

Università degli studi di Bologna

Dipartimento di Chimica Fisica e Inorganica

**DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE
XXIII CICLO**

Coordinatore: Prof. Giuliano Longoni

*Sintesi e studio delle proprietà fotofisiche ed
elettrochimiche di nuovi composti di
coordinazione con leganti aromatici azotati*

Dissertazione Finale

Relatore:

Dott. Stefano Stagni

Co-relatore:

Prof. Antonio Palazzi

Presentata da:

Dr.ssa Sara Muzzioli

Bologna, 2011

Indice

Introduzione	2
Capitolo II	29
Complessi metallici etero-binucleari con leganti tetrazolici a ponte	29
2.1 Sintesi e proprietà strutturali	33
2.1.1 Complessi Ru(II)-tetrazolici.	34
2.1.2 Complessi Re(I)-tetrazolici	36
2.1.3 Complessi ciclometallati di Iridio(III).	42
2.1.4 Complessi tetrazolici etero-biucleari.	45
2.2 Proprietà redox	50
2.3 Studio delle proprietà fotofisiche	59
2.3.1 Complessi Ir-Pyr-Ru	59
2.3.1.1 Spettroscopia di assorbimento UV-vis	59
2.3.1.2 Proprietà d'emissione	60
2.3.1.3 Misurazioni risolte nel tempo	64
2.3.2 Complessi Ir-pyr-Re	65
2.3.2.1 Spettroscopia di assorbimento Uv-Vis	66
2.3.2.2 Proprietà d'emissione	67
2.3.2.3 Misurazioni risolte nel tempo	70
Capitolo III	82
Nuovi complessi metallici contenenti leganti tetrazolici per applicazioni Optoelettroniche.	82
3.1 Struttura e funzionamento di un dispositivo OLED (Organic Light Emitting Device)	83
3.2 Complessi tetrazolici di Iridio(III)	89
3.3 Complessi tetrazolici di Renio(I)	100
3.4 Complessi tetrazolici di Platino(II)	105
3.4.1 Sintesi e caratterizzazione dei complessi	109
3.4.2 Caratterizzazione fotofisica dei complessi di Pt(II)	111
Capitolo IV	131
Complessi tetrazolici di Rame(I): un'alternativa più economica	131
4.1 Sintesi e caratterizzazione strutturale	138
4.2 Proprietà fotofisiche	143
4.2.1 Misure d'assorbimento	143
4.2.2 Misurazioni delle proprietà emittive	145
4.3 Parte Sperimentale	150

Introduzione

Negli ultimi decenni, la ricerca scientifica incentrata su alcune particolari classi di composti di coordinazione, rappresentati in modo del tutto generale come entità molecolari costituite da atomi o ioni metallici di transizione circondati da un set di leganti, ha conosciuto uno sviluppo tumultuoso. Un simile ed accresciuto interesse da parte della comunità scientifica nei confronti di tali derivati metallici non è da porre unicamente in relazione ai progressi nel settore della catalisi etero ed omogenea, ma riguarda in misura determinante anche quegli ambiti scientifico-applicativi in cui si sfruttano le loro intrinseche proprietà elettroniche, intese queste ultime come l'insieme delle peculiarità redox e delle caratteristiche fotofisiche¹.

In tale contesto, la classe di composti che si può senz'altro definire paradigmatica è quella costituita dai complessi polipiridinici di Rutenio (II),² il cui esponente capostipite, nonché più rappresentativo, è dato dalla specie $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Questa molecola, che forma soluzioni fortemente colorate e che si presenta come solido rosso, mostra una serie di caratteristiche elettrochimiche e fotofisiche che possono essere, in prima analisi, descritte come segue:

- ossidazione reversibile del metallo e riduzione del legante a potenziali accessibili,
- stabilità dei diversi stati di ossidazione,
- assorbimento ed emissione di luce nella regione del visibile,
- presenza di leganti π -greco estesi e con specifiche caratteristiche di rigidità strutturale;
- stabilità sia nello stato elettronico fondamentale che in quello eccitato,
- stati eccitati luminescenti aventi vita relativamente lunga.

Tali peculiarità, nel loro insieme, forniscono una prima indicazione sulle ragioni della così pronunciata “popolarità” scientifica dei complessi polipiridinici di Rutenio. Da un punto di vista strettamente cronologico,³ l'interesse verso questa classe di composti è inizialmente scaturito negli anni '70, con la progettazione di sistemi basati sul complesso $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in

grado di promuovere la reazione fotoindotta di splitting dell'acqua in idrogeno ed ossigeno. Sebbene l'obiettivo finale risultò non efficacemente realizzabile, questo studio pose le basi per lo sviluppo della chimica dei complessi polipiridinici di Rutenio, mettendone in evidenza le proprietà di assorbimento e di emissione di luce combinate alla possibilità di partecipare a fenomeni di electron transfer intermolecolari. A tutt'oggi, la letteratura scientifica relativa ai complessi polipiridinici di Rutenio è vastissima ed in continuo aggiornamento: a partire dai composti $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ sono stati proposti migliaia di esempi in cui si assiste alle modificazioni dei leganti polipiridinici effettuate al fine di ottimizzare e modulare le proprietà elettrochimiche e fotofisiche dei rispettivi complessi. Nel corso degli ultimi decenni, questi studi fondamentali hanno evidenziato il ruolo preminente che i derivati di Ru(II) possono rivestire in importanti settori della ricerca scientifica quali la conversione dell'energia solare in energia elettrica (in qualità di fotoassorbitori per celle di tipo DSSC, Dye Sensitized Solar Cells),⁴ il bio-targeting (in virtù degli effetti che derivano dalla loro interazione con molecole biologicamente attive quali acidi nucleici e proteine)⁵, la fotofisica supramolecolare² e, da ultimo, la fotocatalisi.⁶ Inoltre, i complessi polipiridinici di Ru(II) costituiscono una classe di composti modello per sistemi in cui si sfrutta il fenomeno dell'elettroluminescenza, sia essa applicata per scopi analitici che per la tecnologia dell'illuminazione e dei cosiddetti flat-displays.

Dal punto di vista delle caratteristiche elettronico-strutturali, i complessi polipiridinici di Rutenio presentano lo ione metallico con configurazione d^6 e sono descritti da una geometria di tipo ottaedrico. Le medesime peculiarità si ritrovano in altre classi di metalloderivati – complessi polipiridinici di Os(II) e di Rh(III), composti ciclometallati di Ir(III) e derivati bipiridinici di Re(I) – composti che presentano un certo grado di similitudine strutturale rispetto ai complessi polipiridinici di Ru(II) e di cui rappresentano l'ulteriore sviluppo per quanto attiene agli studi dedicati alla ricerca di nuove molecole in grado di assorbire ed emettere radiazioni luminose.¹

Per meglio comprendere il comportamento fotofisico delle varie classi di complessi ottaedrici contenenti metalli con configurazione d_6 , è opportuno descrivere la natura dei livelli energetici coinvolti nelle transizioni relative all'assorbimento ed eventuale emissione

di energia luminosa. Tale approccio permetterà di chiarire la ragione per cui sistemi strutturalmente molto simili, esibiscono performances così differenti.

Per la definizione dei livelli energetici di un complesso ottaedrico, una prima rappresentazione viene fornita adottando la teoria del campo cristallino. Secondo tale approccio, si considerano come elettrostatiche le interazioni che intervengono tra il metallo ed i leganti, intesi questi ultimi come cariche negative puntiformi. Pertanto, i cinque orbitali d degeneri del metallo vengono differenziati in energia a seconda della loro orientazione spaziale nei confronti dei leganti stessi. Ne consegue che, rispetto al baricentro energetico, due orbitali verranno destabilizzati (orbitali con simmetria e_g), mentre i restanti tre orbitali, con simmetria t_{2g} , verranno portati a valore di energia inferiore. La separazione energetica che si viene a creare fra orbitali t_{2g} ed e_g è nota come Δ o $10 Dq$ e, per complessi con metalli in configurazione d^6 , rappresenta il gap che separa gli orbitali occupati dagli elettroni da quelli liberi, ossia il cosiddetto gap HOMO-LUMO. L'entità di $10 Dq$ è influenzata da una serie di fattori quali la natura e lo stato di ossidazione del centro metallico e, nondimeno, dalla forza di campo dei leganti, ossia dalla loro posizione all'interno della cosiddetta serie spettrochimica. Ad esempio, se si considerano in complessi tris-bipiridinici di Fe(II), Ru(II) ed Os(II) il valore di $10 Dq$ aumenta scendendo nel gruppo, ovvero passando da Fe(II) a Os(II).

Una descrizione ancor più rigorosa dei complessi ottaedrici si può ricavare sulla base della teoria dell'orbitale molecolare (MO), che prevede la rappresentazione degli orbitali molecolari di un generico complesso come combinazione lineare degli orbitali del metallo e dei leganti ad esso coordinati. (figura 1) Nel diagramma che segue, gli orbitali con carattere antilegante sono indicati con il simbolo *.

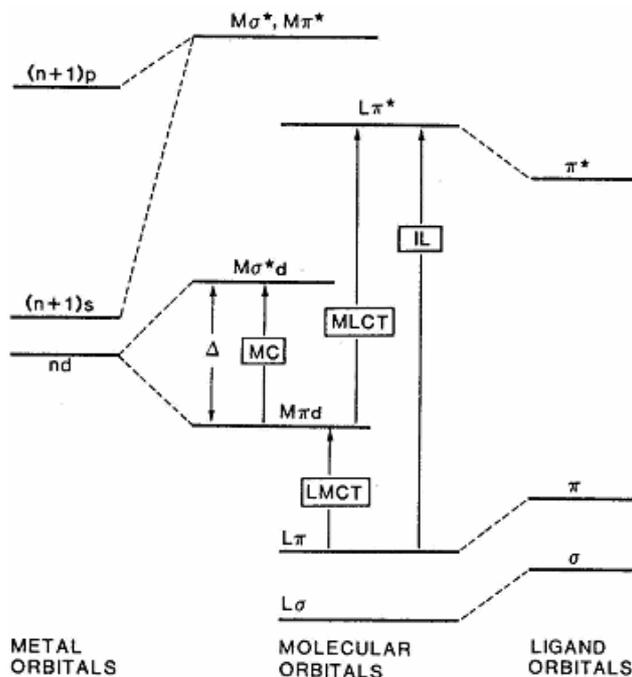


Figura 1

Tale rappresentazione permette di evidenziare tutte le diverse transizioni che possono avvenire in un generico complesso in seguito all'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche. A seconda dei livelli energetici coinvolti, tali transizioni possono essere catalogate come segue:

- Metal Centered (MC): transizioni dall'orbitale di non legame del metallo π (t_{2g}) all'orbitale di antilegame principalmente localizzato sullo ione metallico centrale σ^* (e_g), sono note anche come transizioni d-d.
- Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT) transizioni a trasferimento di carica dall'orbitale di non legame del metallo σ (t_{2g}) o all'orbitale di antilegame principalmente localizzato sullo ione metallico centrale σ^* (e_g) al sistema π^* centrato sui leganti, sono note anche come transizioni d- π^* .
- Ligand-to-Metal Charge Transfer (LMCT) transizioni a trasferimento di carica dal sistema π centrato sui leganti all'orbitale di antilegame centrato sul metallo σ^* (e_g).
- Ligand Centered (LC) transizioni che avvengono dal sistema π di legame al sistema π^* di antilegame dei leganti, note anche come transizioni π - π^* .

Si può quindi dedurre che, in complessi ottaedrici di metalli con configurazione d_6 , l'assorbimento di energia sotto forma di radiazione luminosa può portare a stati eccitati che derivano dalla popolazione di diversi livelli energetici; in particolare, la natura dello stato eccitato ad energia minore può derivare da transizioni di tipo MC (colmando quindi il gap precedentemente definito come $10Dq$), da processi a trasferimento di carica (MLCT), oppure da transizioni centrate sui leganti (LC). Emerge, pertanto, come la natura dello stato eccitato energeticamente meglio accessibile possa essere influenzata e modulata dalle caratteristiche del metallo e dalle proprietà elettronico-strutturali dei leganti coordinati. Considerando i complessi tris-bipiridinici di Fe(II), Ru(II) ed Os(II), l'assorbimento di energia porta, nel caso del Fe(II), ad transizione di tipo MC, con formazione di uno stato eccitato centrato unicamente su un orbitale relativo al centro metallico. La situazione varia passando al cogenere Ru(II): in questo caso sarà possibile, per effetto dell'aumento di $10Dq$, popolare stati derivanti sia da transizioni MC che MLCT. Per quanto riguarda il complesso $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$, l'ulteriore innalzamento del $10Dq$ rende possibile la formazione di uno stato eccitato a più bassa energia con caratteristiche derivanti unicamente da una transizione MLCT.

Per quanto riguarda lo stato di spin degli stati eccitati che si vengono a formare, secondo le regole di selezione, essa non varia rispetto a quella dello stato fondamentale. Nel caso dei complessi di ioni metallici in configurazione d_6 finora trattati, lo stato fondamentale (GS) è descritto da un singoletto e, secondo la regola di selezione dello spin, tale situazione rimane inalterata quando la molecola viene promossa allo stato eccitato a più bassa energia. In pratica, si potranno avere stati eccitati descritti come ^1MC , $^1\text{MLCT}$ e ^1LC . I decadimenti radiativi che possono eventualmente originarsi da tali stati sono di natura fluorescente e sono caratterizzati da tempi di vita brevi, tipicamente inferiori alle decine di nanosecondi (10^{-9} s). L'insorgenza di decadimenti radiativi fluorescenti costituisce un elemento caratteristico e, per quanto attiene le peculiarità fotofisiche, distintivo dei composti organici. È importante sottolineare le differenze che si registrano sotto questo punto di vista, in seguito alla presenza di un metallo all'interno della struttura di una determinata molecola. Innanzitutto, si introducono bande a trasferimento di carica a bassa energia e, soprattutto, si rendono possibili decadimenti radiativi derivanti tra transizioni formalmente

spin-proibite. Quest'ultimo fenomeno è spiegabile sulla base dell'accoppiamento spin-orbita indotto dalla presenza di metalli pesanti, effetto la cui intensità aumenta scendendo nella serie di transizione.

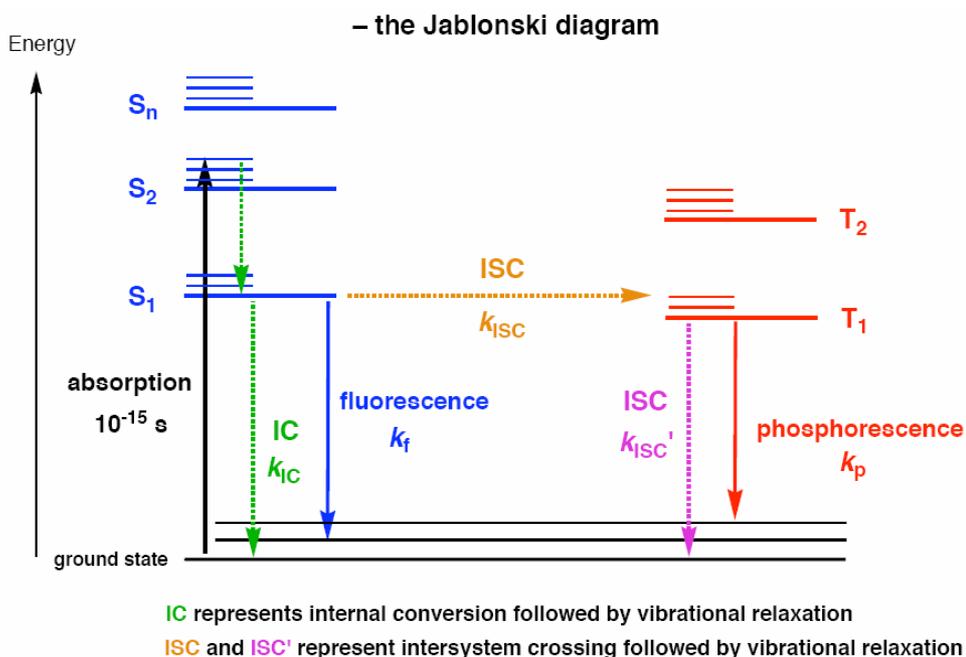


Figura 2

ζ / cm^{-1}

Fe	430	Co	550	Ni	690
Ru	1040	Rh	1260	Pd	1500
Os	3380	Ir	3910	Pt	4480

Figura 3

In pratica, l'accoppiamento spin-orbita permette un'efficiente inter-system crossing (ISC) dal più basso stato eccitato di singoletto S₀ ad uno stato eccitato di tripletto T_n, originando quindi stati eccitati di tipo ³MC, ³MLCT e ³LC. Inoltre, sulla base del medesimo effetto si induce una mescolanza tra gli stati eccitati di singoletto e tripletto che, di fatto, elimina la

natura formalmente proibita delle transizioni T_1-S_0 . In generale, un decadimento radiativo che coinvolge uno stato eccitato con molteplicità differente rispetto allo stato fondamentale si dice fosforescente ed è caratterizzato da tempi di vita compresi tra le centinaia di nano secondi e , per composti in matrice solida, le decine di secondi. L'ottenimento di radiazioni luminose da molecole allo stato eccitato o, in altre parole, l'osservazione di un decadimento radiativo, costituiscono un evento piuttosto raro. L'intervento di un simile fenomeno, sia sotto forma di fluorescenza che di fosforescenza, dipende da una moltitudine di fattori che possono essere sommariamente considerati in termini di requisiti geometrico-strutturali ed elettronici. Come regola del tutto generale, si osserva luminescenza a temperatura ambiente da molecole dotate di un certa rigidità strutturale, caratteristica che permette di minimizzare i rilassamenti vibrazionali, principali responsabili, questi ultimi, dei decadimenti non radiativi. L'impiego di leganti aromatici π -coniugati quali la 2,2' bipiridina soddisfa questo tipo di requisito, portando alla formazione di complessi caratterizzati da un angolo di morso (“bite angle”) costante in ogni derivato. Inoltre, la probabilità di osservare un decadimento radiativo è strettamente correlata ad altri due importanti fattori quali, i) il grado di distorsione dello stato eccitato rispetto allo stato fondamentale e, ii) l'entità della separazione energetica tra lo stato eccitato e quello fondamentale (“energy gap law”). L'espressione dell'insieme di tutte queste considerazioni si ritrova nell'analisi delle proprietà fotoemittive della “triade” dei complessi tris-bipiridinici di Fe(II), Ru(II) e Os(II).⁷

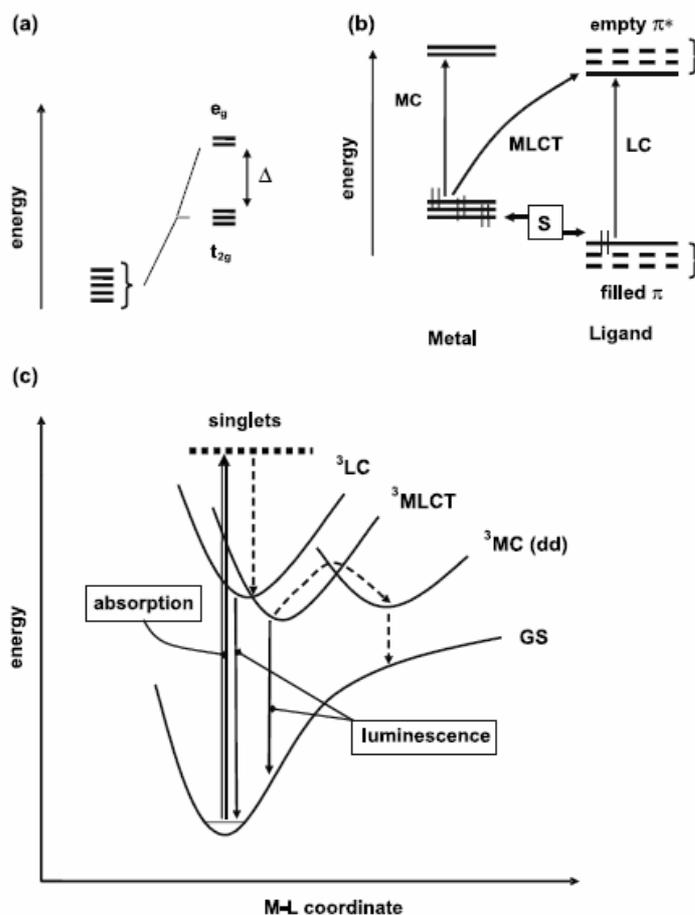


Figura 4

Nel complesso $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, lo stato eccitato a più bassa energia che si viene a formare è un tripletto metallo-centrato (^3MC). Come si può osservare dal diagramma in figura 3, tale stato è quello che presenta il maggiore grado di distorsione rispetto allo stato fondamentale (GS). In una simile situazione, le costanti dei processi non radiativi (K_{nr}) divengono preponderanti rispetto a quelle radiative (K_r). Pertanto, la specie in questione è tipicamente non emittiva. La situazione varia passando al $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, specie considerata come uno standard per le proprietà fotoemittive. L'emissione da parte di $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, è di natura fosforescente e deriva da uno stato eccitato di tipo $^3\text{MLCT}$, livello che (figura 4) si presenta più simile rispetto allo stato fondamentale. Lo stato ^3MC in questo sistema risulta però ancora termicamente accessibile, fornendo quindi un percorso competitivo di decadimento

non radiativo, il cui intervento spiega il non elevato valore di resa quantica (<0.10). L'effetto di questa “vicinanza” energetica si riscontra nel confronto tra $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, dove tpy indica il legante 2,2':6',2'' terpiridina. A dispetto della similitudine esistente tra i due composti, le performances fotoemittive sono agli antipodi, in quanto, a differenza di $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ non presenta alcun processo radiativo a a temperatura ambiente.

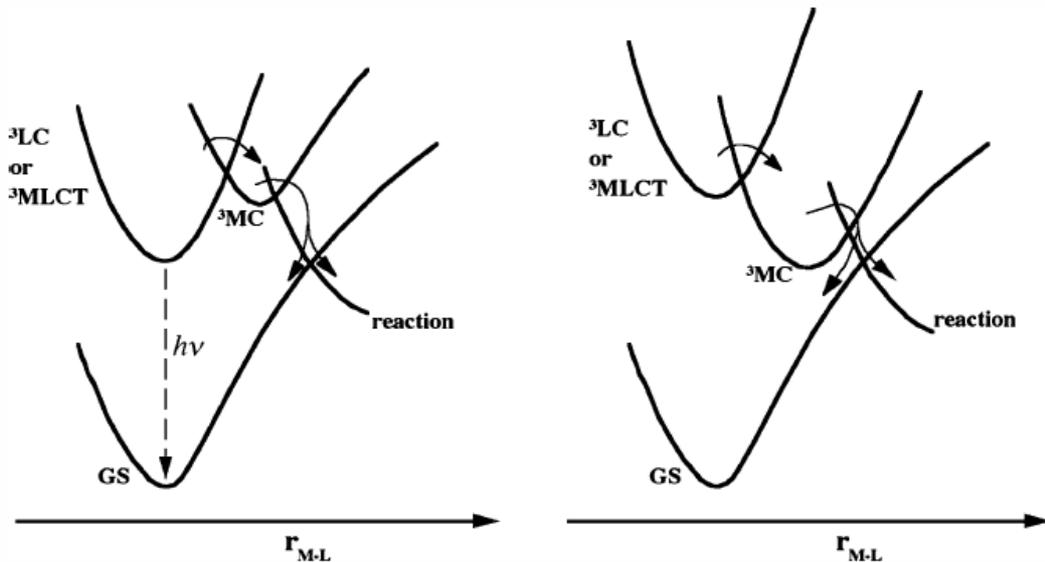


Figura 5

Questa apparente anomalia si spiega considerando la migliore accessibilità energetica dello stato ^3MC che si osserva in $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, (figura 5, destra) rispetto al caso di $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, (figura 5, sinistra). Proseguendo nella discesa nella serie di transizione, nel caso di $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$, il livello ^3MC viene elevato a livelli di energia non più termicamente accessibili, portando alla formazione di uno stato eccitato con carattere unicamente $^3\text{MLCT}$. Ciononostante, la specie $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$, a fronte di un maggiore effetto di accoppiamento spin orbita indotto da Os(II) rispetto a Ru(II), è solo debolmente emittiva a causa del ridotto gap energetico tra lo stato $^3\text{MLCT}$ e lo stato fondamentale, fattore che secondo la “energy gap law” diminuisce proporzionalmente la probabilità di dare luogo ad un decadimento radiativo.

Si può quindi osservare come le performances fotoemittive di una classe di complessi derivino da un delicato bilancio tra le caratteristiche dei leganti e quelle del metallo. In tal senso, gli studi fondamentali condotti sui complessi di Ru(II) e Os(II) hanno aperto la strada per il design di specie metalliche luminescenti basate su altri metalli in configurazione d^6 . Il primo e più emblematico caso è rappresentato dai complessi ciclometallati di Ir(III), specie che presentano una certa similitudine strutturale con i complessi polipiridinici di Ru(II) e Os(II) discussi finora. Tale somiglianza non si registra nel confronto tra le caratteristiche fotofisiche: i complessi ciclometallati di Ir(III) sono molto più intensamente emittivi delle specie di Ru(II) e Os(II). Inoltre, a differenza di tali complessi, presentano una varietà di colori emessi in grado di coprire l'intero spettro del visibile, caratteristica quest'ultima che si osserva in seguito a piccole variazioni del set dei leganti coordinati. Tutto ciò costituisce il riflesso delle caratteristiche intrinseche di questi complessi. Infatti, l'iridio reca un elevato accoppiamento spin orbita; inoltre, l'alto stato di ossidazione del metallo appartenente alla terza serie di transizione rende accessibili stati di tipo 3MLCT e 3LC , spiegando così la spiccata influenza che i leganti esercitano sull'energia della radiazione emessa.

Un'altra classe di composti che ha ricevuto molta attenzione per le proprietà fotofisiche è quella rappresentata dai complessi tris-carbonilico-diimminici di Re(I), specie che tipicamente forniscono un'emissione con carattere 3MLCT con massimi di energia compresi tra 550 e 600 nm.⁸

In definitiva, la comprensione delle diverse proprietà fotofisiche dei vari tipi di composti svolge un ruolo importante nel determinare l'ambito applicativo elettivo di ciascuna classe di complessi. Ad esempio, i composti polipiridinici di Ru(II) hanno trovato impiego non solo relativamente alla loro capacità di emettere luce - come nel caso delle applicazioni bio-inorganiche e nella progettazione di emettitori elettroluminescenti - ma anche in considerazione della loro capacità di assorbirla. Questo è il caso dei complessi polipiridinici di Ru(II) utilizzati come fotoassorbitori per celle solari di tipo DSSCs (Dye-Sensitized Solar Cells; ⁹; in tal senso, molti sforzi sono stati compiuti nella diversificazioni dei leganti allo scopo di raggiungere un importante obiettivo quale l'ottenimento di sistemi

caratterizzati da un esteso sistema cromoforico che garantisca l'assorbimento di luce visibile in un range di lunghezze d'onda il più possibile allargato.

Lo sfruttamento delle ragguardevoli performances fotoemittive è invece alla base dell'interesse scientifico che è stato dedicato allo studio di un'altra classe di metallo derivati, i complessi ciclometallati di Ir(III), il cui composto "capostipite" è costituito dalla specie $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, dove ppy rappresenta il legante ciclometallante 2-fenilpiridinato.⁷

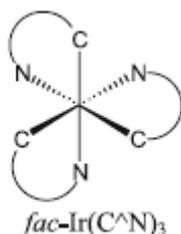


Figura 6: Complesso ciclometallato di Iridio(III), $\text{CN}=\text{ppy}$

Come accennato in precedenza, la caratteristica peculiare di questi derivati è fornita dagli elevati valori di resa quantica delle emissioni e, soprattutto dalla possibilità di modulare il colore della radiazione emessa in seguito a modificazioni del set dei leganti. A partire dalla specie $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, un numero considerevole di studi è stato dedicato alla determinazione delle proprietà fotofisiche di sistemi in cui si variava la natura dei leganti ciclometallanti, proponendo quindi una varietà di complessi omolettici $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_3$, dove $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ indica un generico legante ciclometallante, o eterolettici $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{L}^{\wedge}\text{L})]^n$, $n = 0, +1$, dove $(\text{L}^{\wedge}\text{L})$ indica un generico legante chelante neutro o anionico. In quest'ultimo caso la, possibilità di ottenere complessi a carica differente, in grado di esibire performances fotoemittive di entità differente, ha costituito un elemento particolarmente importante per lo sviluppo applicativo dei complessi di Ir(III). Infatti, i complessi ciclometallati di Ir(III) rappresentano una classe di emettitori privilegiata nel design di dispositivi elettroluminescenti di tipo OLEDs (Organic Light Emitting Devices) di grande attualità nel campo dell'illuminazione e in particolare, nella tecnologia dei displays a ridotto consumo energetico. Nel dettaglio, i complessi neutri si prestano ad essere incorporati nei dispositivi con la tecnica di sublimazione in alto vuoto, mentre i complessi cationici, secondo un approccio differente, sono introdotti in dispositivi elettroluminescenti quali i cosiddetti LEECs (Light Emitting Electrochemical Cells).¹⁰ Inoltre, recenti esempi riportano l'uso di

coppie ioniche emittive costituite da un complesso anionico di Ir(III) combinato ad uno cationico.¹¹

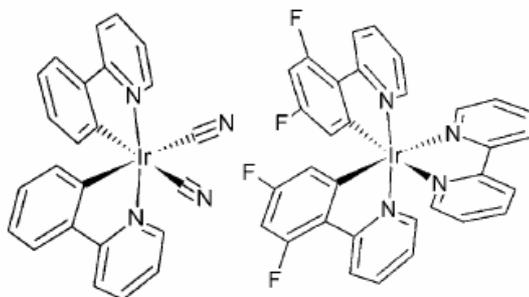


Figura 7: Contributo presentato da De Cola et.al.

In ogni caso, i risultati raggiunti si possono definire ragguardevoli e, nell'ottica di un impiego di tali dispositivi su larga scala, hanno spinto la comunità scientifica alla ricerca di nuovi emettitori a costo più contenuto. Un primo effetto sortito da questi studi è rappresentato dalla proposizione di complessi di Cu(I),¹² che differiscono sensibilmente dai sistemi riportati finora, sia per la configurazione elettronica dell'ione rameoso (d^{10}), che per la geometria di coordinazione tetraedrica. Anche per quanto riguarda i complessi di Cu(I), sono stati studiati composti di tipo omolettico $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$ o eterolettico $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2]^+$, dove $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ e $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ rappresentano, rispettivamente, leganti diiminici neutri o difosfine chelanti. I complessi di Cu(I) rappresentano alcuni tra i pochi esempi di complessi con metalli della Ia serie di transizione in grado di esibire fotoluminescenza. L'entità dei decadimenti radiativi può però essere gravemente inficiata dall'ossidazione del centro metallico; in fatti i derivati di Cu(II) sono tipicamente non emittivi. Nel caso della specie presa ad esempio, un generico complesso bis-fenantrolinico di Cu(I) (figura 8), l'assorbimento di una radiazione luminosa porta alla formazione di uno stato eccitato a minore energia di natura $^3\text{MLCT}$, livello che corrisponde ad una formale ossidazione dello ione Cu(I) a Cu(II).

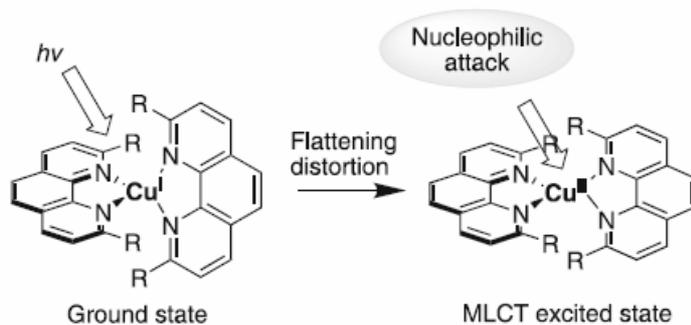


Figura 8

La specie eccitata formatosi presenta un elevato livello di distorsione, effetto che rende il complesso suscettibile di attacco nucleofilo da parte di molecole di solvente presenti in soluzione. Ne consegue che la disattivazione dello stato eccitato avverrà non per via radiativa, ma attraverso la formazione di un intermedio pentacoordinato. Questo tipo di problematica può essere affrontata, anche in questo caso, mediante un opportuno design dei leganti coordinanti il centro metallico.¹²

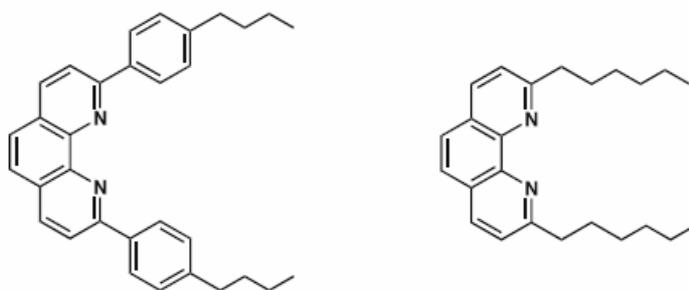


Figura 9

Tanto più è elevato l'ingombro sterico di questi sistemi e tanto più risulterà inaccessibile lo ione metallico centrale e conseguentemente meno disponibile all'attacco di un nucleofilo. In questo contesto è stato affrontato uno studio sistematico atto all'introduzione di fenantrolina funzionalizzate con opportuni gruppi metilici, fenilici e soprattutto catene alchiliche, nella sfera di coordinazione del centro metallico. Inoltre, l'introduzione di opportuni leganti fosfinici chelanti contribuisce a migliorare la "stabilità" dello stato eccitato, favorendo l'aumento dell'entità dei fenomeni emittivi a scapito dei decadimenti non radiativi. I risultati ottenuti con lo studio dei complessi luminescenti di Cu(I) hanno

messo in risalto come questi ultimi, sebbene non intensamente emittivi come i complessi di Iridio, possano costituire una valida e meno costosa alternativa agli emettitori di Ir(III).

In definitiva, l'elemento comune a tutte le classi di composti presentati finora è rappresentato dalla presenza di leganti aromatici π -estesi azotati. Questi derivati costituiscono una classe di leganti pressoché ubiquitari nella struttura dei complessi luminescenti. Si può quindi comprendere come, negli ultimi decenni, la progettazione di tali sistemi sia stata effettuata considerando le diverse tipologie di leganti eterociclici azotati, portando alla pubblicazione in letteratura di migliaia di esempi di complessi dei vari ioni metallici con leganti azotati modificati rispetto alla struttura "base" della 2,2'-bipiridina.

In un simile contesto si inserisce la ricerca effettuata negli ultimi anni da parte del gruppo presso cui ho svolto la mia attività di dottorato, che ha visto come elemento rappresentativo lo studio della chimica di coordinazione di derivati tetrazolici ($R-CN_4H$). (Fig.1)

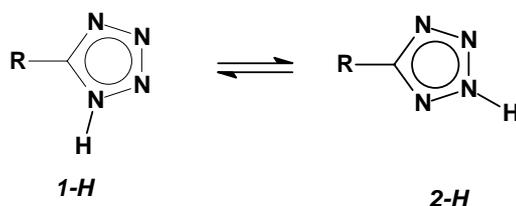


Figura 10: Generici composti tetrazolici rappresentati nelle caratteristiche forme tautomeriche.

Questa classe di composti aromatici ad alto contenuto in atomi di azoto ha ricevuto negli ultimi decenni una grande attenzione da parte della comunità scientifica¹³. I motivi per un così vasto interesse sono in primis da ricercare nell'elevata acidità del gruppo $-CN_4H$, caratteristica che permette di considerare i derivati tetrazolici come l'equivalente azotato dei corrispondenti acidi carbossilici, $R-COOH$. Inoltre, dal confronto delle proprietà di queste due classi di composti è emerso come i tetrazoli, in generale, presentino una maggiore stabilità metabolica. Lo sfruttamento in campo farmacologico di queste caratteristiche, rappresentato dalla sostituzione di funzionalità carbossiliche con gruppi $-CN_4H$ nella struttura di numerosi principi attivi¹³,¹⁴, ha costituito la prima spinta fondamentale per lo sviluppo della ricerca incentrata sui derivati tetrazolici. In prima

istanza, tale attività si è tradotta nel miglioramento e nell'ottimizzazione della reazione di cicloaddizione 1,3 dipolare di azidi (R-N₃) su substrati nitrilici (R-C≡N), protocollo sintetico che costituisce la via "tradizionale" per la formazione di composti tetrazolici (figura 11).

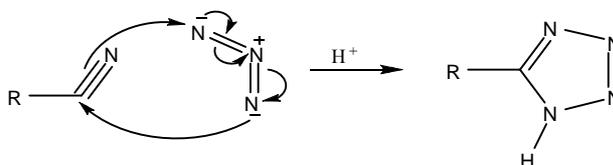


Figura 11

L'estrema attualità scientifica di questa ricerca è testimoniata dall'alto numero di pubblicazioni sull'argomento apparse in letteratura a partire dalla fine degli anni '80 ad oggi.

In tale contesto, merita senz'altro una citazione estesa il metodo riportato dal gruppo di Sharpless nel 2001, procedura di validità generale che prevedeva l'utilizzo della specie ZnBr₂ come promotore della reazione di ciclizzazione 1,3 dipolare¹⁵. A lato dei positivi aspetti sintetici di questa procedura (rese elevate nei prodotti e maggiore ecocompatibilità rispetto ad altri metodi), risultava di fondamentale importanza il ruolo giocato dalla presenza di un metallo di transizione per favorire lo svolgimento della reazione stessa. Gli studi effettuati in tale senso hanno dimostrato la presenza di uno stato di transizione metallo-coordinato, contribuendo così alla nascita di nuove linee di ricerca incentrate sullo studio della chimica di coordinazione dei composti tetrazolici¹⁶, tematica al cui approfondimento, come accennato in precedenza, ho dedicato la mia attività scientifica di questi ultimi tre anni.

Il punto iniziale di questa ricerca è da individuarsi nell'inaspettata formazione di complessi Fe(II)-tetrazolici in seguito alla reazione dei precursori metallo-nitrilici con sodio azide (figura 12).

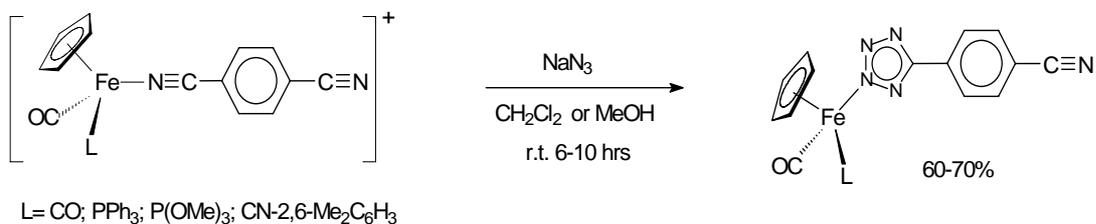


Figura 12. Formazione in situ di complessi tetrazolici

L'analisi e l'interpretazione dei dati sperimentali derivanti dalla sintesi e dalla caratterizzazione spettroscopica di quelli che rappresentavano i primi esempi di complessi tetrazolici di natura organometallica ¹⁷, mostrarono subito alcuni risvolti di estremo interesse. Sotto un profilo prettamente sintetico, infatti, si osservò come la formazione dell'anello pentatomico tetrazolico avvenisse in modo estremamente blando (r.t.) e, vista la scarsa solubilità della sodio azide nel mezzo di reazione (diclorometano), in fase praticamente eterogenea. Queste caratteristiche, nel loro insieme, costituirono un prova ulteriore dell'importanza della presenza di un centro metallico nel favorire la reazione di ciclizzazione 1,3 dipolare, procedura che, secondo i protocolli sintetici cui si accennava nella sezione precedente, richiedeva l'utilizzo di solventi alto bollenti alla temperatura di riflusso.

Una volta compresi i principali aspetti sintetico-meccanicistici responsabili della formazione di questi nuovi complessi Fe(II)-tetrazolici, l'attenzione fu rivolta verso lo studio delle proprietà elettroniche e strutturali dei composti così ottenuti. A tale proposito, l'interpretazione dei dati spettroscopici IR ed NMR permise di rilevare la presenza di un effetto π -coniugativo in grado di coinvolgere sia gli anelli aromatici costituenti il legante tetrazolico ("coniugazione interannulare"), che il centro metallico stesso. L'ipotesi secondo cui un fenomeno di questo tipo potesse trovare la sua massima espressione qualora tali anelli aromatici avessero adottato una disposizione preferenzialmente coplanare, trovò conferma nell'analisi della struttura ottenuta per diffrazione di raggi X di un cristallo singolo del complesso riportato in figura 13.

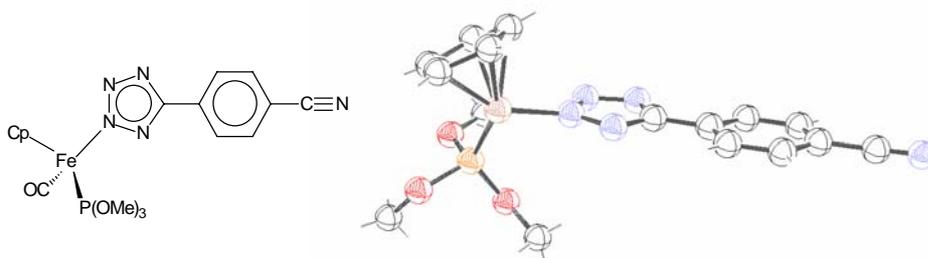


Figura 13 Struttura molecolare del complesso $[Cp(CO)(P(OMe)_3)Fe(N_4C-C_6H_4CN)]$

Sulla base dei medesimi studi spettroscopici NMR, fu inoltre possibile verificare che l'entità del fenomeno coniugativo interannulare veniva drasticamente ridotta in seguito all'addizione regioselettiva di un elettrofilo (CH_3^+ oppure H^+) all'atomo di azoto adiacente al carbonio tetrazolico, situazione che ¹⁷ favoriva l'adozione di una geometria plausibilmente sfalsata da parte degli anelli aromatici costituenti il legante tetrazolico stesso. (figura 14)

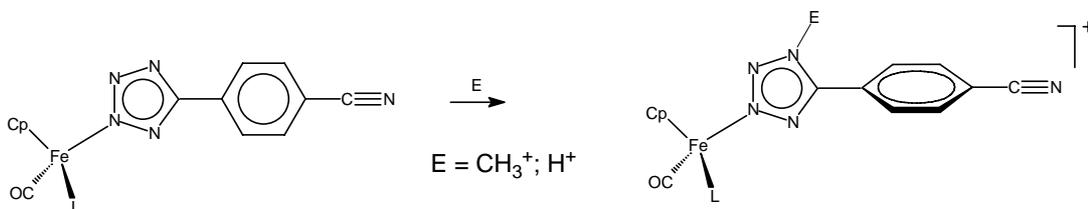


Figura 14

In definitiva, si osservò come l'addizione di specie elettrofiliche costituisse un metodo efficace per modulare le peculiarità elettroniche e strutturali dei complessi tetrazolici su cui tali reazioni venivano condotte. In particolare, la possibilità di indurre la modulazione delle proprietà coniugative interannulari in modo reversibile, per effetto di un meccanismo di protonazione-deprotonazione assistito da basi deboli (figura 14), permise di inquadrare questi nuovi complessi Fe(II)-tetrazolici mononucleari come esempi di “building blocks” di sistemi bi o polimetallici assimilabili a “fili” od “interruttori molecolari”. Infatti, contemporaneamente al periodo in cui tale ricerca veniva svolta dal gruppo, la tematica

relativa alla proposizione ed allo studio dei cosiddetti “molecular devices” conosceva la fase di massima espansione e popolarità scientifica. In un simile contesto, pertanto, l’identificazione di una nuova classe di composti caratterizzata da un esteso effetto coniugativi in grado, plausibilmente, di comprendere i centri metallici periferici (“comunicazione elettronica”) e, soprattutto, dalla presenza di un meccanismo chimico in grado di modularne reversibilmente l’entità, gettava le basi per gli sviluppi in tali direzioni della ricerca incentrata sui complessi metallo tetrazolici. In tal senso, la prima e più naturale estensione fu rappresentata dalla preparazione di complessi \square i nucleari di Fe(II) in cui un legante tetrazolico andava a costituire il ponte coniugato tra i centri metallici.

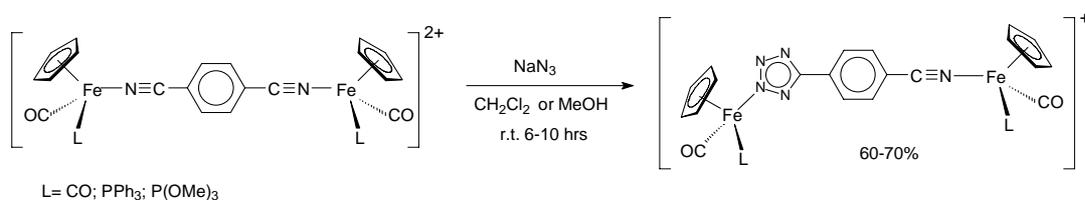


Figura 15

La caratterizzazione spettroscopica IR ed NMR dei complessi mise in evidenza come le peculiarità del legante a ponte 4-(tetrazol-5-il)-benzonnitrilico rimanessero sostanzialmente inalterate rispetto al caso dei corrispondenti complessi mononucleari.¹⁸. Inoltre, tale analogia fu riscontrata anche per quanto riguardava la reattività verso specie elettrofiliche, ivi inclusa la presenza del meccanismo reversibile di protonazione-deprotonazione. Queste peculiarità, nel loro insieme, fecero sì che tali sistemi bimetallici potessero essere considerati come esempi di interruttori molecolari, ossia sistemi in cui era possibile modulare la eventuale “comunicazione elettronica” tra i centri metallici periferici¹⁸. A tale proposito, per la determinazione della loro effettiva partecipazione all’esteso sistema π -coniugato, furono condotti esperimenti di tipo elettrochimico con la tecnica della voltammetria ciclica. I risultati ottenuti, però, fornirono come unica indicazione il decorrere di fenomeni irreversibili sia dal punto di vista elettrochimico che chimico. Pertanto, nell’ipotesi per cui tale comportamento fosse da attribuire in misura preponderante alla natura dei centri metallici presenti, fu progettata la sintesi di analoghe specie, dapprima

mono- ed inseguito bimetalliche, in cui i leganti tetrazolici venivano coordinati a frammenti di tipo Ru(II) polipiridinici.

Sorprendentemente, a fronte del migliaio di simili complessi di Ru(II) riportati fino a quel momento, i composti ottenuti rappresentavano alcuni tra i primissimi esempi apparsi in letteratura di derivati polipiridinici di Rutenio(II) con leganti tetrazolici ¹⁹. In particolare, le caratteristiche evidenziate tali complessi si mostrarono del tutto in linea con quelle degli analoghi composti di Fe(II), sia per quanto attiene alle proprietà elettronico-strutturali (presenza di coniugazione interannulare e coplanarità degli anelli aromatici costituenti il legante tetrazolico, Figura16), che per quanto riguarda la reattività nei confronti di specie elettrofile, ivi compresa la reversibilità del meccanismo di protonazione-deprotonazione (Figura 16). In quest'ultimo caso, la risoluzione delle strutture ottenute per diffrazione di raggi X confermò l'avvenuto sfalsamento tra gli anelli aromatici costituenti il legante tetrazolico in seguito all'aggiunta di un metile (angolo di torsione di ca. 60°) o di un protone (angolo di torsione di ca. 30°).

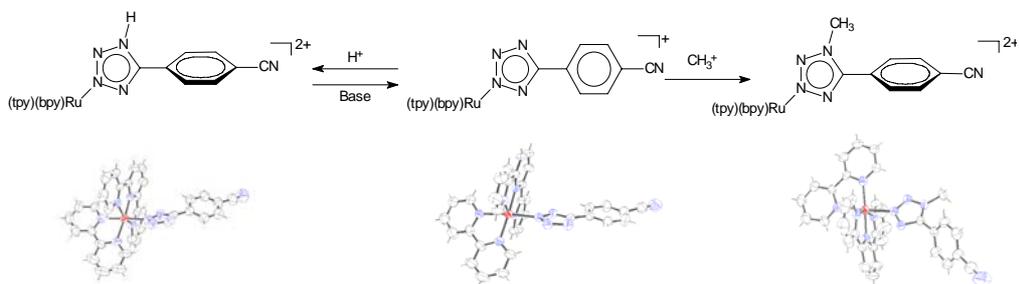


Figura 16: Reazioni di addizione elettrofila e strutture molecolari dei dicazioni ottenuti⁷

Come accennato in precedenza, la scelta di cambiamento del centro metallico fu essenzialmente dettata dalla necessità di investigare le caratteristiche elettrochimiche dei complessi tetrazolici. Sulla base degli esperimenti di voltammetria ciclica effettuati sui nuovi complessi di Rutenio(II), fu riscontrata la presenza di processi redox di natura del tutto reversibile sia per quanto riguardava l'interconversione degli stati di ossidazione del metallo (Ru(II)↔Ru(III), regione dei potenziali positivi) che per quanto atteneva alla

formazione di radicali anioni centrati sui leganti ancillari (zona dei potenziali negativi). L'aggiunta di elettrofili (CH_3^+ o H^+) si tradusse altresì nelle attese variazioni verso potenziali maggiormente positivi dei potenziali redox. Nel contesto di tali studi di reattività⁷, furono effettuate le nostre prime indagini in merito alle proprietà fotoemittive dei complessi tetrazolici di Ru(II) e venne osservato come l'aggiunta di elettrofili comportasse un significativo cambiamento delle performances fotoluminescenti della specie cationica di partenza (Fig. 8).

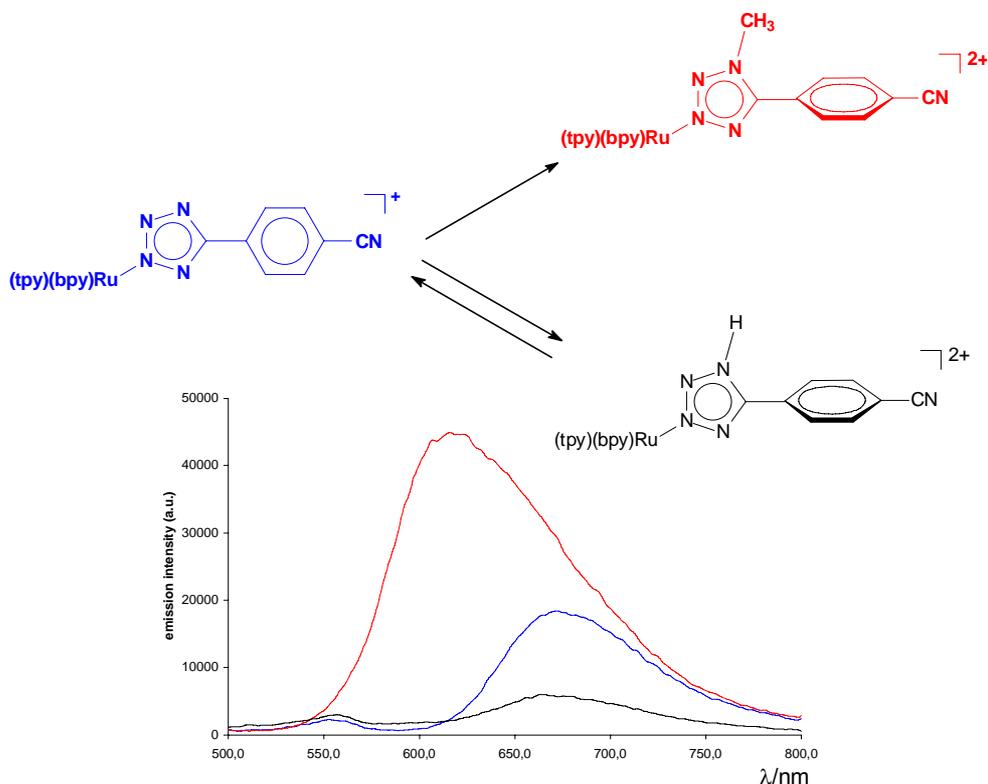
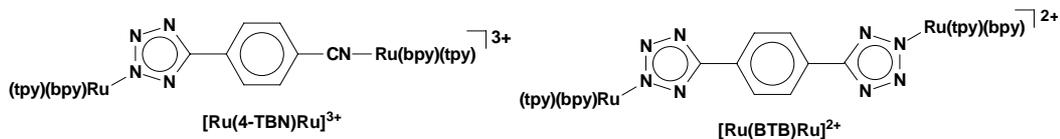
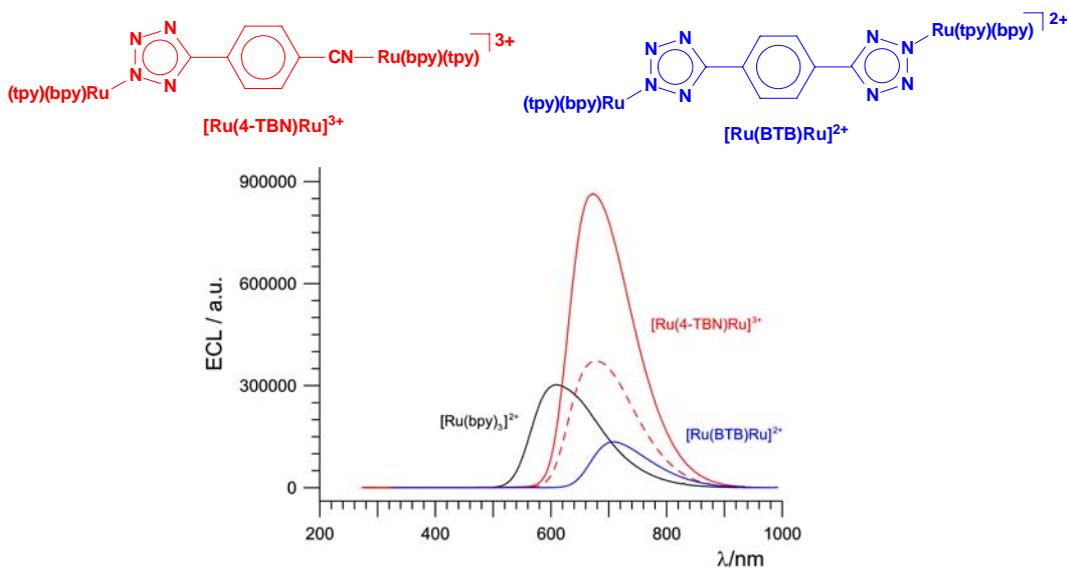


Figura 17

Sulla base delle conoscenze così acquisite, si passò alla preparazione dei composti dinucleari (Figura 17), con lo scopo primario di verificare la presenza di un'eventuale interazione metallo-metallo a lungo raggio, ossia della cosiddetta “comunicazione elettronica”.



I dati ottenuti in tal senso misero in evidenza come, in entrambi i casi, l'interazione tra i centri di Ru(II) fosse alquanto scarsa¹⁹. Nonostante ciò, in considerazione delle peculiarità elettrochimiche e fotofisiche dei complessi studiati, furono condotti alcuni esperimenti volti ad investigare le loro eventuali proprietà elettroluminescenti. Queste prove, che furono effettuate nei laboratori del gruppo di ricerca del Professor Allen J. Bard della University of Texas at Austin (U.S.A.), portarono a risultati di entità del tutto inattesa. Venne infatti verificato che il complesso polipiridinico di Rutenio (II) dinucleare in cui i centri metallici erano connessi attraverso il legante tetrazolil benzonitrilico, $[\text{Ru}(4\text{-TBN})\text{Ru}]^{3+}$, esibiva una efficienza del fenomeno di elettrochemiluminescenza (ECL) addirittura superiore allo standard $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$



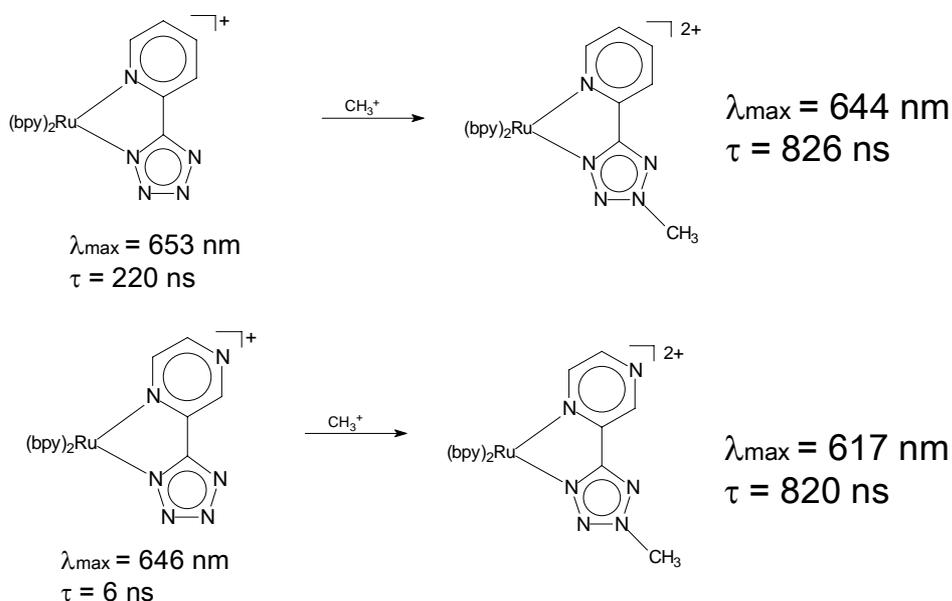
Stagni, S.; Palazzi, A.; Zacchini, S.; Ballarin, B.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Bruno, C.; Carano, M.; Bard, A.J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 695-709;
Zanarini, S.; Bard, A.J.; Marcaccio, M.; Palazzi, A.; Paolucci, F.; Stagni, S. *J. Phys. Chem B* **2006**, *110*, 22551-6.

Figura 18

Come riportato in una recente review²⁰ dedicata a tale argomento, una simile performance, che poteva essere in qualche modo correlata alla mancanza di comunicazione elettronica tra

i centri metallici, ha a tutt'oggi trovato ben pochi eguali nell'ambito dei sistemi inorganici elettroluminescenti.

A questo punto, la ricerca sui complessi Ru(II) tetrazolici venne indirizzata verso la sintesi di derivati in grado di mostrare proprietà fotofisiche sempre migliori ²¹. Si spiega in quest'ottica la preparazione di una serie di complessi del tipo [Ru(bpy)₂L]⁺, in cui L era rappresentato da diversi tetrazoli aromatici in grado di coordinare il centro metallico con geometria chelante (Figura 19).



Stagni, S.; Palazzi, A.; Zacchini, S.; Femoni, C.; Orselli, E.; De Cola, L.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Zanarini, S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9126

Figura 19

I risultati ottenuti da questo studio ²¹, che sancì l'inizio della collaborazione scientifica con il gruppo della Professoressa Luisa De Cola (Università di Münster, Germania), si poterono definire senz'altro buoni. In particolare, fu riscontrata la grande "versatilità" fotofisica introdotta dalla presenza dei leganti tetrazolici. Tale caratteristica emerse osservando come i tempi di vita (τ) dei complessi Ru(II)-tetrazolici ottenuti variassero in modo significativo sia come risultato del cambiamento della natura dell'anello sostituito al gruppo tetrazolico, che in seguito alle reazioni di addizione elettrofila chemo- e regioselettive condotte sui complessi stessi.

Un approccio del tutto analogo fu poi adottato nella fase immediatamente successiva della ricerca, in cui ci si orientò verso l'introduzione di frammenti metallici in grado di esprimere performances fotofisiche di entità superiore e con una modulabilità delle energie di emissione dipendente in misura decisiva dalla natura dei leganti coordinati. Nell'ottica di un simile obiettivo, gli studi furono estesi alla sintesi ed alla caratterizzazione strutturale, elettrochimica e fotofisica di una serie di complessi tetrazolici di Iridio (III) come quelli riportati in figura 20

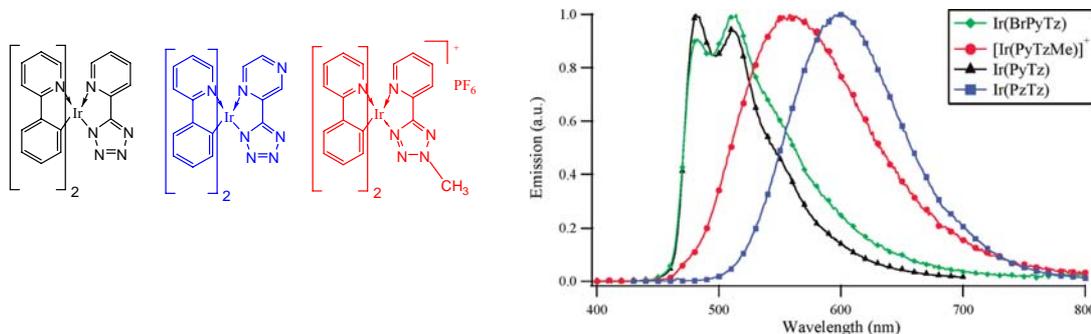


Figura 20

L'analisi dei profili di emissione permise inoltre di accertare che la variazione del legante tetrazolico si traduceva anche nel cambiamento della natura dei processi fotoemittivi, con emissioni provenienti, per quanto riguarda i complessi piridil- e pirimidil tetrazolico, da stati eccitati formati da contributi paragonabili di livelli di tipo $^3\text{MLCT}$ (triplet Metal to Ligand Charge Transfer) e ^3LC (triplet Ligand Centered), oppure da livelli energetici $^3\text{MLCT}$ "puri", come nel caso del complesso pirazinil tetrazolico (figura 20)

Anche in questi casi, La reattività dei derivati Ir(III)-tetrazolici costituì, anche in questi casi, un fattore di estrema rilevanza. In seguito alla ormai "classica" reazione di addizione elettrofila, fu innanzitutto infatti possibile modulare le peculiarità fotoemittive (sia per quanto riguarda l'energia delle radiazioni emesse che in termini della natura degli stati eccitati) dei complessi neutri (Figure 21)

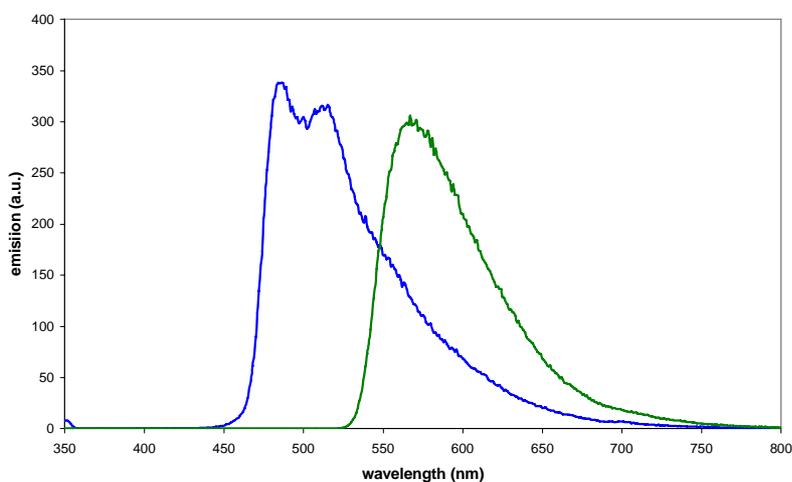
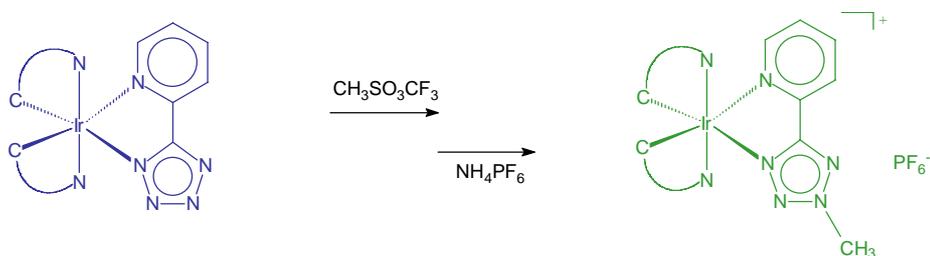


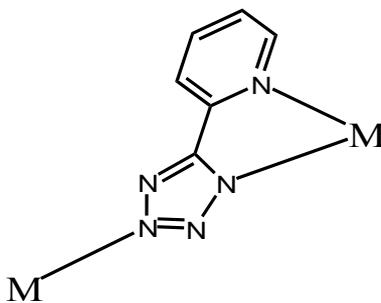
Figura 21

Infine, il passaggio da specie neutre a derivati cationici comportato dall'aggiunta di un gruppo metilico, costituisce un ulteriore vantaggio derivante dall'utilizzo dei leganti tetrazolici. È infatti possibile, in via teorica, utilizzare una stessa molecola o uno stesso substrato sia per dispositivi di tipo OLEDs (composti neutri), che per devices elettroluminescenti di tipo LEECs (Light Emitting Electrochemical Cells), come nel caso di specie cariche.

Tutto quanto riportato finora costituisce lo stato dell'arte del contesto in cui si inserisce il mio contributo. Le conoscenze acquisite dal gruppo nell'arco degli anni relativamente non solo alla reattività dei leganti, ma anche al comportamento elettrochimico e fotofisico delle diverse famiglie di complessi tetrazolici, soprattutto di Iridio e Rutenio, mi hanno permesso di estendere questo studio preparando complessi etero-binucleari. I primi passi dell'attività che ho condotto avevano come fine ultimo l'unione dei due filoni di ricerca sopra citati. Di fatto è stato utilizzato il legante tetrazolico come "ponte" fra residui metallici differenti,

differenze riscontrabili non solo da un punto di vista strutturale, ma anche e soprattutto fotofisico ed elettrochimico.

I primi composti preparati sono sistemi misti Ir-Ru, la particolarità dei risultati ottenuti, circa la natura delle specie bimetalliche, ci ha, in seguito, portato alla sintesi di composti strutturalmente analoghi ai sistemi Ir-Ru, ma con un frammento Renio-tricarbonilico al posto del Rutenio.



Questa tematica ha portato a risultati di tutto interesse, tanto che l'ampliamento della libreria di composti eterobinucleari misti è tutt'ora "in progress".

A lato della sintesi dei complessi, atta all'ampliamento della conoscenza della chimica di coordinazione di questa classe di leganti è stato puntato sempre più l'interesse sulla comprensione del comportamento delle specie sintetizzate sia dal punto di vista fotofisico che elettrochimico, allo scopo di inquadrare ciascuna famiglia di composti in uno specifico ambito applicativo. Se da un lato i sistemi binucleari possono essere considerati dei validi "sistemi antenna", una seconda parte importante della mia attività si è proposta come fine quello di preparare composti fotoattivi utilizzabili in ambito optoelettronico.

A questo proposito sono state sintetizzate nuove classi di complessi tetrazolici contenenti differenti diversi ioni metallici quali Rame(I), Renio (I) e Platino(II), ne sono state valutate le prestazioni fotofisiche e nel caso dei complessi di Renio e Platino, sono stati utilizzati i complessi come dopanti emittivi per dispositivi di tipo OLED.

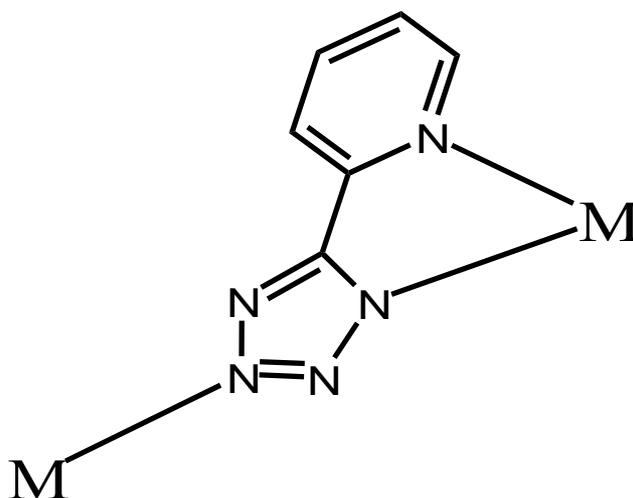
Nel prosieguo di questa dissertazione, per ciascuna famiglia di complessi, verranno presentati e discussi i risultati ottenuti, sia in termini di sintesi e caratterizzazione strutturale, ma anche in termini di fotochimica ed elettrochimica.

Bibliografia

- ¹ AA. VV. "Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Overview and General Concepts" Topics in Current Chemistry 2007, vol.280
- ² S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 117-214
- ³ Vos, J.G.; Kelly, J.M. *Dalton Trans.* **2006**, 4869-4883
- ⁴ W. J. Youngblood, S.-H. A. Lee, K. Maeda, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1966–1973
- ⁵ R. Blasius, H. Nierengarten, M. Luhmer, J. F. Constant, E. Defrancq, P. Dumy, A. van Dorsseleer, C. Moucheron, A. Kirsch-De Mesmaeker, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1507–1517 e riferimenti ivi citati
- ⁶ S. Rau, D. Walther, J. G. Vos, *Dalton Trans.* **2007**, 915–919
- ⁷ L. Flamini, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti *Top. Curr Chem.* **2007**, *281*, 143-203
- ⁸ R.A. Kirgan, B.P. Sullivan, D. P. Rillema *Top Curr. Chem* **2007**, *281*, 45-100
- ⁹ C.-H. Chen, M. Wang, J.-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C. Ngoc-le, J.-D. Decoppet, C. Grätzel, C.-G. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3103–3109
- ¹⁰ Holder, E.; Langeveld, B. M. W.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1109
- ¹¹ Matteo Mauro, Klaus C. Schuermann, Roger Pr_t_t, Andreas Hafner, Pierluigi Mercandelli, Angelo Sironi, and Luisa De Cola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1222 –1226
- ¹² N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 69–115
- ¹³ Butler, R.N. in "Comprehensive Heterocyclic Chemistry II", Ed. R.C. Storr, Tetrazoles, vol.4, Pergamon Press, Oxford, 1996, pp. 621-678
- ¹⁴ Herr, R.J. *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 3379–3393
- ¹⁵ Demko, Z.P.; Sharpless, K.B. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7945
- ¹⁶ Zhao, H.; Qu, Z.-R.; Ye, H.-Y.; Xiong, R.-G. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *37*, 84-100,
- ¹⁷ Palazzi, A.; Stagni, S.; Bordoni, S.; Monari, M.; Selva, S *Organometallics* **2002**, *21*, 3774-3781
- ¹⁸ Palazzi, A.; Stagni, S.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2052-2061
- ¹⁹ a) S. Stagni, A. Palazzi, S. Zacchini, B. Ballarin, C. Bruno, M. Marcaccio, F. Paolucci, M. Monari, M. Carano, and A. J. Bard, *Inorganic Chemistry*, Vol. 45, 695-709
- b) S. Zanarini, A. J. Bard, M. Marcaccio, A. Palazzi, F. Paolucci, and S. Stagni, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22551-22556
- ²⁰ Miao, W.J. "Electrogenerated Chemiluminescence and Its Biorelated Applications", *Chemical Reviews* **2008**, vol. 108, ppgg. 2506-2553

Capitolo II

Complessi metallici etero-binucleari con leganti tetrazolici a ponte



Introduzione

Come si accennava nel capitolo introduttivo, lo scopo della mia attività di dottorato è stato essenzialmente quello di ampliare le conoscenze, presenti in letteratura, relativamente ad una classe di leganti ancora poco esplorata dal punto di vista coordinativo, rappresentata dai tetrazoli e tetrazolati.

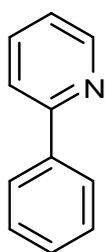
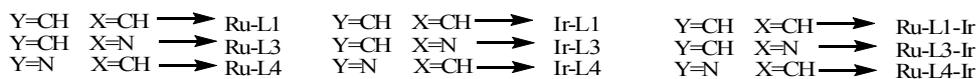
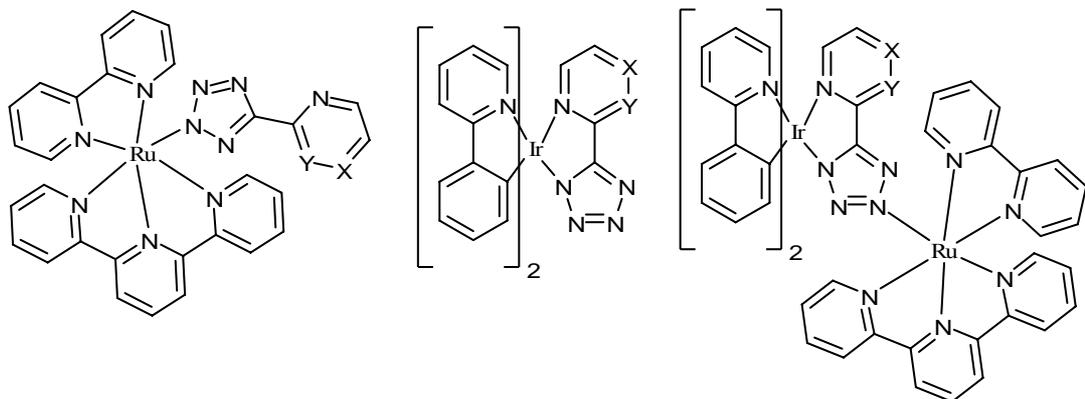
Il primo esempio che vi verrà presentato nel prosieguo di questo capitolo è relativo alla sintesi di nuovi composti etero-binucleari contenenti un legante tetrazolico a ponte.

Gli obiettivi principali che ci siamo proposti nell'intraprendere questo studio sono essenzialmente due: *in primis* valutare le proprietà coordinative di questa classe di leganti nel connettere, in un'unica entità, unità metalliche differenti. Secondariamente, valutare il comportamento delle specie risultanti in termini di proprietà elettrochimiche e fotofisiche.

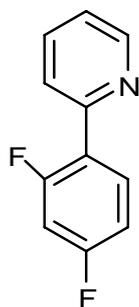
In particolare è stata investigata la presenza di eventuali fenomeni di energy o electron transfer tra le due unità metalliche periferiche e soprattutto è stato determinato l'effettivo ruolo giocato dal legante a ponte nel favorire questo tipo di processi.

La sintesi di queste nuove diadi eterodinucleari, unitamente ad uno studio approfondito delle proprietà strutturali, elettrochimiche e fotofisiche costituiranno l'argomento che verrà trattato in questa sezione.

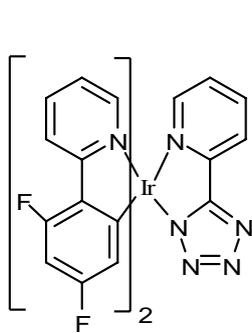
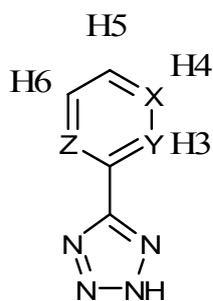
I complessi e i leganti che verranno citati nel prosieguo di questo capitolo sono riportati in figura 1, a ciascuno di essi, per praticità, è stato associato un acronimo.



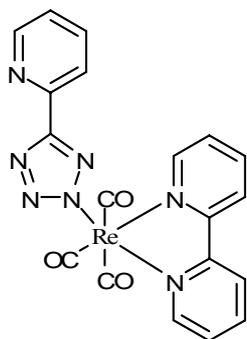
PPY



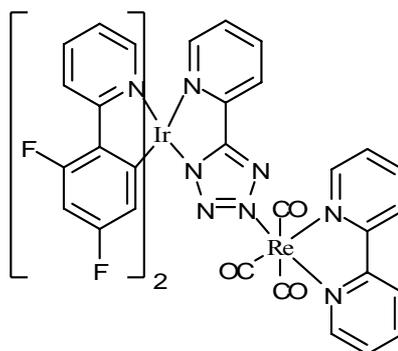
F₂PPY



F₂IrL1



Re(CO)₃bpy-L1



F₂Ir-L1-Re

Figura 1 :Acronimi relativi ai complessi e ai leganti che verranno citati nel prosieguo di questo capitolo

2.1 Sintesi e proprietà strutturali

La preparazione dei complessi eterobinucleari è stata condotta seguendo un approccio di tipo “complexes as ligands”²¹, le procedure adottate sono riportate nella figura 2.

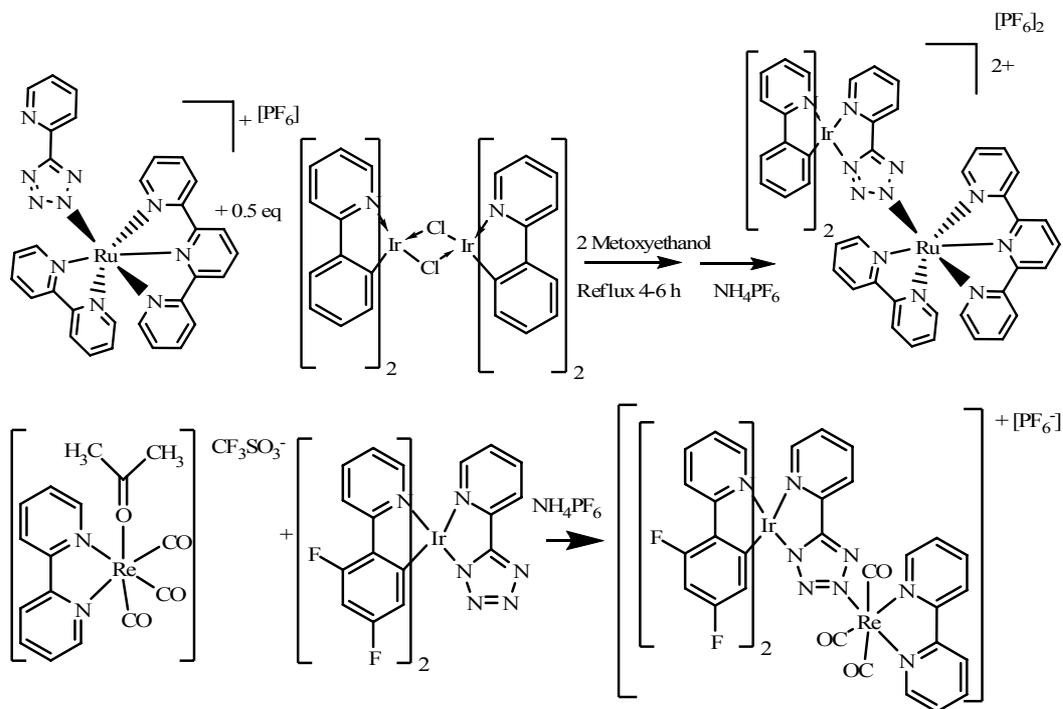


Figura 2 :Schema di reazione per la formazione di complessi binucleari, seguendo la procedura “complexes as ligands”

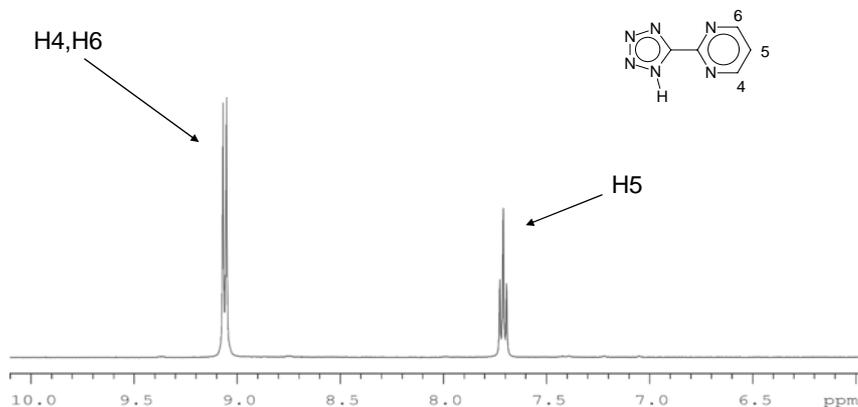
La purificazione dei complessi ottenuti è stata effettuata mediante colonna cromatografica. L'identificazione dei prodotti è stata ottenuta mediante spettrometria di massa ESI (Electron Spray Ionization).

Per una corretta e più agevole discussione dei dati relativi ai complessi eterodinucleari è opportuno considerare le caratteristiche dei “modelli” mononucleari Ru-L, Re-L, Ir-L, e $\text{F}_2\text{Ir-L}$ dove L rappresenta un legante tetrazolico.

Un approccio di questo tipo verrà seguito nel prosieguo di questa sezione; verranno cioè studiate le proprietà dei complessi binucleari in relazione a quelle dei “building blocks” mononucleari.

2.1.1 Complessi Ru(II)-tetrazolici.

Per la preparazione dei complessi Ru-L(n) è stata seguita una metodica oramai di routine,²² che consiste nell'alogeno estrazione mediata da sali di Ag(I) dal precursore $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}]^+$, seguita dalla coordinazione del derivato tetrazolico desiderato sotto forma di anione tetrazolato. Una prima annotazione, di natura strutturale circa questi sistemi, è data dall'osservazione che in un sistema Ru-L, il legante tetrazolico L è "forzato" alla mono-coordinazione. Nei derivati tetrazolici presi in esame, il singolo legame coordinativo con il centro metallico interessa il gruppo tetrazolico, ossia la parte più nucleofila della molecola. A favore di questa osservazione depone l'analisi degli spettri $^1\text{H-NMR}$ al protone dei complessi preparati, in cui si evidenzia come i "patterns" di segnali relativi all'anello sostituito del gruppo tetrazolico siano uguali a quelli dei leganti "liberi" (figura3).



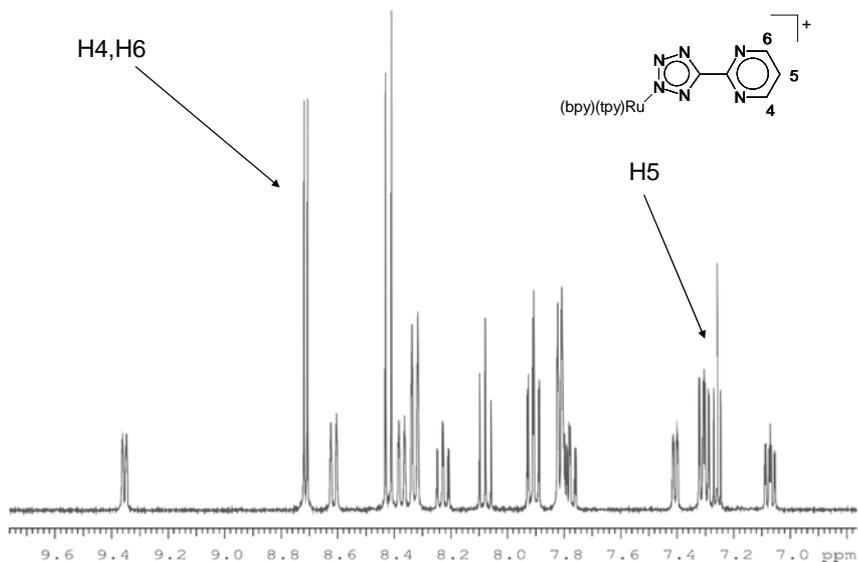


Figura 3 : Spettro ^1H NMR del legante L4(alto), spettro ^1H NMR del complesso Ru-L4

Inoltre, utili informazioni provengono dall'analisi spettroscopica ^{13}C NMR dei complessi Ru-L(n). Nello specifico, dal valore di chemical shift a cui risuona il carbonio tetrazolico (161-163 ppm) si rileva in modo inequivocabile che la coordinazione del gruppo tetrazolico avviene attraverso l'atomo N-2 dell'anello pentatomico, in base ad evidenze già precedentemente riportate in letteratura dal gruppo.

La conferma delle ipotesi formulate sulla base delle evidenze sperimentali NMR proviene dalle due strutture ai raggi x riportate in figura 4.

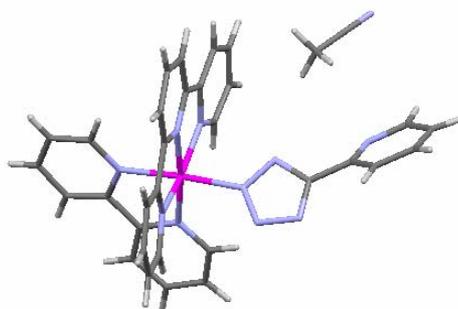


Figura 4 : Sstruttura a Raggi x del complesso mononucleare Ru-L1

Si può infatti osservare che il centro metallico è legato al gruppo tetrazolico attraverso l'atomo di azoto N-2. Nella struttura in questione si nota inoltre che l'anello tetrazolico e l'anello sostituito piridinico assumono una geometria sfalsata.

2.1.2 Complessi Re(I)-tetrazolici

L'approccio sintetico utilizzato per la sintesi del nuovo sistema tetrazolico di Re(I) consiste invece nella coordinazione diretta del legante tetrazolico al precursore $\text{Re}(\text{CO})_3\text{bpyBr}$ o $\text{Re}(\text{CO})_3\text{bpyBr}$ ²³ (figura 5) in un unico step, si è notato infatti come la presenza di un leggero eccesso dell'opportuno legante tetrazolico (Ln), sotto forma di anione tetrazolato, fosse sufficiente a "spostare" il Bromo (figura 6). Il decorso della reazione è stato monitorato tramite spettroscopia IR, confrontando lo spettro del prodotto finale con lo spettro del prodotto di partenza (figura 7).

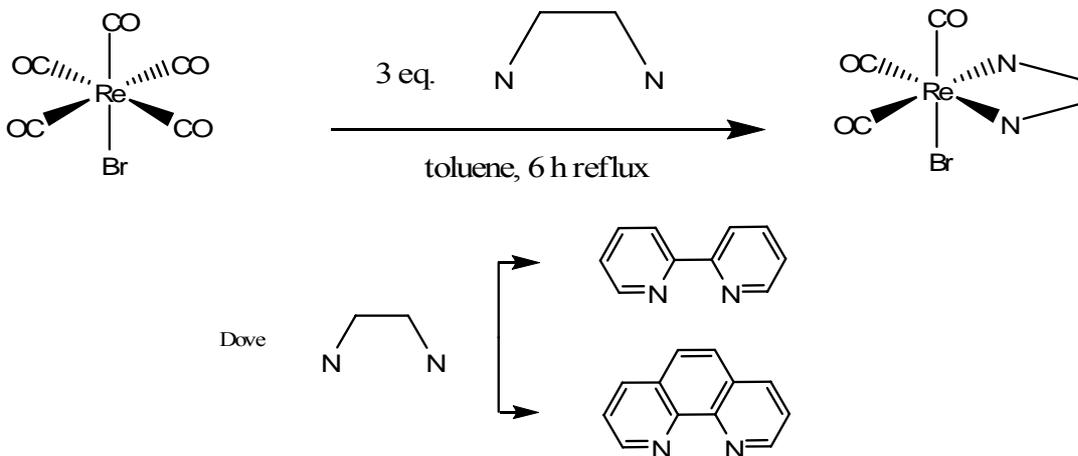


Figura 5 : Schema di reazione per la preparazione del precursore

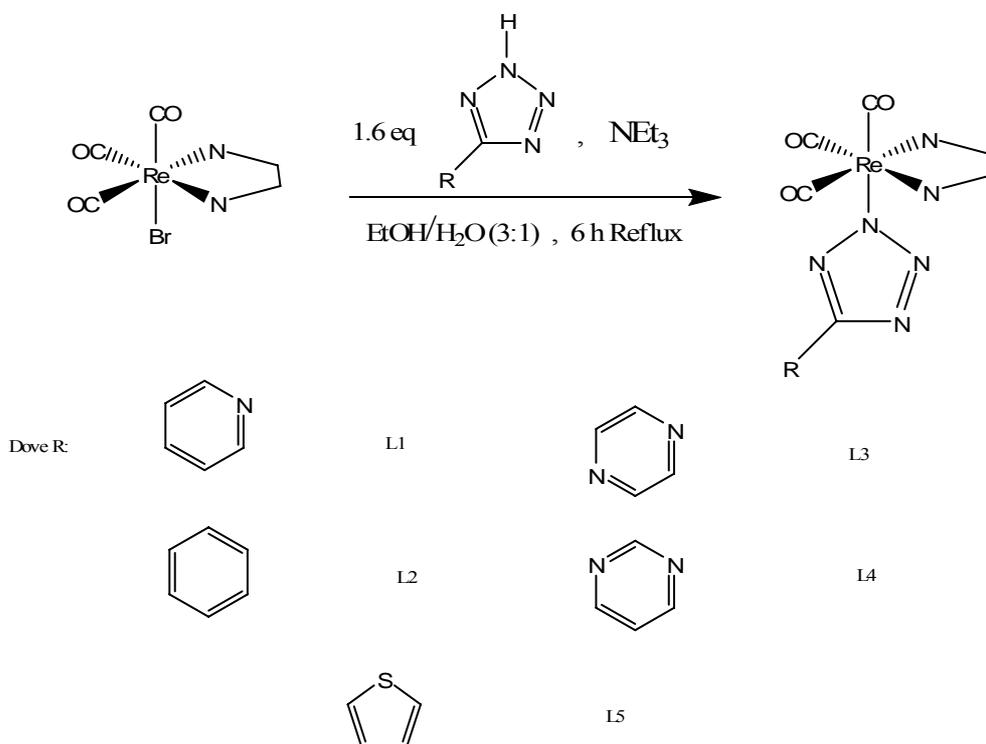


Figura 6 : Schema generale per la sintesi dei complessi Renio-Tetrazolici

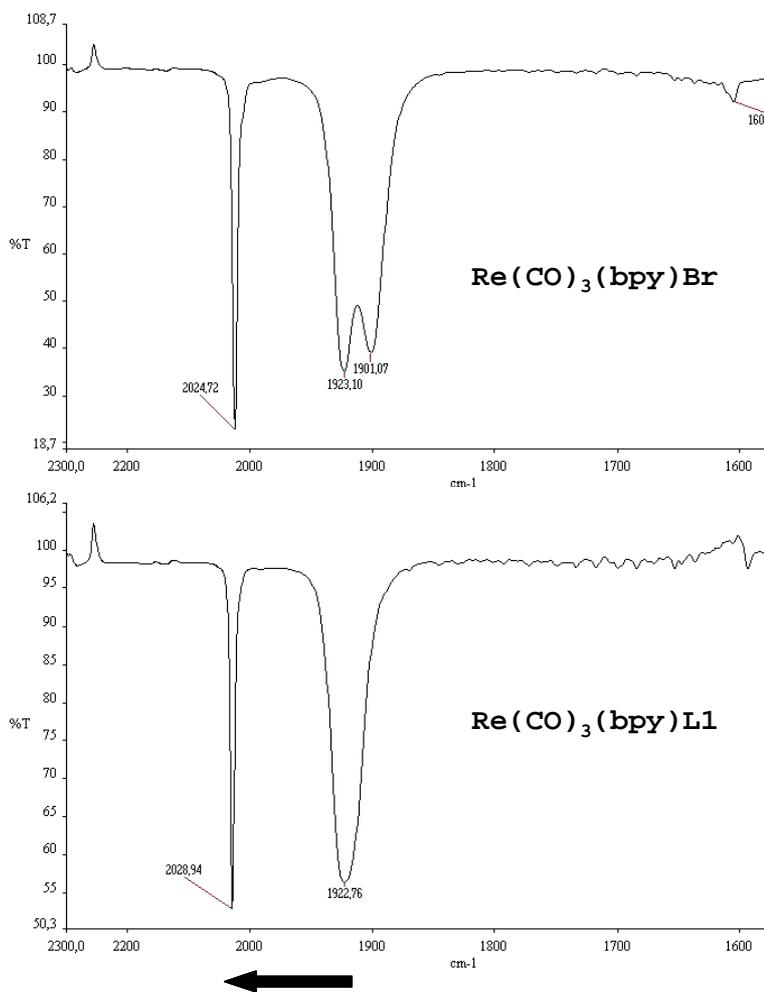


Figura 7 : Spettri IR; confronto tra il precursore bromurato e il complesso Renio-Tetrazolico

Il complesso precursore mostra tre intensi assorbimenti compresi tra i 2024 cm^{-1} e i 1900 cm^{-1} , in accordo con una geometria del complesso ottaedrico di tipo facciale; la banda a energia maggiore (A' 1) è ascrivibile allo stretching simmetrico in fase di tutti e tre i gruppi carbonilici, mentre le restanti due bande a numeri d'onda minore (A' 2 e A'') corrispondono rispettivamente allo stretching simmetrico fuori fase di tutti i gruppi carbonilici e allo stretching asimmetrico del gruppo carbonilico equatoriale^{24 25 26 27}. Una prima indicazione circa l'avvenuta coordinazione del legante tetrazolico al centro metallico,

la si può ottenere osservando lo spostamento delle bande carboniliche verso energia maggiore, nello spettro del prodotto finale, il legante aromatico, a differenza dell'atomo di Bromo "offre" al centro metallico la possibilità di poter retrodonare parte della sua carica tramite back-bonding sugli orbitali di antilegame del tetrazolo. Dallo spettro del prodotto finale e per più in generale per tutti i composti misurati (figura 8) si osserva inoltre la presenza di due sole bande di assorbimento, da studi riportati in letteratura relativi a composti *fac*-Re(CO)₃(NN)-L è stato spesso osservato che le due transizioni, a energie minore, cadono in un intervallo di numeri d'onda molto ristretto e talvolta nello spettro si presentano sovrapposte^{4 28 29}.

Composto	A'(1) cm ⁻¹	A'(2) cm ⁻¹	A'' cm ⁻¹	A'(2)+A'' cm ⁻¹
Re(CO) ₃ bpyBr	2024.72	1923.10	1901.07	
Re(CO) ₃ phenBr	2024.92	1923.24	1900.91	
Re(CO) ₃ bpy-L1	2028.94			1922.76
Re(CO) ₃ phen-L1	2029.18			1923.24
Re(CO) ₃ bpy-L2	2028.41			1922.10
Re(CO) ₃ phen-L2	2028.63			1922.24
Re(CO) ₃ bpy-L3	2029.81			1923.81
Re(CO) ₃ phen-L3	2029.98			1923.71
Re(CO) ₃ bpy-L4	2029.28			1922.94
Re(CO) ₃ phen-L4	2029.68			1922.02
Re(CO) ₃ bpy-L5	2029.55			1922.86
Re(CO) ₃ phen-L5	2029.76			1922.91

Figura 8 : Tabella riassuntiva delle proprietà IR dei complessi Re-Tetrazolici. Tutti gli spettri IR sono stati registrati misurando i complessi in soluzione diluita di DCM

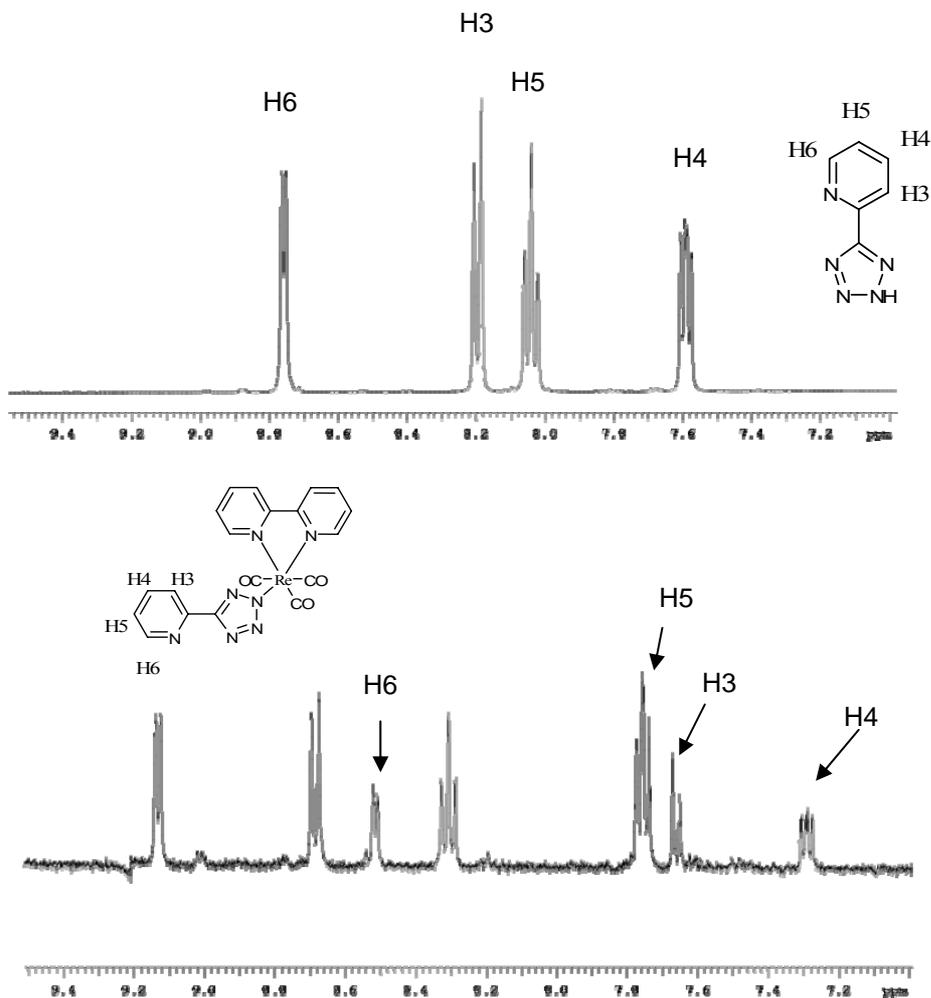


Figura 9 : Spettro ¹H NMR del legante L1 (alto), spettro ¹H NMR del complesso Ru-L1

Una seconda interessante informazione circa il “buon esito” della reazione viene fornita dall’analisi degli spettri ¹H NMR (figura 9). A titolo esemplificativo è stato riportato per confronto, lo spettro del legante **L1** e lo spettro del complesso Re(CO)₃bpy-**L1**. Lo spettro del prodotto finale, sia come numero di segnali che come “aspetto” degli stessi è in accordo con l’avvenuta coordinazione del legante tetrazolico al centro metallico inoltre il patterns di segnali relativi all’anello sostituito del gruppo tetrazolico è uguale a quello del legante “libero”, questo dato è in accordo con una mono-coordinazione dell’anello tetrazolico nei

confronti dell'atomo di Renio. Ulteriore dato a riprova di questa ipotesi è stato riscontrato dall'analisi dei valori di chemical shift a cui risuona il carbonio tetrazolico.

Come si può osservare dalla figura 10, tutti i composti misurati presentano una risonanza del carbonio Ct in un range di ppm compreso fra 162 e 163 ppm. Tali dati risultano "diagnostici" non solo di un sistema tetrazolico mono-coordinato al centro metallico, ma soprattutto forniscono un'importante informazione aggiuntiva: la coordinazione avviene attraverso l'azoto N-2 dell'anello penta-atomico³⁰.

Legante	δ_{ct}^a (ppm)	Complesso	δ_{ct}^b (ppm)
L1	154.9	Re(CO) ₃ bpy-L1	163.2
		Re(CO) ₃ phen-L1	163.5
L2	155.2	Re(CO) ₃ bpy-L2	163.2
		Re(CO) ₃ phen-L2	162.3
L3	153.5	Re(CO) ₃ bpy-L3	162.1
		Re(CO) ₃ phen-L3	162.2
L4	154.5	Re(CO) ₃ bpy-L4	161.9
		Re(CO) ₃ phen-L4	162.1
L5	151.4	Re(CO) ₃ bpy-L5	160.6
		Re(CO) ₃ phen-L5	160.4

$a = \text{DMSO-}d_6$, $b = \text{Acetone deuterato-}d_6$

Figura 10 : Tabella riassuntiva dei valori di chemical shift del carbonio tetrazolico: per confronto si riportano i valori dei leganti "liberi" e dei corrispondenti complessi Renio-Tetrazolici.

L'insieme di queste considerazioni trova conferma nella struttura ai raggi x (figura 11) dalla quale si osserva che la configurazione dei tre gruppi carbonilici è di tipo facciale, inoltre il legante tetrazolico è mono-coordinato attraverso l'azoto N-2 al centro metallico.

A differenza dei complessi mono-coordinati Ru-tetrazolici (figura 4) in questi sistemi si osserva come la geometria dei due anelli (tetrazolico e piridinico) sia perfettamente coplanare, inoltre dalle due strutture a confronto (figura 11) si nota inoltre che tale geometria

viene mantenuta in entrambi i sistemi, nonostante il legante ancillare fenantrolino (figura 11 destra) sia caratterizzato da un maggiore ingombro sterico rispetto al legante biperidinico (figura 11 sinistra).

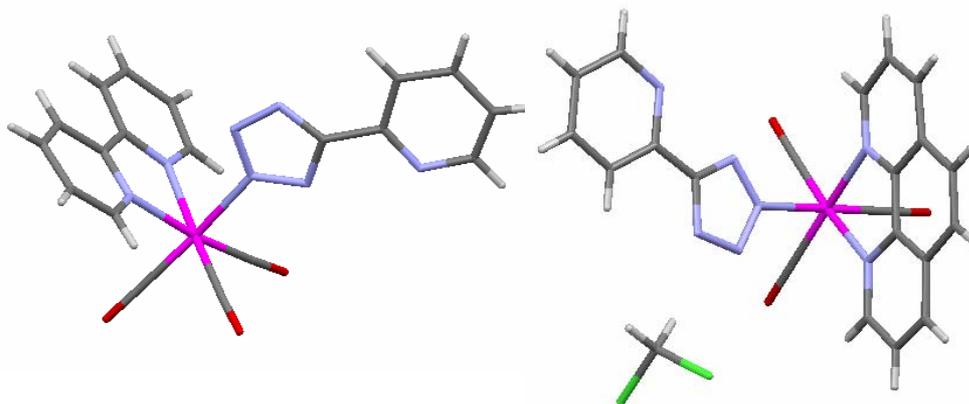


Figura 11 : Strutture ai raggi x a confronto: destra $Re(CO)_3phen-L1$, sinistra $Re(CO)_3phen-L1$

2.1.3 Complessi ciclometallati di Iridio(III).

Passando allo studio dei complessi modello di tipo Ir-L e F_2Ir-L1 , si nota innanzitutto che i leganti tetrazolici esercitano una coordinazione chelante verso il centro metallico. Tale interazione avviene tramite due atomi di azoto, l'uno appartenente al gruppo tetrazolico e l'altro localizzato sull'anello sostituito. Un primo indizio del tipo di coordinazione differente rispetto ai sistemi Ru-L e Re-L è deducibile dalla spettroscopia 1H NMR del complesso F_2Ir-L1 (e più in generale è stato osservato per tutti i sistemi di formula generale Ir-L), in cui si nota come i patterns relativi ai leganti tetrazolici coordinati siano significativamente diversi rispetto a quelli dei corrispettivi leganti "liberi" (figura 9 alto e 12).

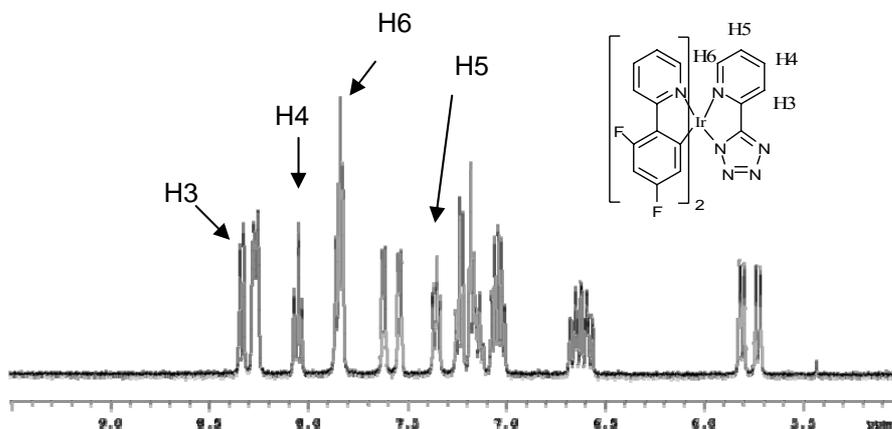


Figura 12 : Spettro ^1H NMR del complesso $\text{F}_2\text{Ir-L1}$.

In particolare, la coordinazione chelante del legante tetrazolico comporta una variazione significativa del segnale relativo al protone adiacente al centro metallico. Tale effetto, che è da ascrivere alla schermatura indotta dal centro metallico sul protone ad esso più vicino,³¹ risulta evidente se si confronta lo spettro al protone del legante coordinato con quello del legante “libero” (figura 6 alto); si osserva che nel primo caso tale protone risuona a valori di campo più alti di circa 1 ppm.

Da studi precedenti riportati in letteratura,³² si deduce che questo andamento è comune a tutti i leganti tetrazolici, ma è ancor più evidente se prendiamo in considerazione il caso di L4: H4 e H6 risuonano allo stesso valore di chemical shift sia nel legante libero che nel complesso N-2 coordinato (figura 3) , ciò non accade invece quando il tetrazolo va a chelare l'Iridio; infatti questo tipo di coordinazione impedisce la libera rotazione dell'anello e rende H4 e H6 sensibilmente diversi, in particolare H6, risentendo fortemente della vicinanza del metallo si sposta da 9.06 ppm a 7.96 ppm (figura 13).

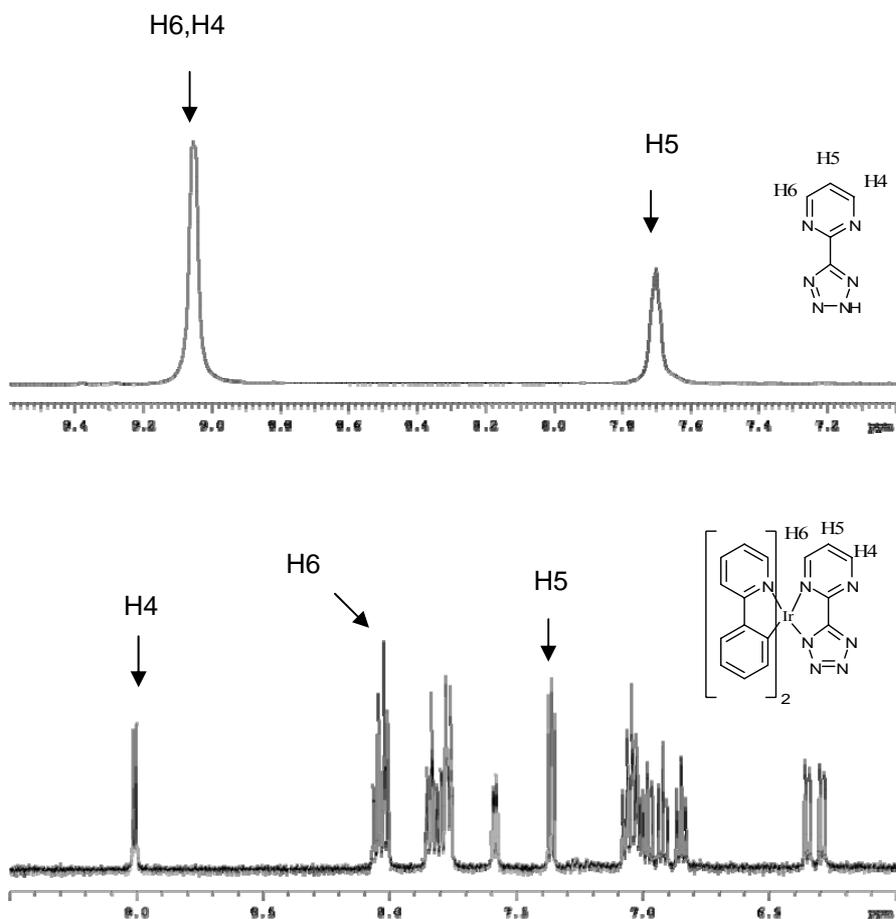


Figura 13 : Spettri ¹HNMR a confronto: in alto L4, in basso Ir-L4.

Per quanto riguarda gli spettri al carbonio relativi ai complessi con leganti tetrazolici chelanti, il dato più significativo è fornito dal valore di chemical shift del carbonio tetrazolico. Tale risonanza viene ritrovata nel range compreso tra 163 e 165 ppm, in un intervallo di campi bassi in accordo con la geometria di coordinazione chelante, che forza i leganti tetrazolici ad assumere una conformazione pressoché perfettamente coplanare³³. L'evidenza sperimentale è, anche in questo caso, supportata dalle strutture ai raggi x del complesso tetrazolico di Iridio Ir-L4.

Innanzitutto si può osservare come, effettivamente, la geometria del legante tetrazolico, nei confronti del centro metallico, sia di tipo chelante, inoltre, i leganti fenilpiridinici (ppy) si

trovano secondo una geometria di coordinazione che vede i legami Ir-C in mutua posizione *cis*, mentre gli atomi di azoto degli anelli piridinici si dispongono *trans* l'uno rispetto all'altro³⁴. (figura 14).

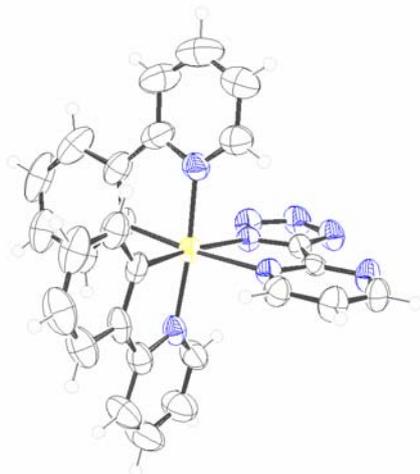


Figura 14: Struttura ai raggi X relativa al complesso Ir-L3, giallo=Ir, blu=N, bianco=C.

2.1.4 Complessi tetrazolici etero-biucleari.

Una volta discusse le caratteristiche dei composti mononucleari considerati come “building blocks”, si procede all’analisi delle proprietà dei rispettivi complessi dinucleari.

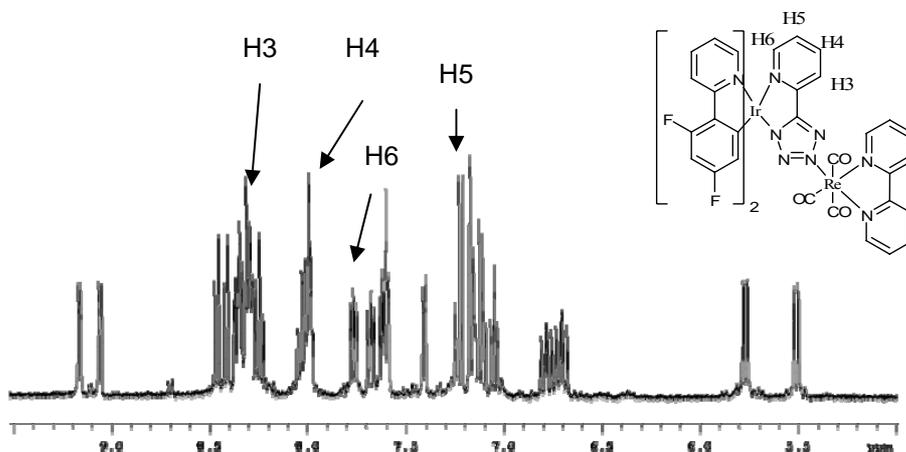


Figura 15 : Spettro $^1\text{HNMR}$ del complesso misto $\text{F}_2\text{Ir-L1-Re}$

Per quanto attiene alla spettroscopia NMR, gli spettri $^1\text{HNMR}$ risultano ad una prima analisi piuttosto complicati. I complessi studiati, infatti, contengono tre diversi tipi di leganti tutti di natura aromatica in grado di dare luogo ad un elevato numero di segnali in un intervallo di chemical shifts di circa 3.5 ppm. Per quanto riguarda il sistema misto $\text{F}_2\text{Ir-L1-Re}$ l'attribuzione dei segnali risulta ancor più complessa a causa della perdita di simmetria dei leganti ancillari fenilpiridinici e bipyridinici, che si traduce in un raddoppiamento del numero di "picchi" ad essi correlati.

Nel caso invece dei sistemi Ru-L-Ir , una prima semplificazione nell'interpretazione di tali spettri è fornita dall'evidente sovrapposizione dei patterns relativi ai sistemi $\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})$, $\text{Ir}(\text{ppy})_2$, con sequenza e molteplicità di segnali inalterate rispetto ai corrispettivi complessi mononucleari.

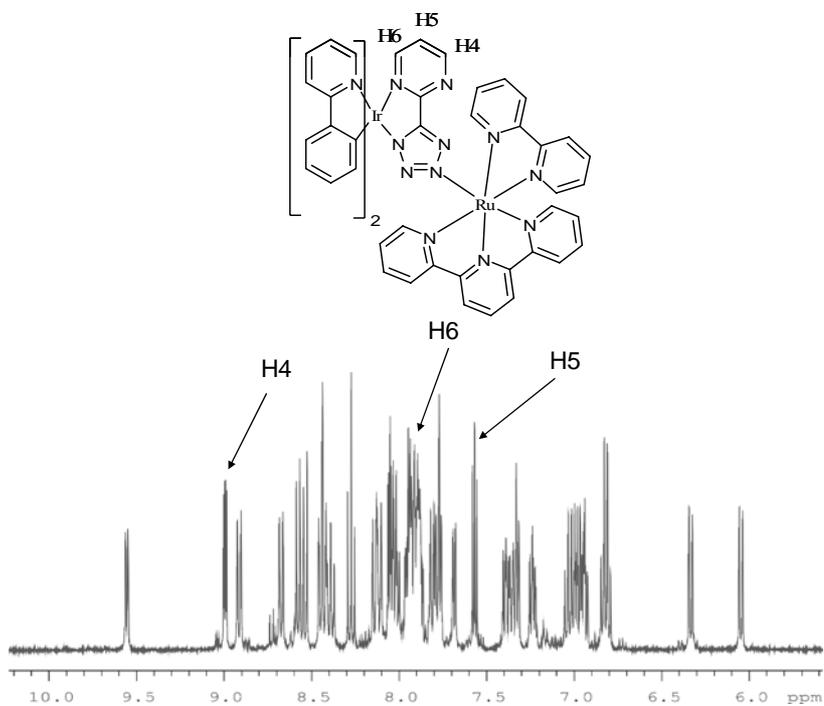
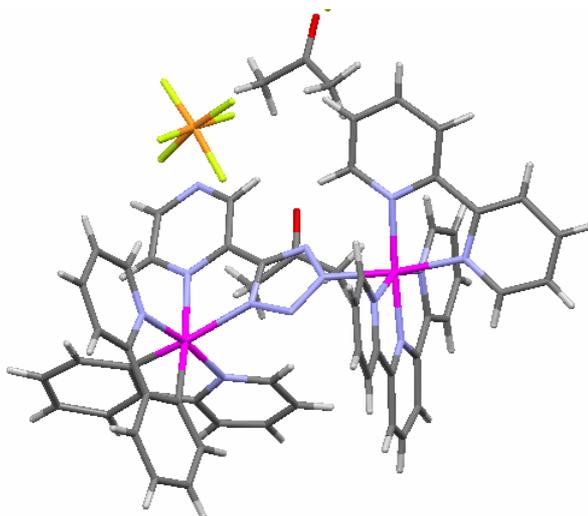


Figura 16 : Spettro $^1\text{HNMR}$ del complesso Ir-L4-Ru

Relativamente al legante tetrazolico, la sequenza dei segnali dell'anello sostituito è compatibile con la geometria di coordinazione chelante del legante stesso. Infatti in tutti i casi esaminati, e come si evince dalla figura 16, si osserva un sensibile spostamento verso campi più alti della risonanza relativa del protone adiacente all'Iridio (H6). La spettroscopia ^{13}C NMR fornisce il dato più significativo nel valore di chemical shift a cui risuona il carbonio tetrazolico. In tutti i casi considerati, esso origina un segnale che è spostato di circa 3 ppm verso campi più bassi rispetto ai complessi monocoordinati di tipo Ru-L e Re-L1, ma soprattutto, rispetto ai sistemi Ir-L e $\text{F}_2\text{Ir-L1}$. Un comportamento analogo era stato riscontrato nel caso di metilazione di complessi di Ir(III) contenenti i medesimi leganti L1 o L2;³⁵ si è notato che l'attacco di un gruppo metilico al legante chelante porta ad una forte variazione del valore di chemical shift verso campi più bassi del carbonio tetrazolico. Dalle strutture ai raggi x dei complessi metilati si osserva come la metilazione regioselettiva avvenga nella stessa posizione in cui, nei complessi da noi considerati, è coordinato il frammento Ru(tpy)(bpy) o il frammento Re(CO)₃(bpy). La similitudine della "topologia" del legante tetrazolico rispetto a quella di complessi metilati si riflette nel valore di chemical shift del carbonio tetrazolico, che risuona anch'esso nell'intervallo tra 165-167 ppm per tutti i quattro sistemi eterodinucleari studiati.



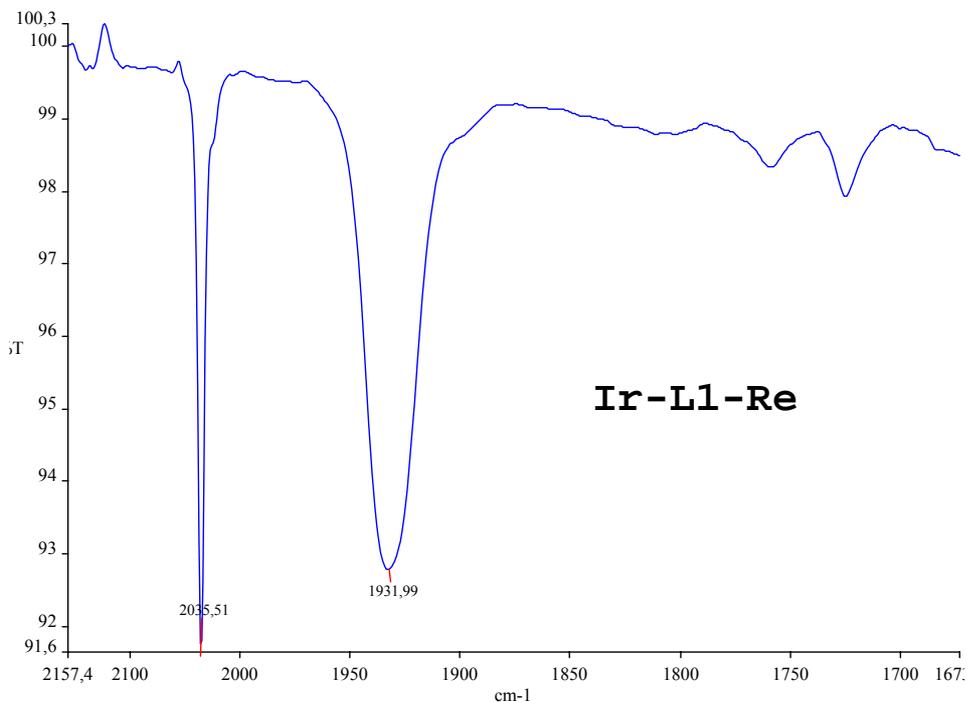


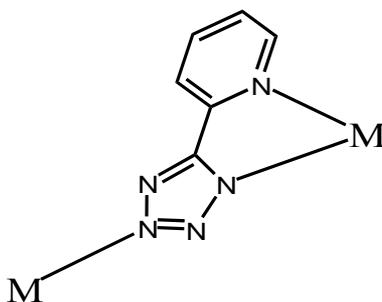
Figura 18 : Spettro IR relativo al complesso misto $F_2Ir-L1-Re$

Relativamente al sistema misto $F_2Ir-L1-Re$ non è stato ottenuto nessun cristallo adatto alla diffrazione di raggi x, ciononostante, l'identificazione del prodotto tramite spettrometria di massa ESI unitamente ad una completa caratterizzazione NMR e IR portano a supporre che dal punto di vista strutturale il complesso eterobinucleare sintetizzato presenti caratteristiche piuttosto simili ai sistemi $Ru-L-Ir$.

In particolare, il valore di chemical shift, anche in questo sistema, risonante a 167 ppm è in accordo con la struttura proposta, che vede il legante a ponte chelante nei confronti dell'Iridio e monocoordinato al frammento di Renio, inoltre il confronto tra gli spettri IR del complesso mononucleare $Re-L1$ e il sistema misto $F_2Ir-L1-Re$ evidenzia uno spostamento verso energia maggiore ancora più accentuato relativo agli stretching dei gruppi carbonilici, questo andamento è in pieno accordo con l'aumento della carica globale del sistema passando da un complesso neutro ad un composto cationico.

2.2 Proprietà redox

In questa sezione verranno discusse le proprietà elettrochimiche dei complessi dinucleari misti Ir(III)-L-Ru(II) e Ir(III)-L-Re(I), dove L è rappresentato dall'anione 5-(2-piridil)tetrazolato $[C_5H_4N-CN_4]^-$, legante a ponte che di seguito verrà denominato "Pyr". Tale studio è stato effettuato avvalendosi della tecnica della voltammetria ciclica



In particolare, ci si propone di verificare come la presenza di due differenti frammenti metallici nella stessa molecola vada ad influenzare le proprietà redox del complesso dinucleare risultante. Pertanto, allo scopo di fornire una migliore interpretazione dei dati sperimentali forniti dai complessi dinucleari si seguirà lo stesso approccio seguito fino ad ora per la loro caratterizzazione spettroscopica NMR.

In particolare, le proprietà elettrochimiche dei sistemi Ir(III)-L-Ru(II) e Ir(III)-L-Re(I) verranno analizzate e discusse sulla base dei dati relativi ai diversi sistemi "modello" mononucleari Ir-L, Ru-L e Re-L, composti dalla cui "fusione" risultano i complessi dinucleari oggetto di questo studio.

La voltammetria ciclica della specie Ru-pyr (figura 19) ha evidenziato voltammogrammi "tipici" di complessi polipiridinici di Ru(II)^{33,36 37}. Tali composti, infatti, mostrano nella zona dei potenziali positivi la presenza di un processo redox relativo alla conversione Ru(II)-Ru(III) di natura generalmente reversibile, mentre i processi originati dalla scansione per potenziali negativi sono dovuti alla formazione di radicali anioni centrati sui leganti tpy e bpy; in particolare, il processo centrato sull'atomo metallico avviene a valori di potenziale

di 1.0 V, mentre i processi di riduzione si registrano in un intervallo che va da -1.41 V a 2.45 V.

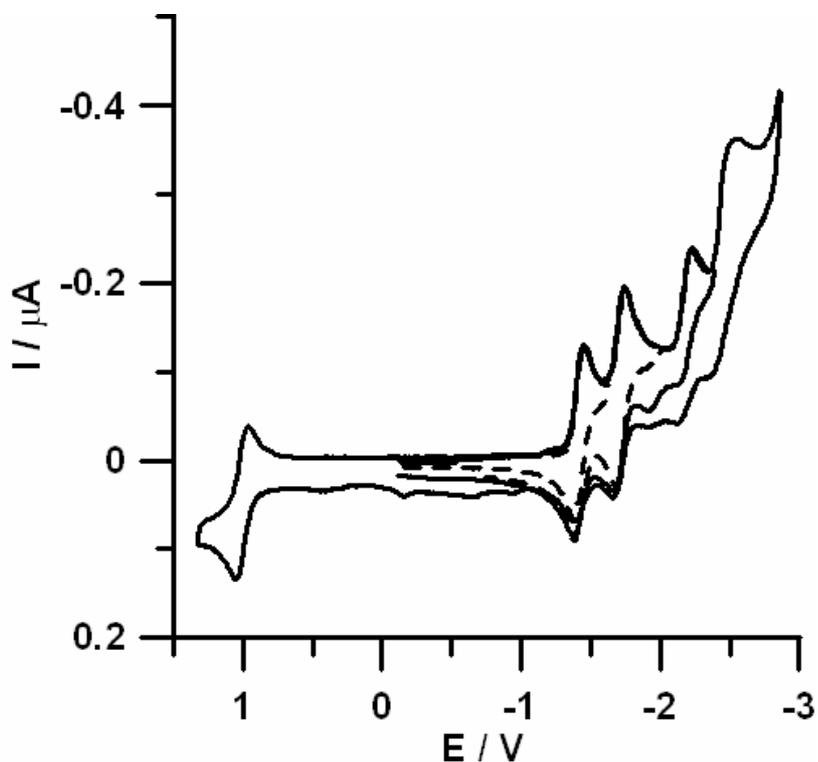


Figura 19 : Voltammetria ciclica del complesso Ru-Pyr, 1mM/TBAH 80mM /AcN, velocità di scansione 1V s⁻¹ Potenziale vs SCE

Passando l'analisi elettrochimica del complesso Ir-pyr, esso mostra un voltammogramma (figura 20) con caratteristiche decisamente differenti rispetto ai complessi di Rutenio. Tali differenze sono molteplici e riguardano sia la natura dei processi redox che le loro caratteristiche di reversibilità.

Come era lecito attendersi, effettuando gli esperimenti nelle medesime condizioni, si osserva come il composto Ir-pyr sia più difficilmente ossidabile rispetto al derivato polipiridinico di Ru(II) (vedi tabella di figura 22)

Tale dato riflette la diversa natura dello ione metallico centrale: innanzitutto l'Iridio appartiene alla terza riga di transizione ed è quindi più elettronegativo rispetto al Rutenio, inoltre presenta uno stato di ossidazione 3+, a differenza del complesso di Ru-pyr in cui il

Rutenio ha stato di ossidazione 2+. Pertanto il processo che avviene nella regione dei potenziali positivi è da attribuirsi alla conversione tra gli stati di ossidazione del centro metallico Ir(III)-Ir(IV), e secondo alcuni studi riportati in letteratura vi è un apporto significativo da parte dei leganti ancillari ppy,³⁸ Stagni2008 contributo probabilmente responsabile della scarsa reversibilità della curva voltammetrica.

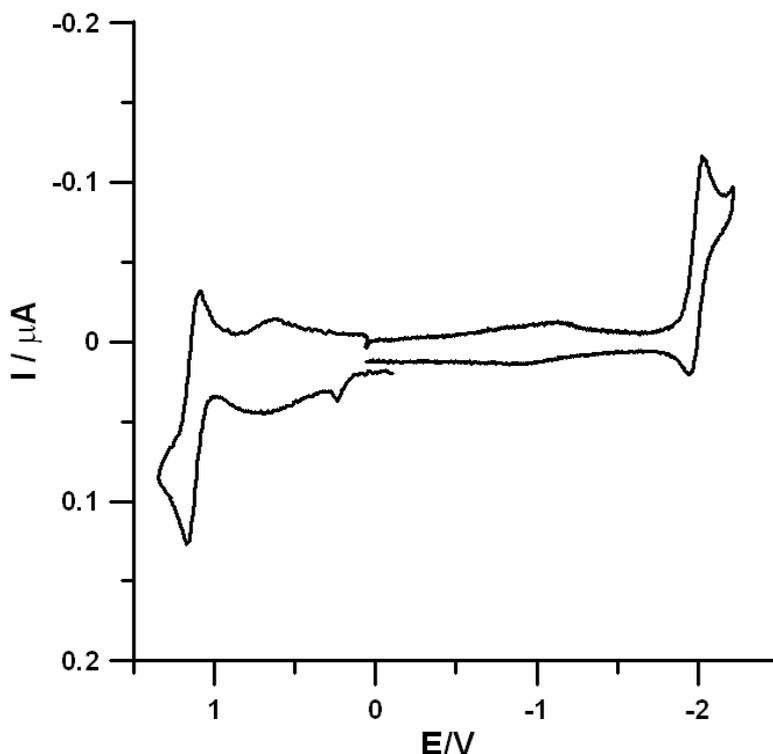


Figura 20 : Voltammetria ciclica del complesso Ir-Pyr, 1mM/TBAH 80mM /AcN, velocità di scansione 1V s⁻¹ Potenziale vs SCE

Infine, la scansione per potenziali negativi mostra dati piuttosto simili a quanto visto nel caso del complesso di Rutenio: si osservano infatti i processi redox relativi alla formazione di radicali anioni centrati sui leganti ancillari ppy.

Si può quindi concludere che l'analisi elettrochimica sia in parte condizionata dalla natura metallorganica del complesso ciclometallato di Iridio Ir-pyr preso in considerazione.

Per quanto concerne il sistema misto (figura 21), nella zona dei potenziali positivi, si nota la presenza di due distinti processi redox, in accordo con la presenza di due differenti centri

metallici. Sulla base dei voltammogrammi relativi alle specie mononucleari, il processo che avviene per potenziali meno positivi viene attribuito all'atomo di Rutenio, mentre quello che si osserva a potenziali più positivi è plausibilmente centrato sull'atomo di Iridio.³⁹

Il dato di grande interesse relativamente a questo sistema è da ricercarsi nella scansione per potenziali negativi. Compare a potenziali di -0.58 V un processo che non era stato osservato per nessuno dei due sistemi modello. La presenza di questo processo è probabilmente attribuibile alla riduzione del legante tetrazolico a ponte che risentendo dell'aumento della carica globale del complesso risulta di fatto più facilmente riducibile³³.

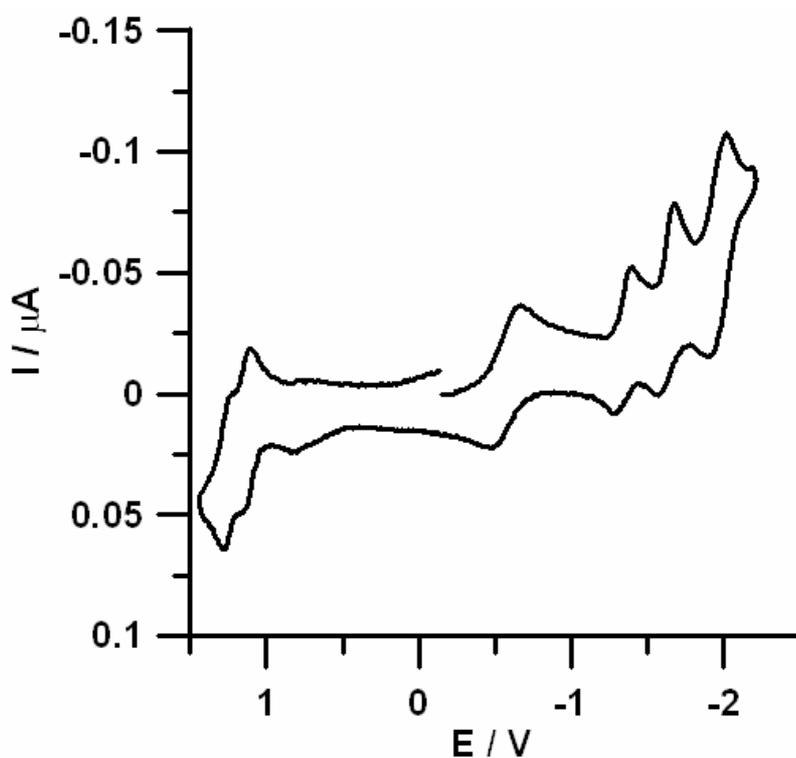


Figura 21 : Voltammetria ciclica del complesso Ir-Pyr-Ru, 1mM/TBAH 80mM /AcN, velocità di scansione $1V s^{-1}$ Potenziale vs SCE

<i>Composto</i>	<i>II Ox</i>	<i>I Ox</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>
Ir-pyr		1.13	-1.99			
Ru-pyr		1.01	-1.41	-1.71	-2.17	-2.45
Ir-pyr-Ru	1.27	1.14	-0.58	-1.35	-1.62	-1.97

Figura 22 : Tabella riassuntiva delle proprietà redox

La seconda diade considerata, mostra un comportamento elettrochimico piuttosto differente rispetto al complesso Ir-pyr-Ru attribuibile alla diversa natura delle due specie metalliche (Re-pyr e F₂Ir-pyr) mononucleari coordinate al medesimo legante a ponte pyr.

La differenza più marcata è da ricercarsi nel comportamento esibito dal complesso Re-pyr, che mostra (figura 23), per potenziali positivi, un processo in ossidazione *in primis*, nettamente ritardato rispetto al Rutenio e soprattutto di natura non reversibile⁴⁰. La scansione per potenziali negativi evidenzia la presenza di due processi di riduzione a potenziali piuttosto elevati. Come si era osservato nel caso del complesso Ir-pyr anche in questo caso, il fatto che il metallo appartenga alla serie di transizione e che sia quindi caratterizzato da elevata elettronegatività si manifesta nella presenza di processi ossidativi maggiormente ritardati rispetto a quelli dello stesso Iridio.

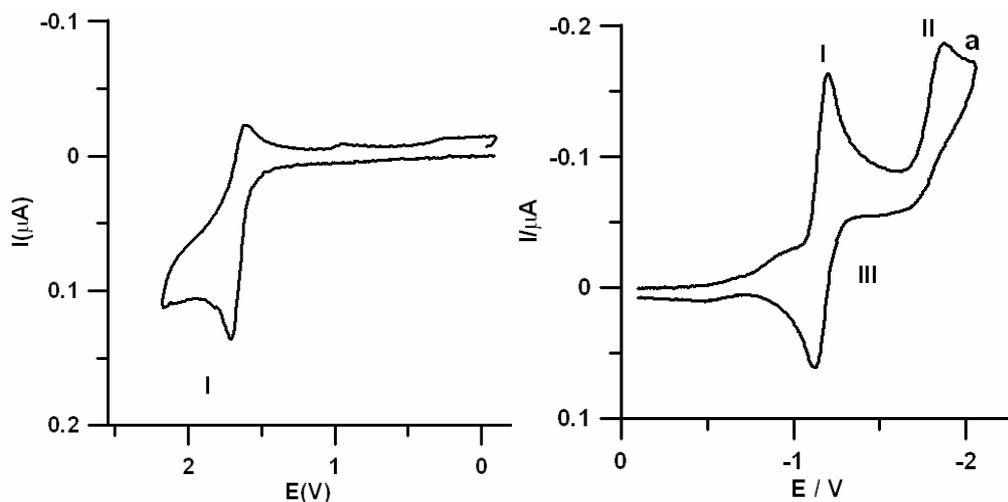


Figura 23 : Voltammetria ciclica del complesso Re-Pyr, 1mM/TBAH 80mM /AcN, velocità di scansione $1V s^{-1}$ Potenziale vs SCE

Se si considera invece il complesso modello F_2Ir -pyr (figura 24) sarebbe lecito aspettarsi un comportamento piuttosto simile al primo sistema Ir-tetrazolico già precedente discusso, in quanto l'unica differenza strutturale che contraddistingue il sistema F_2Ir -pyr consiste nella presenza di due atomi di fluoro nell'anello fenilico dei leganti F_2ppy . Ciò nonostante si possono osservare alcune differenze relative sia al processo di ossidazione che a quello di riduzione. In particolare il metallo, già difficilmente ossidabile, risentendo del carattere elettron-attrattore dei quattro atomi di fluoro, manifesta un processo ossidativo ancora più spostato verso potenziali più positivi. Inoltre, dal confronto dei voltammogrammi relativi a Ir-pyr e F_2Ir -pyr (figura 20 e 24), possiamo osservare che per quest'ultimo, compaiono a potenziali negativi due processi distinti rispettivamente a -1.92 V e -2.02 V.

Il picco più anticipato (-1.92 V) è probabilmente attribuibile alla riduzione degli anelli fenilici a cui sono legati i due atomi di fluoro. È pertanto verosimile che tale riduzione risulti "facilitata" in seguito all'introduzione di gruppi elettron-attrattori sull'anello aromatico e che di conseguenza la riduzione degli anelli piridinici venga affetta in maniera minore da questa variazione strutturale.

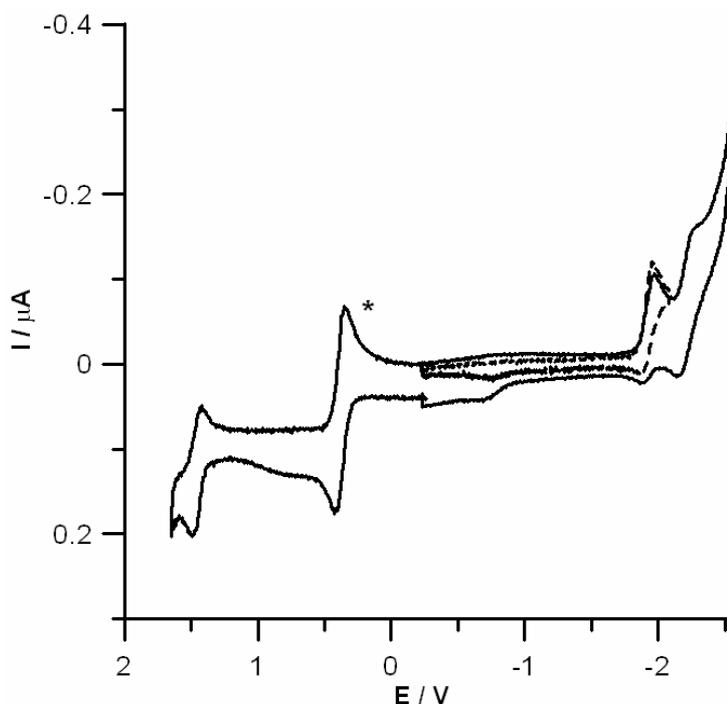


Figura 24 : Voltammetria ciclica del complesso $F_2Ir-Pyr$, $1mM/TBAH$ $80mM/AcN$,
velocità di scansione $1V s^{-1}$ Potenziale vs SCE

Il complesso binucleare $F_2Ir-pyr-Re$ risultante (figura 25) presenta la maggior parte delle caratteristiche riscontrate nei due sistemi modello che lo costituiscono, l'“additività” delle due specie mononucleari si evidenzia nella scansione per potenziali positivi dove si osserva la presenza di due processi in accordo con la presenza di due differenti unità metalliche periferiche. Rispetto alla diade $Ir-pyr-Ru$ la posizione reciproca dei due processi ossidativi è presumibilmente invertita, il primo processo che si osserva a $1.50 V$ è attribuibile all'Iridio e molto ravvicinato a potenziale $1.60 V$ si osserva l'ossidazione del Renio. Per quanto riguarda la scansione per potenziali negativi osserviamo la presenza di quattro processi a valori di potenziale abbastanza simili a quanto si era evidenziato nelle due specie monometalliche costituenti. L'unico processo riduttivo abbastanza “anticipato” rispetto al valore di potenziale a cui avviene nel complesso mononucleare è relativo al picco voltammetrico che si osserva a $-1.75 V$. Questa riduzione può essere attribuita al legante a ponte tetrazilico che risentendo dell'aumento della carica globale del complesso di fatto è

più facilmente riducibile. Se esaminiamo i due sistemi a confronto possiamo osservare che un simile comportamento era già stato riscontrato nella diade Ir-pyr-Ru anche se tale processo era caratterizzato da un potenziale notevolmente anticipato.

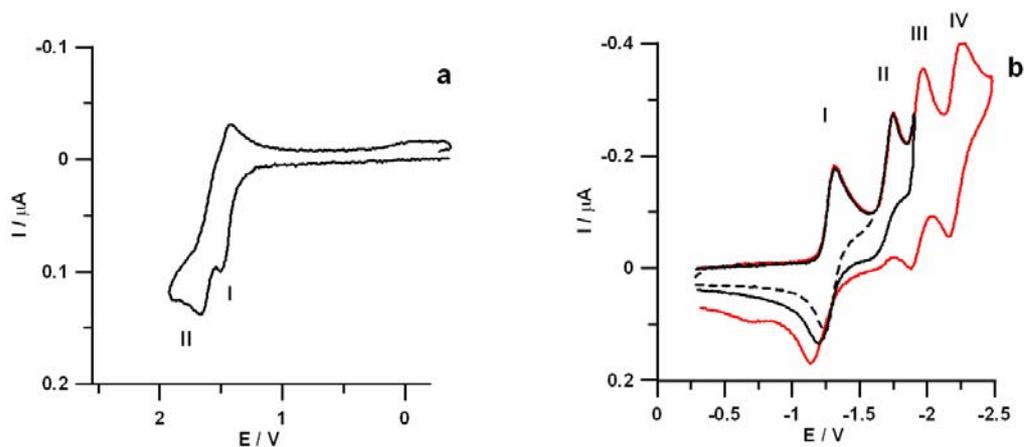


Figura 24 : Voltammetria ciclica del complesso $F_2Ir-Pyr-Re$, $1mM/TBAH$ $80mM/AcN$, velocità di scansione $4V s^{-1}$ Potenziale vs SCE

Composto	II Ox	I Ox	I	II	III	IV
$F_2Ir-pyr$		1.46			-1.92	-2.02
$Re-pyr$	1.65		-1.15	-1.87(Ep)		
$F_2Ir-pyr-Re$	1.60	1.50	-1.19	-1.75 (Ep)	-1.91	-2.20

Figura 25 : Tabella riassuntiva delle proprietà redox

La caratterizzazione elettrochimica di questi sistemi ha fornito utili informazioni aggiuntive circa questi nuovi complessi binucleari in funzione delle specie monometalliche che li costituiscono. Il prosieguo di questa sezione verterà sull'analisi fotochimica delle specie fin'ora considerate; l'analisi elettrochimica, in quest'ottica, è di grande importanza in quanto permette di comprendere più chiaramente la diversa natura delle specie confrontate, inoltre offre importanti informazioni circa le differenze energetiche tra i livelli HOMO e LUMO entro cui può avvenire il decadimento di una radiazione e il fatto stesso che tale radiazione sia di natura radiativa o non, può essere razionalizzato sulla base dei dati ottenuti circa le proprietà redox.

2.3 Studio delle proprietà fotofisiche

Tutti i complessi riportati in questa sezione sono stati misurati sia in soluzione di DCM che in matrice solida a 77 K.

2.3.1 Complessi Ir-Pyr-Ru

2.3.1.1 Spettroscopia di assorbimento UV-vis

Per quanto riguarda il sistema modello Ru-pyr (figura 26) si sono osservate peculiarità del tutto in linea con quelle tipiche, in generale, di sistemi ottaedrici quali i composti polipiridinici di Rutenio⁴¹. In particolare, nell'intervallo di lunghezze d'onda compreso fra 250 e 350 nm si osservano bande di assorbimento molto intense dovute a transizioni $\pi-\pi^*$ centrate sui leganti (LC), mentre nella zona del visibile, con massimo centrato a 470 nm, si trovano le transizioni a trasferimento di carica di tipo Metal-to-Ligand-Charge-Transfer (MLCT), banda che risulta di intensità inferiore rispetto a quelle LC.

Il sistema Ir-Pyr (figura 26) presenta uno spettro di assorbimento leggermente diverso rispetto al corrispettivo sistema di Rutenio appena considerato, si osservano anche in questo caso intensi assorbimenti dovuti a transizioni legando centrate; la differenza sostanziale relativamente a queste due classi di composti risiede nella zona spettrale compresa tra 330 e 600 nm. Nel caso del complesso Ir-Pyr troviamo transizioni a trasferimento di carica (MLCT) centrate a 380 nm, accompagnate da diversi altri assorbimenti imputabili ad altre transizioni MLCT di natura spin-proibita. La presenza di queste ulteriori transizioni è da molti autori ascrivibile al forte effetto di accoppiamento spin-orbita che interviene nei complessi contenenti metalli della terza riga di transizione⁴²⁻⁴³.

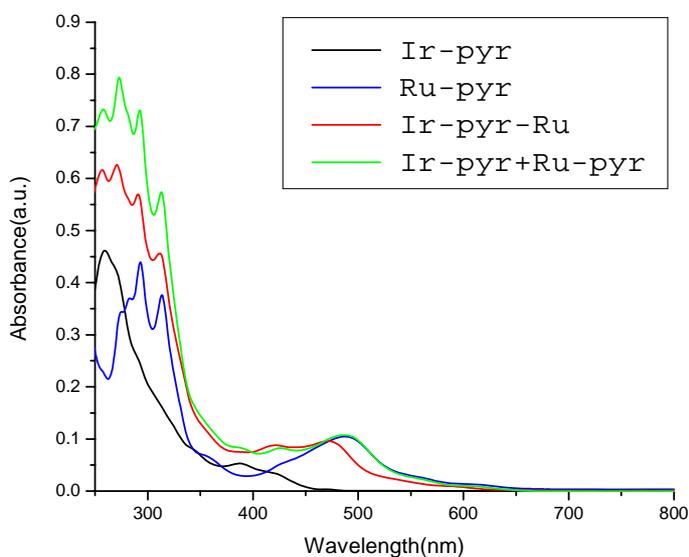


Figura 26 : Spettri di assorbimento

Lo spettro di assorbimento del composto misto Ir-Pyr-Ru (figura26) mostra la contemporanea presenza dei profili relativi alle due diverse unità cromoforiche. Come si osserva nello spettro riportato in alto, l'andamento del sistema dimerico può essere ricavato come la somma dei contributi degli spettri delle specie mononucleari. Come è lecito aspettarsi infatti, nella zona a più alta energia si osservano transizioni a π - π^* relative ai diversi leganti presenti che generano un sistema coniugato molto esteso, nella zona compresa fra i 400 e i 700 nm si riscontrano principalmente due transizioni a trasferimento di carica MLCT, quella a più alta energia imputabile al frammento di iridio, mentre quella centrata a 450 nm è imputabile al trasferimento di carica del Rutenio.

2.3.1.2 Proprietà d'emissione

Il complesso di Rutenio (figura 27) presenta una debolissima emissione centrata a 670 nm; questo comportamento è tipico di dei complessi di formula generale Ru(tpy)L, dove la presenza di un legante terpiridinico rende accessibile uno stato eccitato di tripletto metallo

centrato (3MC) da cui tipicamente si originano decadimenti di natura non radiativa. Il dato ottenuto è in completo accordo con quanto osservato in precedenza per complessi di questo tipo⁴⁴ Il complesso Ir-Pyr (figura 27) presenta una fotofisica molto diversa, caratterizzata da un'intensa emissione strutturata con due massimi uno a 480 nm e l'altro a 520 nm. Tipicamente le performances dei complessi ciclometallati di Iridio sia in termini di rese quantiche che di tempi di vita, sono nettamente superiori ai sistemi di Rutenio (vedi capitolo 1)^{45 46}.

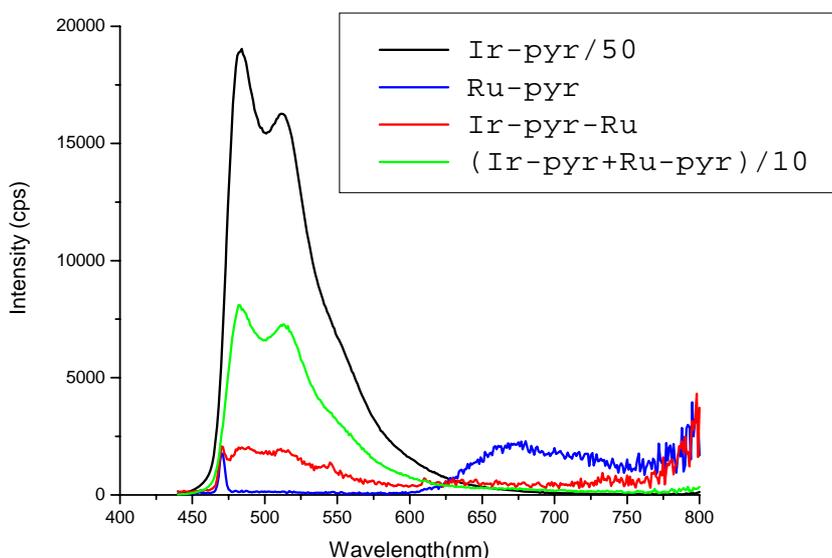


Figura 27 : Spettri di emissione

Il composto binucleare contiene quindi entrambi i luminiferi connessi attraverso un legante tetrazolico a ponte che può comportarsi da mediatore energetico.

Il legante 2-pyrtet costituisce un ponte fra due unità metalliche differenti, Iridio e Rutenio, che notoriamente presentano una fotofisica molto diversa.

Lo scopo dell'investigazione fotofisica di questo sistema binucleare ha come fine ultimo quello di stabilire la presenza di un eventuale processo di energy transfer fra due metalli, determinarne l'efficienza e soprattutto stabilire l'effettivo ruolo giocato dal legante a ponte in processi di questo tipo. Per la determinazione del processo di energy transfer sono state

preparate quattro soluzioni alla stessa concentrazione (1×10^{-5} M in DCM) rispettivamente contenenti Ir-pyr, Ru-pyr, il complesso binuclear e una miscela costituita da Ir-pyr e Ru-yr in rapporto equimolare fra loro.

Dagli spettri di assorbimento, misurati per tutte le soluzioni nelle stesse condizioni operative è stato determinato il punto isosbestico o isoassorbente, ovvero un intervallo limitato di lunghezze d'onda in cui tutte le soluzioni hanno lo stesso valore di assorbanza, come si osserva dagli spettri di assorbimento riportati in figura 26 l'intervallo di lunghezze d'onda in cui si trova il punto isosbestico è nell'intorno di 345 nm.

Per l'acquisizione degli spettri di emissione è stata selezionata come λ_{exc} 342 nm, le condizioni operative sono state mantenute costanti per tutti i campioni. Da un'analisi approfondita degli spettri di emissione si evince che l'intensa emissione dell'iridio, passando dal sistema modello mononucleare al complesso misto (figura 27) viene spenta completamente, il complesso polipiridinico di Rutenio mantiene inalterate le sue caratteristiche fotofisiche, infatti passando dal complesso mononucleare al sistema misto non si osserva nessun incremento di emissione a 670 nm (figura 27) (lunghezza d'onda caratteristica della debole radiazione Ru-centrata). Questa peculiarità può essere plausibilmente dovuta al fatto che l'emissione originata dal frammento ciclometalato di Iridio viene quencheda in seguito all'effetto di comunicazione elettronica mediata dal legante tetrazolico a ponte, l'energia trasferita dall'Iridio viene assorbita dal Rutenio e successivamente dissipata sotto forma di processi essenzialmente non radiativi.

Un'ulteriore conferma di questa ipotesi risiede nelle misurazioni effettuate a 77K (figura 28). I complessi "bloccati" in matrice solida presentano un incremento delle performances fotofisiche, apprezzabile maggiormente per il complesso Ru-pyr che in soluzione mostra invece una radiazione di entità minima (figura 27).

Il comportamento del sistema misto (figura 27) è del tutto peculiare, non si osserva, ancora una volta, nessuna emissione proveniente dal frammento di Iridio, a 660 nm si registra invece un piccolo incremento di intensità relativo alla radiazione Ru-centrata.

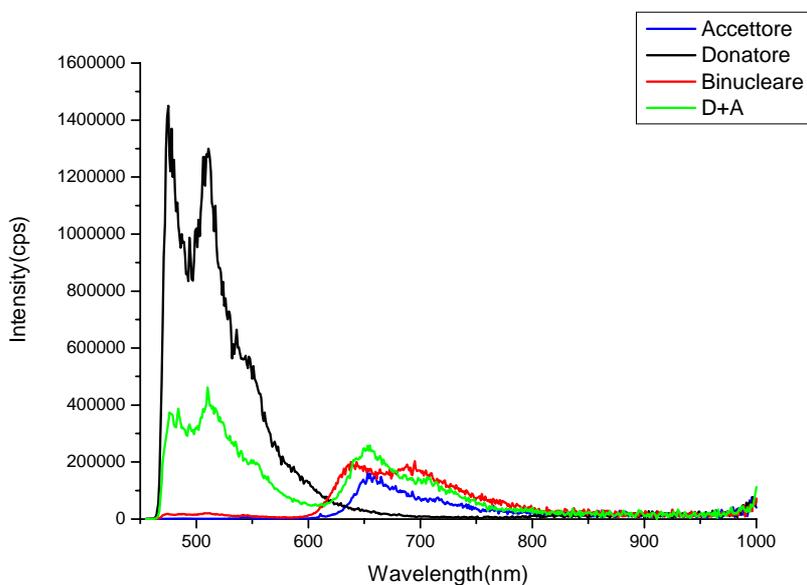


Figura 28 : Spettri di emissione in matrice solida

La certezza che il processo di energy transfer sia effettivamente mediato dal legante tetrazolico a ponte e non sia invece un processo inter-molecolare risiede nei dati ottenuti misurando la miscela equimolare di Ir-pyr /Ru-pyr (figura 28). Il campione contenente le due unità metalliche non coordinate mostra, sia in soluzione che in matrice solida, una forte radiazione Ir-centrata paragonabile a quella ottenuta misurando la soluzione contenente solo il complesso Ir-pyr, se si confrontano gli spettri della miscela e del complesso binucleare (figura 28) si osserva chiaramente che il processo di quenching è intra molecolare ed è soprattutto mediato efficacemente dal legante tetrazolico a ponte che permette una buona comunicazione elettronica fra le due unità metalliche e che quindi trasferisce l'energia emessa dal frammento di Iridio all'unità polipiridinica di Rutenio.

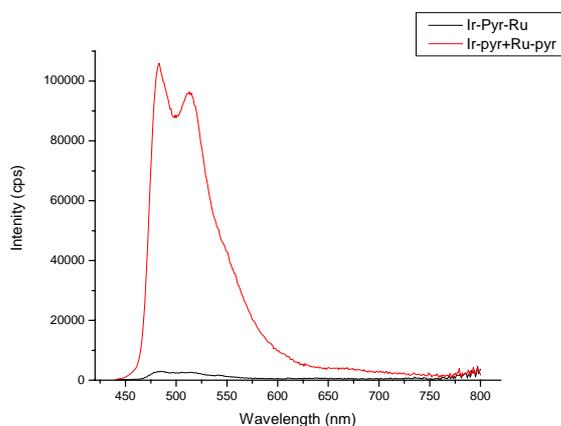


Figura 28 : Spettri di emissione in soluzione a confronto

2.3.1.3 Misurazioni risolte nel tempo

L'analisi dei tempi di vita degli stati eccitati (figura 29) misurati in soluzione conferma ulteriormente l'andamento già riscontrato e discusso nella sezione relativa alle proprietà d'emissione.

Lo spegnimento dell'Iridio è inequivocabilmente determinato misurando il decadimento dell'emissione a 485 nm. Passando dal complesso mononucleare al sistema misto si osserva un decremento di quasi un ordine di grandezza e l'energia trasferita dall'Iridio a Rutenio viene monitorata a 670 nm dove, il tempo di vita del decadimento, passando dall'unità mononucleare al sistema misto, aumenta da 16.5 ns a 87.6 ns.

	Emission peak ($\lambda_{exc}=342$ nm)	Emission peak ($\lambda_{exc}=412$ nm)	τ (485 nm)	τ (670 nm)
Ir-pyr	482 nm	484 nm	565 ns	/
Ru-pyr	670 nm	670 nm	/	16.5 ns
Ir-pyr-Ru	670 nm	482 nm	74.8 ns	87.6 ns

Figura 29 : Tabella riassuntiva dei tempi di vita

In conclusione si può affermare che il processo di energy transfer avviene efficacemente grazie ad un opportuno legante tetrazolico a ponte che permette la “comunicazione elettronica” fra le due unità metalliche periferiche, il processo è quindi intra-molecolare ed ha un’efficienza prossima al 100% riscontrabile sia dagli spettri di emissione che dall’analisi dei tempi di vita. L’emissione Iridio centrata, nel complesso binucleare, è pressoché nulla e l’incremento dell’intensità dell’emissione Rutenio centrata è difficilmente monitorabile a causa della natura scarsamente emissiva del frammento Ru(tpy).

2.3.2 Complessi Ir-pyr-Re

L’estensione di questo tipo di studio ha portato alla sintesi di nuovi composti tetrazolici binucleari, Ir-pyr-Re. Da una dettagliata investigazione fotofisica dei primi sistemi binucleari Ir-pyr-Ru, si è mostrato come nel processo di trasferimento energetico il legante a ponte sia effettivamente determinante. Il comportamento fotofisico del nuovo composto Ir-pyr-Re è stato investigato e ne verranno discussi i risultati al fine di valutare se il comportamento da mediatore energetico, giocato dal legante a ponte viene mantenuto anche variando la natura delle unità metalliche periferiche. L’approccio utilizzato per la caratterizzazione fotofisica e la determinazione dell’energy transfer è lo stesso utilizzato fino ad ora per la discussione dei risultati relativi alla diade Ir-pyr-Ru.

2.3.2.1 Spettroscopia di assorbimento Uv-Vis

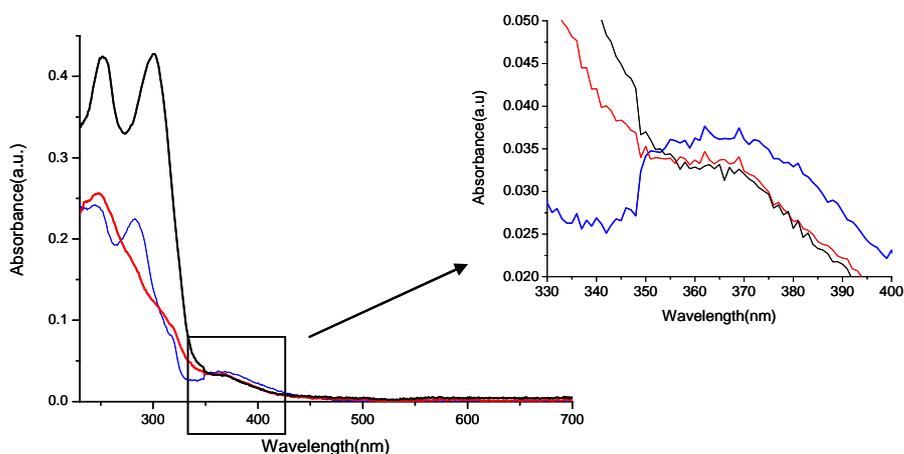


Figura 30 : Spettri di assorbimento: F_2Ir -pyr nero, Re -pyr blu, F_2Ir -pyr- Re rosso.

Il complesso ciclometallato di Iridio, F_2Ir -pyr, (figura 30 nero) è molto simile al caso precedentemente considerato, l'unica variazione consiste nella funzionalizzazione dei leganti ciclometallanti, che presentano nell'anello fenilico due atomi di fluoro. Anche il comportamento fotofisico è piuttosto simile, in termini di spettri di assorbimento e di emissione. Come si può osservare dalla figura 30, anche in questo sistema troviamo intensi assorbimenti tra i 250 e i 300 nm ascrivibili a transizioni ligando centrate (π - π^*)^{riff} ancora più intensi a causa, probabilmente, della funzionalizzazione sui leganti ppy. La zona spettrale in cui troviamo la transizione a trasferimento di carica di natura MLCT è un po' spostata verso energie maggiori rispetto al caso precedente, il massimo di assorbimento si osserva infatti nell'intorno dei 350 nm.

Il complesso monucleare di Re -pyr (figura 30) presenta invece una fotofisica molto diversa dal composto di Rutenio discusso nella precedente sezione (differenze riscontrate anche nell'analisi delle proprietà redox), sia in assorbimento ma soprattutto in emissione, le performances del complesso Renio-tetrazolico sono molto più simili al complesso di Iridio. Nello spettro di assorbimento riportato in figura 30, sia le transizioni ligando centrate che le bande MLCT si trovano infatti nella stessa regione spettrale del complesso Ir -pyr, rispettivamente 250-300 nm per le transizioni LC, 340-380 per le bande MLCT⁴⁷

Il sistema misto F₂Ir-Pyr-Re presenta una fotofisica in assorbimento del tutto peculiare (figura 30) che non si traduce nella sovrapposizione degli spettri dei building blocks mononucleari costituenti, più precisamente le transizioni ligando centrate cadono in una regione spettrale compresa fra i 250 e i 300 nm ma con un'intensità molto minore rispetto al complesso F₂Ir-pyr e comparabile rispetto al sistema Re-pyr, ma soprattutto, caratterizzate dalla presenza di una sola transizione. A energie minori, ovvero in un range di lunghezze d'onda compreso fra i 350 e i 400 nm, si osservano bande a trasferimento di carica MLCT.

2.3.2.2 Proprietà d'emissione

Da una prima analisi degli spettri di emissione (figura 31) si osserva chiaramente che i due composti modello mononucleari hanno un'intensità di emissione paragonabile.

Il complesso F₂Ir-pyr emette una radiazione intensa e strutturata con due massimi rispettivamente a 464 e 486 nm, lo shift nel blu osservabile confrontando i massimi con il complesso Ir-Pyr è giustificato dalla presenza dei due atomi di fluoro legati all'anello fenilico del legante F₂ppy.

Se in termini di intensità della radiazione emessa i building blocks mononucleari sono piuttosto simili fra loro, la natura dello stato eccitato da cui proviene l'emissione è nettamente diversa, per il sistema Re-pyr la forma dello spettro così allargata e il sensibile spostamento nel blu che si osserva passando dalla soluzione allo stato solido (figura 32), forniscono un'indicazione del carattere essenzialmente MLCT dello stato eccitato, con un massimo a circa 600 nm⁴⁸.

Il composto misto F₂Ir-Pyr-Re è caratterizzato dalla presenza di entrambe le specie fotoattive, pertanto l'approccio sperimentale utilizzato per l'investigazione dell'energy transfer è del tutto analogo al caso precedentemente considerato.

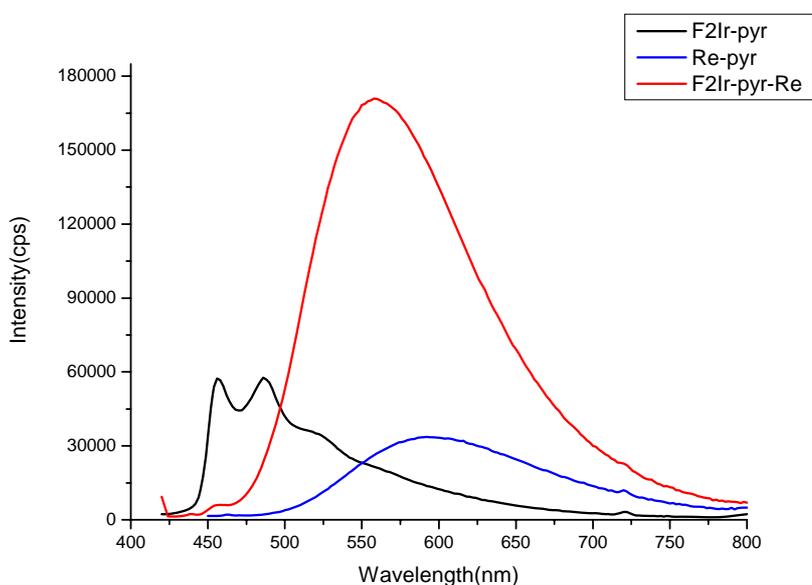


Figura 31 : Spettri di emissione in soluzione

Dall'analisi degli spettri di assorbimento e soprattutto dall'ingrandimento riportato in figura 30 è stato scelto come punto isoassorbente 360 nm.

Gli spettri di emissione (figura 31) sono stati quindi acquisiti eccitando tutti i campioni a quella lunghezza d'onda e con le stesse condizioni operative.

Come già osservato nel caso precedente (Ir-Pyr-Ru), dagli spettri di emissione in soluzione si evince chiaramente che la radiazione Ir-centrata viene spenta drasticamente, in questo caso però, l'incremento di energia a favore della radiazione Re-centrata risulta nettamente più cospicuo. Il complesso binucleare è caratterizzato da un'emissione molto intensa ed allargata con massimo a 560 nm.

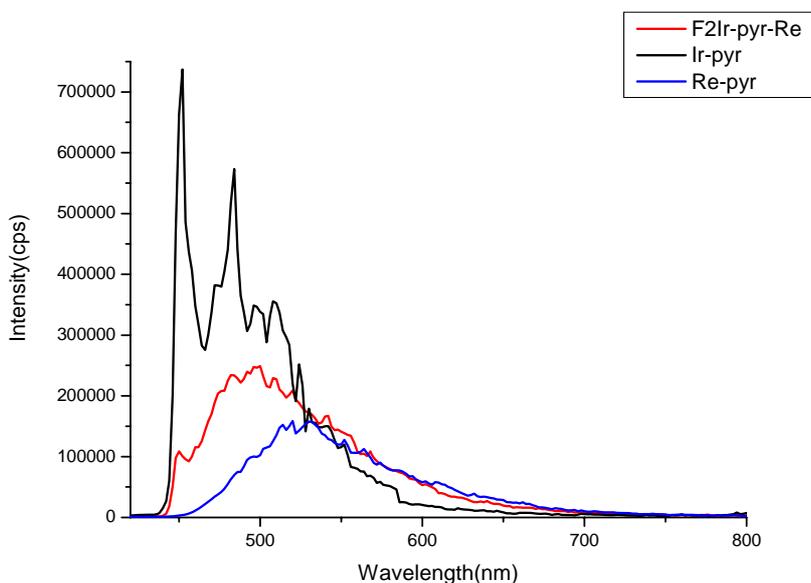


Figura 32 : Spettri di emissione in matrice solida

Il comportamento dei tre complessi misurati in matrice solida a 77K (figura 32) merita una discussione a parte. Gli spettri riportati in figura 32 presentano massimi di emissione piuttosto diversi rispetto ai corrispondenti andamenti registrati a temperatura ambiente (figura 31), il complesso F₂Ir-pyr ha un'emissione intensa e strutturata, con due massimi rispettivamente a 456 e 482 nm, la transizione a più alta energia si sposta ulteriormente verso il blu, mentre il picco a 482 nm risente in maniera minore del passaggio dalla soluzione allo stato solido, questo comportamento è dovuta alla natura dello stato eccitato da cui proviene l'emissione, a differenza del sistema Re-pyr i complessi ciclometallati di Iridio hanno uno stato eccitato MLCT ma con una elevata percentuale LC. È perciò verosimile che la "banda" che risente in maniera minore del passaggio da soluzione a matrice solida provenga da uno stato eccitato essenzialmente di natura ³LC.

Il massimo di emissione del complesso Re-pyr, in accordo con il carattere MLCT del suo stato eccitato, si osserva a 550 nm, ovvero con uno spostamento cospicuo verso energia maggiore. Analogamente a questo sistema, anche il complesso bunucleare risente

fortemente del passaggio dalla soluzione alla matrice solida, mostrando un “blue-shift” di quasi 60 nm.

I massimi di emissione relativi alle tre specie, misurati a 77K “cadono” tutti in un intervallo di 70 nm, ed essendo così ravvicinati, da un punto di vista qualitativo non risulta possibile escludere la presenza della radiazione Ir-centrata nel complesso binucleare. L’unica informazione che possiamo trarre dagli andamenti di emissione è relativa alla “forma” della bande. Il complesso binucleare ha un’emissione molto allargata, simile al profilo del complesso Re-pyr e di conseguenza nettamente differente rispetto all’andamento del sistema F_2Ir -pyr, inoltre risente fortemente del passaggio da soluzione a matrice solida. L’unione di queste considerazioni è plausibilmente in accordo con un forte carattere MLCT dello stato eccitato, ma con un’intensità maggiore rispetto al complesso di Renio mononucleare. Tale incremento è fortemente imputabile alla presenza di un altro luminifero (Ir-Pyr) che trasferisce energia attraverso il legante tetrazolico a ponte e che quindi popola lo stato eccitato 3MLCT del frammento di Renio, da cui proviene l’emissione.

Non è possibile stabilire se il processo di energy transfer dall’Iridio al Renio, in questo caso sia totale, come avviene in soluzione, o parziale, in quanto gli spettri di emissione sono sovrapposti, ulteriori investigazioni sono in corso, al fine di chiarire completamente questo dato.

2.3.2.3 Misurazioni risolte nel tempo

Il forte incremento dell’intensità di emissione re-centrata nel sistema misto viene evidenziato anche dall’analisi dei tempi di vita, registrati sia in soluzione che allo stato solido. Le misurazioni sono state effettuate eccitando i campioni ad una lunghezza d’onda d’eccitazione di 367 nm.

I decadimenti sono stati monitorati, per tutte le specie misurate, al massimo di emissione.

I dati di decadimento sono riassunti in tabella (figura 33).ed evidenziano chiaramente quanto già accennato nelle pagine precedenti di questa sezione: se in termini di entità della radiazione emessa i composti mononucleari hanno un comportamento piuttosto simile fra loro, questo trend viene mantenuto anche nei riguardi dei tempi di vita dello stato eccitato.

Solamente in matrice solida il decadimento del complesso F₂Ir-pyr vive maggiormente rispetto al sistema Re-pyr.

	$\lambda_{\text{emi-max}}$ R.T.	$\lambda_{\text{emi-max}}$ 77K	τ R.T.	τ 77K
Donatore	464-486 nm	456-482 nm	100 ns	4.4 μ s
Accettore	595 nm	526 nm	102 ns	3.5 μ s
Binucleare	560 nm	496 nm	410 ns	4.3 μ s

Figura 33 : Tabella riassuntiva dei tempi di vita

Ancora una volta dopo aver discusso le proprietà fotofisiche dei sistemi modello, prenderemo in considerazione il comportamento del sistema binucleare.

Il tempo di vita della radiazione Ir-centrata non è stato acquisito a temperatura ambiente, in quanto lo spegnimento pressoché totale dell'emissione di quel frammento a opera del Renio, ha fatto sì che la radiazione fosse troppo debole per poter essere monitorata.

Il tempo di vita della radiazione Re-centrata invece aumenta di un fattore quattro, passando dal composto modello Re-pyr al complesso binucleare, a riprova dell'avvenuto trasferimento energetico a opera dell'Iridio e mediato efficacemente dal legante a ponte.

Per quanto riguarda la trattazione dei tempi di vita in matrice solida, si può osservare dalla tabella che i tempi di vita delle tre specie, misurati monitorando il decadimento sul massimo di emissione, hanno valori paragonabili, ciononostante anche se l'incremento della radiazione Re-centrata è meno pronunciato rispetto ai dati ottenuti dalla trattazione in soluzione, il tempo di vita del composto misto è comunque maggiore rispetto al decadimento della specie mononucleare.

Si può perciò concludere che anche in questo secondo caso il processo di energy transfer avviene efficacemente dall'Iridio a Renio attraverso un legante tetrazolico a ponte.

2.4 Parte Sperimentale

Sintesi dei leganti. I leganti 2-(1, H-tetrazol-5-yl)-pyridine (**L1**), 2-(1, H-tetrazol-5-yl)-pyrazine (**HL2**), e -2-(1, H-tetrazol-5-yl)-pyrimidine (**L3**) sono stati preparati con buone rese (80%) seguendo il protocollo sintetico di Demko e Sharpless che consiste nell'aggiunta 1-3 dipolare di sodio azide (N_3^-) all'opportuno nitrile aromatico **HL1**: EI-MS (m/z) 146 (M-H⁺).100: ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): 8.76 (d, **H**₆, *J* = 4.6 Hz), 8.19 (d, **H**₃, *J* = 7.8 Hz), 8.04 (t, **H**₄, *J* = 7.8 Hz), 7.59 (t, **H**₅, *J* = 4.6 Hz) ppm. ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): 154.9(Ct), 150.1(C6), 143.7(Ci), 138.3(C4), 126.1(C5), 122.7(C3) ppm. **HL2**: EI-MS (m/z) 147 (M-H⁺).100: ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): 9.37 (d, **H**₃, *J* = 1.2 Hz), 8.85 (m, **H**₅, **H**₆) ppm. ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): 153.5(Ct), 146.8(C5), 144.8(C6), 143.3(C3), 140.0(Ci) ppm. **HL3**: EI-MS (m/z) 147 (M-H⁺).100: ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): 9.06 (d, **H**₄, **H**₆, *J* = 4.8 Hz), 7.71 (t, **H**₅, *J* = 4.8 Hz) ppm. ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): 158.4(C4, C6), 154.5(Ct), 153.8(Ci), 122.7(C5) ppm.

Procedura generale per la sintesi dei complessi mononucleari RuL1, RuL3 e RuL4.

I due precursori Ru(tpy)Cl₃ e [Ru(tpy)(bpy)-Cl][PF₆] sono stati preparati seguendo procedure già riportate in letteratura. La sintesi dei complessi RuL1, RuL2 e RuL3 è stata effettuata seguendo una procedura in due step: il primo consiste nell'alogeno estrazione dal precursore [Ru(tpy)(bpy)Cl][PF₆] seguita dalla reazione diretta con l'opportuno legante tetrazolico: 0.500 g di [Ru(tpy)(bpy)Cl][PF₆] (0.74 mmol) e (1.1 equiv) of AgPF₆ vengono caricati in un pallone da 100 mL protetto dalla luce e sciolti in 15 mL di acetone. La miscela risultante viene scaldata sotto agitazione alla temperatura di ebollizione del solvente per 4 h. Successivamente viene effettuata una filtrazione su Celite per rimuovere l'AgCl formatosi, la soluzione risultante viene addizionata ad un pallone in cui è stato sciolto il legante (0.85 mmol) in una miscela di 10 mL di Acetone e goccia di NEt₃. Completata l'aggiunta la miscela di reazione viene riportata a reflusso per 8-10 h. Trascorso tale tempo si raffredda a temperatura ambiente, si aggiungono 5 mL di H₂O in cui è stata sciolta una punta di spatola di NH₄PF₆, si esegue un'estrazione con 3 aliquote da 30 mL ciascuna di DCM; la fase organica raccolta viene anidrificata con MgSO₄ filtrate e concentrate al rotavapor. Il prodotto viene poi purificato tramite colonna cromatografica impaccata con allumina eluita con una miscela toluene/acetone a polarità crescente. Il prodotto desiderato

esce come seconda frazione (acetone/toluene: 1.5/1 v/v) dopo aver pulito di testa il precursore [Ru(tpy)-(bpy)Cl][PF₆]. **RuL1**: (0.300 g, 52 %) (calcolato rispetto al precursore [Ru(tpy)(bpy)-Cl][PF₆]). ESI-MS(Waters ZQ-4000 instrument): *m/z* 636, [M - PF₆]⁺; ¹H-NMR (CD₃CN): 9.42 (d, 1H, J = 5,2 Hz), 8.62 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.50 (d, **H**₆, J = 4.0 Hz), 8.42 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.37 (d, 1H, J = 8.4 Hz) 8.33 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 8.23 (t, 1H, J = 8.0 Hz), 8.09 (t, 1H, J = 8.0 Hz), 7.93-7.89 (m, 2H), 7.84-7.73 (m, 4H and **H**₃), 7.70-7.66 (m, **H**₄), 7.45-7.43 (m, 1H), 7.32-7.29 (m, 2H), 7.21 (t, **H**₅, J = 11.6), 7.09-7.06 (m, 1H); ¹³C-NMR (CD₃CN 100 MHz) 163.1 (Ct), 159.6, 159.0, 158.5, 157.0, 153.7, 153.6, 152.3, 150.4(Ci), 150.3(C6), 138.5, 137.7, 137.5(C5), 135.8, 128.3, 128.0, 127.2, 124.6, 124.6, 124.2, 124.0(C3), 123.6, 122.6(C5); Anal. Calcd. per C₃₁H₂₃N₁₀RuPF₆: C; 58.48, H; 3.64, N; 22.00; Found: C; 58.42, H; 3.63, N; 22.10.

Ru-L3: (0.275 g, 47 %) *m/z* 637, [M - PF₆]⁺, ¹H-NMR (CD₃CN 100 MHz): 9.59 (d, 1H, J = 4.8 Hz), 8.83-8.80 (m, 1H e **H**₃), 8.62-8.58 (m, 3H), 8.50 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 8.40-8.39 (m, **H**₆), 8.34 (d, **H**₅, J = 2.4 Hz), 8.28 (t, 1H, J = 8.0 Hz), 8.15 (t, 1H, J = 8.0 Hz), 7.95-7.89 (m, 5H), 7.83 (t, 1H, J = 8.4 Hz), 7.65 (d, 1H, J = 6.0 Hz), 7.34 (t, 2H, J = 6.0 Hz), 7.16 (t, 1H, J = 6.4 Hz); ¹³C-NMR (CD₃CN): 163.0 (Ct), 159.6, 159.0, 158.5, 157.1, 153.8, 153.5, 152.3, 145.9(Ci), 145.1(C6), 144.9(C5), 144.2(C3), 138.6, 137.8, 137.6, 135.9, 128.4, 128.0, 127.3, 124.7, 124.5, 124.2, 123.6; Anal. Calcd. per C₃₀H₂₂N₁₁RuPF₆: C, 46.04; H, 2.90; N, 19.69; Found: C, 46.09; H, 2.88; N, 19.60.

Ru-L4 (0.290 g, 50 %) *m/z* 637, [M - PF₆]⁺, ¹H-NMR (CD₃CN 100 MHz): 9.35 (d, 1H, J = 5.2 Hz), 8.71 (d, **H**₆, **H**₄, J = 4.8 Hz), 8.61 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 8.43-8.32 (m, 5H), 8.25-8.21 (m, 1H), 8.07 (t, 1H, J = 16.0 Hz), 7.93-7.88 (m, 2H), 7.82-7.76 (m, 4H), 7.41-7.40 (m, 1H), 7.32-7.29 (m, 2H), 7.26 (t, **H**₅, J = 9.6 Hz), 7.09-7.05 (m, 1H); ¹³C-NMR (CD₃CN): 161.9(Ct), 159.5, 159.2(Ci), 158.9, 158.4, 158.3, 157.0, 153.7, 153.5, 152.2, 138.5, 137.7, 137.5, 135.8, 128.4, 127.9, 127.3, 124.7, 124.5, 124.2, 123.6, 121.2; Anal. Calcd. for C₃₀H₂₂N₁₁RuPF₆: C, 46.04; H, 2.90; N, 19.69; Found: C, 46.03; H, 2.93; N, 19.72.

Procedura generale per la sintesi dei complessi mononucleari IrL1, IrL3 e IrL4.

Un Pallone da 100 mL coperto dalla luce e posto sotto atmosfera inerte viene caricato con 0.4 mmol (1 equiv) di [(ppy)₂Ir(μ-Cl)]₂ e 1 mmol (2.5 equiv) dell'opportuno tetrazolo. La miscela reagente viene sciolta in 10ml di DCM e 3 mL di etanolo sotto agitazione e vie

lasciata reagire per 6 h. Successivamente viene aggiunta alla soluzione un'aliquota di 30 mL di esano che causa la formazione di un precipitato isolato per filtrazione. Il grezzo di reazione viene purificato tramite colonna cromatografica con una miscela eluente DCM/acetone. Il prodotto desiderato fluisce come seconda frazione dopo aver pulito di testa il precursore [(ppy)₂Ir(μ -Cl)]₂. Vengono ottenuti cristalli idonei alla diffrazione di raggi X mediante lenta diffusione di etere etilico in una soluzione del complesso in DCM.

Ir-L1: (0.360 g 70%); ESI-MS (m/z) 669 ([M + Na⁺], 100); ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) 8.34 (d, **H**₃, J = 8.4 Hz), 8.17 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 8.12 (t, **H**₄, J = 7.2 Hz), 7.87-7.84 (m, 3H), 7.80 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 7.68 (d, **H**₆, J = 4.8 Hz), 7.55 (d, 1H, J = 5.4 Hz), 7.48 (t, **H**₅, J = 7.2 Hz), 7.42 (d, 1H, J = 5.4 Hz), 7.15 (t, 1H, J = 7.2 Hz), 7.11 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 6.97 (t, 1H, J = 7.2 Hz), 6.91-6.85 (m, 2H), 6.76 (t, 1H, J = 7.2 Hz), 6.22 (d, 1H, J = 6.6 Hz), 6.17 (d, 1H, J = 7.2 Hz) ppm; ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) ppy 167.4, 167.2, 163.6(Ct), 151.8, 149.6(C6), 148.9, 148.7, 148.2(Ci), 147.6, 144.4, 144.1, 140.0(C4), 138.5, 138.1, 131.5, 131.4, 130.1, 129.2, 126.8(C5), 124.9, 124.4, 123.6, 123.4, 122.5(C3), 122.0, 121.3, 119.7, 119.5 ppm; Anal. Calcd: C₂₉H₂₂N₇Cl₂Ir (731.09): C, 47.60; H, 3.03; N, 13.41. Found: C, 47.50; H, 3.05; N, 13.35.

Ir-L3: (0.280 g 54%); ESI-MS (m/z) 670 ([M + Na⁺], 100); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 600 MHz) 9.62 (d, **H**₃, J = 1.2 Hz), 8.49 (d, **H**₅, J = 3 Hz), 7.92 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.89 (d, 1H, J = 7.8 Hz), 7.78 (dd, **H**₆, J = 3 Hz, J = 1.2 Hz), 7.74-7.7 (m, 4H), 7.57 (d, 1H, J = 6.6 Hz), 7.46 (d, 1H, J = 6.6 Hz), 7.05 (t, 1H, J = 7.8 Hz), 7.01 (t, 1H, J = 7.8 Hz), 6.95-6.87 (m, 4H), 6.39 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 6.31 (d, 1H, J = 7.2 Hz) ppm; ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz) ppy 168.2, 167.9, 162.2(Ct), 150.5, 150.2, 148.6, 148.2(C5), 147.3(C3), 147.0(C6), 145.0, 144.8, 144.6(Ci) 143.9, 138.2, 137.9, 132.3, 131.9, 130.7, 130.1, 125.0, 124.6, 123.5, 123.0, 122.3, 119.8, 119.6 ppm. Anal. Calcd per C₂₇H₁₉N₈Ir (648.14): C, 49.99; H, 2.95; N, 17.28. Found: C; 50.01, H; 2.98, N; 17.34.

Ir-L4: (0.360 g 70%), ESI-MS (m/z) 670 ([M + Na⁺], 100); ¹H NMR (CD₃CN, 100 MHz) 8.98-8.97 (m, **H**₄), 8.03-7.97 (m, 2H, **H**₆), 7.82-7.73 (m, 5H), 7.55 (d, 1H, J = 6 Hz), 7.34-7.32 (m, 1H), 7.33 (m, **H**₅), 7.05-6.79 (m, 6H), 6.31(d, 1H, J = 7.6 Hz), 6.26 (d, 1H, J = 7 Hz); ¹³C NMR (CD₃CN 100 MHz) ppy's: 168.6, 168.5, 162.7(Ct), 160.3(C4), 159.8(Ci), 158.3(C6), 151.6, 150.7, 150.4, 148.2, 145.7, 145.2, 139.2, 139.0, 123.8, 132.7, 131.1,

130.4, 125.7, 125.3, 124.5, 124.0, 123.3, 123.1, 122.7, 120.5, 120.3; Anal. Calcd per $C_{27}H_{19}N_8Ir$ (648.14): C; 49.99, H; 2.95, N; 17.28. Found: C; 50.07, H; 2.96, N; 17.30.

Procedura generale per la sintesi dei precursori $Re(CO)_3bpyBr$ e $Re(CO)_3phenBr$

In un pallone a due colli da 100 ml, munito di agitatore magnetico e colonna refrigerante, vengono posti sotto atmosfera di argon 1.23 mmol di $Re(CO)_5Br$ e 3.6 mmol di bpy o phen sospesi in 30 ml di toluene. La miscela di reazione viene portata a refluxo e mantenuta a tale temperatura per 5 ore. Si osserva la formazione di un precipitato che in seguito viene raffreddato a temperatura ambiente e filtrato. Il solido ottenuto viene essiccato. In entrambi i casi le rese ottenute sono quantitative. $Re(CO)_3bpyBr$: 2024.72, 1923.10, 1901.07

$Re(CO)_3phenBr$: 2024.92, 1923.24, 1900.91

Procedura generale per la sintesi dei complessi Re-tetrazolici neutri.

In un pallone a due colli da 100 ml, munito di agitatore magnetico e colonna refrigerante, vengono posti sotto atmosfera di argon 0.3 mmol di precursore ($Re(CO)_3bpyBr$ o $Re(CO)_3phenBr$) e 0.5 mmol dell'opportuno tetrazolato, preventivamente sciolto con 0.5 mL di NEt_3 e 2 mL di H_2O . La miscela di reazione costituita da $EtOH/H_2O$ (3/1) viene portata a refluxo e mantenuta a tale temperatura per 5 ore. In seguito la soluzione viene raffreddata a temperatura ambiente e estratta con CH_2Cl_2 . Si anidifica con Na_2SO_4 le fasi organiche raccolte, si filtra e si concentra al rotavapor. Si induce la precipitazione del complesso desiderato mediante l'aggiunta di Et_2O , il precipitato viene isolato per filtrazione. Il solido ottenuto viene essiccato e caratterizzato.

$Re(CO)_3bpy-L1$: 86,7%, stretching $IR(cm^{-1})$: 2028.94, 1922.76, ^1H-NMR (Acetone 400Hz): 9.27 (2H, d, $J=5.6$ Hz), 8.69 (2H, d, $J=8.4$ Hz), 8.51 (1H, d, $J=4.8$ Hz), 8.37-8.33 (2H, m), 7.84-7.79 (4H, m), 7.70 (1H, t, $J=8$), Segnali relativi al legante: H_3+H_4 7.84-7.79 (1 H_3+1H_4), H_5 7.70, H_6 8.51, $^{13}C-NMR$ (Acetone 400Hz): 121.8 (1C, Cmeta), 123.8 (1C, Cmeta), 124.3 (2C), 128.3 (2C), 137.1 (1C, Cpara), 140.9 (2C), 148.6 (1C, Cipso), 149.7 (1C, Corto), 153.8 (2C), 155.9 (2C), 163.2 (1C, Ctet), 197.2 (CO)

$Re(CO)_3phen-L1$: 74,7%, stretching $IR(cm^{-1})$: 2029.18, 1923.24, ^1H-NMR (Acetone 400Hz): 9.68 (2H, dd, $J_1=5$ Hz, $J_2=1.4$ Hz), 8.95 (2H, 1H, dd, $J_1=8.4$ Hz, $J_2=1.4$ Hz), 8.45-8.44 (1H, m), 8.28, (2H, s), 8.20-8.16 (2H, m), 7.65-7.64 (2H, m), 7.19-7.17 (1H, m), Segnali relativi al legante: H_3+H_4 7.65-7.64 (1 H_3+1H_4), H_5 7.19-7.17, H_6 8.45-8.44

Re(CO)₃bpy-ph-tet: 92,0%, stretching IR(cm⁻¹): 2028.41, 1922.10, ¹H-NMR (Acetone 400Hz): 9.25 (2H, dd, J₁= 5.6 Hz, J₂= 0.8 Hz), 8.69 (2H, d, J= 8.4 Hz), 8.37-8.33 (2H, m), 7.83-7.78 (4H, m), 7.31-7.24 (3H, m), Segnali relativi al legante: H_o 7.83-7.78 (2H), H_p+H_m: 7.31-7.24 (2H_m+H_p), ¹³C-NMR (Acetone 400Hz):124.0 (2C), 126.1 (2C), 127.9 (2C,C_{ph}), 128.2 (1C,C_{para}), 128.5 (2C,C_{ph}), 130.8 (1C,q, C_{ipso}), 140.5 (2C), 153.9 (2C), 156.8 (2C,q), 163.1 (1C,q,C_{tet}), 197.4 (CO), 194.4 (CO)

Re(CO)₃phen-ph-tet: 87%, stretching IR(cm⁻¹): 2028.63, 1922.24, ¹H-NMR (Acetone 400Hz):9.55 (2H, dd, J₁= 5.2Hz, J₂= 1.2 Hz), 8.96 (2H, dd, J₁= 8 Hz, J₂= 1.6 Hz), 8.29 (2H, s), 8.11 (2H, dd, J₁= 8 Hz, J₂= 1.6 Hz), 7.48-7.46 (2H, m), 7.28-7.22 (3H, m), Segnali relativi al legante: H_o 7.48-7.46 (2H), H_p+H_m: 7.28-7.22 (2H_m+H_p), ¹³C-NMR (DMSO 400Hz): 125.6 (2C), 126.8 (1C), 127.8 (1C), 128.7 (1C,C_{para}), 128.8 (2C), 129.2 (1C,q,C_{ipso}), 130.4 (2C,q), 139.9 (2C), 146.6 (2C,q), 154.4 (2C), 162.3 (1C,q,C_{tet}), 197.2 (CO)

Re(CO)₃bpy-L3: 91,3%, stretching IR(cm⁻¹): 2029.81, 1923.81, ¹H-NMR (Acetone 400Hz): 9.28 (2H, dd, J₁= 5.6 Hz, J₂= 0.8 Hz), 8.94 (1H, d, J= 1.6 Hz), 8.71 (2H, d, J= 8.4 Hz), 8.53-8.52 (1H, m), 8.48-8.47 (1H, m), 8.39-8.35 (2H, m), 7.85-7.81 (2H, m), Segnali relativi al legante: H₃, 8.94, H₅ 8.53-8.52, H₆ 8.48-8.47, ¹³C-NMR (Acetone 400Hz):, 125.9 (2C), 129.9 (2C), 140.7 (1C,q,C_{ipso}), 142.8 (2C), 145.9 (1C,C₅), 146.3 (1C,C₆), 148.9 (1C,C₃), 155.8 (2C), 158.2 (2C,q), 166.2 (1C,q,C_{tet}), 196.9 (CO)

Re(CO)₃phen-L3: 91,3%, stretching IR(cm⁻¹): 2029.98, 1923.71, ¹H-NMR (Acetone 400Hz):, 9.69 (2H, dd, J₁= 5.2 Hz, J₂= 1.2 Hz), 8.98 (2H, dd, J₁= 8 Hz, J₂= 1.4 Hz), 8.77 (1H, d, J= 1.6 Hz), 8.46-8.44 (2H, m), 8.43 (1H, d, J= 2.4 Hz), 8.30 (2H, s), 8.19 (2H, dd, J₁= 8.2 Hz, J₂= 5.1, Hz), Segnali relativi al legante: H₃ 8.77, H₅ 8.43, H₆ 8.46-8.44, ¹³C-NMR (Acetone 400Hz): 126.5, 128.1 (2C), 129.4 (2C), 141.1(4C,2q,), 144.5 (1C), 145.3 (1C), 145.7 (1C), 148.8, 152.4, 155.9 (2C)

Re(CO)₃bpy-L4: 78,9% stretching IR(cm⁻¹): Re(CO)₃bpypym-tet: 2029.28, 1922.94, ¹H-NMR (Acetone 600Hz):, 9.28 (2H, d, J= 4.7 Hz), 8.73 (2H, d, J= 4.6 Hz), 8.68-8.67 (2H, m)

8.37-8.34 (2H, m), 7.82 (2H, dd, $J_1 = 7$ Hz, $J_2 = 6$ Hz), 7.34-7.32 (1H, m), Segnali relativi al legante: H_4+H_6 8.68-8.67 (1 H_4+1H_6), H_5 7.34-7.32

Re(CO)₃phen-L4: 83,5%, stretching IR(cm^{-1}): 2029.68, 1922.02, ¹H-NMR (Acetone 600Hz): 9.69 (2H, d, $J = 5.4$ Hz), 8.97-8.95 (2H, m), 8.67 (2H, d, $J=4.8$), 8.29 (2H, s), 8.20-8.17 (2H, m), 7.28 (1H, t, $J=5$), Segnali relativi al legante: H_4+H_6 8.67 (1 H_4+1H_6), H_5 7.28

Re(CO)₃phen-L5: 90,2%, stretching IR(cm^{-1}): 2029.76, 1922.91, ¹H-NMR (Acetone 400Hz):, 9.64-9.63 (2H, m), 8.97-8.95 (2H, m), 8.30-8.29 (2H, m), 8.17-8.15 (2H, m), 7.27-7.26 (1H, m), 7.18-7.16 (1H, m), 6.93-6.91 (1H, m), Segnali relativi al legante: H_3 7.18-7.16, H_4 7.27-7.26, H_5 6.93-6.91, ¹³C-NMR (Acetone 400Hz): 125.9 (1C), 126.7 (1C), 128.0 (2C), 128.7 (1C), 129.3 (2C), 132.4 (1C,q,Cipso), 134.2 (2C,q), 141.0 (2C), 148.9 (2C,q), 155.8 (2C), 160.4 (1C,q,Ctet), 180.9 (CO)

Re(CO)₃bpy-L5: 89,2%, stretching IR(cm^{-1}): 2029.55, 1922.86, ¹H-NMR (Acetone 600Hz):, 9.24 (2H, d, $J = 4.8$ Hz), 8.69 (2H, d, $J = 8$ Hz), 8.35 (2H, t, $J = 8$ Hz), 7.81 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 7.34-7.32 (2H, m), 6.99 (1H, t, $J = 4.2$ Hz), Segnali relativi al legante: H_3+H_4 7.34-7.32 (1 H_3+1H_4), H_5 6.99, ¹³C-NMR (Acetone 400Hz):, 125.3 (2C), 126.1 (1C,C4), 126.8 (1C,C5), 128.8 (1C,C3), 129.3 (2C), 141.9 (2C), 155.3 (2C), 158.1 (1C,q,Cipso), 160.6 (1C,q,Ctet)

Procedura per la preparazione del complesso F2Ir-L1-Re

La sintesi del complesso è stata effettuata seguendo una procedura in due step: il primo consiste nell'alogeno estrazione dal precursore $Re(CO)_3NN-Br$ seguita dalla reazione diretta con l'opportuno complesso tetrazolico di Iridio. 0.74 mmol $Re(CO)_3NN-Br$ e (1.1 equiv) of $AgPF_6$ vengono caricati in un pallone da 100 mL protetto dalla luce e sciolti in 15 mL di acetone. La miscela risultante viene scaldata sotto agitazione alla temperatura di ebollizione del solvente per 4 h. Successivamente viene effettuata una filtrazione su Celite per rimuovere l' $AgCl$ formatosi, la soluzione risultante viene addizionata ad un pallone in cui è stato sciolto il complesso di Iridio in quantità equimolare rispetto al precursore in Acetone. Completata l'addizione la miscela di reazione viene riportata a reflusso per 8-10 h. Trascorso tale tempo si raffredda a temperatura ambiente, si aggiungono 5 mL di H_2O in cui è stata sciolta una punta di spatola di NH_4PF_6 , si esegue un'estrazione con 3 aliquote da 30 mL ciascuna di DCM; la fasi organiche raccolte vengono anidrificate con $MgSO_4$ filtrate

e concentrate al rotavapor. Il prodotto viene poi purificato tramite colonna cromatografica impaccata con allumina eluita con una miscela toluene/acetone a polarità crescente. Il prodotto desiderato esce come seconda frazione.

F2Ir-L1-Re: 45% $^1\text{H-NMR}$ (Aceton 400 MHz): 9.17 (d, 1H, 7.6 Hz), 9.06(d, 1H, J = 5.2 Hz), 8.47(d, 1H, J = 8.4Hz), 8.42 (d, 1H, J = 8.4Hz), 8.37-8.28 (m, 5H), 8.27-8.23 (m, 1H), 8.05-7.98 (m, 4H), 7.78-7.75(m, 1H), 7.70-7.66(m, 1H), 7.54-7.59 (m, 2H), 7.40 (d, 1H, J = 4.8 Hz), 7.13-7.09 (m, 1H), 7.07-7.03 (m, 1H), 6.81-6.68 (m, 2H)

Procedura generale per la preparazione di complessi eterodinucleari Ru-L-Ir

In un pallone da 100 mL coperto dalla luce, sotto atmosfera inerte di argon e munito di colonna refrigerante e di agitatore magnetico, vengono introdotte 0,03 mmol di $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$ e 0,06 di $[(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Ru-N4C-R}][\text{PF}_6]$, sciolti in 15-20 mL di 2-metossietanolo. La soluzione viene scaldata fino a temperatura di ebollizione del solvente e mantenuta così per 6 ore.

Trascorso tale tempo si raffredda a temperatura ambiente, si aggiungono 20 mL di etere etilico, 5 ml di DCM e 5 mL di H_2O in cui è stata sciolta una punta di spatola di NH_4PF_6

Si lascia la soluzione in frigo tutta al notte a precipitare, nel caso non si ottenesse nessun precipitato, si esegue un' estrazione con 3 aliquote da 30 mL ciascuna di DCM; la fasi organiche raccolte vengono anidrificate con MgSO_4 filtrate e concentrate al rotavapor. Il prodotto viene poi purificato tramite colonna cromatografica impaccata con allumina eluita con una miscela toluene/acetone a polarità crescente. Le frazioni sono state essiccate e caratterizzate.

Ru-L1-Ir: 55%, $^1\text{H-NMR}$ (Aceton 400 MHz): 9.65 (d, 1H, J = 5.6 Hz), 8.90 (d, **H**₃, J = 8.4), 8.65 (d, 1H, J = 8 Hz), 8.53 (t, 2H, J = 8.4 Hz), 8.44-8.38 (m, 2**HH**₄), 8.25 (t, 1H, J = 8.0 Hz), 8.13-7.44 (m, 15H **H**₅), 7.50-7.46 (m, 2H **H**₆), 7.39-7.32 (m, 3H), 7.24-7.21 (m, 1H), 7.02-6.92 (m, 4H), 6.83-6.77 (m, 2H), 6.33 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 6.07 (d, 1H, J = 7.6 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton):

169.3, 169.2, 167.5(Ct), 160.3, 160.2, 159.5, 159.2, 157.8, 154.4, 154.3, 154.3, 153.3, 152.2, 152.0, 150.9, 150.2(C6), 148.3, 147.4, 145.9, 145.5, 141.3, 139.9, 139.8, 139.7, 139.6, 138.9, 138.6(C4), 137.7, 133.6, 133.2, 131.5, 130.7, 129.1, 129.1, 128.8, 128.2, 126.3(C5), 125.8, 125.6, 125.3, 125.3, 125.0, 124.7, 124.7, 124.4, 124.3, 123.7, 123.3(C3),

121.1, 120.9; Anal. Calcd for $C_{53}H_{39}IrN_{12}Ru[PF_6]_2$ (1428.14): C, 44.60; H, 2.75; N, 11.78. Found: C; 44.68; H, 2.77; N; 11.83.

Ru-L3-Ir: 67% 1H -NMR (Aceton 400 MHz): 9.70 (d, 1H, $J = 5.4$ Hz), 9.28 (s, **H**₃), 8.91 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 8.69-8.67(m, 1H, **H**₅), 8.55 (t, 2H, $J = 15.6$ Hz), 8.47-8.38 (m, 3H), 8.27 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz), 8.15-8.02 (m, 5H), 7.95-7.78 (m, 11H), 7.59 (d, 1H, $J = 5.4$ Hz), 7.41-7.30 (m, 3H), 7.25 (t, 1H, $J = 11.6$ Hz), 7.05-6.80 (m, 6H **H**₆), 6.33 (d, 1H, $J = 7.2$ Hz), 6.04 (d, 1H, $J = 7.2$ Hz); ^{13}C -NMR (Aceton 400 MHz): 169.1, 168.9, 165.8, 160.2, 160.1, 159.5, 159.5, 159.2, 157.9, 154.5, 154.4, 153.4, 151.3, 150.7, 150.5, 146.8, 146.0, 145.7, 145.4, 143.4, 140.2, 140.0, 139.7, 139.7, 138.9, 138.6, 137.8, 133.6, 133.0, 131.6, 130.9, 129.2, 129.1, 128.9, 128.2, 126.3, 125.8, 125.7, 125.4, 125.3, 125.0, 124.9, 124.5, 124.3, 124.3, 124.1, 123.6, 121.2, 120.9. Anal. Calcd for $C_{52}H_{38}IrN_{13}Ru[PF_6]_2$ (1429.13): C, 43.73; H, 2.68; N, 12.75. Found: C; 43.75; H, 2.71; N; 12.79.

Ru-L4-Ir: 45% 1H -NMR (Aceton 400 MHz): 9.56 (d, 1H, 7 Hz), 9.00-8.98 (m, **H**₄), 8.91 (d, 1H, $J = 12$ Hz), 8.67 (d, 1H, 12 $J =$ Hz), 8.59-8.53 (m, 2H), 8.46-8.37 (m, 3H), 8.27 (t, 1H, $J = 24$ Hz), 8.13 (m, 2H), 8.07-7.99 (m, 3H), 7.96-7.88 (m, 5H and **H**₆), 7.82-7.76 (m, 3H), 7.68 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 7.57 (t, **H**₅, $J = 7.0$ Hz), 7.40-7.32 (m, 3H), 7.25-7.22 (m, 1H), 7.05-6.92 (m, 4H), 6.83-6.79 (m, 2H), 6.34 (d, 1H, $J = 7.2$ Hz), 6.04 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz); ^{13}C -NMR (Aceton 400 MHz):169.2, 169.1, 165.2(Ct), 161.0,160.2, 160.1(Cipso), 159.5, 159.2, 159.1, 158.5, 157.9(Cq Pym), 154.5, 154.4, 154.1, 153.3, 151.1, 150.7, 146.8, 145.9, 145.5, 140.1, 140.0, 139.8, 139.7, 138.9, 138.7, 137.8, 133.6, 133.1, 131.6, 130.8, 129.2, 129.1, 128.8, 128.2, 126.4, 125.9, 125.7, 125.4, 125.1, 124.8, 124.8, 124.4, 124.3, 124.0, 123.4, 121.2, 120.9. Anal. Calcd for $C_{52}H_{38}IrN_{13}Ru[PF_6]_2$ (1429.13): C, 43.73; H, 2.68; N, 12.75. Found: C; 43.77; H, 2.69; N; 12.80.

Bibliografia

- ²¹ F. Purtoriero, S. Serroni, M. Galletta, A. Juris, A. Licciardello, C. Chiorboli, S. Campaga, F. Scandola, *ChemPhysChem*, 2005, 6, 129,
- ²² Stagni et al. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 695-709
- ²³ G. Albertin, S. Antoniutti, J. Castro, S. García-Fontán, G. Schipilliti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1713–1722
- ²⁴ P.J. Bullock, E. Carter, R. Johnson, T.A. Kennedy, S.E. Key B.J. Kraft, D. Saxon, P. Underwood, *Inorg Chem*, 2008, 47, 7880.
- ²⁵ A. Vlcek, *Top. Organomet. Chem.* 2010, 29, 73
- ²⁶ D. M. Dattelbaum, M. K. Omberg, J.R. Schoonover, L.R. Martin, T.J. Mayer, *Inorg Chem*, 2002, 41, 6071.
- ²⁷ D. M. Dattelbaum, M. K. Omberg, J.R. Schoonover, L.R. Martin, T.J. Mayer, *J. Phys Chem A*, 2004, 108, 3518.
- ²⁸ J.V. Caspar, T.J. Meyer, *J. Phys Chem*, 1983, 87, 952.
- ²⁹ J. Bredenbeck, J. Helbing, P. Hamm, *JACS*, 2004, 126-990
- ³⁰ M.V. Werret, D. Chartrand, J.D. Gale, G. S. Hanan, J. G. MacLellan, M. Massi, S. Muzzioli, P. Raiteri, B.V. Skelton, M. Silberstein, S. Stagni, *Inorg Chem*, 2011, 50, 1229-1241
- ³¹ Vos et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4048–4054
- ³² Enrico Orselli, Tesi di Laurea A.A. 2002-2003.
- ³³ Stagni, S.; Orselli, E.; Palazzi, A.; De Cola, L.; Zacchini, S.; Femoni, C.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Zanarini, S. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9126.
- ³⁴ Neve, F.; La Deda, M.; Crispini, A.; Bellusei, A.; Puntoriero, F.; Campagna, S. *Organometallics* **2004**, 23, 5856.
- ³⁵ Stagni et. al. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10509- 10521.
- ³⁶ Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Paradisi, C.; Roffia, S.; Fontanesi, C.; Yellowlees, L. J.; Serroni, S.; Campagna, S.; Denti, G.; Balzani, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10081.
- ³⁷ Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem.Rev.* **1996**, 96, 759.
- ³⁸ (a) Dragonetti, C.; Falciola, L.; Mussini, P.; Righetto, S.; Roberto, D.; Ugo, R.; Valore, A.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Sgamellotti, A.; Ramon, M.; Muccini, M. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8533. (b) Nazeeruddin, Md. K.; Weh, R. T.; Zhou, Z.; Klein, C.; Wang, Q.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9245. (c) Zhao, Q.; Liu, S.; Shi, M.; Wang, C.; Yu, M.; Li, L.; Li, F.; Yi, T.; Huang, C. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6152. (d) Tamayo, A. B.; Garon, S.; Sajoto, T.;

Djurovich, P. I.; Tsyba, I. M.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8723. (e)
Nazeeruddin, Md. K.; Humphry-Baker, R.; Berner, D.; Rivier, S.; Zuppiroli, L.; Graetzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8790.

⁴⁰ Knör, G.; Leirer, M.; Keyes, T. E.; Vos, J. G.; Vogler, A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, *2*, 529.

⁴¹ a) J.P.Sauvage, J.P.Collin, J.C.Chambbron, S.Guillerez, C. Coudret, V.Balzani, F.Barigelletti, L.De Cola, L.Flamigni, *Chem Rev.*, **1994**, *94*, 1000; b) V.Balzani, A.Juris, M.Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem Rev.*, **1996**, *96*, 759.

⁴² a) A. B. Tamayo, B.D. Alleyne, P.I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N.N. Ho, R. Bau, M.E. Thompson, *J.Am. Chem.Soc.*, **2003**, *68*, 3938. b) K.K.W.Lo, C.K. Chung, N. Zhu, T.K.M.Lee, L.H.Lui, K.H.Tsang, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6886.c) C.H.Yang, S.W.Li, Y.C.C. Yang, Y.C.C.H.Wang, C.F.Shu, *Inorg. Chem.*,**2005** *44*, 4440.

⁴³ a) P.Coppo, E.A.Plummer, L.De Cola, *Chem.Comm.*, **2004**, 1774 e riferimenti ivi citati; b) A.B.Tamayo, S.Garon, T.Sajoto, P.I.Djurovich, I.M.Tsyba, R.Bau, M.E.Thompson, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 8723; c) K.K.W.Lo, C.K.Chung, N.Zhu, *Chem.Eur.J.*, **2003**, *9*, 475.

⁴⁴ a) S. Stagni, M. Marcaccio et al *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4643–4657.

⁴⁵ (a) Flamigni, L.; Barbieri, A.; Sabatini, C.; Ventura, B.; Barigelletti, F. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 143, and references cited therein. (b): Dixon, I. M.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Flamigni, L.; Encinas, S.; Barigelletti, F. *Chem. Soc. ReV.* **2000**, *29*, 385.

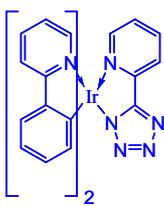
⁴⁶ Orselli, E.; Kottas, G. S.; Konradsson, A. E.; Coppo, P.; Froehlich, R.; De Cola, L.; van Dijken, A.; Buechel, M.; Boerner, H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11082,

⁴⁷ Villegas J. M. Stoyanov S. R. Huang, W. Rillema D. P. , Dalton Transaction, 2005, 1042.

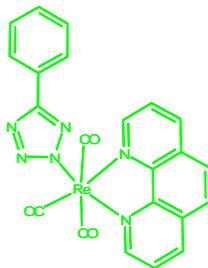
⁴⁸ Juris, A., Balzani, V. ,Barigelletti, F. , Campagna, S., Belser, P., Von Zelewesky, A. *Coord. Chem. Rev.* 1998, 84,85

Capitolo III

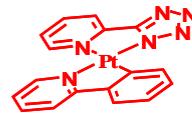
Nuovi complessi metallici contenenti leganti tetrazolici per applicazioni Optoelettroniche.



Iridio



Renio



Platino

Introduzione

Negli ultimi anni si è assistito ad un crescente interesse nei confronti di materiali che possano dare luogo a fenomeni di luminescenza sia per via elettro che fotoindotta. I composti di coordinazione di alcuni metalli di transizione quali Rutenio⁴⁹, Osmio,⁵⁰ Iridio⁵¹, Platino⁵² e recentemente anche Rame⁵³ hanno mostrato performances fotofisiche del tutto peculiari. Il campo applicativo in cui tali sistemi trovano impiego è molto vasto, fra le tante applicazioni possibili, la più promettente riguarda il loro utilizzo in campo optoelettronico, più in particolare come emettitori nella fabbricazione di OLED.

L'utilizzo di questa nuova tecnologia porta notevoli vantaggi: elevata efficienza a basso consumo, basse tensioni di alimentazione, ampio angolo di visualizzazione, elevata compatibilità con qualsivoglia substrato anche flessibile, alta luminosità, vasta gamma di colori ottenibili, e tempi di risposta veloci. Inoltre la possibilità di ottenere display autoemissivi piuttosto che retro-illuminati riduce notevolmente anche gli spazi fisici degli stessi. Rispetto alla tecnologia a cristalli liquidi LCD (Liquid Cristal Display), i nuovi dispositivi OLED si sono rivelati maggiormente vantaggiosi ed è per questo motivo che il loro panorama applicativo è in notevole espansione.

3.1 Struttura e funzionamento di un dispositivo OLED (Organic Light Emitting Device)

Il funzionamento del dispositivo si basa sul fenomeno dell'elettroluminescenza (EL), processo in cui la specie elettronicamente attiva viene eccitata in seguito al trasferimento di cariche elettriche che si generano applicando una corrente esterna. I processi fisici correlati al funzionamento del dispositivo sono dunque l'iniezione, il trasporto e la ricombinazione di cariche elettriche. Per un corretto funzionamento del device è necessario che ciascun processo avvenga in una "regione" precisa del dispositivo.

La maggior parte dei dispositivi si basano su una tecnologia multistrato simile a quella riportata in figura 1, in cui uno o più strati organici sono interposti tra due elettrodi. Nonostante in letteratura siano presenti anche alcuni esempi di dispositivi monolayer o

bilayer, le efficienze maggiori si ottengono grazie ad una tecnologia a sandwich, in cui ciascuno strato risulta specifico per una propria funzione.

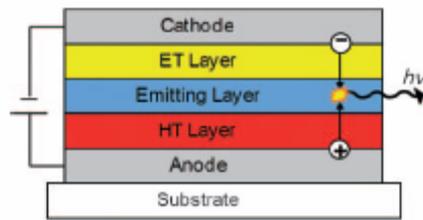


Figura 1 : Struttura di un comune dispositivo OLED

In seguito all'applicazione di una differenza di potenziale, si ha l'induzione di cariche elettriche, nella fattispecie elettroni al catodo e lacune all'anodo. La differenza di potenziale applicata fa sì che le cariche negative migrino verso il LUMO (low unoccupied molecular orbital) dello strato trasportatore di elettroni (ET layer) e le cariche positive verso il HOMO (highest occupied molecular orbital) dello strato trasportatore di buche (HT layer) come si evidenzia nello schema riportato in figura 2.

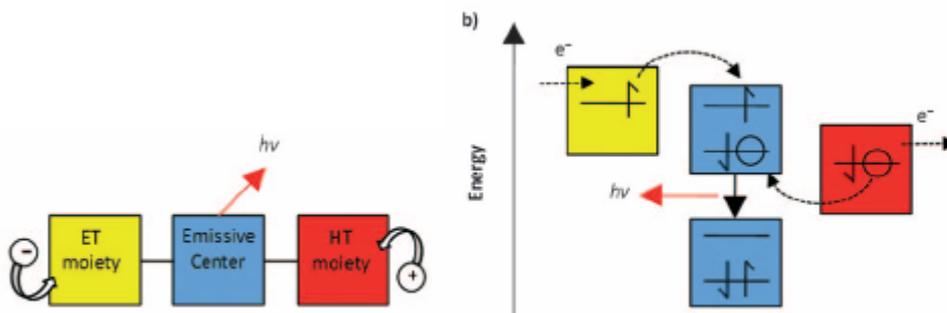


Figura 2 : Rappresentazione del funzionamento di un dispositivo OLED

La scelta dei costituenti del dispositivo è determinante affinché si riesca ad ottimizzarne il funzionamento e soprattutto è dettata da considerazioni energetiche relative non solo alle funzioni lavoro del catodo e dell'anodo, ma anche ai livelli energetici HOMO e LUMO dei vari strati organici. Le differenze di potenziale che si instaurano all'interfaccia di ogni strato determinano la "regione" del dispositivo in cui avviene la ricombinazione di carica, un

corretto funzionamento del device prevede che tale ricombinazione avvenga nello strato emittente.

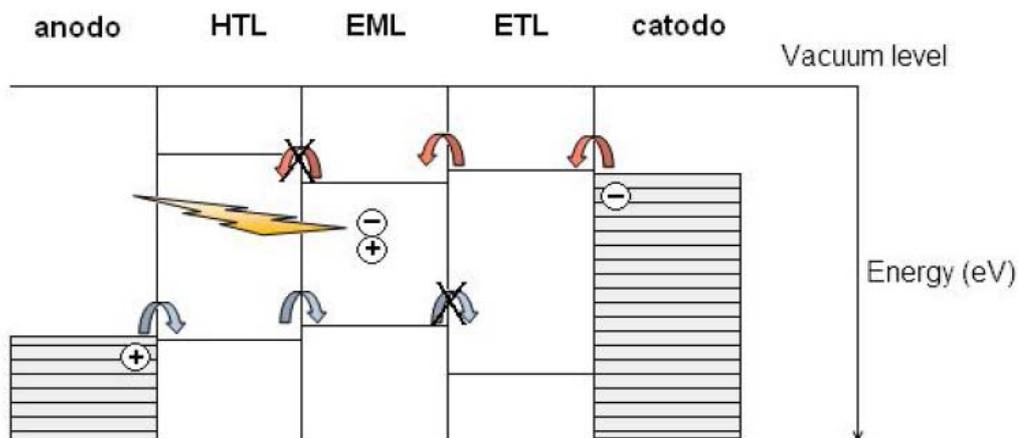


Figura 3 : Livelli energetici relativi a ciascuno strato costituente il dispositivo

I parametri d'esercizio necessari al corretto funzionamento del sistema sono schematizzati in figura 3 e 4: gli elettroni e le buche formati rispettivamente al catodo e all'anodo devono migrare fino allo strato emittente e per rendere possibile questo passaggio è fondamentale che il livello energetico del catodo (funzione lavoro (Φ_C)) abbia valori paragonabili al LUMO dello strato trasportatore di elettroni(ETL) ad esso adiacente, quest'ultimo dovrà avere elevata affinità elettronica e garantire buona mobilità delle cariche ($>10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$).

Concomitaneamente il livello energetico dell'anodo (funzione lavoro (Φ_A))deve avere valori paragonabili all' HOMO dello strato trasportatore di buche(HTL), quest'ultimo dovrà avere bassi potenziali di ionizzazione e buona mobilità delle lacune ($>10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)

In questo modo la migrazione delle cariche positive e negative avviene efficacemente e conseguentemente buche e elettroni si trovano confinati nello strato emittente dove si ricombinano formando degli eccitoni.

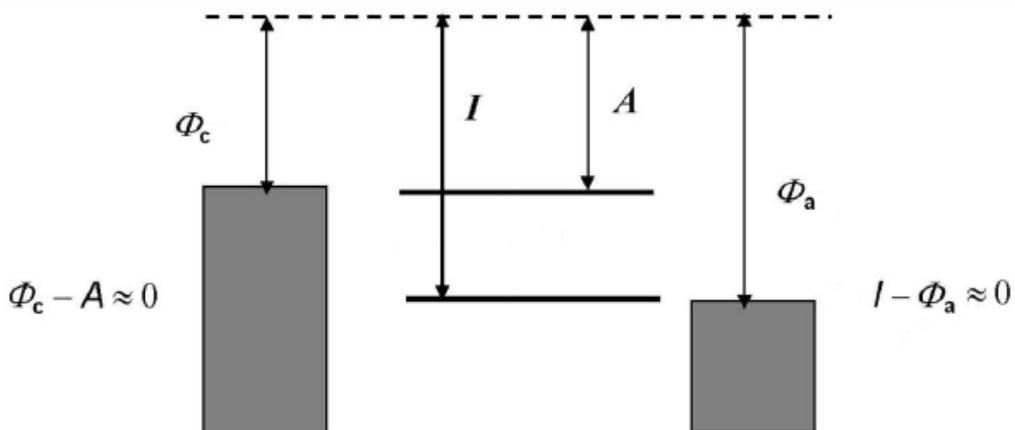


Figura 4 : Diagramma energetico raffigurante le funzioni lavoro di catodo e anodo

I componenti costitutivi lo strato emittente sono di grande importanza nell'ottenimento di un dispositivo ad elevata efficienza. I composti utilizzati nello strato emittente sono molecole foto-attive, composti in grado di dare luminescenza allo stato solido o in film per via elettroindotta (in seguito quindi alla formazione di eccitoni). Lo strato emittente può essere costituito interamente dall'emittitore oppure può essere formato da un sistema host-guest matrice-emittitore. La funzione della matrice consiste nel garantire un efficiente trasferimento di carica verso gli stati elettronici dell'emittitore e permette anche una certa modulabilità dell'emissione. In ogni caso è importante che i costituenti dell' EML abbiano un gap energetico tale da confinare gli eccitoni prodotti, impedendone il passaggio negli strati confinanti. Per evitare possibili perdite radiative, in termini di quenching degli eccitoni prodotti, si può ottimizzare la struttura del dispositivo inserendo degli strati aggiuntivi "bloccanti": HBL (hole blocking layer), posto tra EML e ETL ed EBL (electron blocking layer), posto tra EML e HTL.

I materiali luminescenti più largamente studiati per questo tipo di tecnologia possono essere suddivisi in due classi principali: composti puramente organici e complessi metallici o metallorganici

In letteratura sono riportati numerosi esempi di emettitori per OLED costituiti da composti puramente organici, queste molecole, se da un lato possono risultare vantaggiose da un punto di vista dei costi, in quanto non richiedono l'utilizzo di metalli preziosi quali l'Iridio o il Platino, presentano il notevole svantaggio di essere emettitori fluorescenti. I complessi contenenti metalli di transizione sono notevolmente più costosi, ma garantiscono un'efficienza nettamente maggiore grazie alla possibilità di dare fosforescenza.

Il decadimento di un elettrone dallo stato eccitato al livello energeticamente più stabile, definito come stato fondamentale S_0 , può avvenire per via radiativa, dando luogo all'emissione di un fotone oppure per via non radiativa. La diversa natura degli stati elettronici coinvolti nell'emissione di un fotone discrimina il tempo di vita della radiazione stessa. Per decadimenti di natura radiativa si può parlare di processi fosforescenti o fluorescenti.

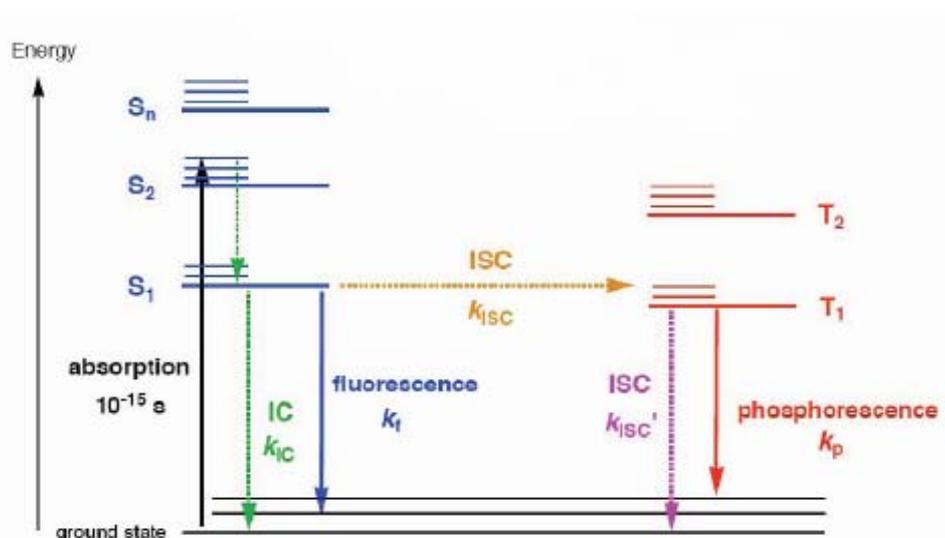


Figura 5 : Diagramma di Jablonsky

Secondo quanto riportato nel diagramma di Jablonsky (figura 5), le transizioni responsabili della fluorescenza sono del tipo S_1-S_0 , coinvolgono uno stato eccitato di singoletto S_1 che presenta la stessa molteplicità dello stato fondamentale ed hanno tempi di vita molto brevi che si aggirano nell'ordine dei nanosecondi. Le transizioni responsabili della fosforescenza

sono del tipo T_1-S_0 , esse coinvolgono uno stato eccitato T_1 di tripletto, generato da un'inversione di spin rispetto allo stato fondamentale, caratterizzato da un "assestamento" energetico" rispetto a S_1 , e da tempi di vita notevolmente più lunghi che possono arrivare fino ai secondi. Le transizioni che coinvolgono un'inversione di spin si dicono proibite, ovvero poco probabili, grazie alla presenza di composti contenenti uno o più metalli pesanti, l'elevato effetto di accoppiamento spin orbita rende possibili anche le transizioni che coinvolgono un'inversione di spin. Conseguentemente risulta possibile sia popolare efficacemente lo stato eccitato T_1 attraverso intersystem crossing sia ottenere emissioni T_1-S_0 formalmente proibite.

I composti luminescenti maggiormente riportati in letteratura per le loro ottime capacità emissive sono generalmente complessi di Ir(III), Ru(II), Os(II), Pt(II) e recentemente anche Cu(I). La ricombinazione delle cariche che avviene nello stato emittente forma degli eccitoni che secondo la statistica di spin sono in parte stati di singoletto e in parte tripletto con una percentuale del 25% e 75% rispettivamente, la presenza di metalli pesanti offre il grande vantaggio di poter sfruttare potenzialmente tutti gli eccitoni prodotti a differenza dei composti organici in cui la resa massima di efficienza di emissione raggiungibile è solo del 25%.⁵⁴

3.2 Complessi tetrazolici di Iridio(III)

Una delle classi maggiormente investigata nel panorama applicativo dei materiali luminescenti è rappresentata dai complessi ciclo metallati di Iridio (III).

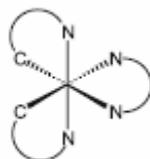


Figura 6 : Rappresentazione di un generico complesso ciclo metallato di Ir(III), CN = ppy.

Gli ambiti in cui tali sistemi trovano il loro utilizzo sono molto vasti, infatti in letteratura sono riportati molti esempi del loro impiego come sensibilizzatori per celle solari⁵⁵, per la produzione fotoindotta di idrogeno e soprattutto come dopanti emissivi nella fabbricazione di dispositivi elettroluminescenti quali OLED, nel caso di complessi neutri, e LEECs (light emitting electrochemical cells)⁵⁶ nel caso di complessi cationici. In ambito optoelettronico, tali sistemi sono ancora da considerarsi composti capostipite, in termini di efficienze quantiche di fotoluminescenza e modulabilità del colore della radiazione emessa⁵⁷.

La ragione di un così elevato interesse nei riguardi di questi sistemi è da ricercarsi nell'insieme delle peculiarità fotofisiche ed elettrochimiche che li contraddistinguono rispetto ad altre classi di emettitori. (vedi capitolo 1) Questa classe di complessi inoltre mostra la grande capacità di poter modulare il colore della radiazione emessa non solo su tutto lo spettro del visibile, ma anche nel NIR (near infra red), permettendone l'utilizzo anche come emettitori di luce bianca. La natura degli stati eccitati che regolano il comportamento fotofisico, per questa classe di complessi è tipicamente ³MLCT, ma con un forte contributo del livello energetico ³LC, tanto che alcuni autori attribuiscono l'emissione come proveniente da un unico stato eccitato dato dalla mescolanza dei due: MLLCT (Metal-Ligand to ligand charge transfer) essendo questi ultimi energeticamente abbastanza vicini. Che si tratti di emissione da MLCT con forte contributo del LC o che sia di fatto un livello energetico unico, l'effetto risultante è che la natura dei leganti coordinati al centro

metallico influenzano fortemente il colore della radiazione emessa, ed è per questo motivo che un approccio sistematico nel design del complesso permette di spostare la radiazione radiante dal blu a rosso.

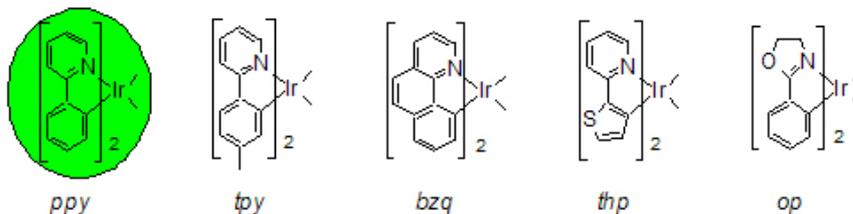


Figura 7 : Studio presentato da “Lamansky et.al.”

A questo proposito sono stati presentati numerosi studi in letteratura su complessi eterolettici di formula $Ir(CN)_2L$ in cui sono stati variamente sostituiti i leganti ancillari ciclometallanti ppy (figura 7) e concomitantemente si è variata la natura del legante L (figura 8) al fine di ottenere complessi emissivi caratterizzati da un massimo di emissione specifico.

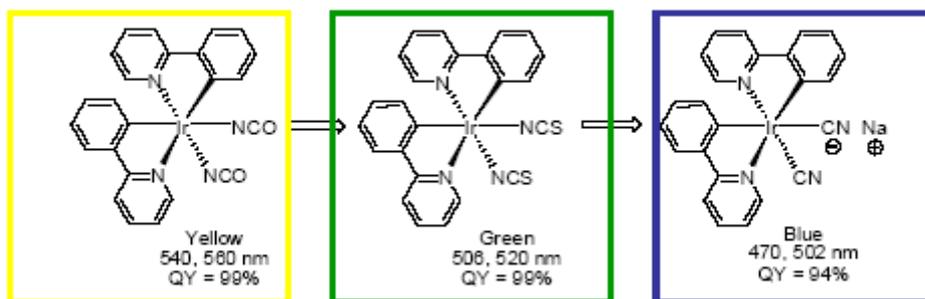


Figura 8 : Studio presentato da “Graetzel et.al.”

In questo contesto il gruppo di ricerca in cui ho svolto la mia attività di dottorato ha presentato uno studio sistematico relativo alla sintesi e allo studio della reattività di nuovi composti Ir-tetrazolici, in cui si è evidenziata la conferma di quanto già riscontrato per complessi analoghi. I complessi presentati sono sistemi eterolettici di formula generale $Ir(CN)_3L$, (figura 9) dove il terzo legante coordinato al centro metallico è un legante tetrazolico variamente sostituito.

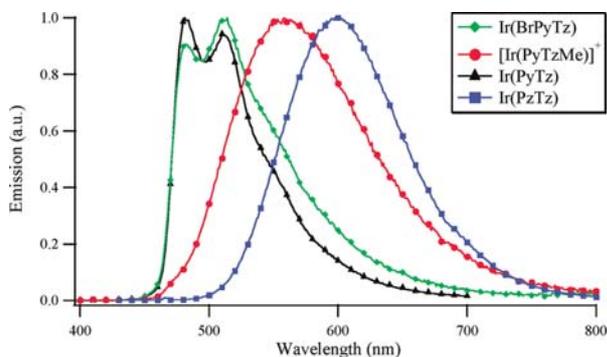
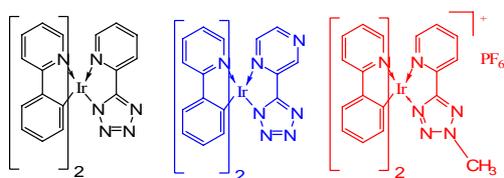


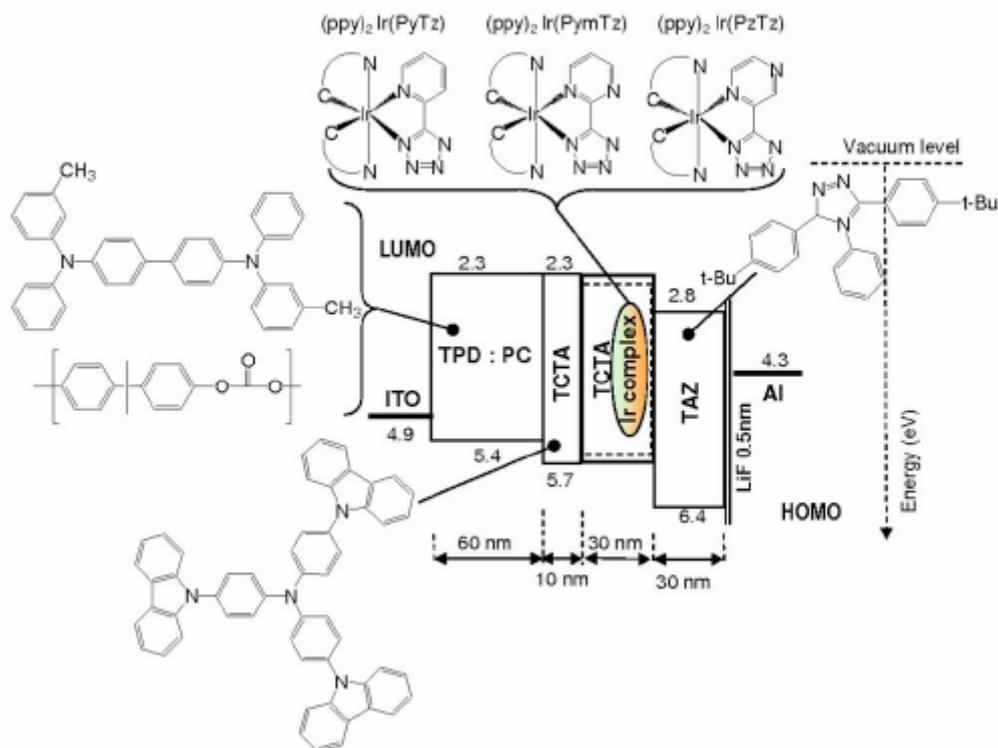
Figura 9 : Studio presentato dal gruppo di ricerca

I grandi vantaggi nell'utilizzo di questa classe di leganti sono molteplici, innanzitutto il residuo (R-CN₄H) viene inserito nella sfera di coordinazione come anione tetrazolato e di conseguenza il sistema formatosi è un complesso neutro, quindi potenzialmente adatto per sua natura ad essere incorporato in dispositivi elettroluminescenti tramite processo di sublimazione. In secondo luogo, da una caratterizzazione in soluzione si è evidenziato che i composti Ir-tetrazolici Ir-pyr (figura 9 nero) e Ir-pyz (figura 9 blu) hanno buone rese quantiche, rispettivamente 14% e 10%, ma che soprattutto piccole variazioni relative all'anello sostituito il legante tetrazolico, si traducono in uno spostamento del massimo di emissione di più di un centinaio di nm. Passando dal legante Pyr al legante Pyz, la radiazione emittente si sposta da 480 nm a 600 nm. A lato della sintesi e dello studio delle performances fotofisiche è stata esaminata la reattività di questa classe di leganti nei confronti di agenti elettrofili (-CH₃⁺), come già è stato osservato per composti tetrazolici di Ru(II) di formula generale Ru(bpy)₂L (vedi capitolo 1) la reazione di metilazione avviene regio- e chemo-selettivamente sull'azoto N-3 dell'anello tetrazolico e porta ad un sistema finale con performances fotofisiche anche molto differenti rispetto al complesso di partenza. Nel caso di reazioni di metilazione su complessi neutri di Iridio, questo approccio è molto interessante da un punto di vista applicativo, infatti tale reazione permette di convertire il complesso neutro di partenza, ottimo candidato come emettitore per OLED, nell'analogo sistema cationico, molto più promettente ed adatto ad una tecnologia di tipo LEECs.

La conoscenza del comportamento fotofisico in soluzione di questi due nuovi sistemi tetrazolici ha portato all'estensione di questo studio: è stato preparato un terzo complesso introducendo un nuovo legante tetrazolico nella sfera di coordinazione del centro metallico (figura 10) e successivamente i tre sistemi neutri Ir-tetrazolici sono testati su dispositivi OLED grazie ad una ormai consolidata collaborazione con il gruppo di ricerca del Dott. Cocchi CNR-ISOF di Bologna.

Lo scopo di questo studio è stato appunto quello di valutarne il comportamento come dopanti in devices elettroluminescenti, sia in termini di efficienza quantica di elettroluminescenza, ma anche e soprattutto i termini di modulabilità del colore della radiazione emessa.

I devices elettroluminescenti sono stati preparati per sublimazione ad alta temperatura e in alto vuoto all'interno di un evaporatore di edwards, seguendo una tecnologia multistrato come quella riportata in figura 10. I composti di sintesi hanno mostrato buona stabilità termica evitando quindi processi di degradazione durante la fase di sublimazione, inoltre questi nuovi dopanti hanno mostrato elevata efficienza quantica e soprattutto la possibilità di modulare il colore della radiazione emessa variando la natura del legante tetrazolico chelante il centro metallico.



Schema del dispositivo costituito da: un supporto di ITO (Indium Tin Oxide), uno strato di TPD/PC, uno strato di TCTA, uno strato emittente TCTA/Ir-dopante 95/5 e un anodo costituito da Al.

Figura 10 : Rappresentazione del dispositivo OLED

Il tipo di approccio utilizzato nello studio di questa classe di composti si è articolato in due fasi, si è proceduto *in primis* alla caratterizzazione fotofisica allo stato solido dei tre complessi e successivamente sono stati preparati e testati i devices.

Per la caratterizzazione allo stato solido sono stati preparati film sottili di PC (policarbonato) ad una concentrazione di dopante pari a 0.01 % e di questi sono stati misurati gli spettri di assorbimento, di fotoeccitazione, di fotoluminescenza, di elettroluminescenza, di resa quantica di fotoluminescenza (ϕ_{PL}) ed è stato monitorato il tempo di vita dello stato eccitato. L'insieme di questi risultati preliminari è stato fondamentale per la fabbricazione dei dispositivi finali.

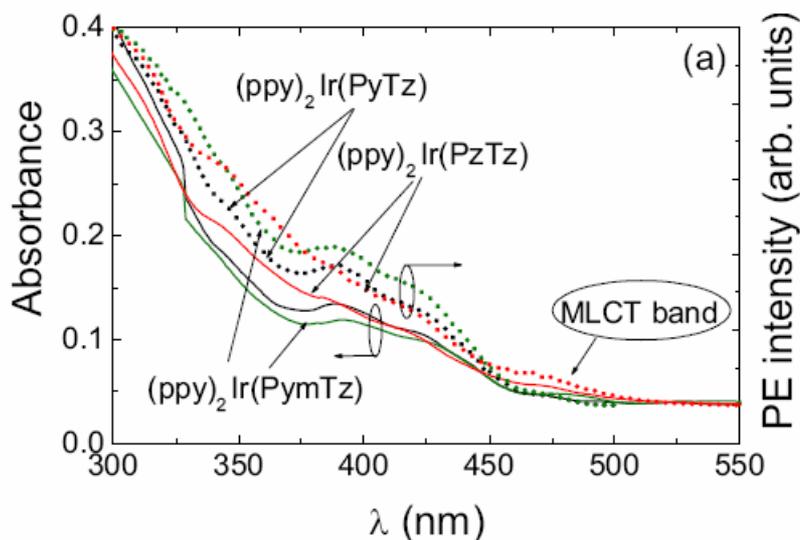


Figura 11 : Spettri di assorbimento e di fotoeccitazione

Dagli spettri di assorbimento e di fotoeccitazione (figura 11) si osserva la presenza, per tutti i complessi Iridio-tetrazolici, di andamenti piuttosto simili caratterizzati da assorbimenti a più alta energia (300 nm) attribuibili a transizioni $\pi\text{-}\pi^*$ centrate sui leganti, le “spalle” osservabili dai 350 ai 470 nm sono ascrivibili a transizioni a trasferimento di carica di natura spin permessa ($\text{MLCT-}^1\text{MLCT}$) e spin proibita ($\text{MLCT-}^3\text{MLCT}$)⁵⁸, l’intensità di queste bande è dovuta alla presenza dell’Iridio che appartenendo alla terza serie di transizione è caratterizzato da un forte accoppiamento spin orbita. Come si può osservare dalla sovrapposizione riportata in figura gli andamenti di assorbimento e fotoeccitazione sono piuttosto simili, tale “somiglianza” induce a pensare che non avvengano fenomeni di aggregazione allo stato solido e che quindi per tutti i sistemi considerati di fatto ci si possa attendere fosforescenza monomolecolare.

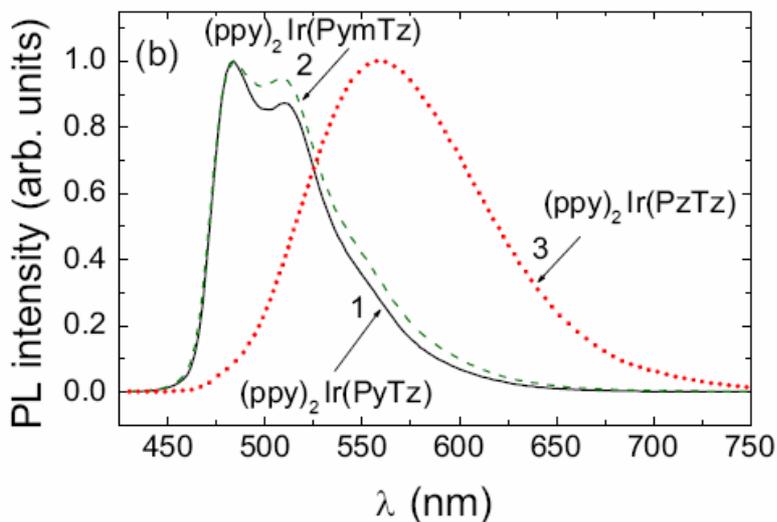


Figura 12 : Spettri di fotoluminescenza

Dagli spettri di fotoluminescenza allo stato solido (figura 12) si conferma lo stesso andamento mostrato dai complessi $(ppy)_2Ir-PyTz$ e $(ppy)_2Ir-PzTz$ durante lo studio fotofisico in soluzione. Il complesso $(ppy)_2Ir-PyTz$ mostra un'emissione intensa e strutturata centrata nel blu, dalla "forma" caratteristica della banda si può dedurre che la natura dello stato eccitato da cui proviene l'emissione sia di tipo 3MLCT , ma con un forte contributo dello stato eccitato centrato sui leganti 3LC . Il comportamento del complesso $(ppy)_2Ir-PzTz$ è piuttosto differente, caratterizzato da una banda allargata, quindi tipicamente proveniente da una transizione 3MLCT con un massimo di emissione centrato a 570 nm. Il nuovo complesso $(ppy)_2Ir-PymTz$ invece mostra comportamento fotofisico molto simile a $(ppy)_2Ir-PyTz$ come struttura della transizione e anche come massimo di emissione.

La differenza più marcatamente visibile relativamente al sistema $(ppy)_2Ir-PymTz$ risiede nella determinazione delle rese quantiche di fotoluminescenza (figura 13). Infatti tale sistema, se come profilo di emissione assomiglia molto al complesso $(ppy)_2Ir-PyTz$, mostra un rendimento decisamente inferiore rispetto agli altri due complessi. Anche l'analisi dei tempi di vita rivela importanti informazioni circa il comportamento di questi sistemi (figura 13). Per tutti i tre complessi sono stati osservati tempi di vita degli stati eccitati in accordo

con un decadimento della radiazione da un livello energetico di tripletto $^3\text{MLCT}$, il decadimento più breve è osservabile per il complesso $(\text{ppy})_2\text{Ir-PzTz}$, tale dato può essere spiegato tenendo conto del fatto che, rispetto agli altri due sistemi, il massimo di emissione, in questo caso, è spostato verso energie minori di più di 100 nm. La diminuzione del gap HOMO-LUMO potrebbe spiegare la ragione di un decadimento più breve di questo composto rispetto agli altri due sistemi.

	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\phi_{\text{PL}} / \%$	$\tau / \mu\text{s}$
$(\text{ppy})_2\text{Ir-PyTz}$	480, 510	39	1.43
$(\text{ppy})_2\text{Ir-PymTz}$	480, 510,	26	1.38
$(\text{ppy})_2\text{Ir-PzTz}$	570	44	0.68

L'efficienza quantica di emissione dei sistemi tetrazolici di Ir(III) è stata calcolata per confronto con un film sottile di PMMA in cui è stato sciolto uno standard (Perilene) in concentrazione 0.01% in peso.

Figura 13 : Tabella riassuntiva

Il passo successivo, effettuata la completa caratterizzazione fotofisica allo stato solido è stato finalizzato alla preparazione di tre dispositivi OLED, caratterizzati da uno strato emittente costituito dai tre complessi di Iridio, tutti in concentrazione al 5% in una matrice Host-Guest, emettitore-TCTA (figura 10).

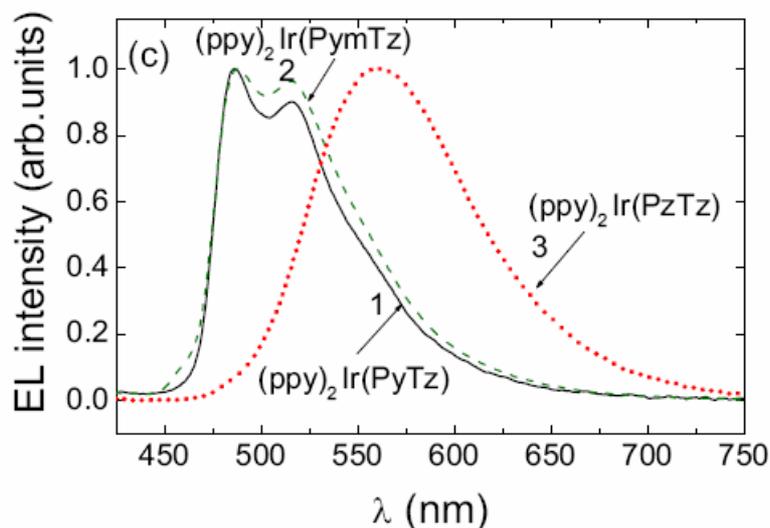


Figura 14 : Spettri di elettroluminescenza

I tre dispositivi ottenuti sono stati misurati in termini di spettri di elettroluminescenza, luminanza, efficienza quantica esterna (figure 14, 15 e 16) e coordinate cromatiche.

Dagli spettri di elettroluminescenza e dalle misure di resa quantica esterna, si riscontra principalmente, quanto già era stato osservato durante la caratterizzazione in solido: innanzitutto gli spettri di fotoluminescenza ed elettroluminescenza mostrano andamenti del tutto analoghi, passando dal film polimerico al device. Inoltre è importante sottolineare come, il complesso che mostrava resa quantica maggiore allo stato solido (figura 13) $((ppy)_2Ir-PzTz$ caratterizzato da ϕ_{PL} del 44 %), di fatto, incorporato nel dispositivo, porta al raggiungimento di un rendimento quantico esterno dell'11%.

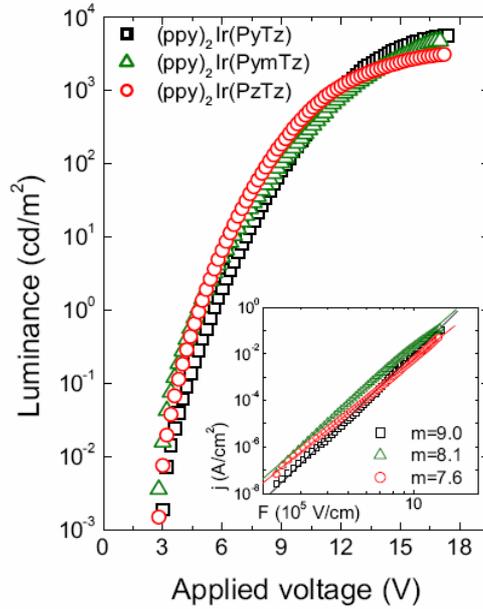


Figura 15 : Luminanza

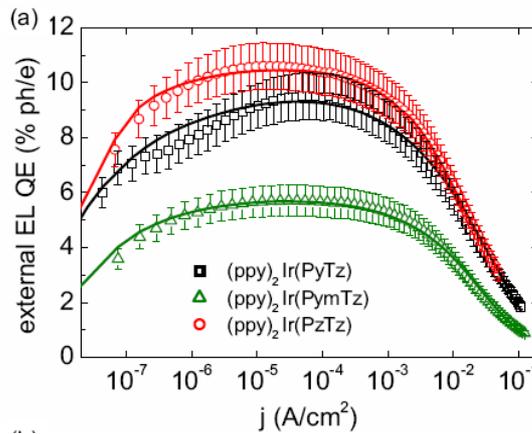


Figura 16 : Resa quantica esterna del dispositivo

In conclusione in seguito a questo studio sono stati preparati una serie di devices elettroluminescenti ad alta efficienza, utilizzando tre diversi complessi eterolettici di Ir(III) con un leganti fenil piridinici e un terzo legante ancillare terazolico variamente sostituito. Il grande vantaggio nell'utilizzo di questa classe di composti risiede nella possibilità di modulare il colore della radiazione emessa in seguito a piccole variazioni relative alla struttura del legante terazolico, questo comportamento era già stato osservato in soluzione e viene confermato non solo, durante la caratterizzazione in solido, ma anche nel dispositivo

finale (figura 17). Questa peculiarità rende i complessi presentati, di grande interesse applicativo e soprattutto evidenzia l' idoneità di questa classe di leganti ad essere impiegati in ambito optoelettronico.

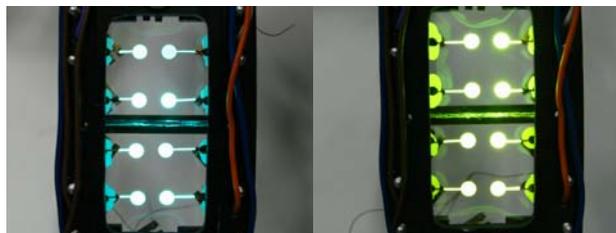


Figura 18 :Foto del dispositivo: sinistra $(ppy)2Ir-PyTz$, destra $(ppy)2Ir-PzTz$

Si è osservato inoltre che i complessi tetrazolici di Ir(III) sono dei buoni emettitori anche allo stato solido, le efficienze quantiche esterne mostrate dai dispositivi arrivano al 11%, valori del tutto in linea con complessi analoghi, associate ad una buona brillantezza dei colori del dispositivo e ad una bassa tensione di alimentazione.

3.3 Complessi tetrazolici di Renio(I)

Da un punto di vista prettamente applicativo, i complessi di Renio (I) che presentano formula generale $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})\text{-L}$ (dove per NN si intende un legante polipiridinico) sono maggiormente impiegati in campo biologico, come biosensori, o come marker luminescenti^{riff}. Ciononostante è stato riportato qualche esempio in letteratura di complessi tricarbonilici di Re(I), utilizzati per la costituzione di dispositivi OLED.

Il composto trifunzionale indicato come “A” in figura 19 è stato ideato pensando ad una molecola costituita dall'integrazione delle tre componenti principali indispensabili per il corretto funzionamento di un device, ovvero un trasportatore di cariche (1,3,4-oxadiazolo), un'emettitore fosforescente (complesso polipiridinico di Re(I)) e un trasportatore di buche (unità tert-tiofenica).

Il gap HOMO-LUMO del complesso è compreso tra il band gap del polimero utilizzato nel device, questo requisito è fondamentale per un corretto funzionamento del device in quanto la ricombinazione della cariche deve avvenire nello strato emittente affinché l'efficienza sia alta.

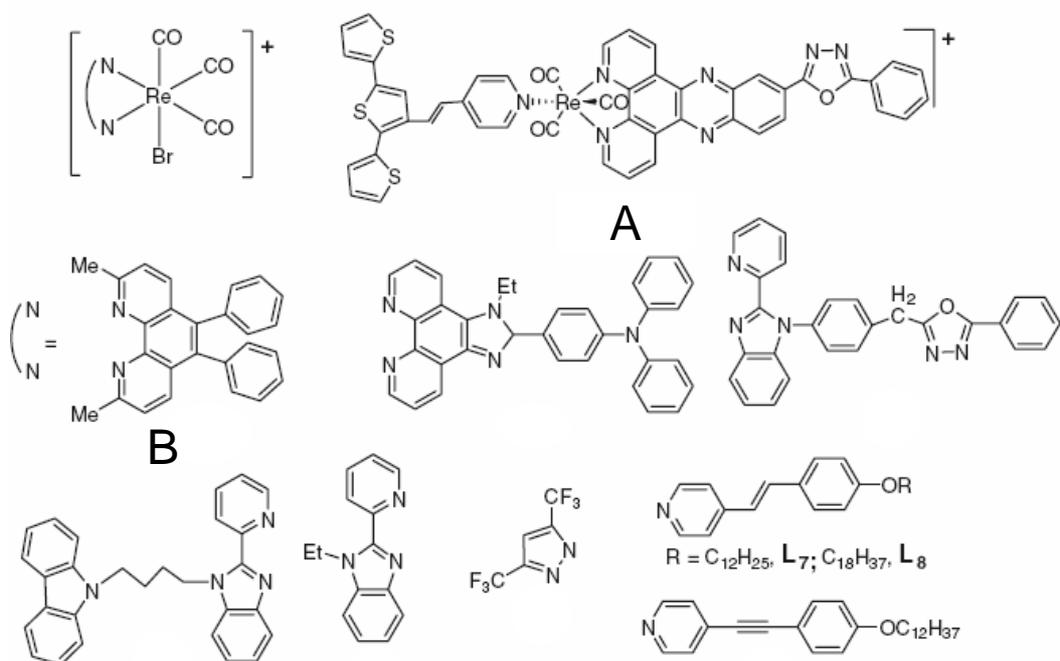


Figura 19 :Esempi di complessi di Re(I) utilizzati come dopanti per dispositivi OLED

La maggior parte dei complessi riportati in figura sono stati utilizzati come dopanti fosforescenti, uno in particolare, “B”, è un dopante di colore arancione, è stato utilizzato per la fabbricazione di un PhOLED (phosphorescent organic light-emitting diodes) incorporato nello strato emittente, in percentuale del 5. Il massimo dell'efficienza in elettroluminescenza. In letteratura tra i pochi esempi riguardanti i complessi di Re(I) come dopanti, questo emettitore risulta il più performante. Il miglioramento in elettroluminescenza riportato da questo complesso può essere attribuito all'effetto sinergico dei due metili e due fenili che si respingono a vicenda nella struttura della fenantrolina.

Nel capitolo 2 di questa dissertazione, è stata riportata la sintesi e la caratterizzazione strutturale di una nuova classe di composti non ancora riportata in letteratura: i complessi Re-tetrazolici.

L'obiettivo che ci eravamo prefissati, nell'intraprendere questo studio era principalmente quello di inserire i nostri leganti nella sfera di coordinazione del Renio, preparando quindi

una “library” di nuovi composti tetrazolici. Il passo successivo è stato quello di valutarne le prestazioni fotofisiche, e tal proposito, uno dei complessi Re-tetrazolici preparati ($\text{Re}(\text{CO})_3\text{bpy-pyr}$), ha mostrato buone prestazioni, tanto da essere scelto come composto “modello” per, innanzitutto la sintesi, e secondariamente la comprensione del comportamento fotofisico della diede binucleare F2Ir-pyr-Re .

Ciò che emerge da quanto riportato per i complessi tetrazolici di Iridio(III), utilizzati come dopanti per OLED, è che le caratteristiche che rendono un emettitore idoneo per la fabbricazione di questi dispositivi sono principalmente due: essere un composto neutro e quindi facilmente sublimabile, e mostrare buone prestazioni fotofisiche.

Avendo a disposizione una nuova classe di composti Renio-tetrazolici, che mostrano entrambi i requisiti richiesti, è stato iniziato uno studio sul comportamento di questi sistemi, incorporati in devices elettroluminescenti

La preparazione e la caratterizzazione dei dispositivi è tutt’ora in fase di completamento, di seguito verrà riportato quello che è un risultato del tutto preliminare, ma sicuramente incoraggiante.

Di seguito è riportato il complesso utilizzato per la preparazione del device e la struttura ai raggi x da esso ottenuta.

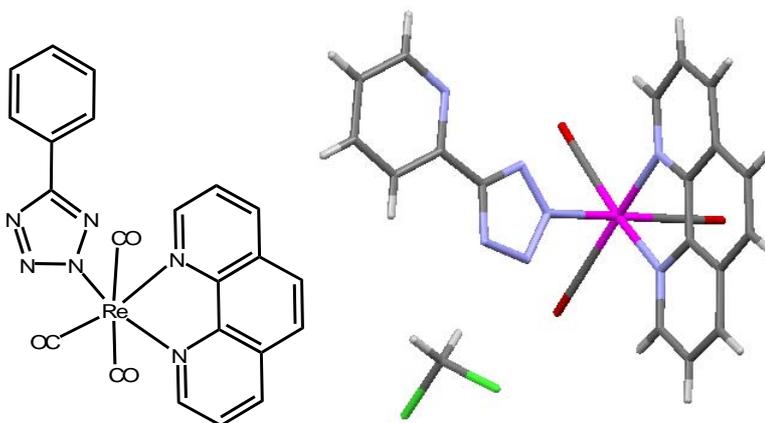


Figura 20 : Ccomplexo Re(I)-tetrazolico utilizzato come dopanti per dispositivi OLED

Il sistema è stato caratterizzato dal punto di vista fotofisico in solido, disperdendo il complesso in una soluzione di policarbonato. La concentrazione del complesso nel film polimerico è pari a 0.01 % in peso.

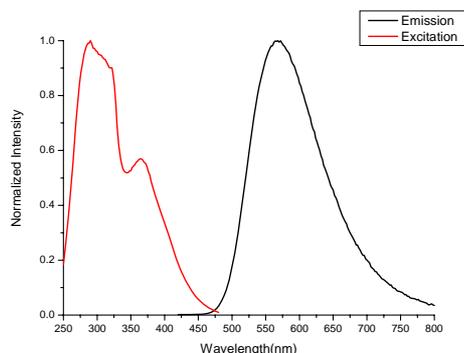


Figura 21

Come si può osservare dai primi dati di caratterizzazione allo stato solido (figura 21), lo spettro di eccitazione mostra due bande intense: rispettivamente 250-300 nm per le transizioni LC, 340-380 per le bande a trasferimento di carica MLCT.

Lo spettro di emissione, acquisito eccitando il campione a 380 nm, mostra un andamento “tipico” di questa classe di composti, caratterizzati da un’emissione intensa ed allargata centrata nell’intorno dei 600 nm. La forma dello spettro e le considerazioni acquisite dalla caratterizzazione fotofisica del sistema Re-pyr, studiato come composto modello, inducono a pensare che la natura dello stato eccitato sia essenzialmente MLCT.

Il responso positivo di un primo screening del comportamento fotofisico, ha portato alla preparazione del device, ottenuto per sublimazione in alto vuoto, all’interno dell’evaporatore di Edwards. Durante la fabbricazione del dispositivo il complesso Renio-tetrazolico è risultato essere stabile termicamente. Relativamente alla caratterizzazione i primi risultati ottenuti sono più che incoraggianti:

Come valori di resa quantica esterna il dispositivo ha raggiunto una percentuale del 9% , rendimento che, a confronto con i pochi esempi riportati in letteratura, è sicuramente il più elevato. Inoltre presenta un’elevata brillantezza del colore emesso associata ad una

radiazione essenzialmente di colore verde (CIE: 0.44, 0.51) con massimo di emissione a 555 nm.



Figura 22

3.4 Complessi tetrazolici di Platino(II)

Nel contesto generale delle molecole studiate per applicazioni di tipo opto-elettronico, i complessi di Platino (II) rappresentano una classe di metallo-derivati di notevole importanza. In un ambito scientifico contraddistinto dallo studio di complessi ottaedrici quali, ad esempio, i composti di Ru(II), Os(II), Ir(III), Rh(III) e Re(I), i complessi coordinativamente insaturi di Pt(II) si differenziano *in primis* per l'adozione di una geometria di tipo planare quadrata. L'intervento di tale peculiarità, peraltro comune agli ioni metallici con configurazione d^8 , è essenzialmente dovuta alla natura dello ione metallico ed al suo stato di ossidazione, con un contributo da parte del campo dei leganti che, nel caso specifico del Pt(II), riveste un'importanza minore rispetto a quanto si verifica, ad esempio, per il Nickel (II).

Le ricadute legate ad un simile comportamento non riguardano, ovviamente, solo l'aspetto strutturale delle molecole, ma si riflettono in modo decisivo sulle loro proprietà elettroniche. Infatti, come riportato in figura 23, la rappresentazione secondo la teoria del campo cristallino dello splitting degli orbitali d in un generico complesso planare quadrato di Pt(II) mostra il carattere fortemente anti-legante dell'orbitale $d^{x^2-y^2}$, livello energetico la cui popolazione porterebbe ad un significativo allungamento del legame Pt-L accompagnato alla formazione di uno stato eccitato notevolmente distorto.

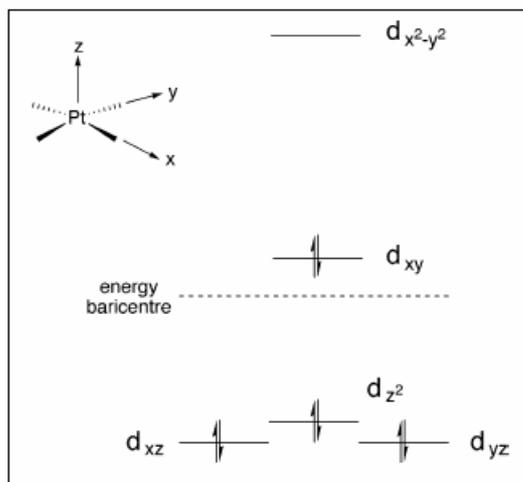


Figura 23 :Rappresentazione di un complesso di Platino secondo la teoria del campo cristallino

Uno scenario di questo tipo favorisce un decadimento dello stato eccitato attraverso conversioni di energia interna a scapito di fenomeni luminescenti radiativi. Questi ultimi, inoltre, sarebbero già di per sé deboli in quanto risulterebbero da una transizione di tipo d-d Laporte-proibita (figura 24). Alla luce di queste considerazioni, si può quindi capire come l'ottenimento di complessi luminescenti di Pt(II) non possa prescindere dalla scelta di leganti con precise caratteristiche nella sfera di coordinazione del metallo. In particolare, l'introduzione di leganti costituiti da estesi sistemi π -coniugati permette l'insorgere di stati eccitati, siano essi centrati sul legante LC, relativi a transizioni π - π^* , o derivanti da transizioni a trasferimento di carica MLCT, ad energia comparabile o inferiore rispetto allo stato eccitato centrato sul metallo, tipicamente non radiativi (figura 24).

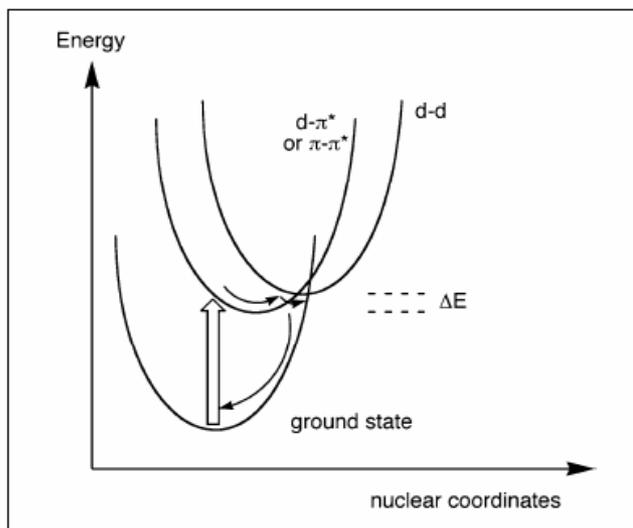


Figura 24 :Rappresentazione dei livelli energetici.

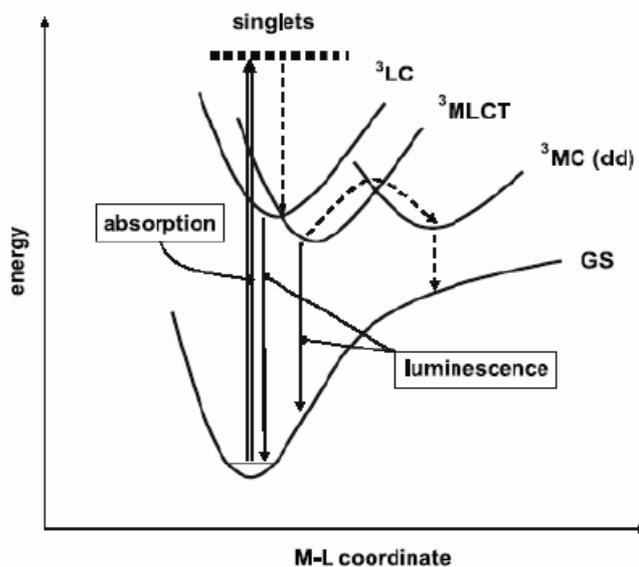


Figura 25 :Rappresentazione di un diagramma energetico in funzione delle transizioni

Una peculiarità che distingue ulteriormente i complessi di Pt(II) dalle altre classi di metallo-derivati luminescenti, deriva dalla natura coordinativamente insatura del centro metallico.

Tale fattore permette la formazione di addotti di- o polinucleari in seguito all'interazione "face to face" tra orbitali centrati sul platino e sui leganti coordinati (π -stacking). In particolare, come si osserva in figura 26, l'orbitale d_{z^2} , perpendicolare al piano, può interagire con quello di una molecola identica e adiacente. Questo tipo di interazioni di accoppiamento fisico tra due molecole identiche allo stato fondamentale può dar luogo alla formazione di un dimero o "physical dimer". L'aggregato che si viene a formare ha una propria stabilità allo stato fondamentale e per questo manifesta un comportamento fotofisico proprio che in termini di assorbimento ed emissione risulta generalmente diverso rispetto a quello del composto discreto⁵⁹.

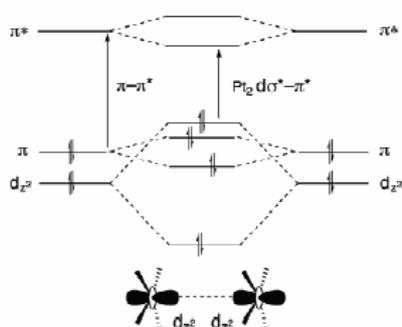


Figura 26 :Rappresentazione degli orbitali molecolari derivanti dalla formazione di un dimero di Platino.

L'intervento di interazioni inter-molecolari è inoltre responsabile della formazione dei cosiddetti eccimeri, aggregati che si originano dall'interazione di molecole identiche allo stato eccitato. Il comportamento fotofisico di tali specie è a sua volta peculiare: differisce da quello delle entità (complessi discreti, dimeri)⁶⁰ viste finora ed è osservabile solo in emissione, in quanto allo stato fondamentale l'eccimero, a differenza dei "physical dimers", non esiste.

In definitiva, lo studio delle proprietà fotofisiche dei complessi di Pt(II) mostra una grande varietà di comportamenti, con la possibilità di modulare le performances luminescenti delle molecole in seguito alla variazione dello stato di aggregazione.^{61 62 6364}

In tale ambito, le classi complessi di Pt(II) maggiormente considerate sono rappresentate da sistemi in cui il centro metallico reca nella propria sfera di coordinazione sistemi π -estesivi quali leganti polipiridinici (del tipo N[^]N, bpy e N[^]N[^]N, tpy) o unità analoghe chelanti ciclometallate come, ad esempio, l'anione fenil piridinato (ppy) (figura 27)⁶⁵.

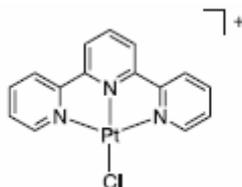


Figura 27 :Esempio relativo a un complesso di Platino con esteso sistema π

In particolare, l'introduzione dei leganti ciclometallanti ha favorito l'estensione del panorama applicativo dei complessi di Pt(II) da un settore prettamente bio-inorganico – caratteristico dei complessi polipiridinici di Pt(II) - verso il loro utilizzo nella scienza dei materiali in qualità di emettitori in dispositivi elettroluminescenti di tipo OLEDs. In quest'ultimo ambito, sono stati proposti nuovi complessi ciclometallati neutri di Pt(II) in cui diversi tipi di leganti anionici sono coordinati a frammenti ciclometallati di Pt(II). A tutt'oggi, non esistono esempi in cui si registra la presenza di leganti anionici tetrazolici. Ci si è quindi proposti di colmare questa lacuna, preparando e caratterizzando una nuova classe di composti neutri di Platino contenenti una fenil piridina ciclometallante e ed un legante 2-(piridil)tetrazolato.

I complessi sintetizzati sono riportati in figura 28, presentano nella sfera di coordinazione del Pt(II) una fenil piridina ciclometallante variamente sostituita ed un legante tetrazolico(2-pyridil tetrazolo).

I composti di sintesi sono stati testati su dispositivi OLED, grazie ad una collaborazione con il gruppo di ricerca del Dott. Cocchi del CNR-ISOF di Bologna.

3.4.1 Sintesi e caratterizzazione dei complessi

Il primo step della reazione consiste nella sintesi del dimero di Platino che è stata effettuata seguendo una procedura già riportata in letteratura. Il dimero viene poi fatto reagire in

presenza di un eccesso del legante tetrazolico in metossi-etanolo, alla temperatura di riflusso per 16 ore. Una volta terminata la reazione la miscela è stata estratta con diclorometano, la cui evaporazione ha portato all'isolamento di un prodotto solido, scarsamente solubile nello stesso diclorometano e, più in generale, in tutti i più comuni solventi.

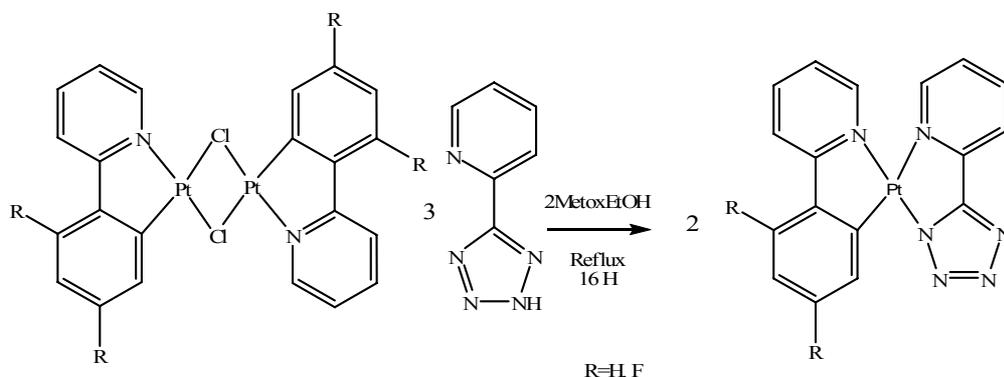


Figura 28 : Sintesi dei complessi oggetto di questo studio

La prima caratterizzazione del complesso Pt-Pyr è stata effettuata tramite spettrometria di massa ESI (Electron Spray Ionization), analisi che ha fornito uno spettro caratterizzato, nella regione degli ioni positivi, dalla presenza di un segnale centrato a 518 m/z (massa/carica), picco corrispondente ad uno ione molecolare formato dall'aggiunta di uno ione sodio alla molecola in esame. La scarsa solubilità del composto non ha comunque impedito la registrazione di un suo spettro NMR al protone, i cui segnali sono compatibili con la formulazione del prodotto atteso. Allo stato attuale, comunque, non è ancora possibile definire con certezza quale dei due possibili isomeri di coordinazione, con l'anello fenilico o piridinico del legante ppy in trans all'anello tetrazolico, si sia formato in misura preferenziale. Esempi di studi a raggi X riportati in letteratura, relativi a complessi ciclommetallati di Pt(II) simili a quelli presi in esame, hanno mostrato un forte effetto trans dei leganti piridinici: si suppone quindi che i complessi studiati siano presenti maggiormente nella forma isomerica con la piridina in trans all'anello tetrazolico.

Il complesso F₂Pt-Pyr è risultato ancora più insolubile dell'analogo composto non fluorurato, per, questo motivo la caratterizzazione ¹H-NMR non è stata possibile, l'unico dato ottenuto circa la buona riuscita della reazione di sintesi è costituito dallo spettro di

massa ESI in cui nella regione degli ioni positivi, si osserva la presenza di un segnale centrato a 553 m/z (massa/carica), picco corrispondente ad uno ione molecolare formato dall'aggiunta di uno ione sodio alla molecola in esame. Attualmente è in corso la caratterizzazione strutturale di entrambi i complessi tramite spettroscopia a diffrazione di raggi X su polveri.

Entrambi i sistemi sono stati caratterizzati da un punto di vista fotofisico allo stato solido e successivamente sono state testate le loro performances in campo optoelettronico.

3.4.2 Caratterizzazione fotofisica dei complessi di Pt(II)

La caratterizzazione fotofisica allo stato solido dei complessi di sintesi ha riguardato l'acquisizione degli spettri di assorbimento, fotoeccitazione, emissione, tempi di vita, ed efficienza quantica. I campioni solidi sono stati preparati a diverse concentrazioni di complesso emittente e in diverse matrici (policarbonato, TCTA PMMA) depositati su una superficie di quarzo. Per entrambi i complessi è stato preparato anche un "neat film" ovvero un campione solido che si ottiene dall'evaporazione del solo complesso emittente su una superficie di quarzo.

- Pt-Pyr

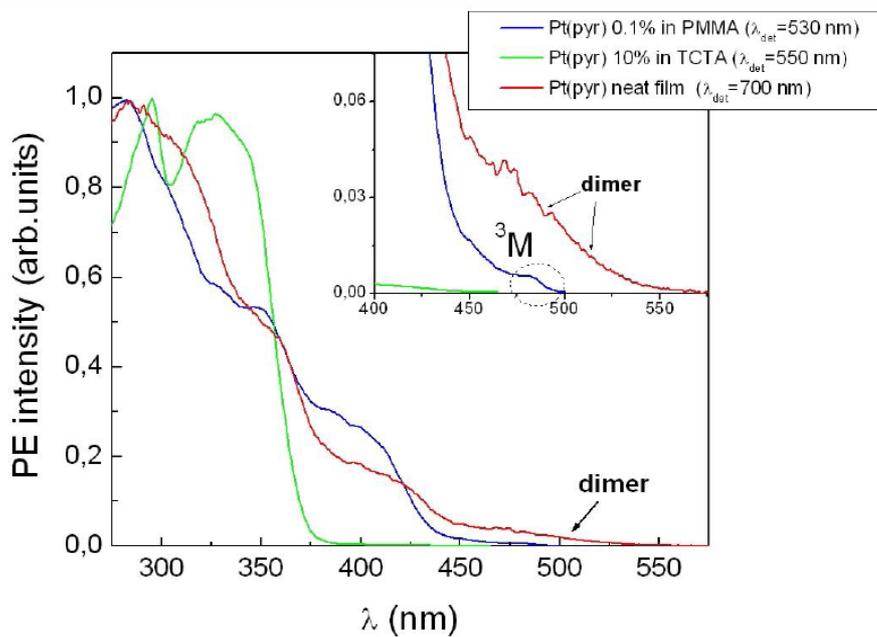
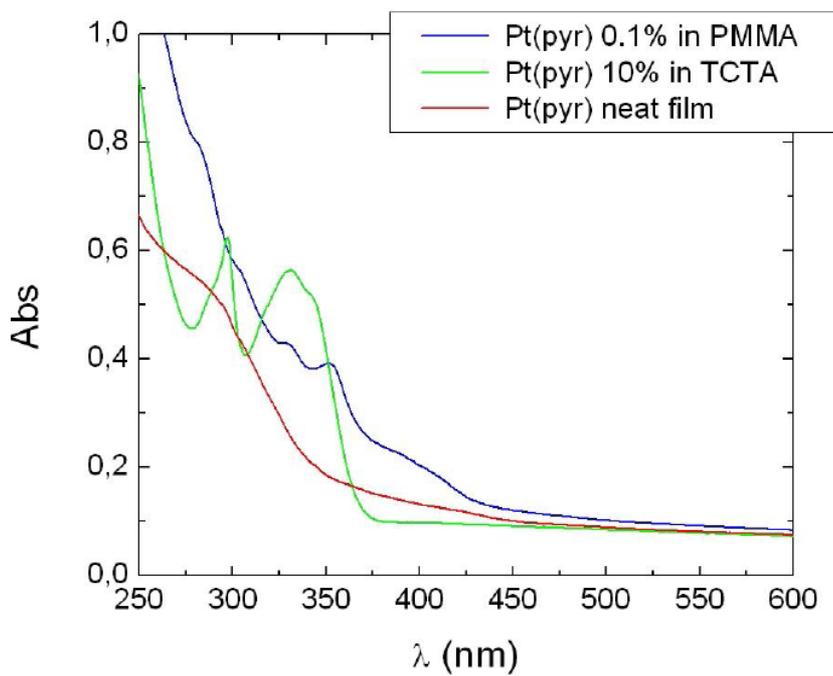


Figura 29

Gli spettri di assorbimento (figura 29) riportano gli andamenti dei tre campioni del medesimo complesso in matrici diverse ed a concentrazione diversa, nonostante questi dati siano affetti da rumore, dovuto ad un forte scattering della radiazione incidente, sono ugualmente utili per il prosieguo della caratterizzazione, infatti hanno permesso di individuare il range di lunghezze d'onda d'eccitazione (300-350 nm) necessario per l'acquisizione degli spettri di emissione.

Gli spettri di eccitazione (Figura 29), diversamente da quelli di assorbimento, risultano affetti da rumore in misura notevolmente minore. Lo spettro relativo al Pt(pyr) 0.1% mostra picchi di assorbimento nella zona tra 350 e 480 nm, relativi a transizioni di tripletto. Lo spettro del Pt(pyr) 10% ha una regione di assorbimento che termina intorno ai 420 nm. Lo spettro del film al 100% di Pt(pyr) merita una discussione più approfondita. Come si era accennato precedentemente questa classe di composti mostra un'elevata tendenza a formare aggregati come risultato di interazioni metallo-metallo. Ciò che contraddistingue le diverse forme di aggregazione dalla molecola discreta è da ricercarsi negli andamenti degli spettri di fotoeccitazione e di emissione. Lo spettro del film al 100% di Pt(pyr) presenta una regione di assorbimento tra 480 e 500 nm non osservabile negli altri campioni, è quindi plausibile interpretare tale andamento come l'assorbimento dato dalla specie dimerica che presenta una sua stabilità allo stato fondamentale, a differenza della specie eccimerica che si forma solo allo stato eccitato.

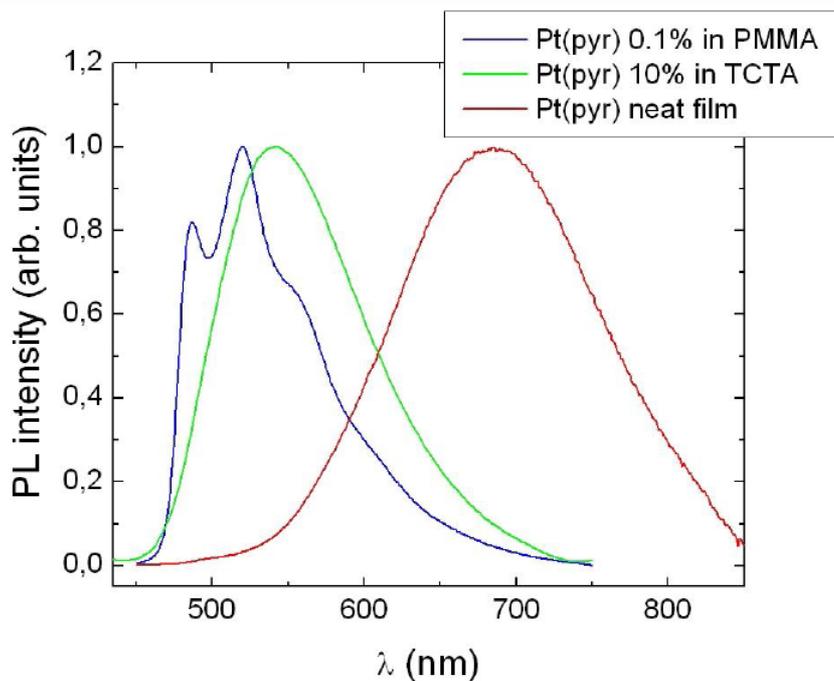


Figura 30

Pt(pyr)	λ_{\max} (nm)
Pt(pyr) 0.1% in PMMA (monomero)	486, 520, 550
Pt(pyr) 10% in TCTA (eccimero)	542
Pt(pyr) neat film (dimer)	688

Figura 31

Gli spettri di emissione (figura 30) mostrano tre andamenti molto diversi, in accordo con la presenza di tre diverse specie presenti, ciascuna osservabile ad un valore di concentrazione caratteristico.

Il film a minore concentrazione presenta un'emissione strutturata (si distinguono tre picchi: a 486, a 520 e a 550 nm) e da un confronto con il comportamento in soluzione possiamo attribuire tale andamento al contributo del complesso in forma monomerica. Aumentando la concentrazione dell'emettitore fino a raggiungere il 100% si ottiene uno spettro non

strutturato e che presenta soprattutto un massimo di emissione molto spostato verso lunghezze d'onda maggiore andamento, quest'ultimo, in accordo con la diminuzione del gap energetico HOMO-LUMO dovuta alla formazione di aggregati di tipo dimerico a seguito di interazioni “face-to face” tra molecole identiche e adiacenti.

L'emissione centrata a 542 nm che si osserva per il campione al 10% è probabilmente attribuibile ad una specie eccimerica; infatti la perdita di struttura dell'emissione, il contestuale spostamento del massimo di emissione verso energie minori (rosso) e il profilo dello spettro di eccitazione costituiscono una serie di elementi congruenti con una simile attribuzione. Per chiarire ulteriormente il comportamento fotofisico delle diverse specie presenti nei tre campioni solidi sono stati registrati anche i tempi di vita degli stati eccitati sia in aria che in vuoto (figura 32), anche per valutare possibili attività di spegnimento degli stati eccitati ad opera dell'ossigeno molecolare: in effetti i campioni in matrice di TCTA hanno mostrato una certa permeabilità all'ossigeno, rispetto ai film in PMMA, probabilmente perché la tecnica di evaporazione porta alla formazione di film più porosi.

Pt(pyr)	range (μs)	λ_{exc}	λ_{em}	$\tau(\mu$ s)	τ_{rise} (ns)
0.1% in PMMA	50	331	480	6.6	-
10% in PMMA	20	331	580	3.8	-
100%	5	331	750	0.7	7

Figura 32

Il decadimento relativo al campione il Pt(pyr) meno concentrato (0.1%) presenta un andamento mono-esponenziale con un tempo di vita di 6.6 μ s, attribuibile alla specie monomerica; il film costituito dal solo complesso (figura 33), presenta un tempo di decadimento di 0.7 μ s, attribuibile alla specie dimerica. Si osserva inoltre, nei primi canali relativi a tempi molto corti, un tempo di crescita ($\tau_{rise} = 7$ ns) indicante il tempo di formazione dello stato eccitato, che per tutti gli altri campioni non viene riscontrato.

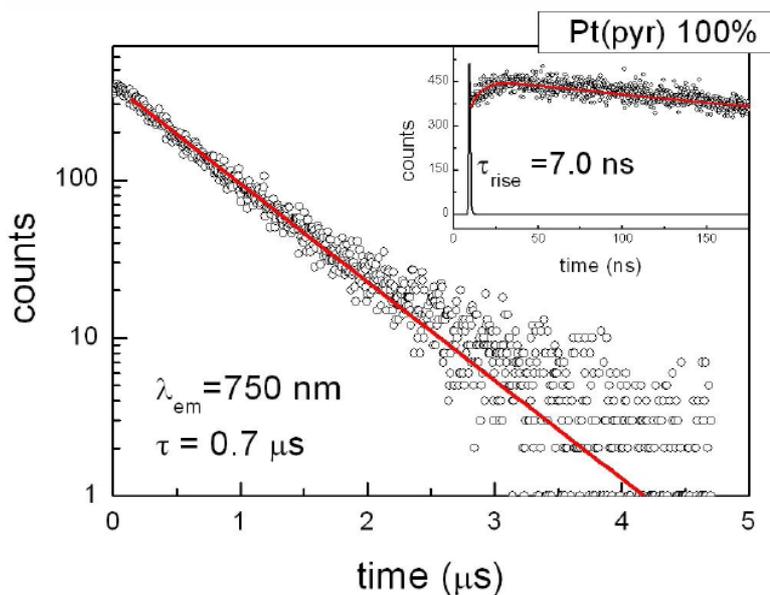


Figura 33

Nel campione a concentrazione intermedia (10%) si è ottenuto un decadimento mono-esponenziale con un tempo di vita di $3.8 \mu\text{s}$; in questo caso non si riesce ad osservare un tempo di crescita, molto probabilmente perché la formazione dell'eccimero è molto veloce e non risolvibile con lo strumento utilizzato.

L'ultimo aspetto di grande importanza al fine di ottenere dispositivi ad alta efficienza è relativo alla misurazione delle rese quantiche di fotoluminescenza, (figura 34) i valori ottenuti sono piuttosto elevati ed è quindi lecito attendersi che il complesso sintetizzato possa essere un buon emettitore per OLED

Pt(pyr)	$\Phi_{\text{PL}} (\%)$
0.1% in PMMA (monomero)	20
10% in PMMA (eccimero)	45
Neat film (dimer)	30

Figura 34

L'insieme di queste considerazioni circa il comportamento del campione allo stato solido è stato necessario per la preparazione dei dispositivi OLED, anch'essi sono stati preparati a diverse concentrazioni del complesso e mittente:

- Pt(pyr) 4% in TCTA;
- Pt(pyr) 15% in TCTA;
- Pt(pyr) 100% .

e caratterizzati completamente in termini di - densità di corrente(mA/cm²) in funzione della tensione applicata(V); (figura 35)

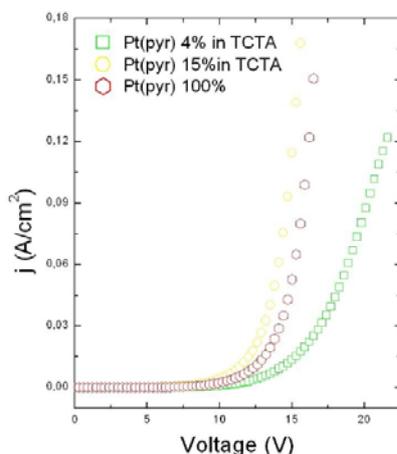


Figura 35

- luminanza(cd/m²) in funzione della tensione applicata (V);(figura 36)

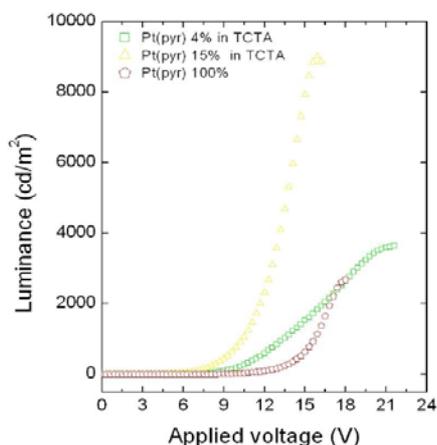


Figura 36

- spettro di elettroluminescenza (EL);(figura 37)

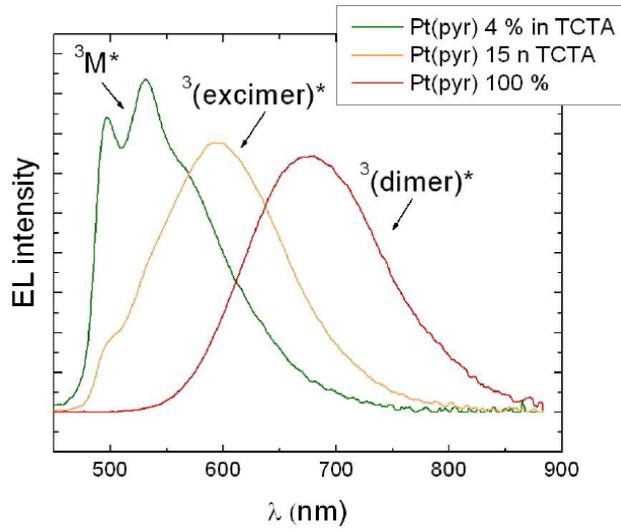


Figura 37

- coordinate cromatiche.(figura 38)

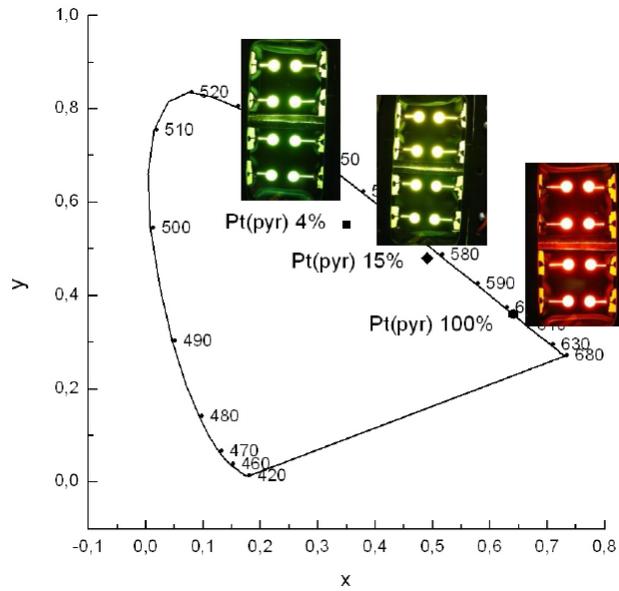


Figura 38

Un'ultimo parametro di grande importanza relativamente alla caratterizzazione dei dispositivi è relativo alla determinazione dell'efficienza degli stessi. Tale parametro può essere determinato in termini di

- efficienza luminosa (η).
- resa quantica di elettroluminescenza (Φ).(figura 39)

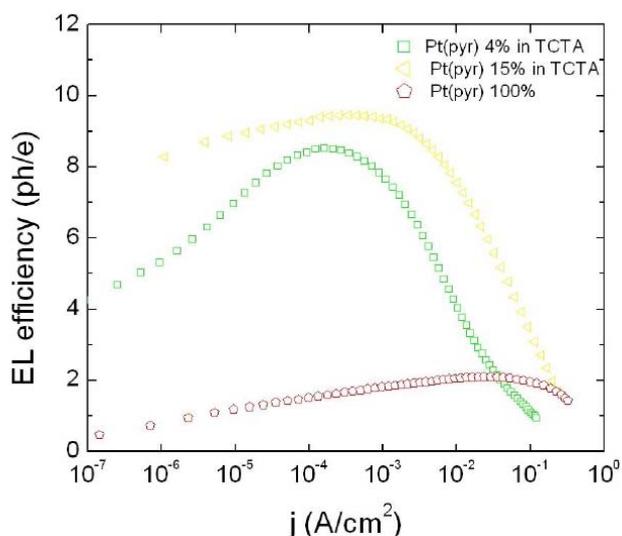


Figura 39

L'andamento dell'efficienza quantica in funzione della densità di corrente mostra per ogni specie un massimo ed un successivo calo, noto come roll-off, dovuto a processi di spegnimento degli stati eccitati quali dissociazione dello stato eccitato indotto dal campo elettrico, interazione eccitone-carica elettrica e annichilazione degli eccitoni (Figura 39).

Pt(pyr) in TCTA	Bias (V)	J(mA/cm ²)	QE(%ph/e)	LE(cd/A)	CIE(x,y)
4%	11.7	2.5	6.7	21.1	0.35; 0.55
15%	9.3	2.7	9.0	20.1	0.49;0.48
100%	14.7	43	2.1	1.2	0.64;0.36

Figura 40

Dalla caratterizzazione fotofisica di tre diverse blend di Pt (pyr) in matrice solida aventi differenti concentrazioni: 0.1%, 10% e 100%, si è osservato che ciascun campione ha mostrato una banda di emissione caratteristica e dipendente dalle forme di aggregazione di tipo eccimerico e dimerico. Tali aggregati bimolecolari stabili sia allo stato eccitato che allo stato fondamentale, presentano una buona resa quantica di luminescenza rispettivamente del 45% e del 30%, ma soprattutto hanno permesso un efficace tuning della banda di emissione verso lunghezze d'onda più alte (*red shift*). Inoltre dalla realizzazione dei tre dispositivi OLED multistrato, si è osservato che il comportamento fotofisico della specie Pt(Pyr) osservato allo stato solido rimane inalterato anche nel dispositivo finale:

- 1) 4% Pt (pyr) : 96% TCTA (emissione verde – banda monomerica)
- 2) 15% Pt (pyr) : 85% TCTA (emissione gialla - banda eccimerica)
- 3) 100% Pt (pyr) (emissione rossa- banda dimerica)

Da tali analisi si evidenzia come è stato possibile cambiare l'emissione del device da verde-giallo- rosso variando esclusivamente la concentrazione del Pt (pyr) nel EML. Inoltre gli OLED al 4 e 15% raggiungono alte efficienze di elettroluminescenza rispettivamente del 8.5 e del 9.5% ph/e, ed a più alto voltaggio sviluppano un'intensità di emissione di circa 10.000 cd/m². L'unico problema riscontrato nell'utilizzo di questo sistema in campo optoelettronico è costituito dalla scarsa stabilità termica dello stesso: durante la fase di deposizione per sublimazione in HV (alto vuoto) si è osservato una certa quantità di materiale degradato all'interno del crogiuolo d'evaporazione.

Per ovviare a questo problema è stato sintetizzato un sistema analogo in cui sull'anello fenilico del legante ciclometallante sono stati inseriti due atomi di fluoro. Il complesso F₂Pt(pyr) ha mostrato una migliore stabilità termica, sebbene al contrario del Pt (pyr) è risultato poco solubile nei comuni solventi organici e quindi difficilmente caratterizzabile.

- F₂Pt-pyr

In questo secondo caso sono stati preparati cinque campioni a diversa concentrazione, allo scopo di chiarire ulteriormente il comportamento fotofisico del complesso allo stato monometrico e delle differenti forme di aggregazione formatesi all'aumentare della concentrazione.

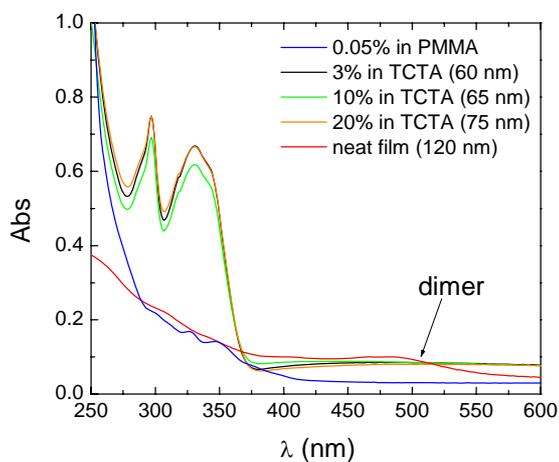


Figura 41

Dall'analisi degli spettri di assorbimento (figura 41) è stato selezionato il range di lunghezze d'onda necessario all'acquisizione degli spettri di emissione, l'intervallo ottenuto va da 300 a 350 nm analogamente al caso del Pt(pyr).

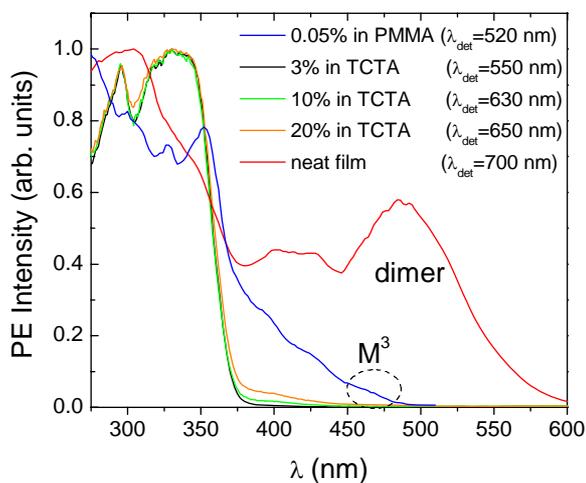


Figura 42

Dall'analisi degli spettri di eccitazione (figura 42) si osserva chiaramente che il film a concentrazione minore in PMMA e il neat film al 100 % presentano due andamenti molto

diversi rispetto alle curve relative alle concentrazioni intermedie. Il campione a concentrazione massima presenta intensi assorbimenti a 480 nm verosimilmente dovuti ad un forte contributo della specie dimerica. Il campione 0.05 % PMMA mostra picchi di assorbimento relativi a transizioni di tripletto nella zona tra 350 e 500 nm. I campioni preparati a concentrazioni intermedie hanno andamenti piuttosto simili fra loro, caratterizzati da assorbimenti intensi centrati a 350 nm. La zona di assorbimento termina a circa 420 nm.

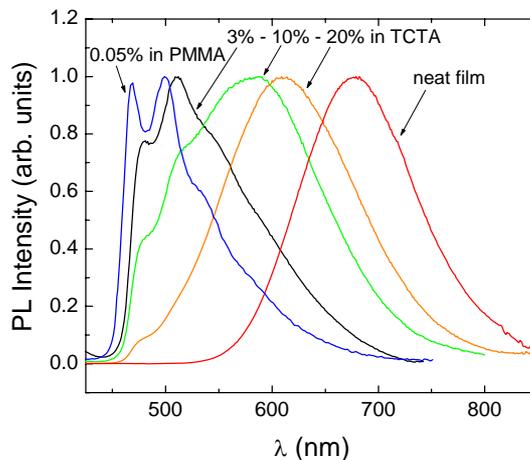


Figura 43

Gli spettri di emissione (figura 43) mostrano andamenti del tutto peculiari circa il tuning della radiazione emessa all'aumentare della concentrazione del campione, questo comportamento è già stato osservato nel caso del Pt(pyr), in questo nuovo sistema i profili di emissione relativi alle concentrazioni intermedie permettono di chiarire meglio il comportamento delle specie in gioco.

L'emissione del film a minore concentrazione è tipicamente strutturata, presenta tre picchi rispettivamente a 470, 500 e 530 nm, il tempo di vita dello stato eccitato è di 8.1 μ s ed ha un decadimento di natura mono-esponenziale in accordo con la presenza della sola specie monometrica presente in matrice solida.

Comportamento diverso è stato osservato per le concentrazioni intermedie (3% TCTA e 10% TCTA), in cui si osserva come all'aumentare della concentrazione non solo il profilo di emissione si presenta sempre meno strutturato, ma anche il massimo di emissione si sposta progressivamente verso energie minori.

F2Pt(Pyr)	λ_{\max} / nm	ϕ_{PL} / %	τ / μs
0.05% in PMMA (monomer)	470, 500, 530	10	8.1
3% in TCTA (monomer&excimer)	480, 510, 540	23	4.0 [75%] 1.4 [25%]
10% in TCTA (monomer&excimer)	585	35	3.1 [30%] 1.4 [70%]
20% in TCTA (excimer)	610	52	1.4
Neat film (dimer)	678	71	0.5

Figura 44

L'analisi dei tempi di vita, (figura 44) che per entrambi i campioni si presenta di natura bi-esponenziale, evidenzia la contemporanea presenza di due specie in matrice solida, verosimilmente la specie monometrica e la specie eccimerica. È da notare inoltre che una delle due componenti percentuali del decadimento di entrambi i campioni vale 1.4 μs , al triplicare della concentrazione della specie fotoattiva in matrice solida anche il "peso" relativo di questa componente aumenta dello stesso ordine. L'insieme di queste considerazioni induce a pensare che l'emissione dei due film al 3% e 10% provengano dalla contemporanea coesistenza di due specie fotoattive, monomero ed eccimero e che all'aumentare della concentrazione il contributo della specie eccimerica diventi sempre più preponderante.

Nel campione al 20% TCTA osserviamo un profilo di emissione allargato con massimo di emissione spostato ulteriormente verso il rosso (610 nm) e soprattutto con un tempo di vita dello stato eccitato di 1.4 μs (valore già riscontrato nei film al 3% e 10%) di natura

monoesponenziale, in accordo con la presenza della sola specie eccimerica. Ulteriore spostamento si osserva per il film al 100% che presenta un massimo di emissione a 678 nm caratterizzato da un tempo di vita molto più breve rispetto a tutti i campioni discussi fin'ora, la natura monoesponenziale di tale decadimento evidenzia la presenza della sola specie dimerica in matrice solida.

L'insieme di queste considerazioni circa il comportamento del campione allo stato solido è stato necessario per la preparazione dei dispositivi OLED, anch'essi sono stati preparati a diverse concentrazioni del complesso e mittente:

- Pt(pyr) 4% in TCTA;
- Pt(pyr) 5% in TCTA;
- Pt(pyr) 10% in TCTA;
- Pt(pyr) 15% in TCTA;
- Pt(pyr) 50% in TCTA;
- Pt(pyr) 100% .

Tutti i dispositivo sono stati caratterizzati i termini di luminanza in funzione del voltaggio applicato (figura 45), di spettro di elettroluminescenza (figura 46) e di efficienza di elettroluminescenza in funzione della densità di corrente.(figura 47)

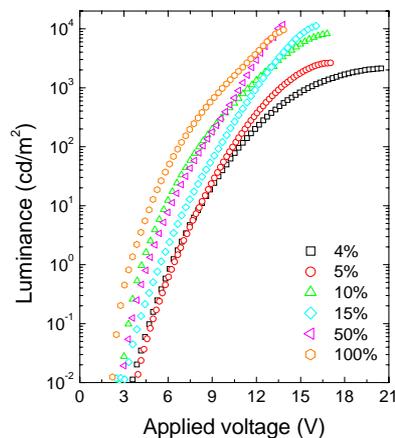


Figura45

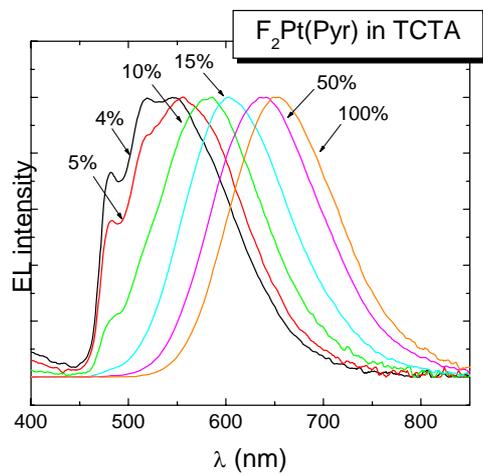


Figura 46

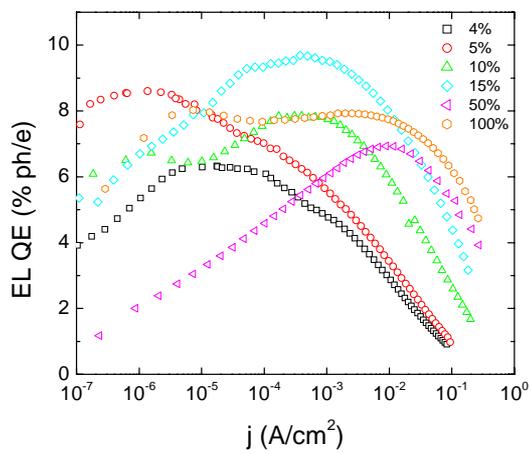


Figura 47

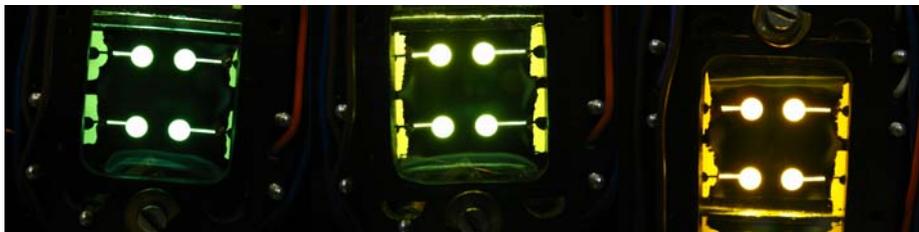




Figura 48

% Pt complex in TCTA	x	y
4	0.36	0.50
5	0.39	0.50
10	0.46	0.49
15	0.54	0.45
50	0.60	0.40
100	0.63	0.37

Figura 49

La caratterizzazione fotofisica di questo secondo campione ha portato risultati del tutto in linea con quanto già osservato nel caso del Pt(pyr).

La preparazione di cinque campioni in matrice solida ha permesso non solo di chiarire inequivocabilmente il comportamento delle diverse specie fotoattive (monomero, eccimero, dimero), ma anche di ottenere un miglior tuning della radiazione emessa. Passando dal campione meno concentrato al neat film al 100 % il colore della radiazione emessa si sposta dal blu al rosso, i massimi relativi alle concentrazioni intermedie, ad intervalli di circa 60 nm, permettono di coprire una regione spettrale molto ampia.

A differenza del caso precedente si è osservato che due dei campioni a concentrazioni intermedie 3% e 10 % mostrano un profilo di emissione allargato imputabile alla concomitante emissione di due specie fotoattive, monomero ed eccimero, all'aumentare della concentrazione, si è osservato inoltre che la preponderanza della radiazione eccimerica sposta il massimo di emissione verso il rosso di circa 70 nm. L'andamento di emissione e di tempo di vita dello stato eccitato del campione al 20 % e al 100 % sono in accordo con la

formazione di un'unica specie rispettivamente eccimerica e dimerica che risulta stabile sia allo stato eccitato che allo stato fondamentale, presentano inoltre una buona resa quantica di luminescenza (52 % e 71%)

Si è osservato anche per questo secondo caso che il comportamento fotofisico della specie $F_2Pt(Pyr)$ rimane invariato passando dallo stato solido allo strato emittente del dispositivo, infatti i cinque devices realizzati a diverse concentrazioni mostrano radiazioni del colore emesso che spaziano dal blu al rosso, ottenibili variando esclusivamente la concentrazione del $F_2Pt(pyr)$ nel EML

Inoltre gli OLED al 4% e 15% raggiungono alte efficienze di elettroluminescenza rispettivamente del 8.5 e del 9.5% ph/e, ed a più alto voltaggio sviluppano un'intensità di emissione di circa 10.000 cd/m².

Se da un punto di vista fotofisico i risultati ottenuti circa il sistema $F_2Pt(pyr)$ sono del tutto in linea con quanto già osservato per $Pt(pyr)$ possiamo dire che invece, da un punto di vista puramente applicativo, il secondo sistema considerato mostra una stabilità termica nettamente superiore. La presenza degli atomi di fluoro sull'anello fenilico dei leganti ciclometallanti permette una resa più elevata nel processo di fabbricazione del dispositivo che prevede la sublimazione del solido in condizioni di alta temperatura e alto vuoto.

In conclusione, in questa sezione sono stati presentati e discussi due sistemi Platino-tetrazolici, sintetizzati e caratterizzati al fine di valutare un loro eventuale utilizzo in campo opto-elettronico. È da rimarcare innanzitutto che esempi di complessi analoghi a quelli appena discussi, non sono presenti in letteratura, l'inserzione di un legante di semplice sintesi quale il 2 pyr tet nella sfera di coordinazione del Platino, ha costituito un approccio del tutto innovativo. Il dato di grande interesse relativamente a questi sistemi consiste nella grande versatilità della specie fotoattiva, a differenza della maggior parte dei complessi di platino riportati in letteratura, queste nuove molecole hanno dimostrato la capacità di poter facilmente modulare il colore della radiazione emessa solo modificando la concentrazione della specie fotoattiva nello strato emittente. Inoltre in seguito a piccole variazioni strutturali relative al legante ciclometallante è stato possibile ovviare al problema di stabilità termica riscontrato per il sistema $Pt(pyr)$, nel processo di fabbricazione del dispositivo. I devices ottenuti hanno mostrato buoni valori in termini di efficienza quantica di

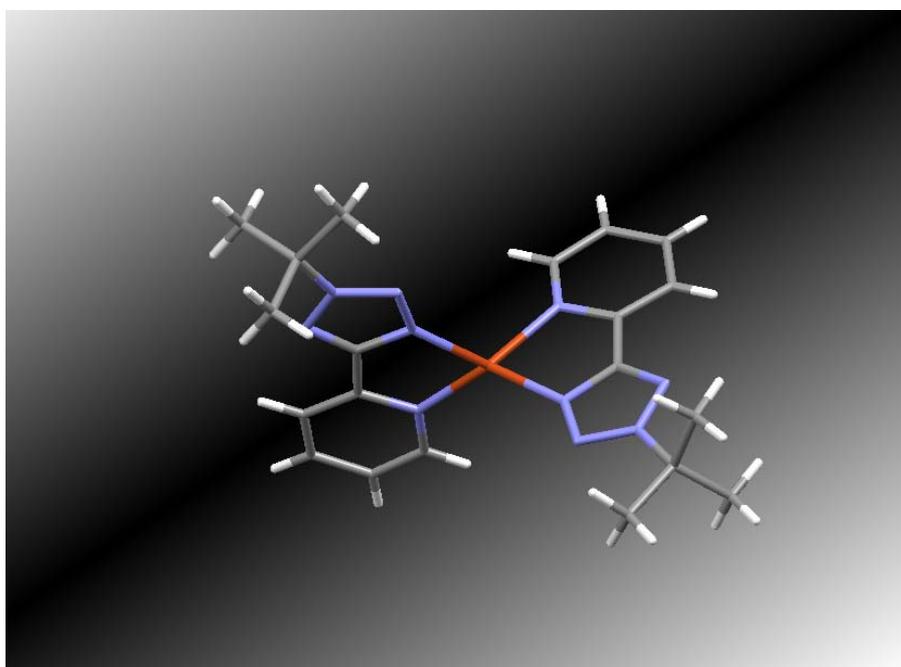
elettroluminescenza, di brillantezza del colore (foto riportate in figura 48) della radiazione emessa e soprattutto presentano una vasta gamma di colori ottenibili. Questa classe di leganti si è rivelata essere un'ottima candidata per la progettazione di sistemi elettroluminescenti, largamente investigati in campo opto-elettronico.

Bibliografia

- ⁴⁹ S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 117-214
- ⁵⁰ D. Kumaresan, K. Shankar, S. Vaidya, R.H. Schmechl *Top Curr Chem* 2007 *281*: 101-142
- ⁵¹ L. Flamini, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, *Top Curr Chem* 2007 *281*: 143–203
- ⁵² J. A. G. Williams, *Top Curr Chem*, 2007, *281*: 205–268
- ⁵³ N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, *Top Curr Chem*, **2007**, *280*: 69–115
- ⁵⁴ Tesi di Laurea Triennale Irene Maggiore, AA 2009-2010
- ⁵⁵ (a) Chi, Y.; Chou, P.-T. *Chem. Soc. ReV.* **2007**, *36*, 1421.; (b) Mayo, E. I.; Kilsa, K.; Tirrell, T.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A.; Thompson, M. E.; Lewis, N. S.; Gray, H. B. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, *5*, 871.
- ⁵⁶ (a) Holder, E.; Langeveld, B. M. W.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1109, and references cited therein. (b) Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **2000**, *403*, 750. (c) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 904. (d) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048.
- ⁵⁷ E. Holder et. al *Adv Mater*, 2005, *17*, 1109-1121
- ⁵⁸ S. Stagni, S. Colella, A. Palazzi, G. Valenti, S. Zacchini, F. Paolucci, M. Marcaccio, R. Q. Albuquerque, and L. De Cola *Inorganic Chemistry*, **2008** Vol. *47*, 10509-10521
- ⁵⁹ Houlding VH, Miskowski VM (1991) *Coord Chem Rev* 111:145
- ⁶⁰ Cocchi M, Kalinowski J, Virgili D, Fattori V, Develay S, Williams JAG (2007) *Appl Phys Lett* 90:163508
- ⁶¹ Cocchi M, Virgili D, Fattori V, Rochester DL, Williams JAG (2007) *Adv Funct Mater* 17:285
- ⁶² Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, Fattori V, Williams JAG (2006) *Chem Phys Lett* 432:110
- ⁶³ Virgili D, Cocchi M, Fattori V, Sabatini C, Kalinowski J, Williams JAG (2006) *Chem Phys Lett* 433:145
- ⁶⁴ Cocchi M, Virgili D, Fattori V, Williams JAG, Kalinowski J (2007) *Appl Phys Lett* 90:023506
- ⁶⁵ Hu Y-Z, Wilson MH, Zong R, Bonnefous C, McMillin DR, Thummel RP (2005) *Dalton*

Capitolo IV

Complessi tetrazolici di Rame(I): un'alternativa più economica

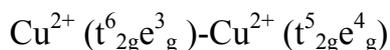


Introduzione

Accanto ai più noti composti di coordinazione foto-attivi, basati sull'utilizzo di metalli preziosi quali Rutenio (II), Osmio (II) Iridio (III) e Platino (II) per via dell'elevatissimo costo di questi elementi si stanno facendo largo nuovi sistemi che abbiano come centro metallico un elemento più diffuso sulla crosta terrestre: i complessi di Rame (I).

Tali complessi, oltre ad essere notevolmente più economici, sarebbero anche più "environmentally friendly" rispetto a composti contenenti ioni metallici come Ru, Ir ed Os.

I complessi di rame sono gli unici composti di coordinazione ad avere buone proprietà luminescenti e ad essere, al contempo, sintetizzati a partire da un elemento metallico relativamente abbondante sulla crosta terrestre. Il rame mostra due stati di ossidazione fondamentali: +1 e +2. Lo stato di ossidazione più comune in natura è il +2: in soluzione acquosa, infatti, il Cu (I) tende spontaneamente a disproporzionare e, in presenza di ossigeno atmosferico, ad ossidarsi irreversibilmente a Cu(II). Nonostante ciò, però, la formazione di complessi con opportuni leganti organici riesce a stabilizzare così tanto lo stato di ossidazione +1 da renderne difficile l'ossidazione persino in soluzione. I complessi di Cu(II) sono caratterizzati da una configurazione dello ione metallico di tipo d^9 e danno luogo a complessi ottaedrici fortemente distorti per effetto Jahn-Teller. Questa configurazione elettronica e tale geometria di coordinazione permettono transizioni MC del tipo:



Questi composti, infatti, mostrano bande di assorbimento relativamente intense nella regione UV-Visibile con assorbimenti nel vicino infrarosso, tipicamente attorno agli 800 nm. Gli stati eccitati, che si vengono così a formare, si disattivano immediatamente attraverso decadimenti ultra-rapidi e non radiativi: proprio per questo motivo il rame allo stato di ossidazione +2 risulta di scarso interesse fotofisico. I complessi di rame (I), d'altra parte, hanno configurazione elettronica d^{10} e ciò presenta, a livello fotofisico, due notevoli vantaggi anche rispetto ai più noti complessi, appartenenti alla famiglia d^6 della seconda e terza serie di transizione, come il Ru (II), l'Os (II) oppure l'Ir (III).

Il primo vantaggio è che essendo tutti gli orbitali d totalmente riempiti, si ha la mancanza di possibili transizioni MC (d-d) che potrebbero spegnere per via non radiativa stati eccitati potenzialmente emittenti

Inoltre la distribuzione di carica elettronica altamente simmetrica sul centro metallico comporta l'assenza di energia di stabilizzazione del campo cristallino e fa in modo che questi complessi di rame non abbiano una geometria di coordinazione preferenziale, nonostante prediligano una geometria di coordinazione tetraedrica.

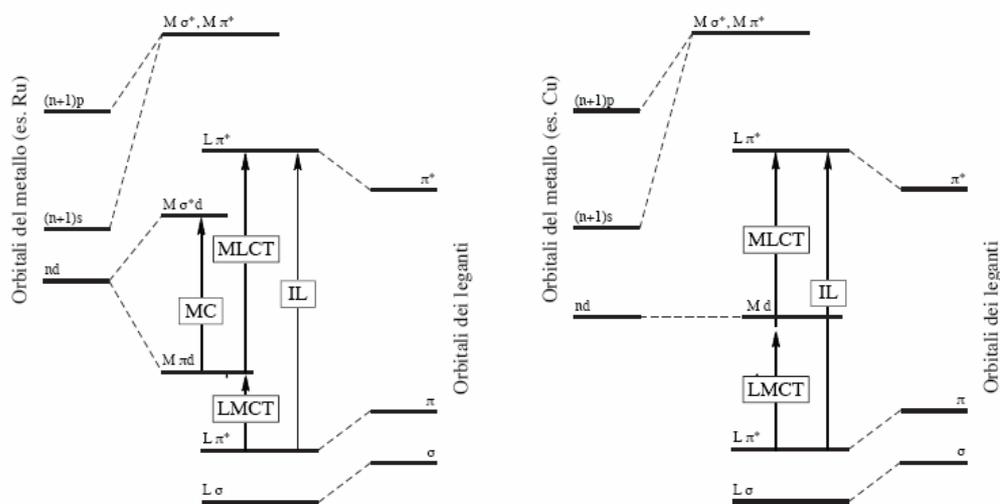


Figura 1 : Confronto tra i livelli energetici semplificati di un complesso ottaedrico di Ru(II) e di un complesso generico di Cu(II).

I complessi di Cu (I) di interesse fotofisico maggiormente studiati sono di tipo omolettico ed hanno formula generale $[Cu(N-N)_2]^+$, dove (N-N) rappresenta un legante azotato chelante (tipicamente una 1,10-fenantrolina polisostituita).

Negli ultimi anni ha acquisito crescente interesse la classe di composti eterolettici di tipo $[Cu(N-N)(P-P)]^+$, per via delle migliori prestazioni fotofisiche, dove accanto al legante azotato si inserisce nella sfera di coordinazione del rame anche una difosfina chelante. Questi complessi permettono di ottenere emissioni facilmente modulabili nella regione spettrale che va dal verde al blu, con rese quantiche molto elevate. Se, da una parte, i complessi di rame (I) si sono mostrati molto versatili per ottenere emissioni MLCT di

colore rosso, arancione e verde con la semplice sostituzione di leganti commerciali, per ottenere emissioni a più alta energia, ovvero spostate verso il blu, ci si è dovuti indirizzare verso la progettazione di complessi del tipo $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N})(\text{N}-\text{P})]^+$. Le performances fotofisiche di questi ultimi si sono rivelate ottime sia in termini di rese quantiche (che in soluzione hanno raggiunto valore del fino al 70%) che come tempi di vita che si aggirano nell'ordine dei 10–20 ns.

L'insieme di queste considerazioni induce a pensare che i nuovi composti di Cu(I) possano rappresentare una valida alternativa rispetto ai “tradizionali” complessi ciclometallati di Ir (III) o composti polipiridinici di Ru(II).

Quando si considera il comportamento fotofisico di ciascuna classe di complessi, è opportuno conoscere la natura dello ione metallico in questione, in termini di configurazione elettronica, stato di ossidazione e geometria di coordinazione. L'insieme di questi fattori unitamente alla natura dei leganti coordinati al centro metallico, regola i livelli energetici che prendono parte alle transizioni che comportano l'assorbimento e l'emissione di una radiazione luminosa.

Come accennato precedentemente, i complessi mononucleari di rame (I) con leganti bidentati di tipo chelante presentano solitamente una geometria di coordinazione tetraedrica più o meno distorta. Le deviazioni dalla simmetria ideale sono solitamente imputabili a fattori sterici, oppure a interazioni π -stacking tra i differenti leganti, di tipo intra- o intermolecolare. Il grado di distorsione di ogni composto viene influenzato fortemente dalla natura del controione del complesso cationico.

La foto-eccitazione del complesso porta ad una transizione MLCT (metal-to-ligand-charge-transfer) che prevede il trasferimento di un elettrone dagli orbitali d del rame all'orbitale di antilegame π^* centrato sui leganti. In questa transizione che porta alla formazione di uno stato eccitato, il Rame viene formalmente ossidato a Cu^{2+} e il legante viene ridotto.



Il complesso eccitato mostra, infatti, una geometria di coordinazione tendenzialmente riconducibile a quella di un complesso rameico ottaedrico, distorto per effetto Jahn-Teller. Questa geometria di coordinazione fortemente appiattita rende disponibile un quinto sito di

coordinazione che può essere occupato, mediante attacco nucleofilo, da molecole di solvente o controioni. La specie così ottenuta è definita “ecciplesso pentacoordinato”⁶⁶ (figura 2)

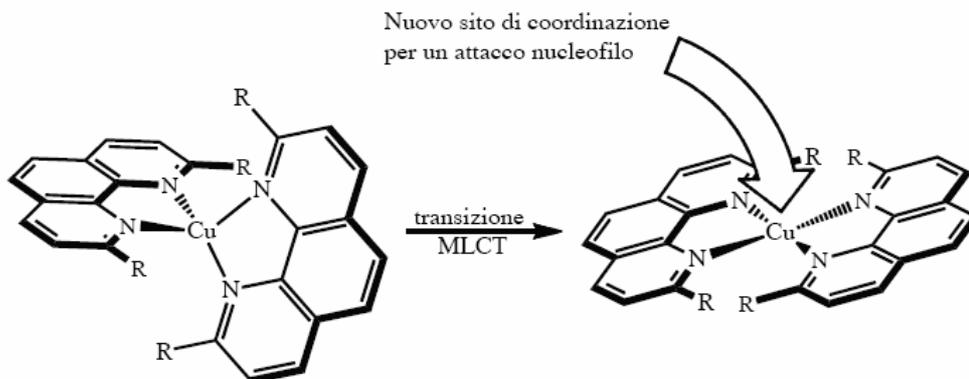


Figura 2 : Appiattimento, distorsione e attacco nucleofilo in seguito alla transizione MLCT

A seconda del tipo di leganti, se azotati o di tipo fosfinico, i complessi mostrano sia rendimenti quantici che profili di emissione fortemente differenti. A temperatura ambiente ed in solventi non elettron donatori, i profili di emissione dei complessi $[Cu(N-N)_2]^+$ presentano bande generalmente molto allagate aventi λ_{max} tipicamente tra i 680 e i 740nm, le rese quantiche sono molto basse e difficilmente superano lo 0,1%. L'efficienza di emissione dipende fortemente dal grado di distorsione dello stato eccitato e dalla protezione che i leganti organici sono in grado di fornire nei confronti dello spegnimento da formazione di ecciplesso pentacoordinato. Anche le emissioni in stato solido sembrano confermare questa supposizione.

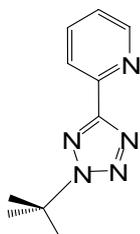
La natura dello stato emittente non è stata attribuita in modo univoco per tutta la classe di complessi. Laddove si osservano tempi di vita molto brevi, nell'ordine dei picosecondi, essi sono stati attribuiti a decadimenti imputabili ad una transizione 1MLCT , al contrario lunghi tempi di vita (superiori ai 50 ns), sono attribuibili ad emissioni provenienti da stati di tipo 3MLCT . In realtà coesistono tesi discordanti ed alcuni autori ipotizzano persino emissioni provenienti da due differenti stati quantici di tipo MLCT ed a molteplicità di spin differente che si trovano in equilibrio termico tra loro.

La sostituzione di uno dei due leganti azotati (N–N) con uno di tipo (P–P) porta ad un grosso miglioramento nelle prestazioni fotofisiche di questi complessi e ad un forte spostamento verso il blu delle loro emissioni. Gli spettri di assorbimento solitamente presentano bande MLCT piuttosto allargate tra i 350 e i 450nm. Per quanto riguarda le emissioni, con complessi di questo tipo, si possono raggiungere rese quantiche (in soluzione di CH₂Cl₂ deossigenato) del 23% ed ottenere specie eccitate con tempo di vita di oltre 15μs (in soluzione di CH₂Cl₂ deossigenato)^{68 69}. I complessi [Cu(N–N)(P–P)]⁺ hanno una resa quantica fortemente legata alla nucleofilicità del solvente e sono molto più soggetti al quenching da parte dell'ossigeno atmosferico rispetto agli equivalenti omolettici [Cu(N–N)₂]⁺. I due aspetti appena elencati confermano la tesi che gli stati emittenti siano di natura ³MLCT e che, anche per questi composti, sia importante la disattivazione da "ecciplesso pentacoordinato". Una valida ragione che spieghi, invece, lo spostamento verso il blu delle transizioni MLCT può essere considerando l'effetto elettrone-attrattore del legante (P–P) sul centro metallico. La difosfina, infatti, tende a sfavorire la retrodonazione Cu(I)-(N–N) e ciò si riscontra anche sul potenziale di ossidazione più alto del Cu (I) rispetto a quello delle specie [Cu(N–N)₂]⁺⁷⁰.

In letteratura sono riportati anche alcuni esempi di complessi difosfinici sia di tipo omolettico ([Cu(P–P)₂]⁺) che di tipo eterolettico ([Cu(P–P)(P'–P')]⁺). Questa classe di composti presenta emissioni attribuibili a transizioni MLCT molto simili a quelle già viste per i complessi di tipo [Cu(N–N)(P–P)]⁺ ma, a differenza di questi ultimi, non presentano elevate rese quantiche se non a 77K.

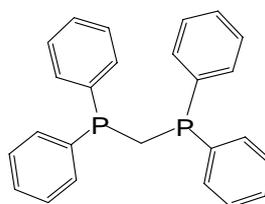
Lo studio dettagliato di quanto riportato in letteratura ha evidenziato che in definitiva le prestazioni migliori sono state raggiunte dai complessi eterolettici caratterizzati da un legante azotato bidentato ed una fosfina chelante variamente sostituita^{71 72}. Conoscendo le potenzialità esibite dal legante 2-pyridil tetrazolico, già incorporato in altri sistemi precedentemente riportati⁷³, relativamente a complessi di Pt(II), Ir(III)^{74 75} e Re(I) lo scopo di questo progetto è stato quello di testarne il comportamento anche in nuovi sistemi di Rame (I). Sono stati pertanto preparati quattro nuovi complessi di Rame(I), uno di tipo omolettico ([Cu(N–N)₂]⁺), ovvero con due leganti tetrazolici coordinati al centro metallico, e tre sistemi eterolettici ([Cu(N–N)(P–P)]⁺), caratterizzati da una fosfina bischelente,

variamente sostituita ed il legante tetrazolico. Per determinare il responso fotofisico di questi nuovi sistemi, al fine di valutare la possibilità dei complessi di Rame di costituire un'alternativa più economica rispetto ai più "comuni" emettitori di Iridio, Rutenio e Platino, è stato effettuato uno studio fotofisico sia in soluzione che allo stato solido. Nel prosieguo di questa trattazione verrà riportata da un lato la sintesi e la caratterizzazione strutturale e dall'altro la completa analisi fotofisica.



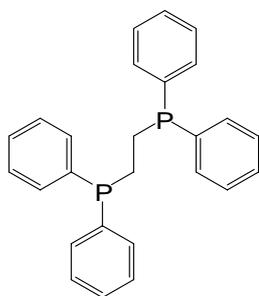
2-(2-*tert*-butyl-2*H*-tetrazol-5-yl)pyridine

NN



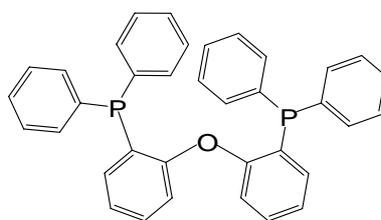
bis(diphenylphosphino)methane

PPM



1,2-bis(diphenylphosphino)ethane

PPE



2,2'-oxybis(2,1-phenylene)bis(diphenylphosphine)

POP

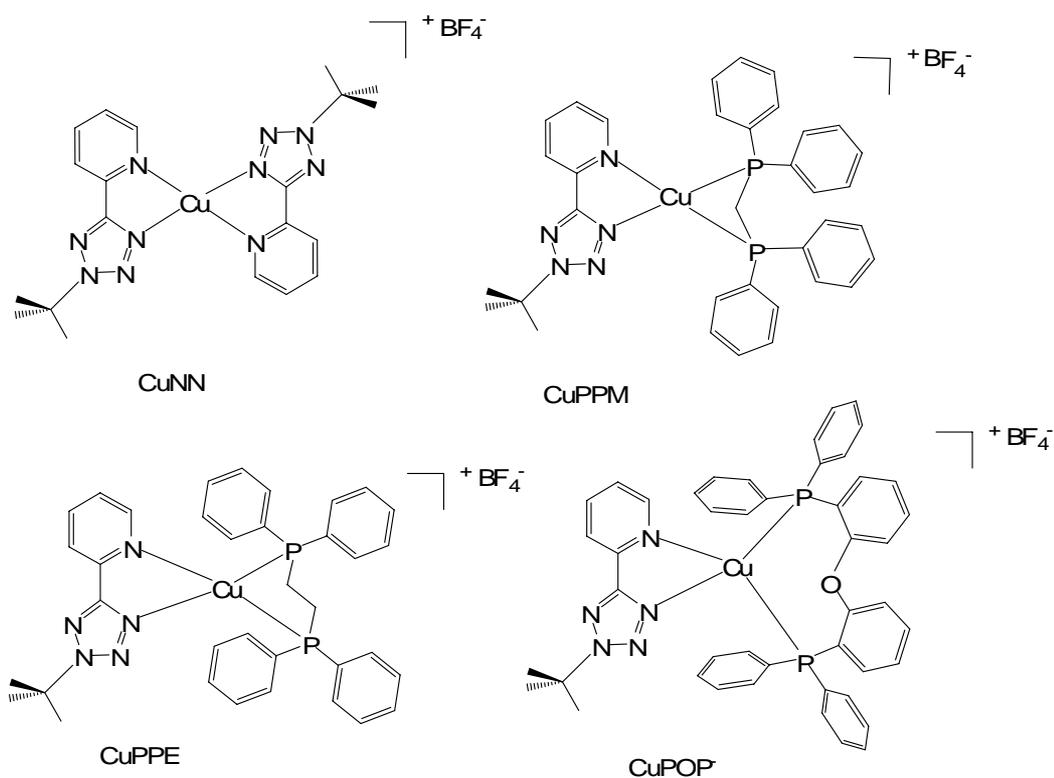


Figura 3 : Acronimi dei leganti e complessi trattati in questo capitolo.

4.1 Sintesi e caratterizzazione strutturale

Per la sintesi dei quattro complessi (figura 3) ci siamo serviti di tre fosfine commercialmente disponibili^{76 77 78} e di un legante tetrazolico (2 pyridil tetrazolo⁷⁹) opportunamente funzionalizzato^{80 81 82} con un gruppo *terz*-butilico per aumentarne la solubilità nei più comuni solventi organici.

La reazione di funzionalizzazione del legante, che avviene a temperatura ambiente per una notte, porta all'ottenimento del prodotto desiderato con elevate rese e senza richiedere ulteriori purificazioni.

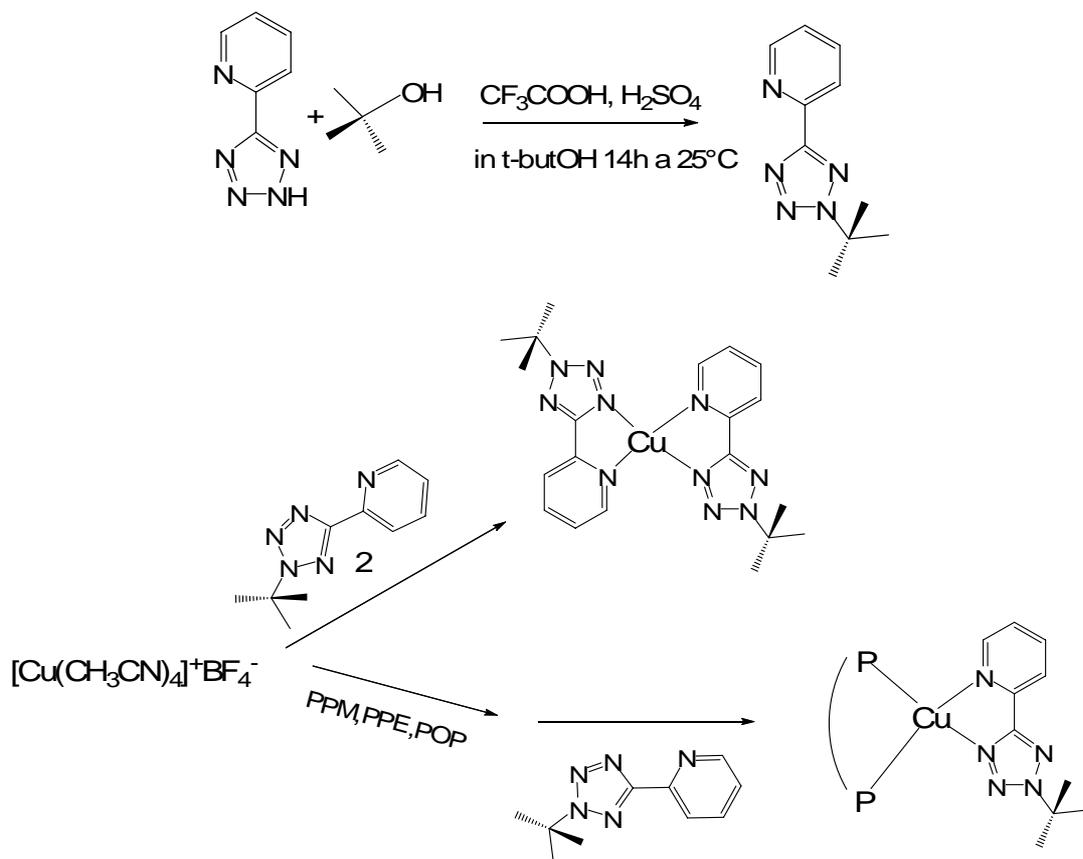


Figura 4 : Schema di reazioni per la preparazione dei complessi e del legante funzionalizzato.

I complessi studiati sono stati sintetizzati, facendo uso della tecnica Schlenk in atmosfera inerte di argon, a partire dal complesso tetrakis-(acetonitrile) Rame (I) tetrafluorato⁸³.

La sintesi, è stata effettuata a temperatura ambiente (figura 4) ed in soluzione degasata di diclorometano.

Per tutti i casi considerati la procedura prevede la solubilizzazione del complesso tetrakis(acetonitrile)-rame (I) e la successiva addizione, in rapporto stechiometrico, dei leganti; nel caso della sintesi del complesso omolettico $[\text{Cu}(\text{N-N})_2]^+$, la reazione ha richiesto tempi molto brevi (30 minuti), mentre nel caso dei tre sistemi eterolettici $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{P-P})]^+$ dopo aver aggiunto, dapprima la difosfina chelante, e successivamente il derivato tetrazolico, la reazione viene condotta per due ore.

È da rimarcare il fatto che per tutti i quattro sistemi, il prodotto viene ottenuto come precipitato cristallino usando la tecnica del doppio strato, per lenta diffusione di etere etilico nella soluzione madre di diclorometano riconcentrata.

I cristalli così ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettrometria di massa ESI e, allo stato solido, per diffrazione di raggi X. Allo stato cristallino, il complesso omolettico CuNN e l'eterolettico CuPOP danno luogo a complessi mononucleari (figura 5).

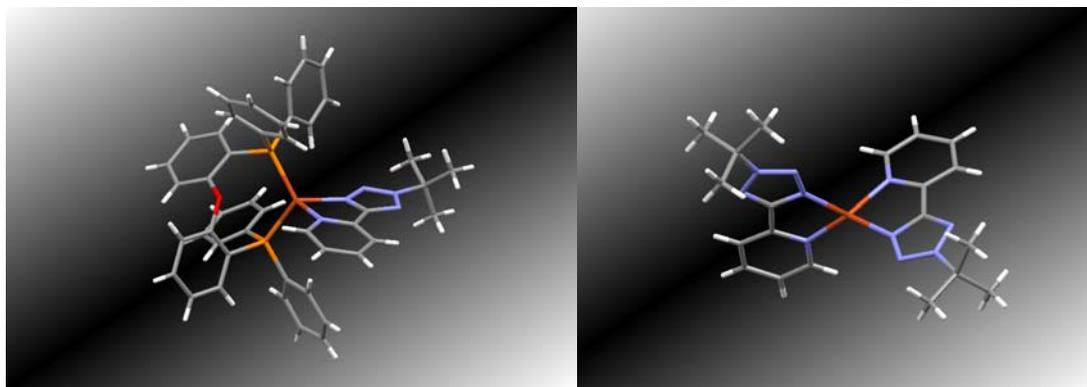


Figura 5 : Strutture ai raggi x, sinistra CuPOP, destra CuNN.

La struttura ottenuta per diffrazione di raggi X mostra un atomo di rame, con geometria pseudo-tetraedrica, chelato dai due leganti bidentati. Anche lo spettro ESI, per entrambi questi complessi, evidenzia la presenza del solo ione molecolare e delle sue frammentazioni. Nel caso di CuPPM e di CuPPE, invece, la struttura ai raggi X mostra la formazione di complessi bis-cationici binucleari (figura 6) con le fosfine a ponte tra i due centri metallici.

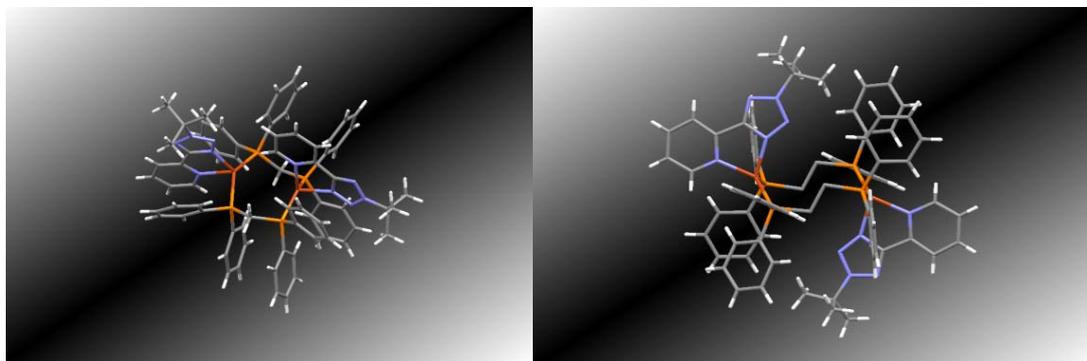


Figura 6 : Strutture ai raggi x, sinistra CuPPM, destra CuPPE.

In entrambi i casi, gli atomi metallici mantengono una geometria pseudo-tetraedrica, il legante tetrazolico chela lo stesso ione rameoso, mentre le fosfine si dispongono a ponte su due atomi di rame differenti. D'altra parte, non è ancora stato chiarito se, in soluzione, sia presente unicamente la struttura dimerica di CuPPM e CuPPE o, in alternativa, sussista un equilibrio tra le specie mononucleari e binucleari. Mediante l'analisi degli spettri di massa non si possono trarre conclusioni definitive perché lo ione molecolare potrebbe appartenere sia alla forma mononucleare che a quella dinucleare: il dimero avrebbe massa doppia, ma anche carica doppia e il rapporto massa/carica rimarrebbe invariato. Lo spettro di massa ESI di CuPPM, però, mostra la presenza sia dello ione molecolare ma anche quella di frammentazioni esclusivamente imputabili alla presenza della specie dimerica, questo dato potrebbe essere visto come una possibile prova a sostegno della presenza del solo dimero, anche in soluzione. Lo spettro di massa di CuPPE, al contrario, non mostra evidenze di ioni imputabili alle frammentazioni del complesso dinucleare. Inoltre CuPPE non risulta molto pulito: accanto allo ione molecolare ed alle sue frammentazioni, compaiono picchi attribuibili alla formazione dei complessi omolettici di tipo bis-tetrazolico e, soprattutto, bis-fosfinico.

Un'ulteriore approfondimento di questa tematica è stato condotto mediante l'analisi degli spettri NMR ^1H , ^{13}C , ^{31}P , di tutti i complessi di sintesi e per confronto, dei corrispettivi leganti liberi.

La caratterizzazione NMR di tutti i complessi è stata condotta in cloroformio deuterato, sia a temperatura ambiente che a bassa temperatura, gli spettri NMR al protone ed al carbonio non sono di facile interpretazione ciononostante si mostrano tutti in accordo con le strutture proposte.

Sia gli spettri ^1H -NMR che ^{13}C -NMR evidenziano la presenza di un solo segnale *terz-butilico*, risulta inoltre diagnostico anche il segnale di risonanza del carbonio tetrazolico compreso in un range di ppm compreso tra i 162-163 ppm a seconda del tipo di complesso, tale valore è in accordo con l'avvenuta chelazione del legante azotato in posizione N2^{8,9}.

Gli spettri NMR al fosforo-31, condotti a temperatura ambiente e disaccoppiati al protone mostrano un solo segnale di risonanza sia per ciascuna di fosfina libera, sia per tutti i tre complessi eterolettici .

L'unicità del segnale *terz*-butilico è di grande importanza in quanto indica che i due atomi di fosforo risultano chimicamente e magneticamente uguali sia nel caso della difosfina isolata, sia una volta che essa si coordina al rame. Ma questo dato è di grande importanza perché permette anche di escludere la presenza di complessi bis-fosfinici, di tipo omolettico, che potrebbero derivare sia da una scarsa selettività nella sintesi del prodotto, sia da uno scambio dei leganti in soluzione. Inoltre, poiché il segnale delle fosfine libere risuona a campi molto più alti rispetto a quello delle stesse molecole una volta coordinate al centro metallico, si può dedurre che non vi è la presenza di legante libero in equilibrio col complesso rameoso.

legante	δ_p (ppm)	complesso	δ_p (ppm)
PPM	-21.3	CuPPM	-6.9
PPE	-11.6	CuPPE	-4.3
POP	-15.7	CuPOP	-11.2

Figura 7: Tabella riassuntiva delle proprietà NMR

Registando spettri NMR a bassa temperatura, non si assiste a variazioni sostanziali se confrontati con gli quelli acquisiti a temperatura ambiente, solo nel caso del complesso CuPPM, a -20°C, si assiste ad uno sdoppiamento dei segnali relativi al gruppo *terz*-butilico e dei due nuclei di fosforo del legante PPM (figura 8). Tale comportamento è imputabile sia alla presenza di due conformeri, sia alla coesistenza di due specie in equilibrio dinamico, per esempio il complesso mononucleare in equilibrio con la sua forma dimerica.

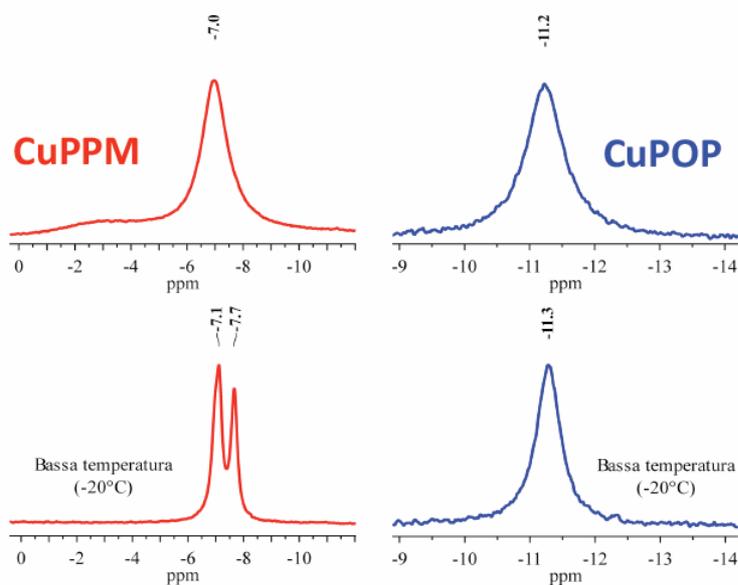


Figura 9: Spettri NMR a bassa temperatura

4.2 Proprietà fotofisiche

La caratterizzazione fotofisica dei complessi di sintesi è stata condotta dal gruppo del Dott. Nicola Armaroli presso il CNR-ISOF di Bologna

Le proprietà fotofisiche dei complessi sono state investigate in soluzione ed allo stato solido e i risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli dei corrispettivi leganti liberi.

4.2.1 Misure d'assorbimento

Gli spettri di assorbimento sono stati registrati sia in soluzione di diclorometano che di acetonitrile. Si sono indagate sia le proprietà dei leganti liberi che quelle dei complessi metallici. Per quanto riguarda i leganti, sia in CH_3CN che in CH_2Cl_2 , mostrano bande di assorbimento unicamente a lunghezze d'onda inferiori a 325nm (figura 10). Il legante terazolico mostra i più bassi coefficienti di assorbività molare, tutte le fosfine commerciali mostrano un profilo di assorbimento praticamente identico caratterizzato da un picco a 252nm. Solo il legante POP presenta una banda molto allargata e piuttosto intensa che si estende fino ai 325nm.

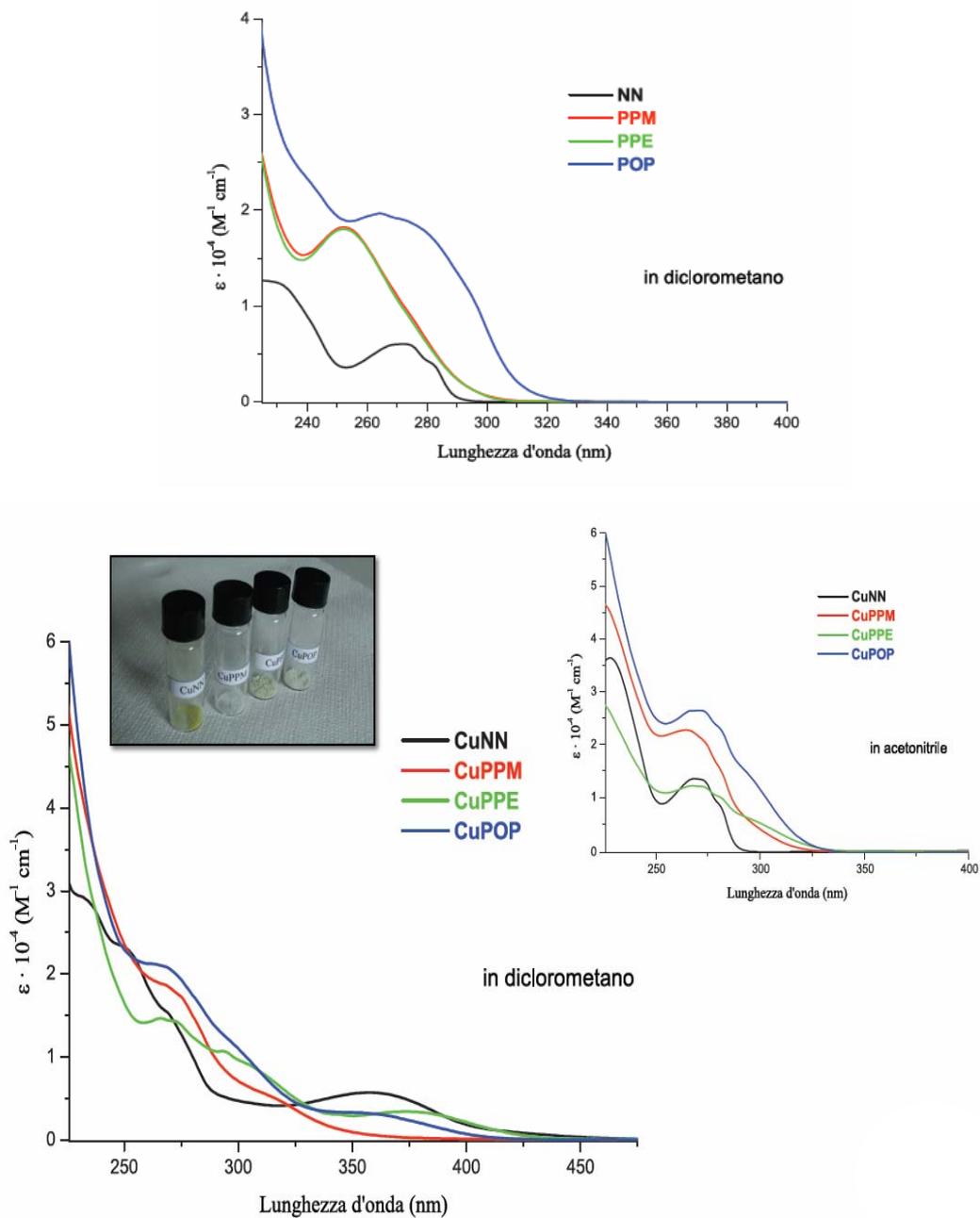


Figura 10 : Spettri di assorbimento

Gli spettri dei complessi (figura 10), d'altra parte, mostrano profili differenti a seconda del solvente utilizzato. Il fenomeno non è attribuibile al solvatocromismo ma è dovuto molto

probabilmente, alle forti proprietà coordinanti dell'acetonitrile che provoca la dissociazione dei leganti chelanti e la decomposizione dei complessi di partenza.

Gli spetti in CH_3CN , infatti, non presentano bande d'assorbimento a lunghezza d'onda superiore a 330nm, bande che sarebbero attribuibili a transizioni MLCT, ma mostrano unicamente un profilo d'assorbimento imputabile alla presenza dei leganti liberi in soluzione. Un fenomeno opposto si riscontra in CH_2Cl_2 , dove le bande a trasferimento di carica sono evidenti soprattutto per il complesso omolettico CuNN. Questo, infatti, presenta transizioni MLCT centrate a 360nm. Per quanto riguarda i complessi eterolettici, le transizioni imputabili a stati MLCT risultano più deboli e la loro energia dipende notevolmente dal tipo di fosfina coordinata. Il complesso CuPPM mostra la transizione MLCT più energetica: essa ha massimo a circa 320nm e si presenta come una spalla a fianco delle transizioni ligando-centrate; CuPPE e CuPOP mostrano bande a trasferimento di carica un poco più strutturate, con massimi di assorbimento rispettivamente a 380 e 350nm.

4.2.2 Misurazioni delle proprietà emittive

Tutti i complessi, ad eccezione di CuNN, mostrano proprietà emittive piuttosto buone, soprattutto allo stato solido. Gli spettri di emissioni sono stati acquisiti eccitando ciascun campione a due differenti lunghezze d'onda, ovvero in corrispondenza della transizione LC corrispondente a 280 nm e in corrispondenza del massimo della transizione MLCT, il tipo di stati emittenti popolato è risultato indipendente dalla frequenza della lunghezza d'onda d'eccitazione.

La caratterizzazione in diclorometano non ha dato risultati facilmente interpretabili, né per quanto riguarda lo studio delle soluzioni in equilibri con l'aria, né per quelle deossigenate. Gli unici complessi emittenti sono risultati CuPPM e CuPOP (figura 11). Entrambi manifestano una debole emissione molto allargata di tipo $^3\text{MLCT}$ centrata rispettivamente a 510nm e 525nm (figura 12). Le emissioni sono di così scarsa intensità che non è stato possibile determinarne con esattezza le rese quantiche, in ogni caso considerato non superiori a 10^{-5} .

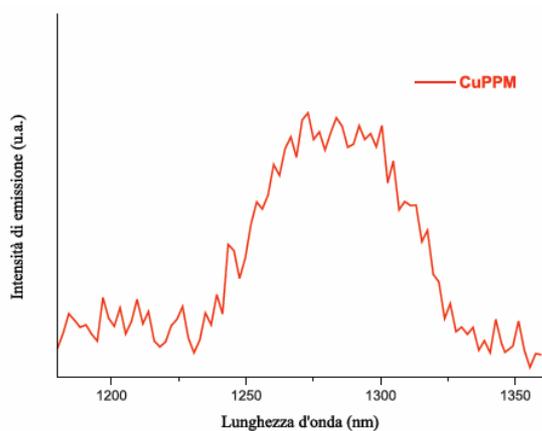
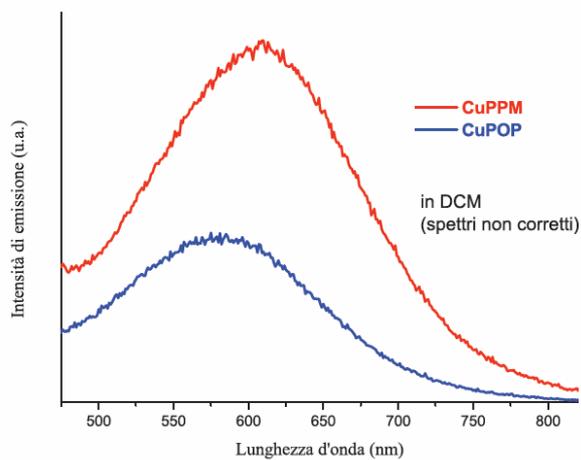


Figura 11: Spettri di emissione in soluzione

Complesso	λ_{max} (nm)	τ (μs)
CuPPM	510	150
CuPPE	528	240
CuPOP	530	260

Figura 12: Tabella riassuntiva del comportamento fotofisico

I tempi di vita, nell'ordine delle centinaia di microsecondi (figura 12), sembrano confermare l'ipotesi di una fosforescenza da tripletto. In particolare i due sistemi con tempi di vita maggiore sono CuPPE e CuPOP.

Lo studio delle proprietà fotoemittive è stato condotto anche allo stato solido, sia disperdendo ciascun campione in una matrice di KBr, sia sciogliendo i complessi in una matrice polimerica. Sebbene tutti i complessi eterolettici si siano dimostrati buoni emettitori (come già detto, CuNN si è sempre mostrato non fotoattivo), l'eccitazione di tutti i composti a qualsiasi lunghezza d'onda d'assorbimento ha portato alla rapida degradazione del complesso e ad un drastico crollo delle rese quantiche.

L'andamento delle emissioni allo stato solido (figura 13) rispecchia l'andamento già riscontrato sia in soluzione che a 77K: l'emettitore più energetico risulta essere CuPPM con un'emissione centrata a 484 nm, CuPPE mostra una banda con massimo a 493nm, mentre CuPOP ha l'emissione più spostata verso il rosso (a 532nm).

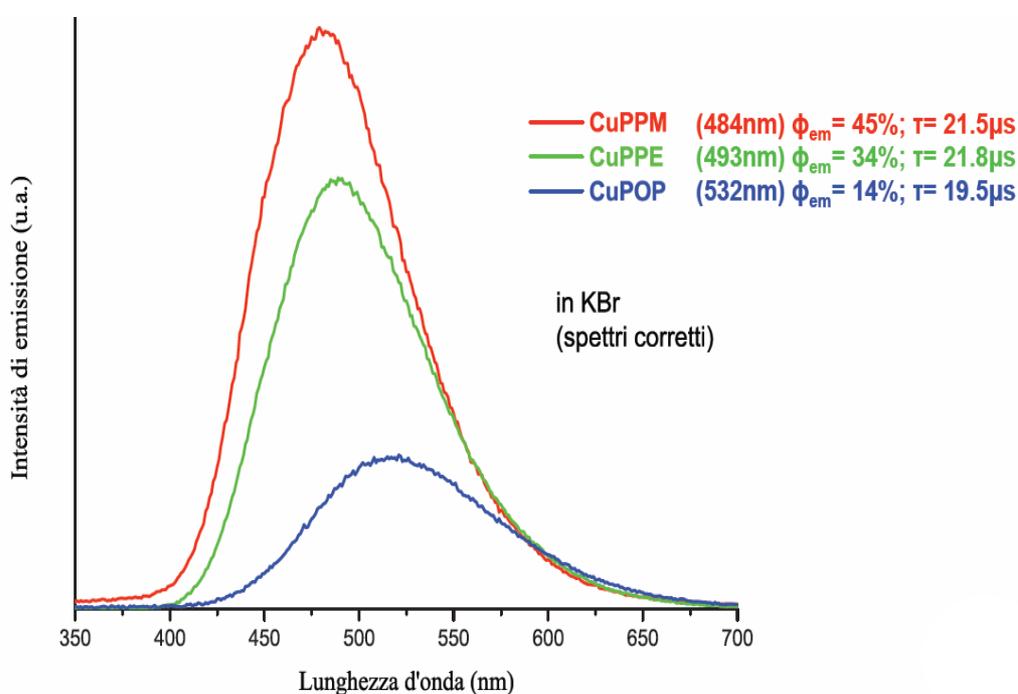


Figura 13: Spettri di emissione allo stato solido in KBr

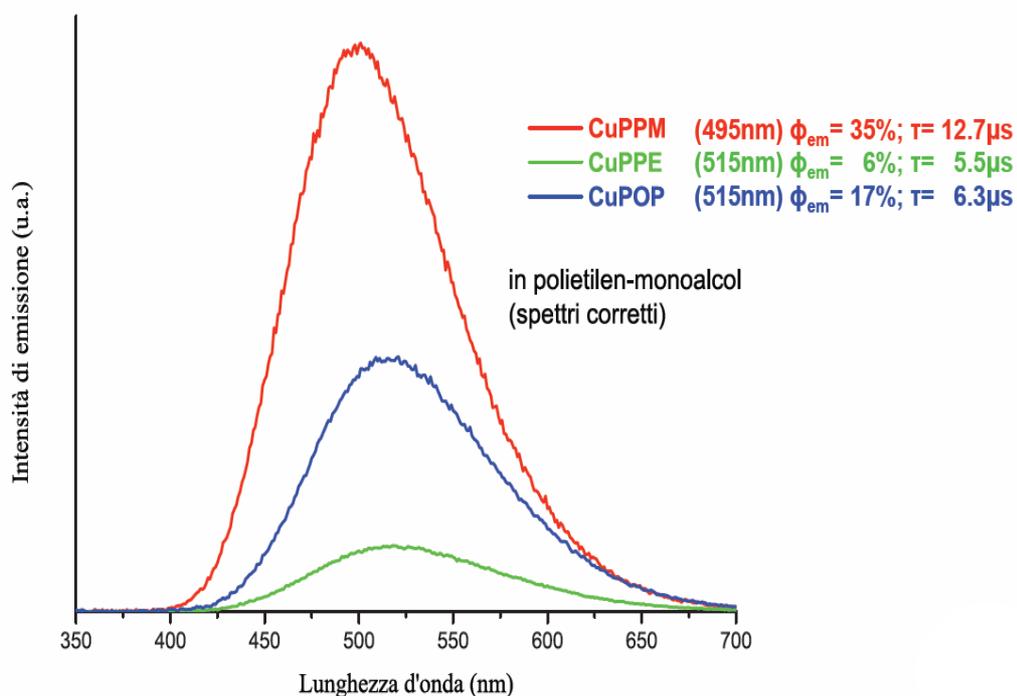


Figura 14: Spettri di emissione allo stato solido in matrice polimerica

Le migliori rese quantiche^{84 85 86 87} sono sempre quelle di CuPPM che arrivano fino ad un 45% in pasticca di KBr, ma anche CuPPE e CuPOP mostrano performance invidiabili (rispettivamente del 34% e 14%). L'efficienza inferiore riscontrabile in film polimerico probabilmente si deve imputare al fatto che, al momento della deposizione del film, i complessi vengono solubilizzati in cloroformio: questo può portare ad una parziale degradazione dei composti e ad una loro più debole emissione. Le rese di CuPPE in polimero, infatti, vedono un calo al 6%: anche in soluzione di CH_2Cl_2 , infatti, tale complesso non mostra emissioni. I decadimenti degli stati eccitati, calcolati con la tecnica del Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC)⁸⁸, (figura 15) sono stati interpretati come fenomeni biesponenziali: ciò è dovuto probabilmente alla disomogeneità e all'anisotropia del campione solido, piuttosto che alla presenza di più stati emittivi o più molecole fotoattive, data anche l'elevato grado di purezza dei composti. I tempi di vita di

tutti i complessi sono perfettamente in linea con quelli riportati in letteratura per composti simili.

	Pasticche in KBr			Film Polimerici		
	λ_{\max} (nm)	Φ_{em} (%)	τ (μs)	λ_{\max} (nm)	Φ_{em} (%)	τ (μs)
CuPPM	484	45	4.9 (15%) 21.5 (85%)	495	35	2.8 (16%) 12.7 (84%)
CuPPE	493	34	4.3 (13%) 21.8 (87%)	515	6	0.8 (17%) 5.5 (83%)
CuPOP	532	14	3.3 (33%) 19.5 (67%)	515	17	0.8 (10%) 6.3 (90%)

Figura 15: Tabella riassuntiva

Ciò che emerge da questo studio è che, al pari di quanto era già osservato per altri composti precedentemente riportati in questa dissertazione, i leganti tetrazolici risultano essere un'ottima classe di leganti per la costituzione di sistemi fotoattivi. In particolare in questo capitolo si sono valutate le prestazioni di nuovi composti tetrazolici di Rame (I), i sistemi ottenuti sono innanzitutto cationici, quindi buoni candidati per l'incorporazione in devices di tipo LEECs e a tal proposito mostrano elevati rendimenti quantici, soprattutto in solido (CuPPM 45 %). Le non eccellenti prestazioni fotofisiche in soluzione, possono essere incrementate variando la natura del controione, che in questo tipo di sistemi, nei processi che regolano l'emissione di luce, gioca un ruolo fondamentale.

4.3 Parte Sperimentale

Sintesi del precursore Rame (I) tetrakis(acetonitrile-N) tetrafluoroborato

In un pallone a due colli da 250ml, sotto atmosfera inerte di argon, si aggiungono 5g (pari a 35mmol) di Cu₂O e 30ml di acetonitrile. Mantenendo la miscela sotto agitazione per mezzo di un agitatore magnetico, si aggiunge, goccia a goccia, una soluzione di HBF₄ al 30% in H₂O. L'aggiunta di acido termina quando la miscela perde la tipica colorazione rossastra dell'ossido di partenza. A reazione terminata si osserva la precipitazione del complesso di Rame (I) tetrakis(acetonitrile-N) tetrafluoroborato come solido bianco.

In seguito si aggiungono altri 30ml di acetonitrile caldo per sciogliere tutto il precipitato formatosi. Si lascia che la soluzione vada a temperatura ambiente e si porta il prodotto a secco. Si procede ad una serie di lavaggi in etere etilico sotto atmosfera inerte e il complesso ottenuto viene lasciato asciugare sotto vuoto per alcune ore.

Resa della reazione: pressoché quantitativa.

Spettro di massa ESI: M⁺: 314m/z.

Sintesi del complesso CuNN

In uno schlenk, mantenuto sotto atmosfera inerte di argon vengono introdotte 1.0 mmol di precursore Rame (I) tetrakis(acetonitrile-N) tetrafluoroborato, disciolte in 20 ml di CH₂Cl₂, opportunamente anidrificato. Si aggiungono 2 eq di legante tetrazolico NN e si attende fino a quando la soluzione non si colora di giallo.

A quel punto, si concentra la soluzione e si mette in doppio strato, aggiungendo circa 20 ml di etere etilico.

Resa della reazione: 87%.

Spettro di massa ESI: M⁺: 469m/z.

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃) 8.67 (1 H), 8.29 (1 H), 8.15(1 H), 7.74 (1 H), 7.26 (1 H), 1.82 (9 H)

¹³C{H}-NMR: (101 MHz, CDCl₃) 163.3, 150.7, 143.9, 139.8, 128.4, 122.7, 67.2, 29.5.

Sintesi dei complessi CuPPM, CuPPE, CuPOP

In uno schlenk, mantenuto sotto atmosfera inerte di argon vengono introdotte 1.0 mmol di precursore Rame (I) tetrakis(acetonitrile-N) tetrafluoroborato, disciolte in 20 ml di CH₂Cl₂, opportunamente anidrificato. Si aggiunge 1 eq di legante fosfinico e si attende fino due ore.

Trascorso tale tempo si procede all'aggiunta di 1 eq di legante tetrazolico NN e si attende ancora un'ora. A quel punto, si concentra la soluzione e si mette in doppio strato, aggiungendo circa 20 ml di etere etilico.

CuPPM

Resa della reazione: 75%.

Spettro di massa ESI: M⁺: 650 m/z.

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃) 8.52 (1 H m), 7.71 (1 H m), 7.23-6.75 (21 H m), 3.70 (2 H m), 1.84 (9 H s)

¹³C{H}-NMR: (101 MHz, CDCl₃) 162.3, 151.0, 142.6, 138.8, 130.5, 129.0, 122.3, 110.2, 67.4, 29.6, 26.2.

³¹P{H}-NMR (162 MHz, CDCl₃) -7.0 (s)

CuPPE

Resa della reazione: 71%.

Spettro di massa ESI: M⁺: 664 m/z.

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃) 8.41 (1 H d), 8.33 (1 H d), 8.26 (1 H t), 7.54-7.30 (20 H m), 2.58 (4 H m), 1.90 (9 H s)

¹³C{H}-NMR: (101 MHz, CDCl₃) 163.0, 150.9, 142.6, 143.8, 140.3, 132.8, 132.4, 131.1, 130.75, 129.6, 129.4, 128.3, 123.67, 67.6, 66.2, 29.7, 26.4, 15.6

³¹P{H}-NMR (162 MHz, CDCl₃) -7.0 (s)

CuPOP

Resa della reazione: 85%.

Spettro di massa ESI: M⁺: 804 m/z.

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃) 8.28-8.18 (2 H m), 8.09 (1 H d), 7.51-6.60 (31 H m), 1.71 (9 H s)

¹³C{H}-NMR: (101 MHz, CDCl₃) 162.46, 158.6, 150.1, 143.6, 140.3, 134.5, 132.5, 130.8, 129.1, 127.9, 125.4, 123.7, 123.38, 120.7, 67.1, 29.6.

³¹P{H}-NMR (162 MHz, CDCl₃) -11.2.0 (s)

Bibliografia

- ⁶⁶ M. Miller, P. Gantzel and T. Karpishin, *Inorg Chem*, **1998**, *37*, 2285-2290
- ⁶⁷ R. Everly, and D. Mc Millin, *Photochemistry and photobiology*, **1989**, *50*, 711-716
- ⁶⁸ N. Armaroli, G. Accorsi, M. Holler, O. Moudam, J. Nierengartn, Z. Zhou, R. Wegh and R. Welter, *Advanced Materials*, **2006**, *18*, 1313-1316.
- ⁶⁹ D. Cuttel, S. Kuang, P. Fanwick, D. Mc Millin and R. Walton, *JACS*, **2002**, *124*, 6-7
- ⁷⁰ S. Kuang, D. Cuttel, D. Mc Millin, P. Fanwick and R. Walton *Inorg Chem* **2002**, *41*, 3313-3322
- ⁷¹ N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali and A. Listorti in *Photochemistry and photophysics of coordination compound I*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberger Platz 3, D-14197, Berlin Germany, **2007**, vol. 280, 69-115.
- ⁷² T. Mc Cormick, W. Jia and S. Wang, *Inorg Chem*, **2006**, *45*, 147-155.
- ⁷³ S. Stagni, E. Orselli, A. Palazzi, L. De Cola, S. Zacchini, M. Marcaccio, C. Femoni, and S. Zanaini, *Inorg Chem* **2007**, *46*, 9126-9138.
- ⁷⁴ S. Stagni, S. Colella, A. Palazzi, G. Valenti, S. Zacchini, F. Paolucci, M. Marcaccio, R. O. Albuquerque and L. De Cola, *Inorg Chem*, **2008**, *47*, 10509-10521
- ⁷⁵ M. Cocchi, J. Kalinowsky, S. Stagni and S. Muzzioli, *Applied Physics Letters*, **2009**, *94*, year.
- ⁷⁶ O Moudam, A. Kaeser, A. Delavaux-Nicot, C. Duhaion, M. Holler, G. Accorsi, N. Armaroli, I. Segui, J. Navarro P. Destruel and J.F. Nierengarten, *Chem Comm*, **2007**, 3077-3079.
- ⁷⁷ S. Kuang, D. Cuttel, D. Mc Millin, P. Fanwick and R. Walton, *Inorganic Chemistry Communications*, **2002**, *41*, 3313-3322
- ⁷⁸ S. Kuang, P. Fanwick and R. Walton, *Inorganic Chemistry Communications*, **2002**, *5*, 175.
- ⁷⁹ H. Kanno, H. Yamauchi, Y. Ichikawa and S. Isoda, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, **1991**, *39*, 1099-1105.
- ⁸⁰ W. Finnegan, A. Henry and R. Lofquist, *JACS*, **1958**, *80*, 3908, 3911.
- ⁸¹ S. J. Wittemberg and B. G. Donner, *JOC*, **1993**, *58*, 4139-4141.
- ⁸² A. El Ahl, S. Elmorsy, A. Helbeheery and F. Amer, *Tetrahedron Letters*, **1997**, *58*, 1257-1260.
- ⁸³ P.J. Jones and O. Crespo, *Acta Crystallographica Section C*, **1998**, *54*, 18-20.
- ⁸⁴ G. Accorsi and A. Barbieri, *European Photochemistry Association Newsletter*, **2006**, 26-35.
- ⁸⁵ J. De Mello, H. Wittman and R. Friend, *Advanced Materials*, **1997**, *9*, 230-&.
- ⁸⁶ L. Rohwer and J. Martin, *Journal of Luminescence*, **2005**, *115*, 77-90.

⁸⁷ T. S. Ahn, R. O. Alkaysi, A. M. Mueller, K.M. Wentz, and C. J. Bardeen, *Review of Scientific Instrument*, **2007**, 78, year.

⁸⁸ L. Moggi, A. Juris and M.T. Gandolfi, *Manuale del fotochimica*, Bonomia, University Press **2006**.

