emissione (30 mm), utilizzando cuvette di quarzo con cammino ottico di 1.00 cm, eccitando sempre alla lunghezza d'onda corrispondente al massimo di assorbimento MLCT.

Le rese quantiche (Φ) sono state determinate^[13] per confronto con uno standard di Ru(bpy)₃²⁺ in H₂O a rendimento quantico noto ($\Phi_r = 0.028$)^[14], utilizzando la relazione^[15]:

$$\phi = \phi_r \frac{I A_r n^2}{I_r A n_r^2}$$

Dove Φ è il rendimento quantico di emissione, I è l'area sottesa dallo spettro in tutto l'intervallo di λ_{emi} , A è l'assorbanza alla λ_{exc} e n è l'indice di rifrazione del solvente. L'indice r si riferisce al fluoroforo a rendimento quantico noto.

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ sono stati registrati con uno strumento VARIAN XL 300 e 400, rispettivamente a 300 e 400 MHz, riportando tutti i valori di chemical shift in ppm ed utilizzando TMS come standard interno.

Per la descrizione della molteplicità dei segnali sono state adottate le seguenti abbreviazioni: (s) singoletto, (d) doppietto, (t) tripletto e (m) multipletto.

Ai fini di questo lavoro di ricerca, è stata incentrata l'attenzione sui segnali relativi ai leganti tetrazolici, che sono stati attribuiti singolarmente, riportandoli nella caratterizzazione con la seguente numerazione (Figura 29):

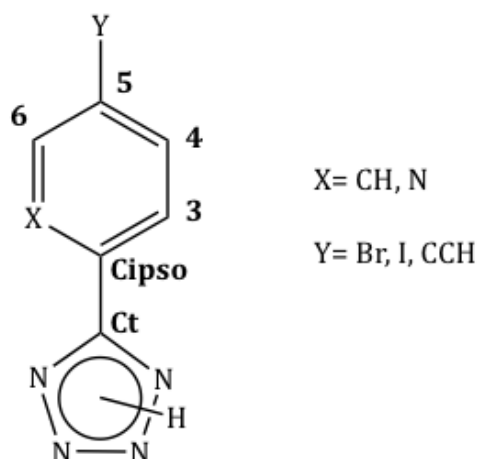
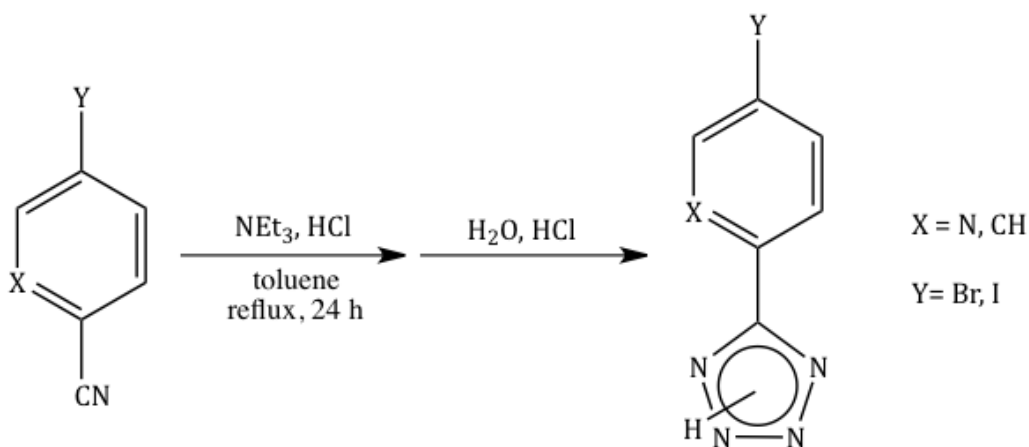


Figura 29: Schema relativo alla numerazione utilizzata per il legante tetrazolico.

I picchi relativi agli altri leganti coordinati al metallo sono stati invece elencati in ordine decrescente di chemical shift.

Tutte le rese sono state calcolate riferendosi al reagente limitante, in particolare, nel caso dei complessi, è stato preso come riferimento il precursore metallico.

2. SINTESI DEI LEGANTI TETRAZOLICI



Procedura:

In un pallone da 100 mL, munito di colonna refrigerante, vengono aggiunti 1.3 mL (15 mmol) di acido cloridrico al 37% e 2.1 mL (15 mmol) di trietilammina a 15 mL di toluene a 0°C, osservando la precipitazione di trietilammonio cloruro.

Portata la miscela di reazione a temperatura ambiente, vengono aggiunte 2.2 mmol del corrispondente nitrile di partenza e 0.570 g (8.8 mmol) di sodio azide: la miscela viene riscaldata alla temperatura di riflusso e sotto agitazione per 24 ore, al termine delle quali si osserva la formazione di una sospensione bianca. Il solvente viene evaporato al rotavapor e al solido bianco formatosi vengono addizionati 20 mL di acqua, fino al suo completo discioglimento, per poi acidificare con una soluzione diluita 1:5 di HCl al 37%, osservando la precipitazione di un solido bianco. Si effettua un'estrazione con 30 mL di etilacetato e la fase organica viene anidrificata con sodio solfato anidro. La soluzione viene quindi concentrata al rotavapor ed il prodotto di interesse si ottiene come precipitato in seguito all'aggiunta di 20 mL di etere dietilico. Il prodotto così ottenuto viene filtrato e seccato all'aria, fino al raggiungimento di una consistenza polverosa.

Risultati:

- 2-(1, H-tetrazol-5-il)-5-bromo-piridina: resa del 85%.
- 1-(1, H-tetrazol-5-il)-4-iodo-benzene: resa del 98%.

Caratterizzazione:

2-(1, H-tetrazol-5-il)-5-bromo-piridina:

- $^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz):

$\delta_{\text{H}} = 8.92$ (s, H_6); 8.31 (dd, H_4 , $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $J_{\text{HH}'} = 2.4$ Hz); 8.14 (d, H_3 , $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz); ppm.

- $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz):

$\delta_{\text{C}} = 154.5$ (C_1); 151.0 (C_6); 142.5 (C_{ipso}); 140.9 (C_4); 124.2 (C_3); 122.6 (C_5); ppm.

1-(1, H-tetrazol-5-il)-4-iodo-benzene:

- $^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz):

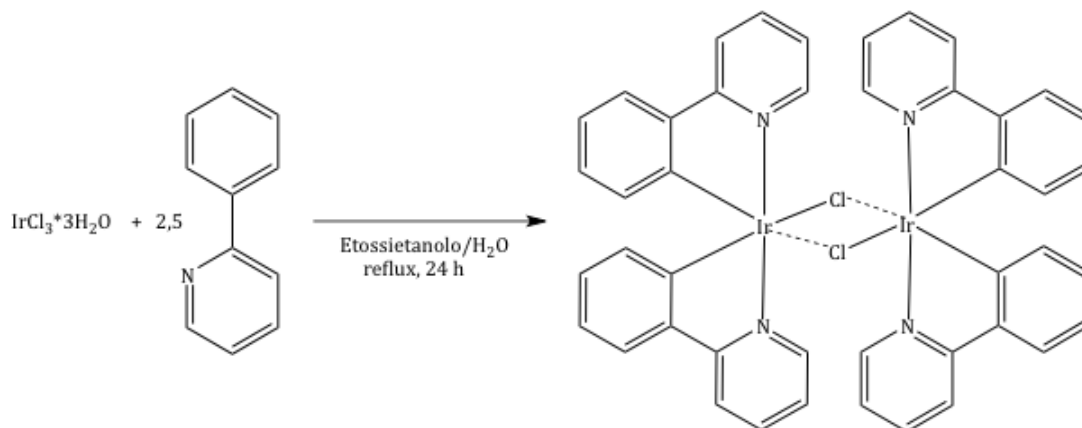
$\delta_{\text{H}} = 7.98$ (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $J_{\text{HH}'} = 2.0$ Hz); 7.82 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $J_{\text{HH}'} = 1.6$ Hz); ppm.

- $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz):

$\delta_{\text{C}} = 155.4$ (C_1); 138.4 (C_6 , C_4); 128.9 (C_1 , C_3); 124.1 (C_{ipso}); 98.5 (C_5); ppm.

3. SINTESI DEI PRECURSORI

3.1 Sintesi di tetrakis (2-fenilpiridina-C2,N1)(μ -dicloro) diiridio



Procedura:

In un pallone a due colli da 100 mL, munito di colonna refrigerante, vengono disciolti 0.350 g (1.17 mmol) di $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 0.455 g (2.93 mmol) di 2-fenilpiridina, in 15 mL di una miscela 3:1 di 2-etossietanolo e acqua. La miscela viene riscaldata alla temperatura di riflusso per 24 ore, al termine delle quali si induce la precipitazione del prodotto, sotto forma di solido giallo, con l'aggiunta di 20 mL di acqua e ponendo la soluzione in un bagno di ghiaccio.

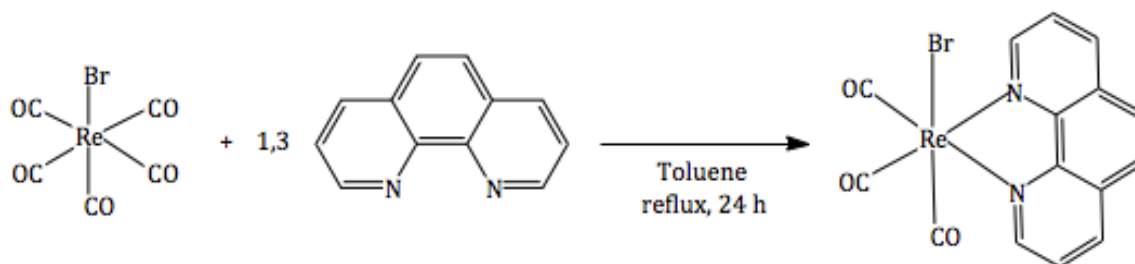
Il dimero ottenuto viene filtrato e lavato con acqua, per eliminare le ultime tracce di 2-etossietanolo, è poi disciolto in diclorometano, anidrificato con Na_2SO_4 anidro ed infine seccato al rotavapor.

E' possibile condurre la reazione, con le medesime quantità di reagenti, per mezzo di un reattore a microonde. In questo caso si utilizza uno Schlenk munito di colonna refrigerante: la miscela di reazione viene riscaldata a 135°C per un'ora ad una potenza di 40 W, e poi raffreddata per 20 minuti. Le operazioni successive sono analoghe a quelle sopracitate.

Risultati:

Resa del 77.4%.

3.2 Sintesi di [ReBr]



Procedura:

In un pallone a due colli da 100 mL, munito di colonna refrigerante, vengono disciolti 0.200 g (0.480 mmol) di $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ e 0.114 g (0.628 mmol) di 1,10-fenantrolina, in 45 mL di toluene. La miscela di reazione viene riscaldata alla temperatura di riflusso per 24 ore, al termine delle quali si osserva la formazione di un precipitato giallo. Per favorire la precipitazione del grezzo di reazione, alla soluzione, posta in un bagno di ghiaccio, vengono addizionati 30 mL di etere dietilico. Il solido viene in seguito filtrato e lavato con etere dietilico, per essere poi seccato al rotavapor.

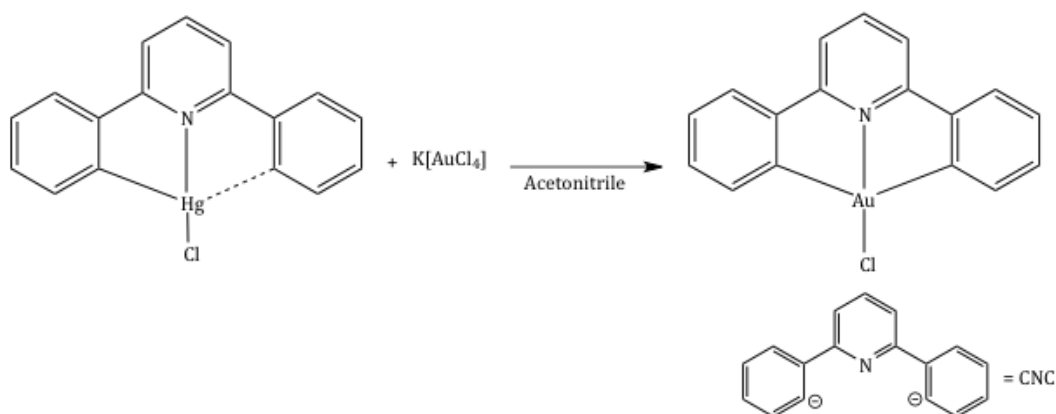
Risultati:

Resa del 99.1%.

Caratterizzazione:

- Stretching IR (cm^{-1}) in DCM: 2024.88; 1923.40; 1901.41.

3.3 Sintesi di [Au(CNC)Cl]



Procedura:

In un pallone a due colli da 100 mL, munito di colonna refrigerante, vengono disciolti 0.190 g (0.4 mmol) di Hg(CNC)Cl e 0.154 g (0.4 mmol) di K[AuCl₄], in 10 mL di acetonitrile.

La miscela di reazione viene riscaldata alla temperatura di riflusso per 24 ore, al termine delle quali si ottiene una soluzione color giallo paglierino, con il grezzo di reazione costituito da un precipitato bianco avorio. Il solido viene filtrato e lavato con etere dietilico, ed infine seccato al rotavapor.

Risultati:

Resa del 70.4%.

Caratterizzazione:

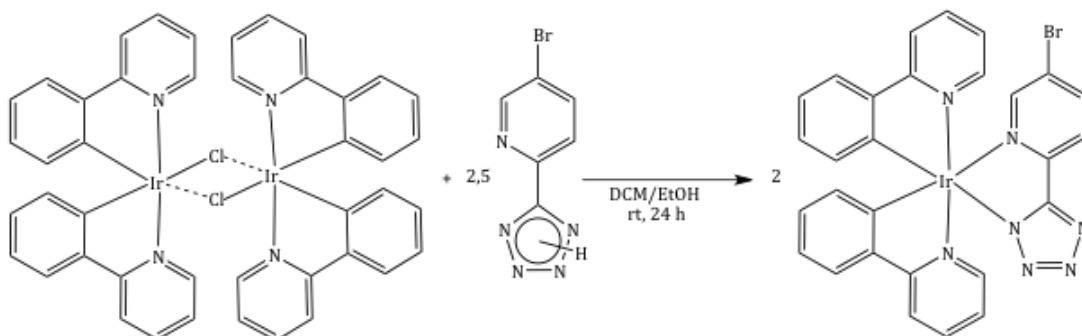
- ¹H-NMR (d₆-DMSO, 400 MHz):

δ_{H} = 8.18 (t, 1H, J_{HH} = 8.4 Hz); 7.97 (d, 2H, J_{HH} = 8.0 Hz); 7.87 (d, 2H, J_{HH} = 7.6 Hz); 7.78 (d, 2H, J_{HH} = 7.6 Hz); 7.42 (t, 2H, J_{HH} = 7.2 Hz); 7.31 (t, 2H, J_{HH} = 7.6 Hz); ppm.

- ESI-MS (Waters ZQ-4000 Instrument): m/z 461 [M-H⁺].

4. SINTESI DEI COMPLESSI MONONUCLEARI DI Ir(III)

4.1 Sintesi di [Ir(PyrTzBr)]



Procedura:

In un pallone a due colli da 100 mL, vengono disciolti 0.247 g (0.231 mmol) di dimero di Iridio(III) e 0.131 g (0.577 mmol) di 2-(1,H-tetrazol-5-yl)-5-bromopiridina, in 13 mL di una miscela 10:3 di diclorometano e acqua. La soluzione viene mantenuta sotto agitazione e a temperatura ambiente per 24 ore. Al termine della reazione si ha la formazione di un precipitato giallo paglierino: viene filtrato e lavato con etere dietilico, e successivamente purificato in una colonna cromatografica impaccata con Al₂O₃ ed eluita con una miscela diclorometano/acetone, arricchita progressivamente di acetone.

Risultati:

Resa del 81%.

Caratterizzazione:

- $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz):

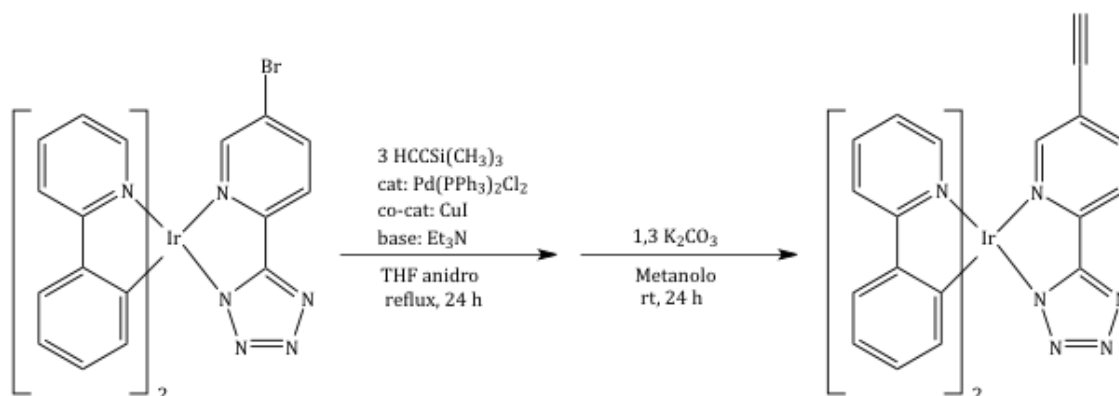
Legante tetrazolico: $\delta_{\text{H}} = 9.30$ (d, 1H, H_3 , $J_{\text{HH}} = 9$ Hz); 8.07 (d, 1H, H_4 , $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz); 7.82 (s, 1H, H_6); ppm.

Fenilpiridine: $\delta_{\text{H}} = 7.90$ (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz); 7.73 - 7.68 (m, 4H); 7.59 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 7.52 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 7.05 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 6.99 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 6.95 - 6.91 (m, 3H); 6.86 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 6.37 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz); 6.30 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz); ppm.

- $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz):

$\delta_{\text{C}} = 168.3$; 168.1 ; 163.5 (C_t); 151.4 (C_{ipso}); 151.2 (C_6); 150.2 ; 150.1 ; 148.8 ; 146.7 ; 144.8 ; 144.1 ; 141.9 (C_4); 138.0 ; 137.7 ; 132.3 ; 132.0 ; 130.7 ; 130.0 ; 125.0 ; 124.6 ; 123.7 (C_3); 123.3 ; 122.9 ; 122.7 ; 122.1 ; 121.9 (C_5); 119.7 ; 119.6 ; ppm.

4.2 Sintesi di [Ir(PyrTzAlch)]



Procedura:

In un pallone a due colli da 100 mL, munito di colonna refrigerante, vengono disciolti 0.150 g (0.21 mmol) di [Ir(PyrTzBr)], 0.029 g (0.042 mmol) di Pd(PPh₃)₂Cl₂ e 0.008 g (0.042 mmol) di CuI in 8 mL di THF anidro. Si aggiungono per finire 116 μ L (0.492 mmol) di trimetilsililacetilene e 2.5 mL di trietilammina, riscaldando alla temperatura di riflusso e sotto agitazione per 24 ore. Al termine della reazione, la soluzione, che si presenta marrone scuro, viene portata a temperatura ambiente e il grezzo di reazione viene successivamente purificato in una colonna cromatografica impaccata con Al₂O₃, eluendo con miscela diclorometano/acetone, arricchite progressivamente in acetone. Al termine della purificazione, si secca la frazione d'interesse al rotavapor. Il prodotto viene quindi sottoposto alla procedura di deprotezione dal gruppo trimetilsilile. A tale scopo il complesso sililato viene disciolto in 14.5 mL di metanolo, a cui sono aggiunti 0.026 g (0.188 mmol) di K₂CO₃, e lasciato sotto agitazione ed a temperatura ambiente per 24 ore. Al termine della reazione, il solvente viene allontanato per evaporazione al rotavapor. Successivamente, la miscela di reazione viene disciolta in diclorometano e si effettua un'estrazione con imbuto separatore, utilizzando 20 mL di acqua. Raccolta la fase organica, si anidifica utilizzando sodio solfato anidro. Infine si effettua una purificazione in una colonna cromatografica impaccata con Al₂O₃ ed eluita con una miscela diclorometano/acetone 5:1.

Risultati:

Resa del 52%.

Caratterizzazione:

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

Legante tetrazolico: $\delta_{\text{H}} = 8.97$ (d, 1H, H_3 , $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz); 8.13 (d, 1H, H_4 , $J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $J_{\text{HH}}' = 2.4$ Hz); 7.83 (s, 1H, H_6); 3.35 (s, 1H, H_{alch}); ppm.

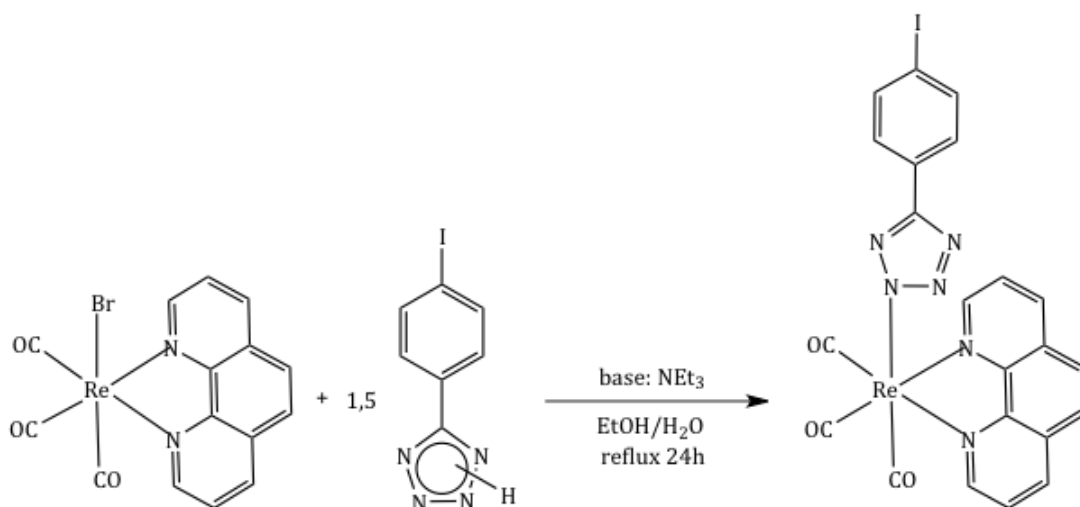
Fenilpiridine: $\delta_{\text{H}} = 7.90$ (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz); 7.78 - 7.63 (m, 5H); 7.42 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz); 7.04 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, $J_{\text{HH}}' = 1.2$ Hz); 7.00 - 6.91 (m, 4H); 6.86 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $J_{\text{HH}}' = 1.2$ Hz); 6.36 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $J_{\text{HH}}' = 0.8$ Hz); 6.27 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $J_{\text{HH}}' = 0.8$ Hz); ppm.

- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

$\delta_{\text{C}} = 168.7$; 168.0 ; 163.4 (C_t); 152.1 (C_{ipso}); 150.1 (C_6); 148.4 ; 144.1 ; 143.6 ; 142.8 ; 138.6 (C_4); 138.3 ; 132.2 ; 132.0 ; 131.3 ; 130.7 ; 125.2 (C_3); 124.9 (C_5); 123.7 ; 123.4 ; 123.1 ; 123.0 ; 120.0 ; 119.9 ; 59.8 (C_{alch}); 53.8 (CH_{alch}); ppm.

5. SINTESI DEI COMPLESSI MONONUCLEARI DI Re(I)

5.1 Sintesi di [Re(PhTzI)]



Procedura:

In un pallone a due colli da 100 mL, munito di colonna refrigerante, vengono disciolti 0.242 g (0.450 mmol) di [ReBr] e 0.187 g (0.690 mmol) di 2-(1H-tetrazol-5-yl)-5-iodo-benzene, in 20 mL di una miscela 15:5 di etanolo e acqua. La soluzione viene mantenuta sotto agitazione e alla temperatura di riflusso per 24 ore. Al termine della reazione si ha la formazione di un precipitato giallo paglierino: il grezzo di reazione viene posto in un bagno di ghiaccio per incrementare la precipitazione e successivamente filtrato e lavato con etere dietilico. Infine il prodotto viene seccato all'aria.

Risultati:

Resa del 71.2%

Caratterizzazione:

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

Legante tetrazolico: $\delta_{\text{H}} = 7.58$ (d, 2H, H_1 , H_3 , $J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz); 7.53 (d, 2H, H_4 , H_6 , $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz); ppm.

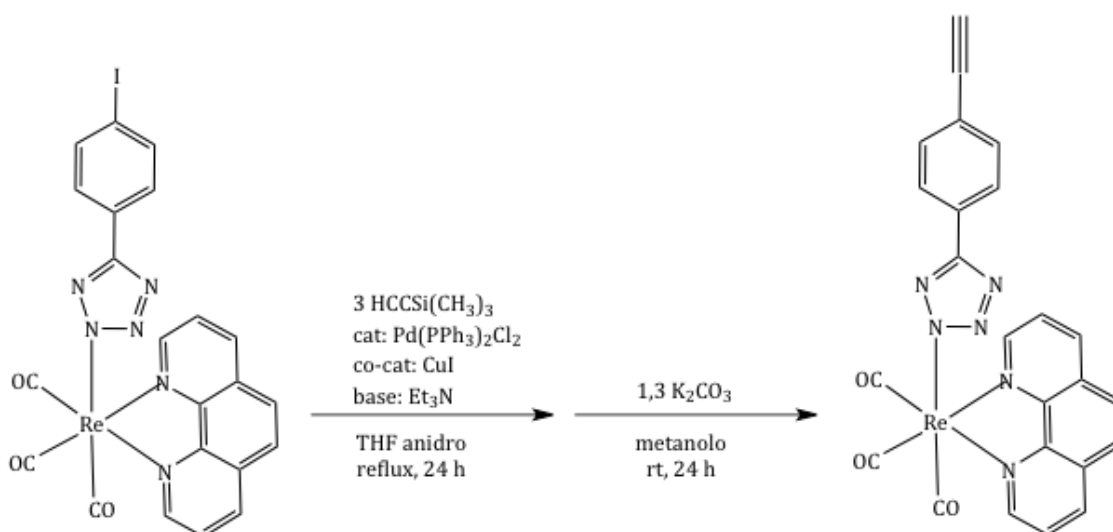
Fenantrolina: $\delta_{\text{H}} = 9.53$ (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $J_{\text{HH}'} = 1.2$ Hz); 8.56 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, $J_{\text{HH}'} = 1.2$ Hz); 8.00 (s, 2H); 7.89 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz); ppm.

- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

$\delta_{\text{C}} = 196.5$ (CO); 193.6 (CO); 162.7 (C_t); 153.8 ; 147.6 (C_{ipso}); 138.4 ; 137.3 ; 130.5 ; 129.4 (C_5); 128.1 ; 127.5 ; 125.9 ; ppm.

- Stretching IR (cm^{-1}) in DCM: 2029.07; 1924.39.

5.2 Sintesi di [Re(PhTzAlch)]



Procedura:

In un pallone a due colli da 100 mL, munito di colonna refrigerante, vengono disciolti 0.200 g (0.277 mmol) di [Re(PhTzI)], 0.039 g (0.055 mmol) di Pd(PPh₃)₂Cl₂ e 0.010 g (0.055 mmol) di CuI in 8 mL di THF anidro. Si aggiungono per finire 165 μ L (0.831 mmol) di trimetilsililacetilene e 3.0 mL di trietilammina, riscaldando alla temperatura di riflusso e sotto agitazione per 24 ore. Al termine della reazione, la soluzione, che si presenta marrone scuro, viene portata a temperatura ambiente e il grezzo di reazione viene successivamente purificato in una colonna cromatografica impaccata con Al₂O₃, eluendo con miscela diclorometano/acetone, arricchite progressivamente di acetone. Al termine della purificazione, si secca la frazione d'interesse al rotavapor. Il prodotto viene quindi sottoposto alla procedura di deprotezione dal gruppo trimetilsilile. A tale scopo il complesso sililato viene disciolto in 16 mL di metanolo, a cui sono aggiunti 0.028 g (0.203 mmol) di K₂CO₃, e lasciato sotto agitazione ed a temperatura ambiente per 24 ore. Al termine della reazione, il solvente viene allontanato per evaporazione al rotavapor. Successivamente, la miscela di reazione viene disciolta in diclorometano e si effettua un'estrazione con imbuto separatore, utilizzando 20 mL di acqua. Raccolta la fase organica, si anidrifca utilizzando sodio solfato anidro. Infine si effettua una purificazione in una colonna cromatografica impaccata con Al₂O₃ ed eluita con una miscela diclorometano/acetone 9:1.

Risultati:

Resa del 61%.

Caratterizzazione:

- $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300 MHz):

Legante tetrazolico: $\delta_{\text{H}} = 7.55$ (d, 2H, H_1 , H_3 , $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz); 7.36 (d, 2H, H_4 , H_6 , $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz); 3.38 (s, 1H, H_{alch}); ppm.

Fenantrolina: $\delta_{\text{H}} = 9.49$ (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 6.4$, $J_{\text{HH}'} = 1.2$ Hz); 8.75 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 10.0$, $J_{\text{HH}'} = 4.4$ Hz); 8.13 (s, 2H); 7.97 - 7.94 (m, 2H); ppm.

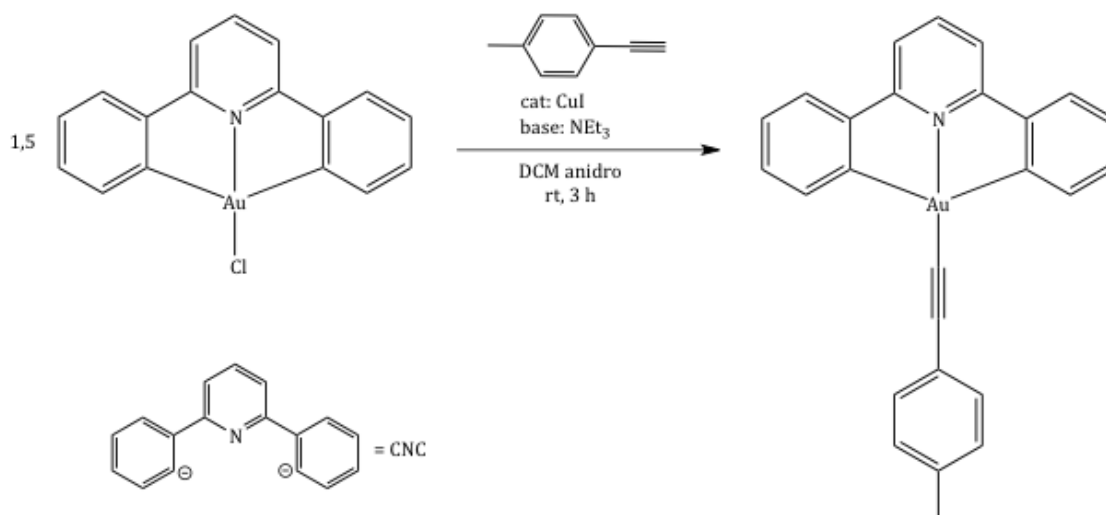
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 300 MHz):

$\delta_{\text{C}} = 197.3$ (CO); 195.6 (CO); 163.1 (C_t); 155.0 ; 148.3 (C_{ipso}); 140.4 ; 133.1 ; 131.6 ; 131.2 (C_5); 128.6 ; 127.2 ; 126.7 ; 83.9 (C_{alch}); 79.6 (CH_{alch}); ppm.

- Stretching IR (cm^{-1}) in solido: 2022.14; 1907.83.

6. SINTESI DEI COMPLESSI MONONUCLEARI DI Au(III)

6.1 Sintesi di [Au(CNC)CCPhCH₃]



Procedura:

In un pallone a due colli da 100 mL, vengono disciolti 0.071 g (0.155 mmol) di precursore di Au(III) e 0.003 g (0.0175 mmol) di CuI in 12.5 mL di diclorometano anidro. Si aggiungono infine 13.1 μ L (0.103 mmol) di 4-etiniltoluene e 1.0 mL di trietilammina, mantenendo la miscela di reazione sotto agitazione per 3 ore, in atmosfera inerte di Argon e a temperatura ambiente. Al termine della reazione, la soluzione, che si presenta giallina, viene purificata in una colonna cromatografica impaccata con gel di SiO₂ e condizionata ed eluita con diclorometano. Infine si secca la frazione d'interesse, che si presenta color avorio, al rotavapor.

Risultati:

Resa del 56.4%.

Caratterizzazione:

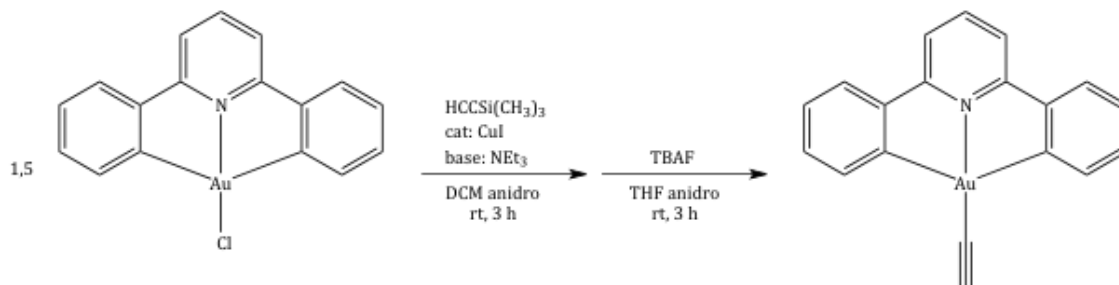
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

δ_{H} = 8.01 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $J_{\text{HH}'} = 1.6$ Hz); 7.74 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz); 7.53 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz); 7.44 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $J_{\text{HH}'} = 1.2$ Hz); 7.36 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz); 7.32 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{HH}'} = 1.2$ Hz); 7.18-7.15 (m, 4H); 2.38 (s, 3H); ppm.

- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

δ_{C} = 167.3; 165.3; 149.3; 142.5; 137.0; 132.3; 132.0; 129.4; 129.3; 129.2; 127.1; 127.0; 125.5; 117.1; 31.3; 21.8; ppm.

6.2 Sintesi di [Au(CNC)Alch]



Procedura:

In un pallone a due colli da 100 mL, vengono disciolti 0.100 g (0.220 mmol) di precursore di Au(III) e 0.005 g (0.025 mmol) di CuI in 17.5 mL di diclorometano anidro. Si aggiungono per finire 29.0 μ L (0.146 mmol) di trimetilsililacetilene e 1.0 mL di trietilammina, mantenendo la miscela di reazione sotto agitazione per 3 ore, in atmosfera inerte di Argon e a temperatura ambiente. Al termine della reazione, la soluzione, che si presenta come color avorio, viene purificata in una colonna cromatografica impaccata con gel di SiO₂ e condizionata ed eluita con una miscela diclorometano/etilacetato 98:2. Si secca quindi la frazione d'interesse al rotavapor, per effettuare la deprotezione dal gruppo trimetilsilile. Il prodotto silitato viene disciolto in 5 mL di THF anidro a cui sono aggiunti 0.5 mL di una soluzione 1M di tetrabuttilammonio fluoruro, e lasciato sotto agitazione ed a temperatura ambiente per 3 ore. Al termine della reazione, la soluzione viene seccata al rotavapor e purificata in una colonna cromatografica impaccata con gel di SiO₂, condizionandola ed eluendola con una miscela diclorometano/acetone 9:1. Infine si raccolgono e si seccano al rotavapor le frazioni d'interesse.

Risultati:

Resa del 45%.

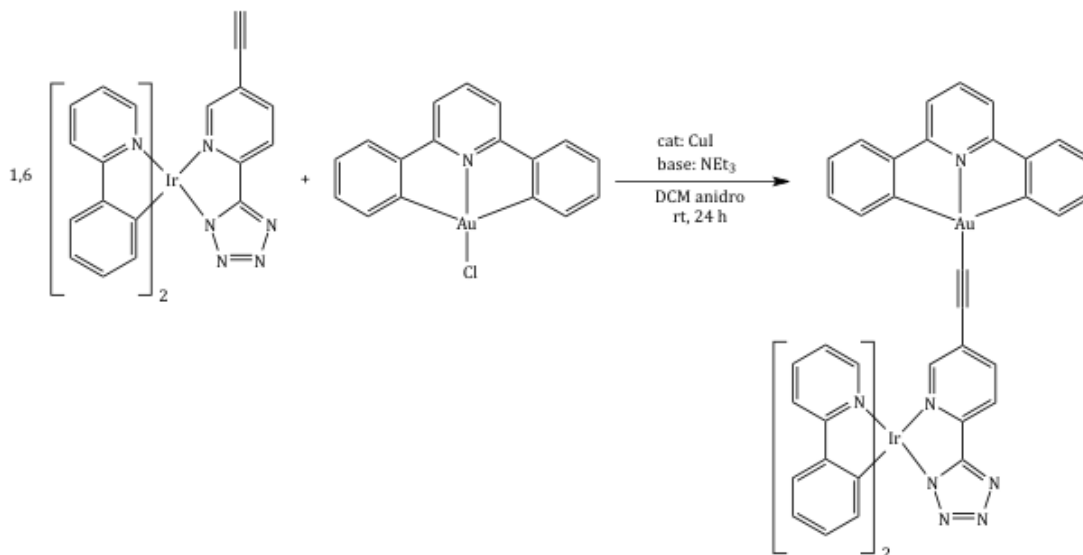
Caratterizzazione:

E' stato caratterizzato il prodotto non deprototetto.

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):
 $\delta_{\text{H}} = 7.88$ (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $J_{\text{HH}}' = 1.2$ Hz); 7.70 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz); 7.36 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $J_{\text{HH}}' = 0.8$ Hz); 7.31-7.27 (m, 4H); 7.12 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz); 0.38 (s, 9H); ppm.

7. SINTESI DEI COMPLESSI BINUCLEARI

7.1 Sintesi del complesso [Ir-Alch-Au]



Procedura:

In un pallone a due colli da 100 mL, vengono disciolti 0.030 g (0.065 mmol) di precursore di Au(III), 0.070 g (0.1 mmol) di [Ir(PyrTzAlch)] e 0.003 g (0.014 mmol) di CuI in 5.0 mL di diclorometano anidro. Si aggiunge infine 1.0 mL di trietilammina, mantenendo la miscela di reazione sotto agitazione per 24 ore, in atmosfera inerte di Argon e a temperatura ambiente. Al termine della reazione, il grezzo viene filtrato e lavato con 5.0 mL rispettivamente di acetonitrile, diclorometano e metanolo: il solido viene quindi seccato all'aria.

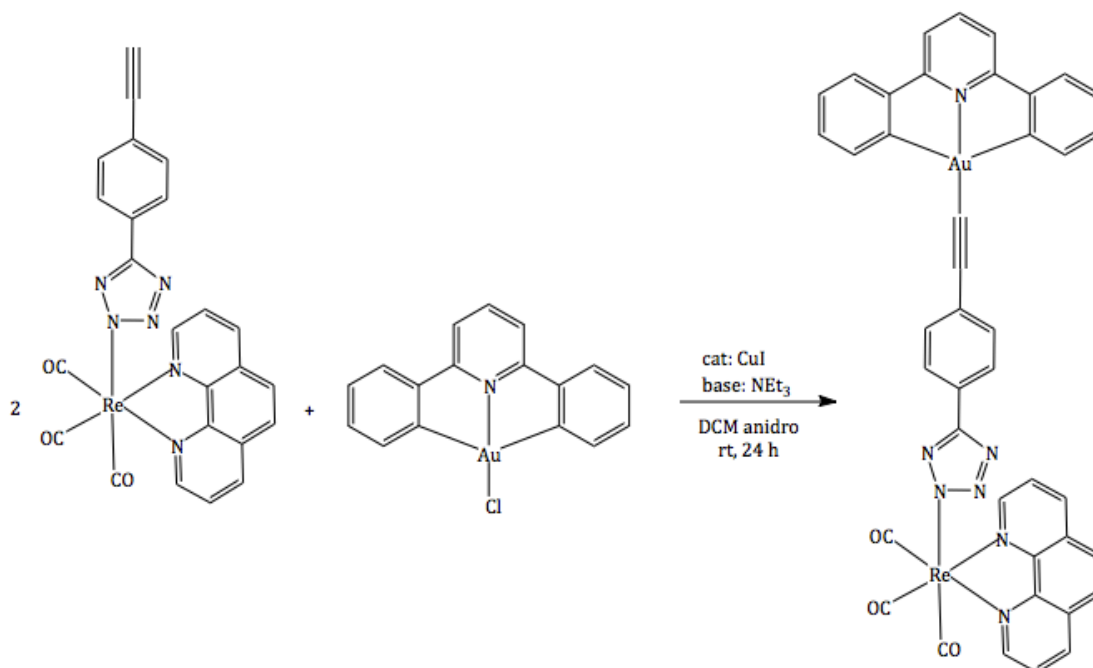
Risultati:

Resa del 48%.

Caratterizzazione:

- $^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz):
 $\delta_{\text{H}} = 8.20$ (d, 1H, H_3 , $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz); 8.15-8.02 (m, 5H); 7.84 (d, 3H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz); 7.78 (t, 4H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 7.72 (d, 1H, H_4 , $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz); 7.63-7.60 (m, 2H); 7.50 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 7.38 (d, 1H, H_6 , $J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz); 7.30 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 7.22 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz); 7.09 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz); 7.02 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz); 6.93 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 6.88-6.79 (m, 3H); 6.68 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 6.19 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 6.09 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); ppm.
- ESI-MS (Waters ZQ-4000 Instrument): m/z 1135 [$\text{MH}^+ \text{-CH}_3\text{CN}$].

7.2 Sintesi del complesso [Re-Alch-Au]



Procedura:

In un pallone a due colli da 100 mL, vengono disciolti 0.052 g (0.084 mmol) di [Re(PhTzAlch)], 0.020 g (0.043 mmol) di precursore di Au(III) e 0.004 g (0.021 mmol) di CuI in 6.0 mL di diclorometano anidro. Si aggiunge infine 2.5 mL di trietilammina, mantenendo la miscela di reazione sotto agitazione per 24 ore, in atmosfera inerte di Argon e a temperatura ambiente. Al termine, il grezzo di reazione viene filtrato e lavato con diclorometano: il solido ottenuto viene lasciato asciugare all'aria.

Resa:

Resa del 47%.

Caratterizzazione:

- $^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz):

$\delta_{\text{H}} = 9.59$ (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz); 9.01 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz); 8.34 (s, 2H); $8.20\text{-}8.10$ (m, 3H); 7.98 (d, 2H, H_1, H_3 , $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz); $7.92\text{-}7.85$ (m, 4H); 7.52 (d, 2H, H_4, H_6 , $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz); $7.46\text{-}7.38$ (m, 4H); 7.32 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); ppm.

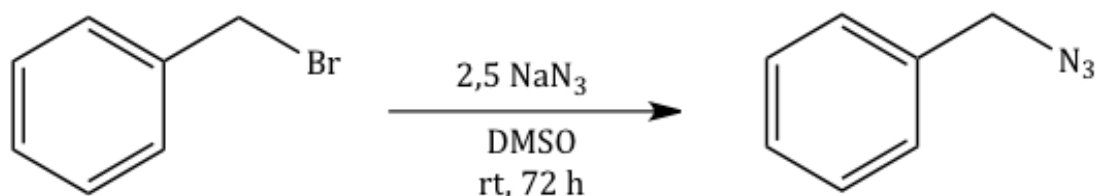
- $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz):

$\delta_{\text{C}} = 196.9$; 166.0 ; 163.9 ; 162.0 ; 154.4 ; 149.5 ; 146.5 ; 143.9 ; 139.8 ; 135.8 ; 131.6 ; 131.2 ; 130.3 ; 127.8 ; 126.8 ; 126.2 ; 125.6 ; 118.2 ; 100.6 ; 94.3 ; ppm.

- ESI-MS (Waters ZQ-4000 Instrument): m/z 1084 [$\text{MH}^+\text{-CH}_3\text{CN}$].
- Stretching IR (cm^{-1}) in DCM: 2028.36; 1923.75.

8. REAZIONE “CLICK”

8.1 Sintesi di benzil azide



Procedura:

In un pallone da 100 mL vengono disciolti 2.0 g (11.7 mmol) di benzil bromuro in 30 mL di dimetil solfossido. Ottenuta una soluzione omogenea, si aggiungono 1.9 g (29.2 mmol) di sodio azide e si lascia la miscela sotto agitazione ed a temperatura ambiente per 72 ore. Al termine della reazione, la soluzione si presenta bianco opaco e si estrae il prodotto formato utilizzando 20 mL di acqua e 30 mL di diclorometano. Per eliminare il dimetil solfossido e tutte le eventuali impurezze, si effettuano due lavaggi, utilizzando ogni volta 20 mL di acqua. La fase organica viene poi anidrificata con sodio solfato anidro e concentrata. Il prodotto formato si presenta sotto forma di olio.

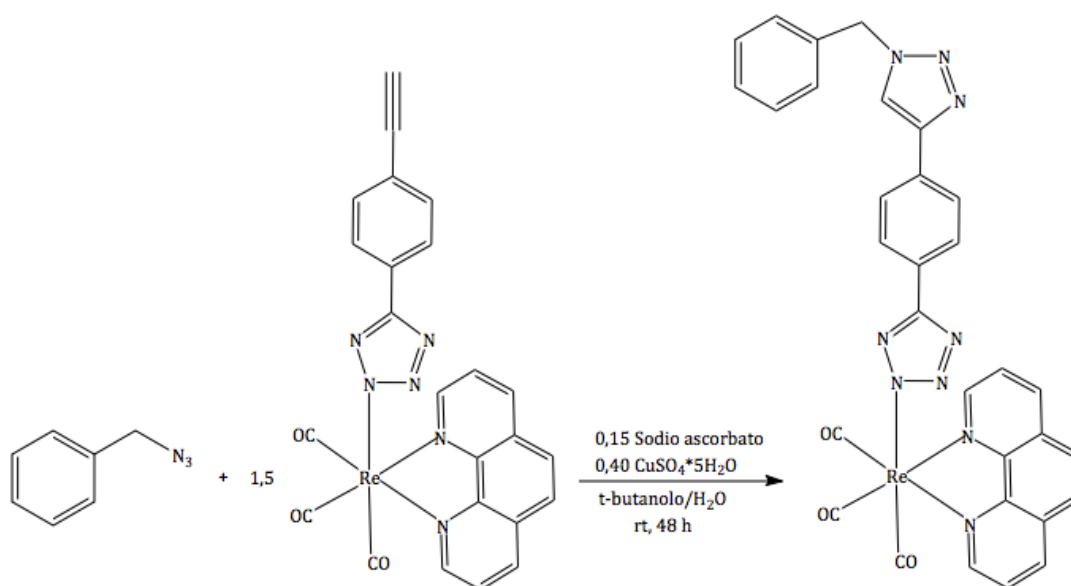
Risultati:

Resa del 64%.

Caratterizzazione:

- ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ_H = 7.44-7.34 (m, 5H); 4.36 (s, 2H); ppm.
- ¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 135.7; 129.1; 128.6; 128.5; 55.1; ppm.
- Stretching IR (cm⁻¹) in DCM: 2103.70.

8.2 Sintesi del complesso [Re-CLICK]



Procedura:

In un pallone da 100 mL vengono disciolti 0.015 g (0.111 mmol) di benzil azide, 0.005 g (0.022 mmol) di sodio ascorbato, 0.005 g (0.060 mmol) di CuSO₄*5H₂O e 0.069 g (0.111 mmol) di [Re(PhTzAlch)] in 10 mL di una miscela 1:1 di t-butanolo e acqua. La miscela di reazione viene lasciata sotto agitazione e a temperatura ambiente per 48 ore, al termine delle quali si presenta come una sospensione gialla-verde.

La miscela di reazione viene seccata al rotavapor e nuovamente disciolta in una miscela di 10 mL di diclorometano e 10 mL di una soluzione acquosa di ammoniaca al 30%, e lasciata sotto agitazione e a temperatura ambiente per 24 ore, per estrarre il catalizzatore di rame.

Al termine, si effettua un'estrazione con 15 mL di acqua e 30 mL di diclorometano: si raccolgono tutte le frazioni organiche, si anidrifca con sodio solfato anidro ed infine si secca al rotavapor. Il prodotto viene successivamente purificato in una colonna cromatografica impaccata con Al₂O₃ ed eluita con una miscela 8:2 diclorometano/etilacetato.

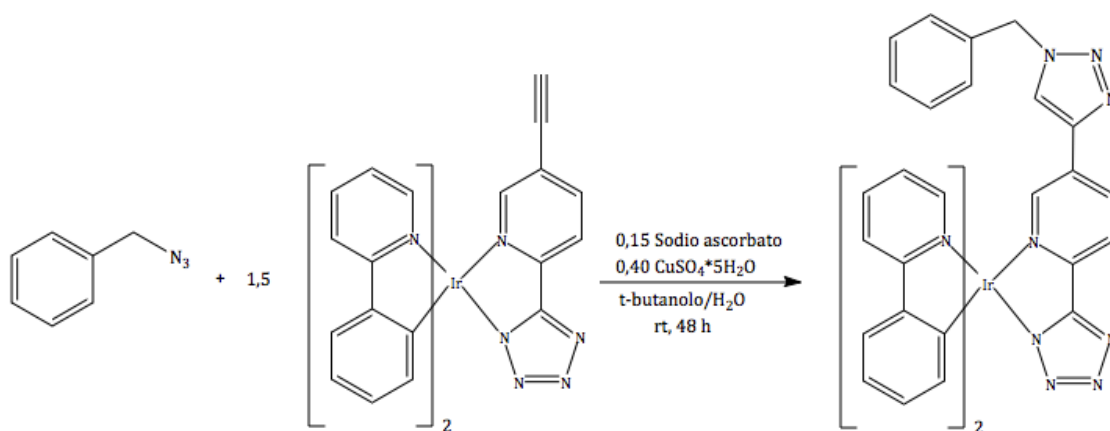
Risultati:

Resa del 78.5%.

Caratterizzazione:

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):
 $\delta_{\text{H}} = 9.38$ (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $J_{\text{HH}'} = 1.2$ Hz); 8.41 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz); 7.83 (s, 2H); 7.74-7.71 (m, 4H); 7.54 (d, 3H, $J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz); 7.28-7.26 (m, 3H); 7.21-7.18 (m, 2H); 5.42 (s, 2H); ppm.
- ESI-MS (Waters ZQ-4000 Instrument): m/z 752 [M-H^+]; 776 [M-Na^+].
- Stretching IR (cm^{-1}) in DCM: 2027.77; 1921.73.

8.3 Sintesi del complesso [Ir-CLICK]



Procedura:

In un pallone da 100 mL vengono disciolti 0.012 g (0.092 mmol) di benzil azide, 0.006 g (0.028 mmol) di sodio ascorbato, 0.018 g (0.074 mmol) di CuSO₄*5H₂O e 0.062 g (0.092 mmol) di [Ir(PyrTzAlch)] in 10 mL di una miscela 1:1 di t-butanolo e acqua. La miscela di reazione viene lasciata sotto agitazione e a temperatura ambiente per 48 ore, al termine delle quali si presenta come una sospensione gialla.

La miscela di reazione viene seccata al rotavapor e nuovamente disciolta in una miscela di 10 mL di diclorometano e 10 mL di una soluzione acquosa di ammoniacca al 30%, e lasciata sotto agitazione e a temperatura ambiente per 24 ore, per estrarre il catalizzatore di rame.

Al termine si effettua un'estrazione con 15 mL di acqua e 30 mL di diclorometano: si raccolgono tutte le frazioni organiche, si anidrifca con sodio solfato anidro ed infine si secca al rotavapor. Il prodotto viene disciolto nel minor volume possibile di diclorometano e precipitato con etere dietilico, per essere poi filtrato e seccato all'aria.

Risultati:

Resa del 86.3%.

Caratterizzazione:

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

δ_{H} = 8.41 (s, 1H); 8.12 (s, 1H); 7.88 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz); 7.70-7.61 (m, 4H); 7.49-7.44 (m, 3H); 7.40 (s, 1H); 7.30 (s, 1H); 7.01-6.91 (m, 5H); 6.89-6.86 (m, 5H); 6.38 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz); 6.33 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz); 5.51 (s, 2H); ppm.

- ESI-MS (Waters ZQ-4000 Instrument): m/z 805 $[\text{M-H}^+]$; 827 $[\text{M-Na}^+]$; 843 $[\text{M-K}^+]$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G. Balzani, V. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 117-214.
- [2] Flamigni, L.; Barbieri, A.; Sabatini, C.; Ventura, B.; Barigelletti, F. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 143-203.
- [3] Kirgan, R. A.; Sullivan, B. P.; Rillema, D. P. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 45-100.
- [4] a) Fernandez-Moreira, V.; Thorp-Greenwood, F.; Coogan, M. P. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 186-202, b) Gill, M. R.; Thomas, J. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3179-3192, c) Salassa, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4931-4947, d) Thorp-Greenwood, F.; Balasingham, R. G.; Coogan, M. P. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *714*, 12-21.
- [5] a) Massi, M.; Cavallini, M.; Stagni, S.; Palazzi, A.; Biscarini, F. *Mat. Sci. Eng. C* **2003**, *23*, 923-925; b) Duati, M.; Tasca, S.; Lynch, F. C.; Bohlen, H.; Vos, J. G.; Stagni, S.; Ward, M. D. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8377-8384; c) Zanarini, S.; Bard, A. J.; Marcaccio, M.; Palazzi, A.; Paolucci, F.; Stagni, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22551-22556; d) Stagni, S.; Palazzi, A.; Zacchini, S.; Ballarin, B.; Bruno, C.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Monari, M.; Carano, M.; Bard, A. J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 695-709; e) Stagni, S.; Orselli, E.; Palazzi, A.; De Cola, L.; Zacchini, S.; Femoni, C.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Zanarini, S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9126-9138; f) Stagni, S.; Palazzi, A.; Brulatti, P.; Salmi, M.; Muzzioli, S.; Zacchini, S.; Marcaccio, M.; Paolucci, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4643-4657.

[6] a) Stagni, S.; Colella, S.; Palazzi, A.; Valenti, G.; Zacchini, S.; Paolucci, F.; Marcaccio, M.; Albuquerque, R. Q.; De Cola, L. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10509-10521; b) Cocchi, M.; Kalinowski, J.; Muzzioli, S.; Stagni, S. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 083306-9.

[7] a) Werrett, M. V.; Chartrand, D.; G. D. Gale, G. D.; Hanan, G. S.; MacLellan, J. G.; Massi, M.; Muzzioli, S.; Raiteri, P.; Skelton, B. W.; Silberstein, M.; Stagni, S. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1229-1241; b) Silvester, D. S.; Uprety, S.; Wright, P. J.; Massi, M.; Stagni, S.; Muzzioli, S. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7327-7333; c) Wright, P. J.; Muzzioli, S.; Werrett, M. V.; Raiteri, P.; Skelton, B. W.; Silvester, D. S.; Stagni, S.; Massi, M. *Organometallics*, **2012**, *31*, 7566-7578; d) Wright, P. J.; Muzzioli, S.; Skelton, B. W.; Raiteri, P.; Lee, J.; Koutsantonis, G.; Silvester, D. S.; Stagni, S.; Massi, M. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8188-8191; e) Wright, P. J.; Affleck, M. G.; Muzzioli, S.; Skelton, B. V.; Raiteri, P.; Silvester, D. S.; Stagni, S.; Massi, M. *Organometallics* **2013**, *32*, 3728-3737.

[8] Werrett, M.V.; Muzzioli, S.; Wright, P.J.; Palazzi, A.; Raiteri, P.; Zacchini, S.; Massi M.; Stagni, S. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 229-243.

[9] S. Muzzioli, Ph. D. Thesis, University of Bologna, 2011.

[10] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.

[11] a) Huisgen, R. *Proc. Chem. Soc.* **1961** 357-396, b) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.

[12] Yam, V. W.-W.; Cheng, E. C.-C. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 269-309.

[13] Demas, J.N.; Crosby, G.A. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991-1024.

[14] Nakamaru, K. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1982**, *55*, 2697-2705.

[15] Eaton, D. F. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107-1114.