

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Triazolilideni funzionalizzati come versatili carbeni mesoionici in complessi luminescenti

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Federico Rocchi

RELATORE

Prof.ssa Letizia Sambri

CORRELATORE

Dott. Elia Matteucci

Anno Accademico 2016-2017

INDICE

Riassunto	1
1. Introduzione	3
1.1 Un' importante specie chimica: i carbeni.....	3
1.2 La ciclizzazione azide-alchino mediata da Cu(I): esempio perfetto di "Click chemistry"	5
1.3 I complessi luminescenti di Ir(III).....	9
1.4 Luminescenza.....	12
2. Obiettivo della tesi	18
3. Risultati e discussione	20
3.1 Sintesi dei sali di 1,2,3-triazolio.....	20
3.2 Sintesi dei complessi di iridio	26
3.3 Calcoli computazionali.....	35
4. Conclusioni	42
5. Parte sperimentale	43
5.1 Materiali e metodi	43
5.2 Sintesi dei sali di 1,2,3-triazolio.....	44
5.3 Sintesi dei complessi di iridio	51
5.4 Dettagli computazionali	60
6. Bibliografia	61

Riassunto

Gli 1,2,3-triazolilideni appartengono alla classe dei carbeni anormali/mesoionici *N*-eterociclici, ovvero carbeni singoletto in cui il centro carbenico è direttamente legato ad almeno un atomo di azoto dell'eterociclo, e per i quali non è possibile scrivere una forma di risonanza senza separazione di carica. Poiché la sintesi dei loro precursori è semplice e la scelta dei sostituenti dell'anello triazolico molto varia, l'impiego degli 1,2,3-triazolilideni come leganti bidentati per la formazioni di opportuni complessi metallici risulta molto interessante.

In questo lavoro viene presentata la sintesi dei sali di 1,2,3-triazolio 1-benzil-3-metil-4-(piridin-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-3-io (**L1-X**), 3-metil-1-fenil-4-(piridin-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-3-io (**L2-X**) (X=OTf, I) e 1,1'-dibenzil-3-metil-1*H*,1'*H*-[4,4'-bi(1,2,3-triazol)]-3-io (**L3-I**), che attraverso la formazione dei corrispondenti triazolilideni sono stati impiegati come leganti bidentati ancillari per la sintesi di tre complessi di Ir(III) cationici (**A-BF₄**, **B-BF₄** e **C-BF₄**) e di uno neutro (**D**).

I complessi sintetizzati sono stati caratterizzati attraverso spettroscopia NMR, e sono stati effettuati calcoli DFT per confrontare, una volta effettuata la caratterizzazione fotofisica, i risultati ottenuti con le misure sperimentali.

Abstract

1,2,3-Triazolylidenes belong to the class of abnormal *N*-heterocyclic carbenes, which are singlet carbenes with the carbonic center directly bound to at least one nitrogen atom of the heterocycle, and no uncharged resonance structure can be drawn. Since their precursors synthesis is quite simple and it allows the variation of the substituents on the triazolic ring, the use of 1,2,3-triazolylidenes as bidentate ligands for appropriate metallic complexes is very interesting.

In the present work I report the synthesis of 1,2,3-triazolium salts 1-benzyl-3-methyl-4-(pyridin-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol-3-ium (**L1-X**), 3-methyl-1-phenyl-4-(pyridin-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol-3-ium (**L2-X**) (X=OTf, I) and 1,1'-dibenzyl-3-methyl-1*H*,1'*H*-[4,4'-bi(1,2,3-triazol)]-3-ium iodide (**L3-I**), that after the formation of the corresponding triazolylidenes have been employed as bidentate ancillary ligands for the synthesis of three cationic Ir(III) complexes (**A-BF₄**, **B-BF₄** e **C-BF₄**) and a neutral one (**D**).

The synthesized complexes were characterized with NMR spectroscopy, and DFT computational calculations have been performed to compare, once photophysical characterization has been made, the obtained results with experimental measures.

1. Introduzione

Al fine di poter illustrare con la maggior chiarezza possibile il lavoro svolto durante la mia tesi, è bene soffermarsi, prima della descrizione dei risultati ottenuti, sulla descrizione di alcuni argomenti generali che sono alla base della mia ricerca.

1.1 Un' importante specie chimica: i carbeni

Un carbene è una specie chimica altamente reattiva con formula R^1R^2C nella quale l'atomo di carbonio ibridato sp^2 ha due elettroni di valenza non impegnati in legami. Questi due elettroni possono occupare entrambi lo stesso orbitale o trovarsi in due orbitali diversi: nel primo caso si ha un carbene singoletto, mentre nel secondo un carbene tripletto (Figura 1.1).

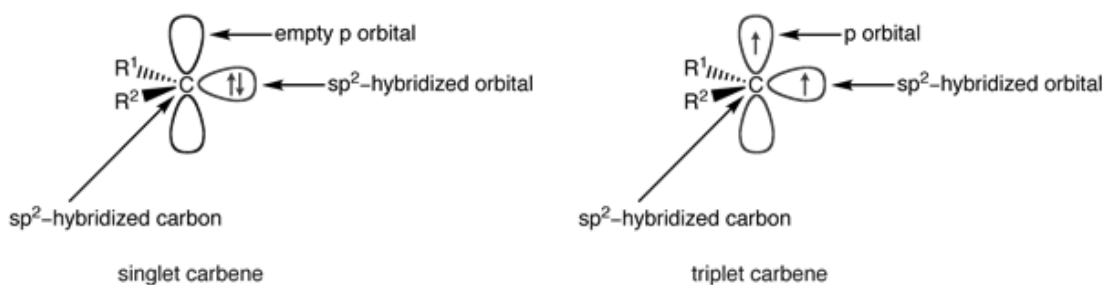


Figura 1.1: Rappresentazione di un carbene singoletto e di un carbene tripletto.

La reattività di un carbene dipende molto dai sostituenti presenti e dall'eventuale presenza di metalli.

Una classe di composti che sta acquisendo molto rilievo è quella dei carbeni *N*-eterociclici (NHCs), ossia carbeni singoletto in cui il centro carbenico è direttamente legato ad almeno un atomo di azoto dell'eterociclo. Essi sono specie nucleofile elettronricche in cui il centro carbenico è stabilizzato dal carattere σ -elettron-attraattore e π -elettron-donatore degli atomi di azoto.

Grazie alle loro proprietà di σ -elettron-donatori i leganti NHC formano legami più forti con i centri metallici rispetto alla maggior parte dei leganti classici, come le fosfine, portando così alla formazione di complessi di metalli di transizione in genere più stabili e resistenti alla decomposizione.¹ gli NHCs si legano ai metalli via legame σ mentre il contributo di π -retrodonazione è quasi sempre trascurabile; diventa significativo con i metalli del Gruppo 11, cioè rame, argento e oro. Questi complessi metallo–NHCs trovano importante utilizzo in catalisi omogenea.

I carbeni singoletto, in cui un atomo di carbonio possiede sei elettroni di valenza, quattro impiegati nel legame con altri due atomi e due che costituiscono un “*lone pair*”, sono così reattivi da essere stati a lungo considerati non isolabili e caratterizzabili. Questa visione cambiò quando si scoprì che attaccando all’atomo di carbonio divalente sostituenti ingombranti e/o capaci di donare elettroni, conferendo stabilizzazione elettronica, si venivano a produrre carbeni che potevano essere isolati² e il primo carbene cristallino venne ottenuto attraverso deprotonazione di un sale di imidazolio.³

In generale, si possono identificare tre tipi di carbeni *N*-eterociclici, come mostrato in Figura 1.2:⁴

- (1) carbeni *N*-eterociclici normali (carbeni di Arduengo; strutture **A-E**);
- (2) carbeni remoti (rNHCs): non c’è nessun eteroatomo adiacente al carbene, strutture **F** e **G**;
- (3) carbeni anormali (o mesoionici) (aNHCs o MICs): carbeni per i quali non è possibile scrivere una forma di risonanza senza separazione di carica, strutture **H** e **I**).

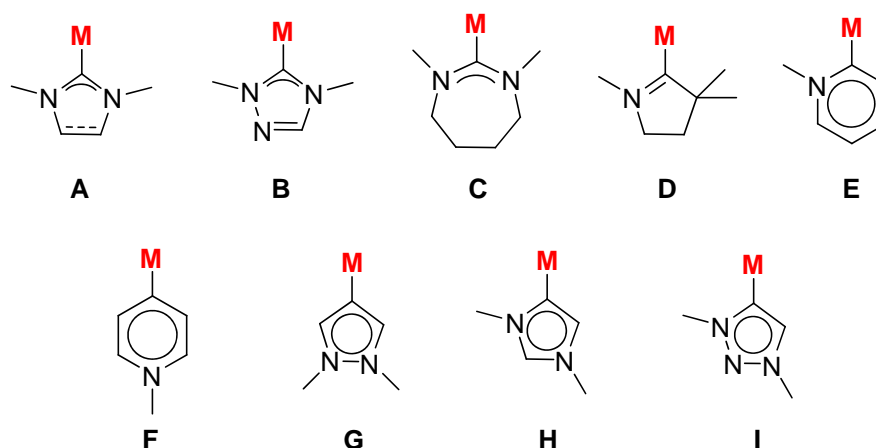


Figura 1.2: Rappresentazione generica di complessi metallo–carbeni *N*-eterociclici.

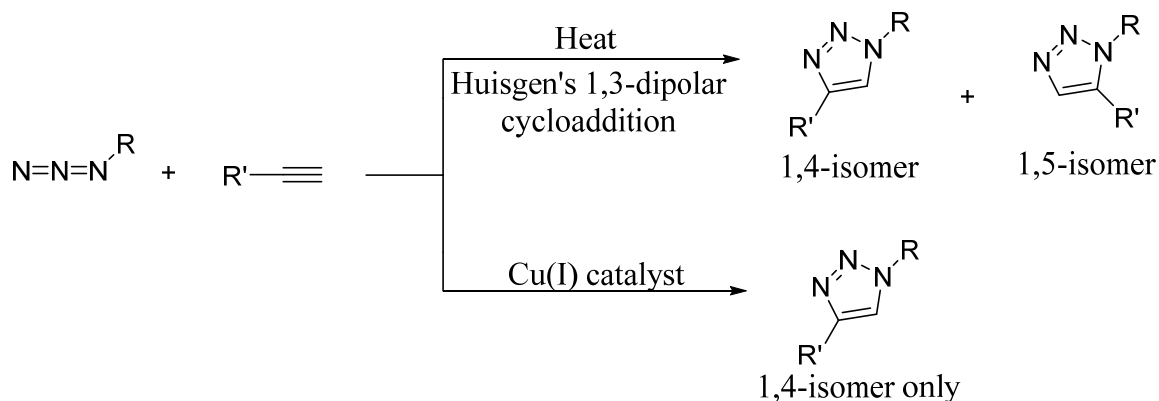
Tra i carbeni anormali una classe che sta riscuotendo sempre maggior interesse è costituita dai 1,2,3-triazolilideni (**I**, Figura 1.3), che derivano dalla sostituzione formale dell'unità C(2)-R negli imidazolilideni con azoto. Essi hanno un carattere donatore più forte degli analoghi NHC, la loro sintesi è relativamente semplice e i complessi che possono formare si ottengono a partire dai precursori sali di triazolio attraverso procedure di metallazione.

1.2 La ciclizzazione azide-alchino mediata da Cu(I): esempio perfetto di “Click chemistry”⁵

Il termine “click chemistry” è stato per la prima volta introdotto da Sharpless nel 2001: esso fa riferimento ad un nuovo approccio alla sintesi organica in cui si sfruttano reazioni definite “near perfect”, in cui due gruppi funzionali di due molecole reagiscono velocemente e selettivamente, da qui il termine di chimica a scatto, portando alla formazione di un prodotto più complesso. Tali reazioni devono soddisfare requisiti precisi: devono essere efficienti e selettive e avere un ampio campo di applicazione, dando quindi rese elevate con diversi reagenti di partenza. Devono avere un'efficienza atomica elevata ed essere semplici da condurre, non essere sensibili alla presenza di ossigeno o di acqua, e utilizzare reagenti largamente disponibili o facilmente reperibili; inoltre anche la purificazione e l'isolamento dei prodotti devono essere semplici.

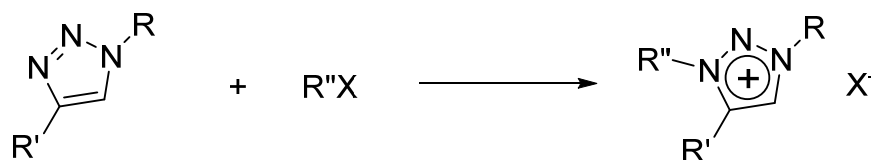
L'esempio probabilmente più importante di “click chemistry” è la cicloaddizione azide-alchino catalizzata da Cu(I) (CuAAC). Si tratta di una variante della cicloaddizione 1,3-dipolare di Huisgen tra un'azide (1,3-dipolo) e un alchino (dipolarofilo) per dare un 1,2,3-triazolo.⁶ La reazione di Huisgen appartiene alla classe delle reazioni pericicliche [3+2], e nonostante sia altamente esotermica (ΔH^0 tra -50 e -65 kcal mol⁻¹), l'energia di attivazione è molto elevata e per questo la velocità di reazione risulta bassa anche a temperatura elevata. La conseguenza è l'ottenimento di regioisomeri 1,4 e 1,5-disostituiti, che non ne ha permesso una larga applicazione.

Nella CuAAC la velocità di reazione risulta maggiore grazie all'utilizzo di Cu(I) in quantità catalitiche, rendendo possibile condurre la reazione a temperatura ambiente e ottenendo unicamente l'isomero 1,4-sostituito come prodotto (Schema 1.1).⁴



Schema 1.1: Confronto tra reazione di Huisgen e cicloaddizione azide-alchino catalizzata da Cu(I).

Il triazolo1,4-sostituito che si forma può essere alchilato per ottenere il corrispondente sale di triazolio 1,3,4-sostituito (Schema 1.2).



Schema 1.2: Sintesi di un sale di triazolio 1,3,4-sostituito.

Il catalizzatore di rame cambia drasticamente il meccanismo e il risultato della reazione. Le caratteristiche della cicloaddizione azide-alchino catalizzata da rame sono:

- 1- La velocità è circa 10^7 volte maggiore del processo non catalizzato; ciò è dovuto all'elevato ΔG di reazione e alla scarsa polarità del dipolo nella reazione non catalizzata che portano ad avere un'elevata energia di attivazione. La reazione catalizzata da rame procede invece velocemente in un intervallo di temperature tra 0 e 25 °C.
- 2- Non è influenzata significativamente dalle proprietà steriche ed elettroniche dei gruppi attaccati ai centri reattivi dell'azide e dell'alchino. Tuttavia le azidi primarie reagiscono più velocemente delle azidi secondarie. In generale le azidi risultano essere piuttosto reattive: solo carbonil-azidi e solfonil-azidi richiedono particolare attenzione a causa dell'instabilità del substrato.⁷
- 3- Non sono necessari gruppi protettori in quanto la maggior parte dei gruppi funzionali organici e inorganici è inerte nelle condizioni di reazione.
- 4- Non sono necessari solventi anidri.

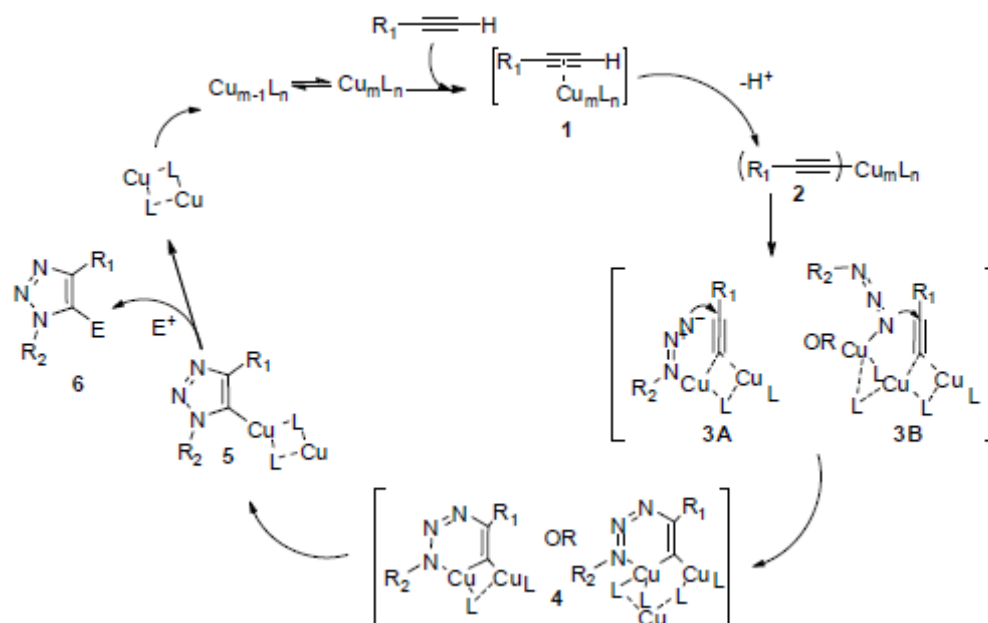
- 5- L'unità 1,2,3-triazolica che si viene a formare presenta carattere aromatico e gode di elevata stabilità chimica, di un forte momento dipolare (pari a 5.2-5.6 D)⁸ e della capacità di accettare legami idrogeno, grazie agli atomi di azoto in posizione 2 e 3 che sono in grado di fungere da deboli accettori.^{9, 10}

Possono essere utilizzate diverse fonti di rame(I):¹¹ sali di rame (ioduro, bromuro, cloruro, acetato) e complessi di coordinazione come $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{OTf}$. In solventi acquosi sono favoriti rame bromuro e acetato, insieme al rame(I) ottenuto *in situ* dalla riduzione di CuSO_4 ; in solventi organici funziona bene il rame acetato

L'impiego di ascorbato, un riducente debole, fu introdotto da Fokin e collaboratori come un'alternativa più conveniente alle condizioni di assenza di ossigeno.³ Il suo utilizzo, insieme al solfato di rame(II), largamente disponibile e stabile, costituisce la metodica più pratica per la sintesi di 1,2,3-triazoli con rese elevate. Può essere usato anche Cu(I) in quanto le specie di rame(II) che si vengono a formare vengono ridotte dall'ascorbato alla forma attiva cataliticamente, oppure direttamente rame elementare addizionato alla miscela di reazione: è sufficiente lasciare in agitazione per 12-24 ore e il rame che si ossida e forma la patina superficiale di rame(I) è sufficiente per iniziare il ciclo catalitico. Il ruolo catalitico del rame nella sintesi degli 1,2,3-triazoli sin dalla scoperta di questa importante reazione è stato oggetto di dibattiti. Recenti calcoli DFT hanno dimostrato che la catalisi è mediata da più di un atomo di rame¹² e che l'aumento della velocità della reazione catalizzata è dovuto ad un processo non concertato che porta ad un abbassamento dell'energia dello stato di transizione di 11 kcal/mol rispetto al processo non catalizzato.

Inizialmente il Cu(I) coordina gli elettroni π dell'alchino, abbassando in tal modo la pK_a del protone terminale che può essere rimosso anche in condizioni acquose blande. Si ha così la formazione esotermica dell'acetiluro di rame **2** (Schema 1.3). Quest'ultimo si coordina all'azide portando alla formazione dell'intermedio **3**. Nello stato di transizione azide e alchino possono non essere coordinati allo stesso atomo di rame: l'intermedio **3B** risulta anzi essere favorito e chiarisce meglio come il processo sia regioselettivo. Segue poi un riarrangiamento del complesso in un metallociclo a 6 membri (**4**); la reazione è esotermica ($\Delta H = 12.6$ kcal/mol) e presenta una barriera energetica di 18.7 kcal/mol. La contrazione del nucleo a 6 termini porta alla formazione dell'anello 1,2,3-triazolico **5** a cinque termini, che risulta coordinato ad un solo atomo di rame. Infine il complesso **5**

rilascia il nucleo triazolico libero **6** e la specie L-Cu(I) in seguito a protonazione o reazione con altri elettrofili.



Schema 1.3: Meccanismo della cicloaddizione azide-alchino catalizzata da Cu(I).

Le potenzialità di questa reazione risiedevano, oltre che nell'elevata selettività, anche nella possibilità di variare i sostituenti del triazolo. Ciò ha consentito il design e la sintesi di molecole che possono funzionare da leganti bidentati per la formazione di opportuni complessi metallici.

In particolare, i fenil (**A**, Figura 1.3) e i piridil-triazoli (**B**, (Figura 1.3) sono molto utilizzati nella sintesi di complessi di metalli di transizione luminescenti, nei quali fungono rispettivamente da leganti bidentati ciclometallanti¹³ e ancillari¹⁴; analogamente anche i corrispettivi triazolilideni **C** e **D** vengono usati per fare complessi di Ru(II) e Ir(III) che trovano impiego soprattutto in processi catalitici.

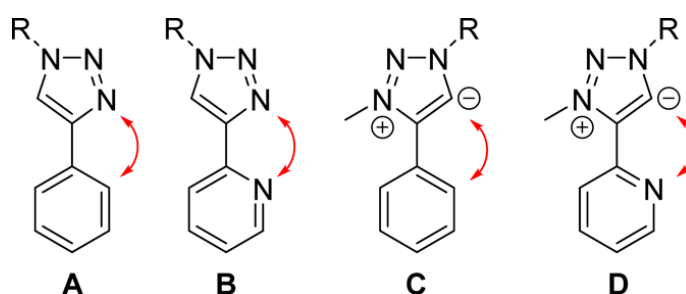


Figura 1.3: Esempi di derivati di 1,2,3-triazoli utilizzabili come leganti bidentati; le frecce indicano i siti di coordinazione.

Ad oggi il metodo più utilizzato e collaudato per sintetizzare complessi metallici con triazolilidene è effettuare la transmetallazione a partire dal complesso argento-triazolilidene (Ag-MIC). Il carbene d'argento viene preparato per metallazione diretta del sale di triazolio con Ag_2O . La possibilità di isolare questi complessi dipende dall'ingombro dei sostituenti connessi al centro carbenico e dalla loro capacità di donare elettroni: se si riesce a isolare, la formazione del carbene d'argento è provata attraverso spettroscopia NMR dalla scomparsa del segnale del protone triazolico. Il complesso Ag-MIC viene poi trattato con un precursore del metallo, ad esempio una specie dimerica, per avere la transmetallazione Ag-metallo: si ha quindi la formazione del complesso metallico.

1.3 I complessi luminescenti di Ir(III)

I complessi di metalli di transizione fosforescenti (TMCs), in particolare i complessi di Ir(III), hanno attirato l'attenzione grazie alla loro elevata efficienza di emissione, in relazione ai lunghi tempi di vita dello stato eccitato, alla stabilità foto-termica, e alla facilità di regolare la lunghezza d'onda d'emissione. Per questi motivi i complessi di Ir(III) sono molto interessanti per varie applicazioni, come chemosensori, probe biologici, OLED (*organic light-emitting diodes*) e LEC (*light-emitting electrochemical cells*)

L'Ir(III) ha configurazione elettronica $5d^6$ e nei complessi ottaedrici i suoi orbitali d si separano in t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), stabilizzati, ed e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$), destabilizzati e quindi a più alta energia, generando un gap energetico chiamato Δ_o che, in generale, dipende da:

1. stato di ossidazione del metallo: maggiore è, più grande è il gap tra i livelli;
2. dimensione degli orbitali d: la separazione è piccola per i metalli della prima serie di transizione (3d) e va aumentando per quelli della seconda e terza (4d e 5d);
3. la forza di campo esercitata dai leganti, che segue la serie spettrochimica.

I complessi di Ir(III) mostrano un elevato Δ_o dovuto alla presenza di uno ione altamente carico e degli orbitali 5d; per questo motivo la configurazione è sempre a basso spin (t_{2g}^6 , e_g^0) e l'energia di stabilizzazione del campo dei leganti risulta massimizzata: la maggior

parte dei complessi di Ir(III) risulta perciò stabile. La configurazione elettronica $5d^6$ dello ione Ir(III) fa sì che i composti organo-metallici in cui è coinvolto abbiano come stato fondamentale uno stato di singoletto, in quanto non ci sono elettroni spaiati.

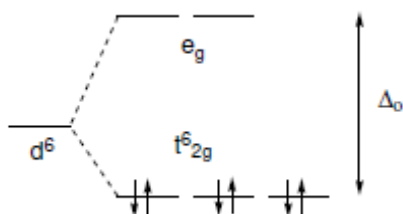


Figura 1.4: Configurazione elettronica d^6 a basso spin in campo ottaedrico.

I complessi di Ir(III) possono essere suddivisi in due categorie:

- complessi omolettici, in cui sono presenti tre leganti ciclometallanti identici;
- complessi eterolettici, che contengono leganti ciclometallanti e/o leganti ancillari diversi.

I complessi classici che rappresentano queste categorie sono $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ e $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$, in cui Hppy = 2-fenil piridina e bpy = 2,2'-bipiridina, e le cui strutture sono riportate in Figura 1.5:

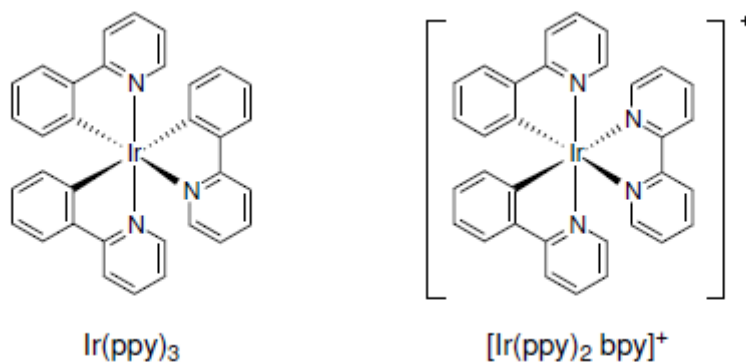
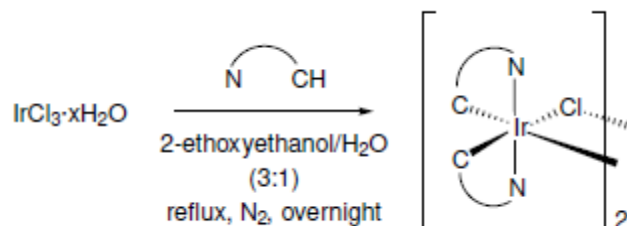


Figura 1.5: Strutture di $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ e $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$, complessi di Ir(III) rispettivamente omolettico ed eterolettico.

I complessi omolettici sono generalmente preparati trattando $\text{Ir}(\text{acac})_3$ con un eccesso del legante ciclometallante voluto, oppure si fa reagire $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con un sale di $\text{Ag}(\text{I})$ usando il legante ciclometallante come solvente;^{15, 16} entrambe le procedure richiedono

temperature elevate (maggiori di 180 °C), che alcuni leganti non tollerano. Per questo motivo risulta essere molto importante la procedura di sintesi in due stadi messa a punto da Nonoyama nel 1974:¹⁷ $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ viene fatto reagire con un eccesso del legante ciclometallante impiegando come solvente 2-etossietanolo a refluxo (130 °C). Il complesso che si forma ha formula generica $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Cl}]_2$, in cui i due atomi di cloro sono a ponte tra gli atomi di iridio, e gli azoti dei leganti $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ si trovano in posizione *trans* (Schema 1.4).¹⁸



Schema 1.4: Procedura generale per sintetizzare dimeri di Ir(III).

I dimeri di Ir(III) così ottenuti possono fungere da precursori per complessi omolettici o da intermedi per complessi eterolettici, se trattati con un legante ancillare appropriato.

I complessi tris-ciclometallati possono presentare due geometrie (Figura 1.6, **a** e **b**): si può avere l'isomero *fac* (facciale) oppure l'isomero *mer* (meridionale). Generalmente il prodotto maggioritario che si viene a formare è l'isomero *fac*; ciò è dovuto al cosiddetto “effetto *trans*” dei legami Ir-C, che causa un indebolimento preferenziale dei legami in *trans* ad essi e quindi i legami Ir-N e Ir-C risultano essere in *trans* tra loro.¹⁸ Per quanto riguarda i dimeri, essi mostrano una geometria cosiddetta “*mer-like*” (Figura 1.6, **c**).

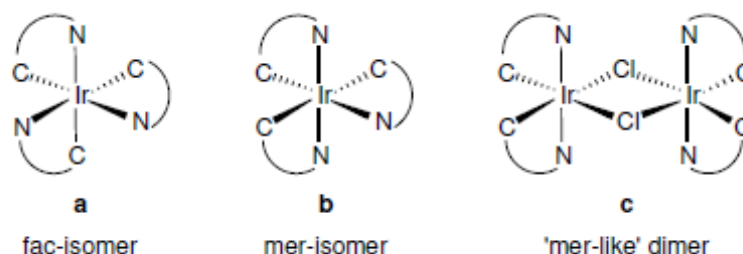


Figura 1.6: Geometria dei complessi di Ir(III) tris-ciclometallati (**a**, **b**) e del dimero (**c**).

I leganti ancillari che vengono utilizzati, e che sono spesso leganti bidentati, portano alla formazione di complessi di Ir(III) neutri, anionici o cationici a seconda della loro carica.

Tra i leganti ancillari che originano complessi neutri, i più usati sono l'acetilacetone e i derivati dell'acido 2-picolinico, mentre per ottenere complessi anionici importanti sono gli ioni cianuro. I complessi carichi positivamente sono tra i più diffusi e derivati amminici, prima fra tutte la 2,2'-bipiridina, e recentemente anche carbeni e isocianati, sono tra i leganti ancillari più studiati.

1.4 Luminescenza

L'emissione di luce è un fenomeno che avviene in risposta ad uno stimolo esterno, che può essere, tra gli altri, di tipo termico, elettrico o chimico. Questo fenomeno può essere suddiviso in due diverse categorie, a seconda del tipo di energia associata allo stimolo: se la fonte di energia è di tipo termico, il fenomeno viene chiamato incandescenza, mentre se è di tipo diverso viene detto luminescenza. La luminescenza può poi assumere nominazioni diverse a seconda della natura dello stimolo. In particolare nella fotoluminescenza l'energia eccitante è fornita dai fotoni, che vengono assorbiti da sostanze chiamate fluorofori e successivamente riemessi.

A temperatura ambiente, secondo la distribuzione di Boltzmann, la popolazione che occupa gli stati elettronici eccitati è trascurabile rispetto a quella dello stato fondamentale, ossia il livello energetico più basso. Lo stato fondamentale della maggior parte delle molecole è lo stato di singoletto S_0 (o GS, *ground state*), in cui le coppie di elettroni con spin antiparalleli occupano gli orbitali in modo da avere spin totale uguale a zero e molteplicità di spin uguale a uno. Quando vengono eccitate, nel caso specifico dalla luce, la maggior parte delle molecole viene promossa dallo stato fondamentale ad uno stato elettronico eccitato, che si può indicare S_n ; questo stato eccitato non è però stabile, e le molecole torneranno allo stato fondamentale attraverso meccanismi di decadimento radiativo oppure non radiativo.

La disattivazione non radiativa avviene senza l'emissione di fotoni attraverso tre possibili processi:

- rilassamento vibrazionale: le molecole che si trovano nello stato eccitato rilasciano energia smaltendola attraverso collisioni con le molecole circostanti (tempo $\approx 10^{-12}$ s);
- conversione interna: transizione da uno stato elettronico ad un altro a minore energia avente la stessa molteplicità (tempo $\approx 10^{-13}$ s);

- *intersystem crossing*: transizione tra stati elettronici con diversa molteplicità (tempo $\approx 10^{-8}$ s).

La disattivazione radiativa avviene invece con emissione di fotoni, e si possono avere tre tipi di decadimenti:

- fluorescenza: transizione dal più basso stato eccitato di singoletto (S_1) allo stato fondamentale (S_0), è spin-permessa (tempo $\approx 10^{-9}$ s);
- fosforescenza: transizione dal più basso stato eccitato di tripletto (T_1) allo stato fondamentale (S_0), è spin-proibita (tempo $\approx 10^{-6}$ s);
- radiazione di risonanza: emissione avente frequenza uguale alla frequenza assorbita. Si verifica solamente per gas a bassa pressione (tempo $\approx 10^{-8}$ s).

I processi di disattivazione sopraelencati, radiativi e non, sono in competizione tra loro, ma solitamente quelli che si verificano con maggior facilità sono i secondi. I fattori determinanti che giocano un ruolo chiave nel favorire un processo rispetto all'altro sono diversi, tra cui la temperatura, il solvente, la rigidità strutturale delle molecole, il grado di distorsione dello stato eccitato rispetto allo stato fondamentale, l'entità della separazione energetica tra stato eccitato e stato fondamentale.

Questi meccanismi sono ben schematizzati nel diagramma di Jablonsky (Figura 1.7). Quando irradiata con una specifica lunghezza d'onda, una molecola può assorbire luce ed essere promossa ad uno stato eccitato, genericamente indicato come S_n . Gli stati eccitati hanno brevi tempi di vita e le possibilità di rilasciare l'eccesso di energia sono, come visto, diverse. La molecola, attraverso conversione interna, può decadere al più basso stato eccitato S_1 . A questo punto si può avere rilassamento dallo stato S_1 allo stato fondamentale S_0 attraverso il fenomeno della fluorescenza, oppure si può verificare la transizione S_1-T_1 attraverso *intersystem crossing* e la successiva transizione da T_1 a S_0 per fosforescenza.

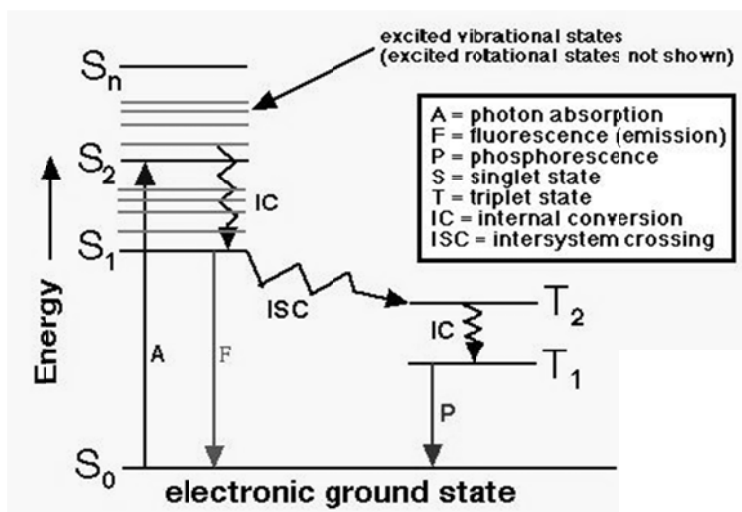


Figura 1.7: Diagramma di Jablonsky.

Le transizioni che danno luogo al fenomeno della fosforescenza avvengono tra stati elettronici che presentano molteplicità diversa, e pertanto sono spin-proibite. Affinché si verifichi la fosforescenza, deve essere presente un atomo pesante, come l'iridio, con un'elevata costante di accoppiamento spin-orbita in grado di permettere un efficiente processo di *intersystem crossing*: si origina una mescolanza tra stati eccitati di singoletto e di tripletto, che di fatto rende permesse le transizioni T_1-S_0 . Inoltre gli stati di tripletto, per la regola di Hund della massima molteplicità di spin, hanno energia minore rispetto ai corrispondenti stati di singoletto, e questo spiega perché le emissioni fosforescenti avvengono a lunghezze d'onda maggiori di quelle fluorescenti; in più, poiché la fosforescenza è un processo spin-proibito, l'emissione ha un rilassamento più lungo rispetto a quello della fluorescenza.

Tra le caratteristiche più interessanti dei complessi di Ir(III) vi è, come accennato, la possibilità di modulare la lunghezza d'onda della radiazione luminosa emessa entro tutto lo spettro visibile, dal blu al rosso, modificando i leganti. In particolare l'attenzione si è rivolta verso lo studio delle proprietà fotofisiche di complessi eterolettici, che presentano un elevato numero di combinazioni che possono essere realizzate tra leganti ciclo metallanti e ancillari.

Prendendo in considerazione la teoria degli orbitali molecolari si può comprendere come le transizioni elettroniche nei complessi possano essere di tipi differenti (Figura 1.8):

- *Metal Centered (MC)*: interessano gli orbitali del metallo, sono infatti transizioni elettroniche d-d dall'orbitale di non legame del metallo π (t_{2g}) all'orbitale di antilegame del metallo σ^* (e_g);
- *Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT)*: transizioni a trasferimento di carica da un orbitale d del metallo ad un orbitale π^* centrato sui leganti, sono anche chiamate 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 dal sistema π di legame al sistema π^* di antilegame dei leganti, sono chiamate transizioni π - π^* .

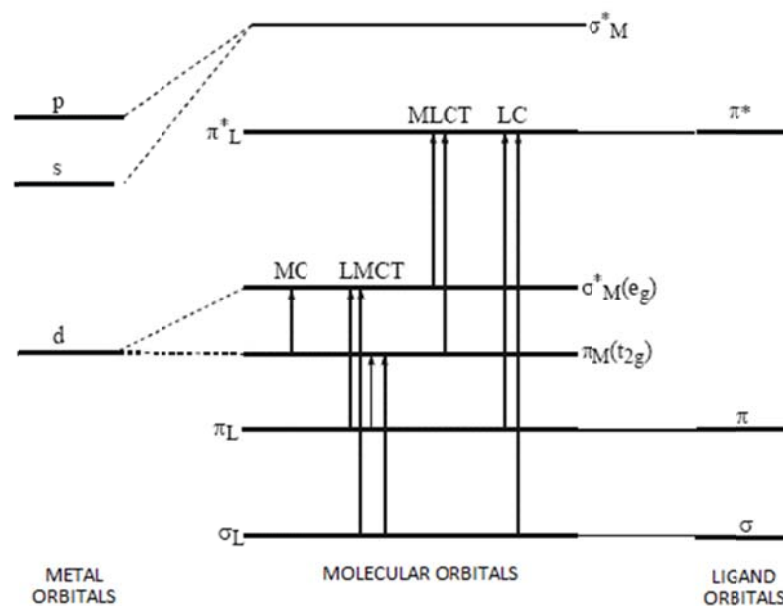


Figura 1.8: Transizioni elettroniche nei complessi.

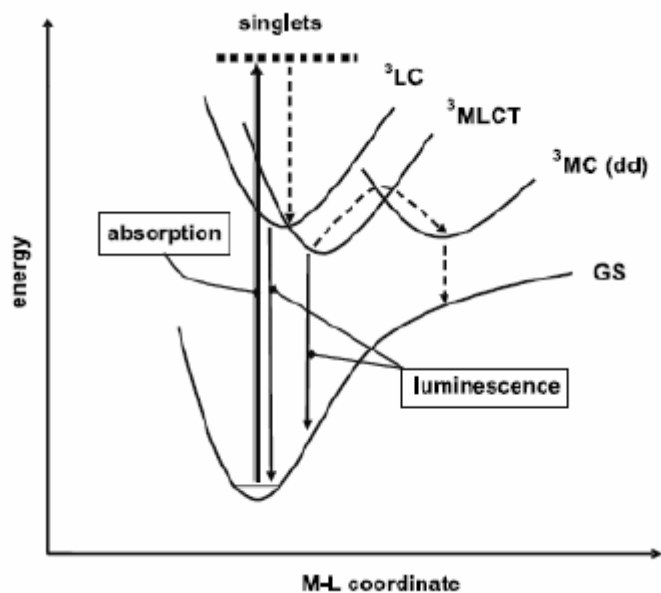


Figura 1.9: Transizioni elettroniche da stadi eccitati MC, MLCT e LC. Le frecce tratteggiate indicano transizioni che non danno luogo a fenomeni emissivi.

Anche altri ioni di metalli di transizione mostrano la configurazione d^6 a basso spin dell'Ir(III), come ad esempio Os(II), Ru(II) e Fe(II), ma nessuno dei complessi che formano presenta proprietà fotofisiche così rilevanti per via della natura dei loro stati eccitati.

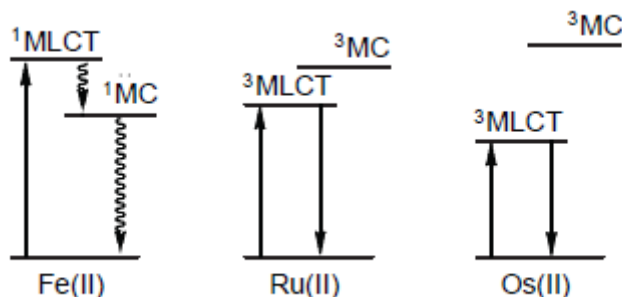


Figura 1.10: Transizioni elettroniche per complessi di Fe(II), Ru(II) e Os(II).

In un complesso ottaedrico si ha che per il Fe(II) il Δ_o è piccolo, e lo stato eccitato più basso in energia è metallo-centrato (MC); esso presenta un elevato grado di distorsione rispetto allo stato fondamentale e i processi di disattivazione non radiativi avvengono in maniera predominante: di conseguenza la specie non emette luce. Per quanto riguarda il Ru(II) il Δ_o è maggiore rispetto a quello di Fe(II) e lo stato eccitato a più bassa energia è di tipo MLCT; tuttavia lo stato MC è ancora termicamente accessibile e si ha così un

meccanismo di decadimento non radiativo che entra in competizione, riducendo l'intensità dell'emissione. Per l'Os(II) il Δ_0 è ancora maggiore e lo stato MC è così alto in energia da non risultare più termicamente accessibile; il gap energetico tra il più basso stato eccitato, di natura MLCT, e lo stato fondamentale è però ridotto e la probabilità di avere emissione è minore.

2. Obiettivo della tesi

Lo scopo del lavoro di tesi è stato quello di sintetizzare i sali di triazolio **L1-X** e **L2-X** ($X=OTf, I$) e **L3-I** mostrati in Figura 2.1 e impiegarli come precursori di leganti ancillari bidentati per formare i corrispondenti complessi cationici di Ir(III) (Figura 2.2).

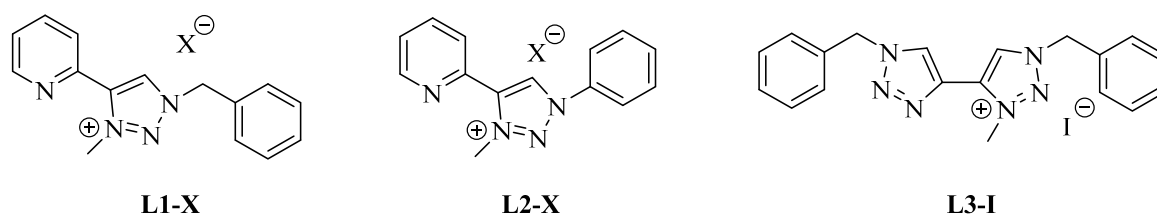


Figura 2.1: 1-benzil-3-metil-4-(piridin-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-3-io (**L1-X**); 3-metil-1-fenil-4-(piridin-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-3-io (**L2-X**); 1,1'-dibenzil-3-metil-1*H*,1'*H*-[4,4'-bi(1,2,3-triazol)]-3-io ioduro (**L3-I**).

Ognuno dei sali di triazolio per poter fungere da legante bidentato deve essere trattato per dare origine al corrispondente triazolilidene: può così a questo punto legarsi all'atomo di Ir attraverso il carbonio "carbenico" e, nel caso dei primi due leganti, l'azoto del piridile, oppure all'azoto del triazolo non metilato per quanto riguarda il terzo legante e formare i relativi complessi luminescenti di Ir(III).

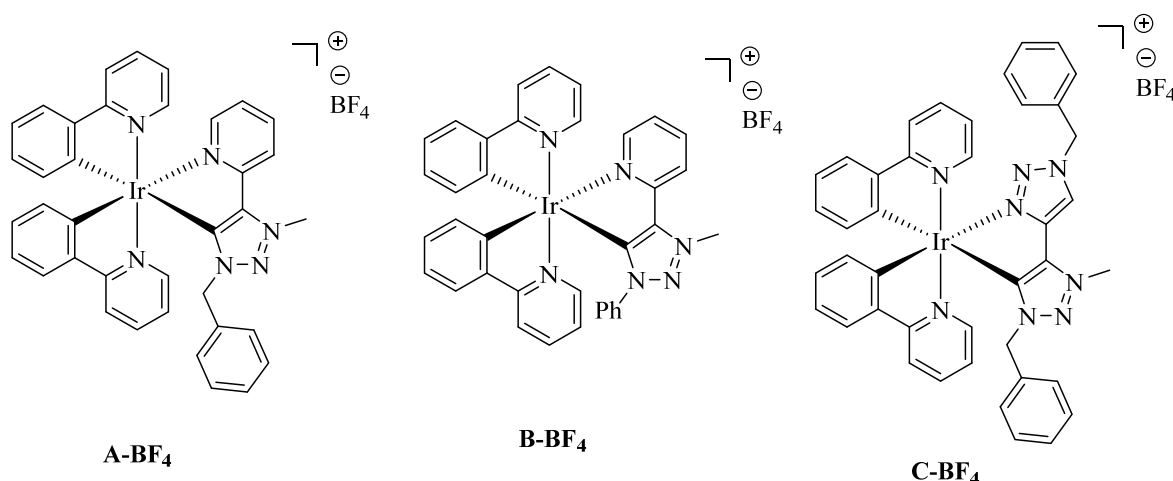
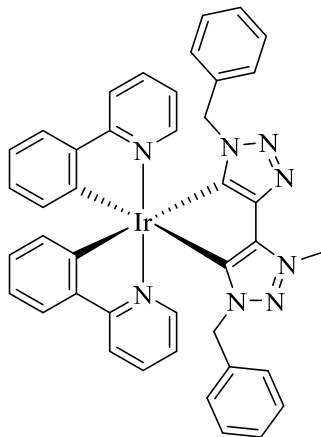


Figura 2.2: Strutture dei tre complessi di Ir(III) da sintetizzare.

I leganti ciclometallanti utilizzati, le fenilpiridine, sono i medesimi in tutti e tre i complessi, pertanto risulta interessante indagare le proprietà fotofisiche di questi al variare del legante ancillare impiegato, effettuando calcoli computazionali da confrontare con le misure sperimentali ottenute mediante caratterizzazione fotofisica.

Inoltre poiché **L3-I** dà origine a un triazolilidene in cui rimane presente il protone di uno dei due anelli triazolici che possiede una relativa acidità, un ulteriore obiettivo che ci si è posti è stato quello di valutare la possibilità di impiegare il carbonio cui è legato come sito di ciclometallazione per sintetizzare un complesso di Ir(III) neutro (Figura 2.3).



D

Figura 2.3: Struttura del complesso di Ir(III) neutro.

3. Risultati e discussione

3.1 Sintesi dei sali di 1,2,3-triazolio

La prima parte del lavoro è consistita nella sintesi di tre sali di 1,2,3-triazolio **L1-X** e **L2-X** (X=OTf, I) e **L3-I** (Figura 3.1) da impiegare come leganti ancillari bidentati in complessi luminescenti di iridio. I tre sali sono stati ottenuti attraverso vie di sintesi simili: formazione dell'azide, reazione di cicloaddizione "click" con l'alchino desiderato per dare i triazoli **1-3** (Figura 3.2) e metilazione di questi ultimi con MeOTf o MeI per ottenere i sali di triazolio corrispondenti. Come verrà mostrato in seguito le procedure per ottenere i triazolilideni e successivamente sintetizzare i complessi di iridio sono differenti a seconda dell'agente metilante che è stato impiegato.

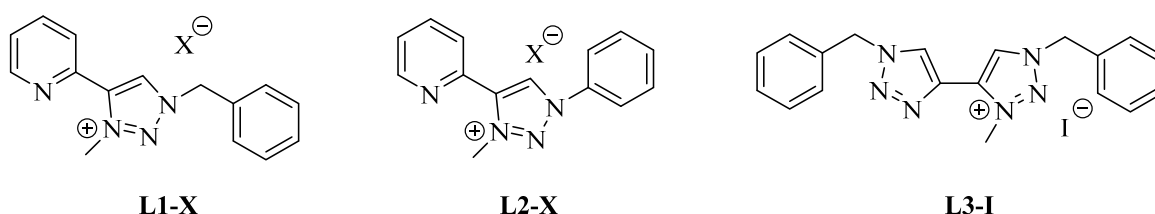


Figura 3.1: 1-benzil-3-metil-4-(piridin-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-3-io (**L1-X**); 3-metil-1-fenil-4-(piridin-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-3-io (**L2-X**); 1,1'-dibenzil-3-metil-1*H*,1'*H*-[4,4'-bi(1,2,3-triazol)]-3-io ioduro (**L3-I**).

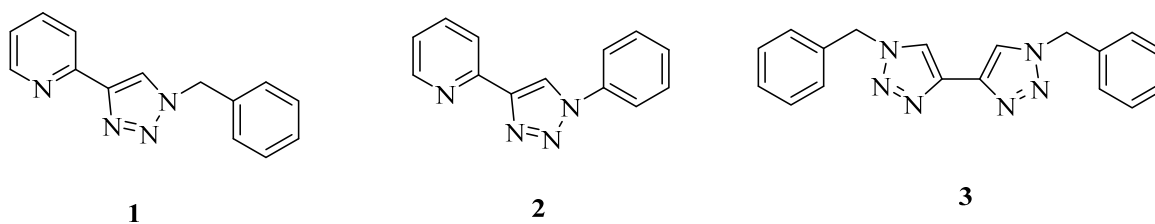
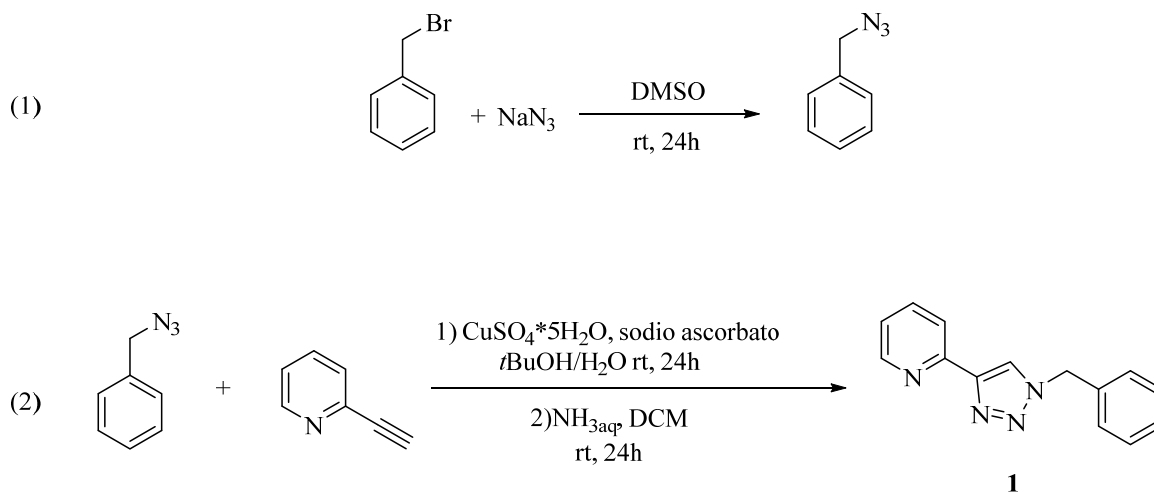


Figura 3.2: 2-(1-benzil-1*H*-1,2,3-triazol-4-il) piridina (**1**); 2-(1-fenil-1*H*-1,2,3-triazol-4-il) piridina (**2**); 1,1'-dibenzil-1*H*,1'*H*-4,4'-bi(1,2,3-triazolo) (**3**).

Per la sintesi di **1** e **3** si è passati attraverso la formazione di benzilazide per sostituzione nucleofila del benzilbromuro con sodio azide, mentre per la sintesi di **2** si è ottenuto l'azidobenzene a partire dall'anilina impiegando *ter*-butil nitrito e trimetilsilil azide. La successiva reazione di click risulta analoga in entrambi i casi.

Sintesi di 1-benzil-3-metil-4-(piridin-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-3-io trifluorometansolfonato (**L1-OTf**) e di 1-benzil-3-metil-4-(piridin-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-3-io ioduro (**L1-I**)

Il sale di 1,2,3-triazolio **L1** è stato sintetizzato in tre stadi (Schema 3.1 e Schema 3.2):

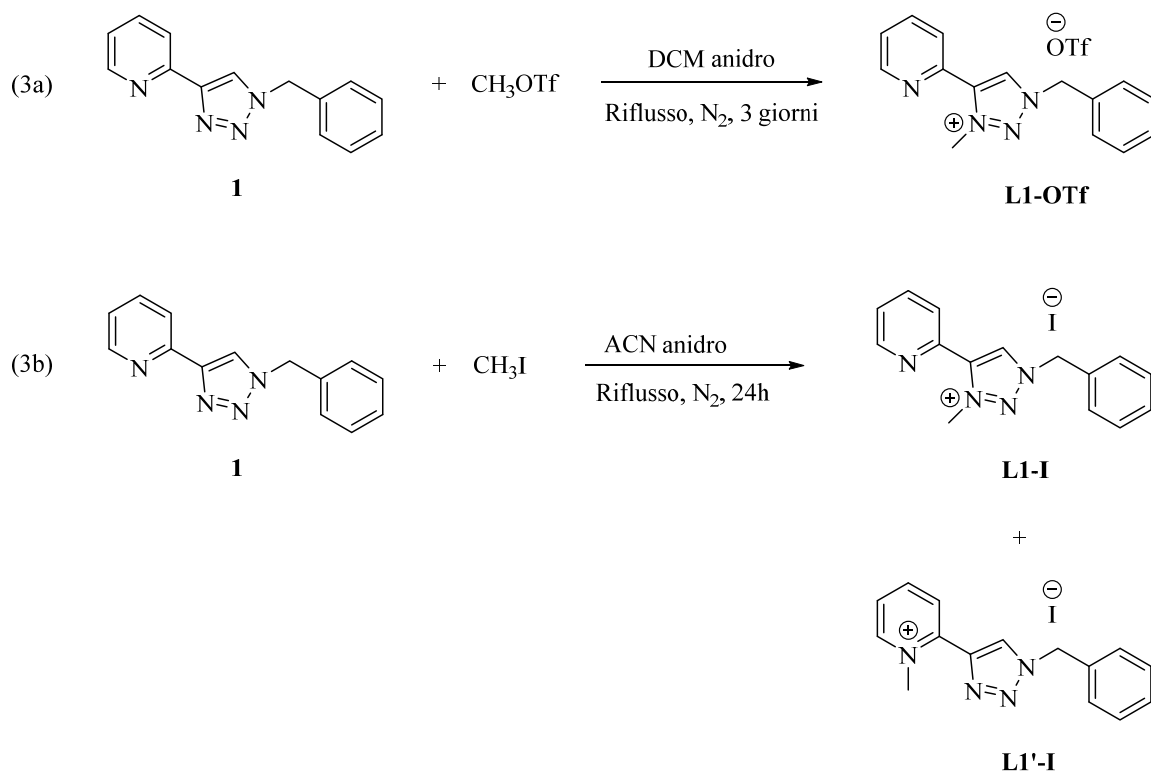


Schema 3.1: Sintesi di 2-(1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il) piridina (**1**)

(1) formazione della benzil azide con resa quantitativa per sostituzione nucleofila tra benzil bromuro e sodio azide in DMSO a temperatura ambiente.

(2) cicloaddizione “click” azide-alchino catalizzata da Cu(I) (CuAAC) tra benzil azide e 2-etinilpiridina che porta alla formazione di 2-(1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il) piridina (**1**). Al termine della reazione il Cu(I) risulta coordinato agli azoti della piridina e del triazolo; pertanto si utilizza una soluzione acquosa di ammoniaca per formare il complesso cupro-ammoniacale, più forte e stabile, e avere così il prodotto **1** libero con una resa del 72%.

Le reazioni di metilazione che portano alla formazione 1-benzil-3-metil-4-(piridin-2-il)-1H-1,2,3-triazol-3-io trifluorometansolfonato (**L1-OTf**) e 1-benzil-3-metil-4-(piridin-2-il)-1H-1,2,3-triazol-3-io ioduro (**L1-I**) a partire da 2-(1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il) piridina (**2**) sono mostrate nello Schema 3.2:



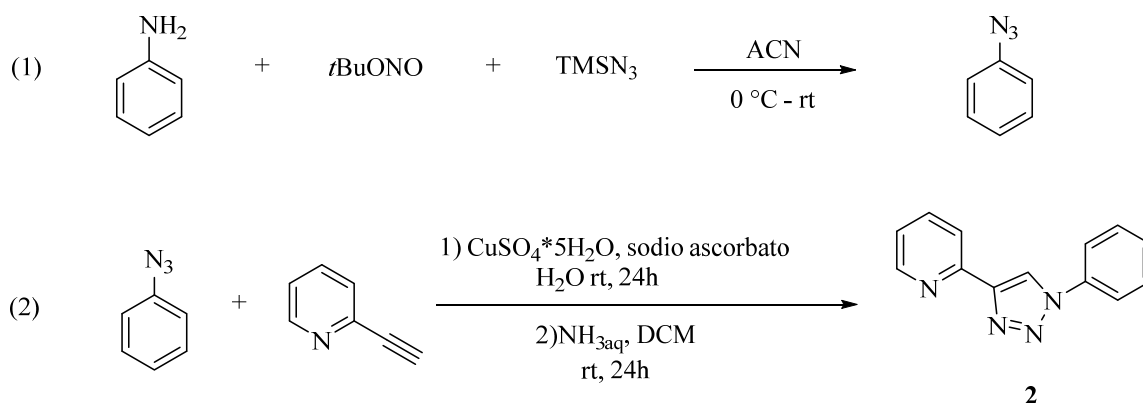
Schema 3.2: Metilazione di **1** per dare 1-benzil-3-metil-4-(piridin-2-il)-1H-1,2,3-triazol-3-io trifluorometansolfonato (**L1-OTf**) e 1-benzil-3-metil-4-(piridin-2-il)-1H-1,2,3-triazol-3-io ioduro (**L1-I**).

La formazione del prodotto **L1-OTf**, ottenuto con una resa pari al 44% è confermata dagli spettri ^1H NMR e ^{13}C NMR; in particolare lo spettro al protone mostra la comparsa del segnale metilico a 4.64, inoltre la presenza del controione $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ è stata accertata dallo spettro ^{19}F NMR.

Come riportato nello schema precedente, la reazione di **1** con MeI ha portato invece alla formazione di due prodotti: **L1-I** con resa del 13% è il prodotto minoritario, mentre **L1'-I** è il maggioritario ed è stato ottenuto con resa del 71%. Per comprendere dove fosse avvenuta la metilazione nei due regioisomeri sono stati effettuati esperimenti NMR NOE e bidimensionali. E' stato quindi accertato che in **L1'-I** la metilazione è avvenuta sull'azoto della piridina.

Gli spettri di **L1-OTf** e **L1-I** sono comunque simili, in quanto i due composti differiscono solamente per il controione presente, cioè $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ e $[\text{I}]^-$. In particolare si nota che il segnale attribuibile al protone del triazolo nel primo caso si trova a 9.60, mentre nel secondo a 9.32.

Sintesi di 3-metil-1-fenil-4-(piridin-2-il)-1H-1,2,3-triazol-3-io trifluorometansolfonato (**L2-OTf**) e di 3-metil-1-fenil-4-(piridin-2-il)-1H-1,2,3-triazol-3-io ioduro (**L2-I**).

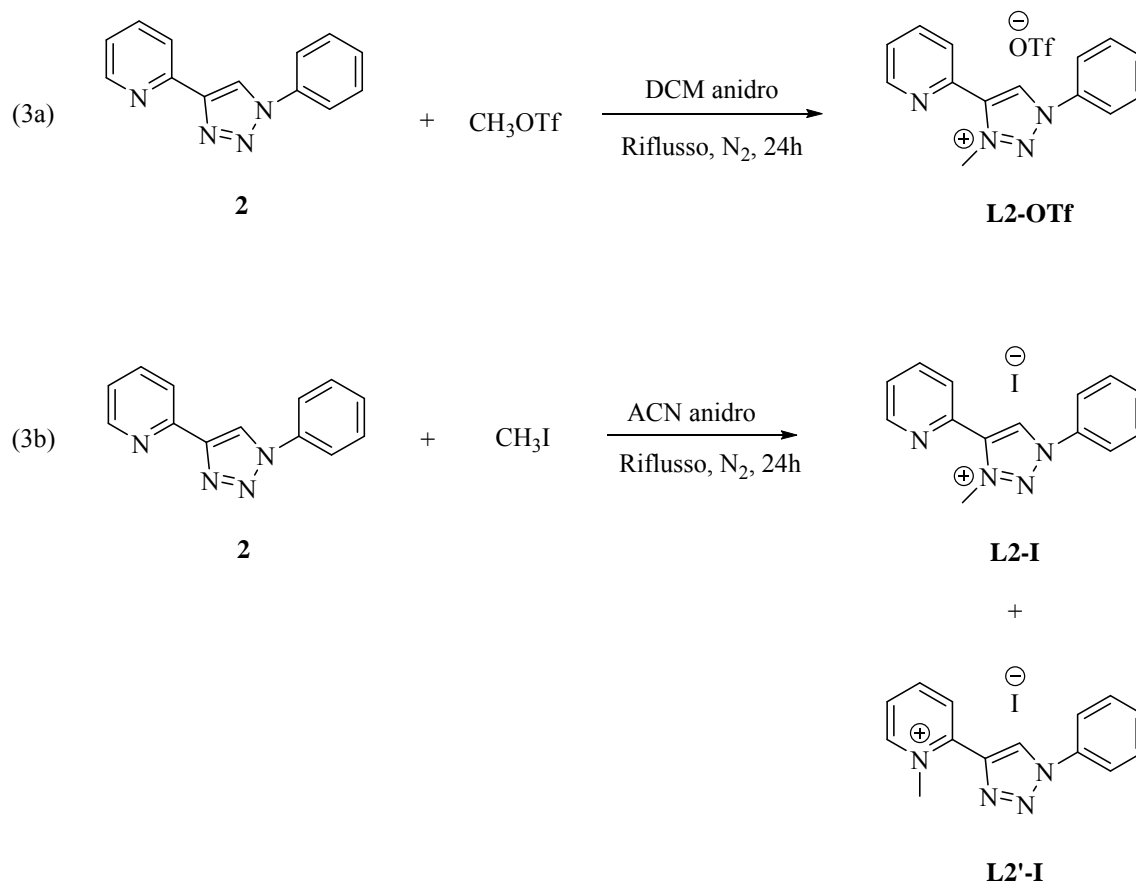


Schema 3.3: Sintesi di 2-(1-fenil-1H-1,2,3-triazol-4-il) piridina (**2**).

(1) è stata sciolta l'anilina in acetonitrile e la soluzione è stata posta in un bagno di ghiaccio; sono stati quindi aggiunti *t*BuONO e trimetilsilil azide e la miscela risultante è stata lasciata in agitazione fino a raggiungere la temperatura ambiente. L'azidobenzene che si viene a formare non viene isolato, ma la miscela viene direttamente impiegata nello stadio successivo.

(2) cicloadizione “click” tra azidobenzene e 2-etinilpiridina, e trattamento con soluzione acquosa di NH₃ per l'ottenimento di 2-(1-fenil-1H-1,2,3-triazol-4-il) piridina (**2**).

A questo punto è avvenuta la metilazione di **2** e la formazione di **L2-OTf** e **L2-I**:



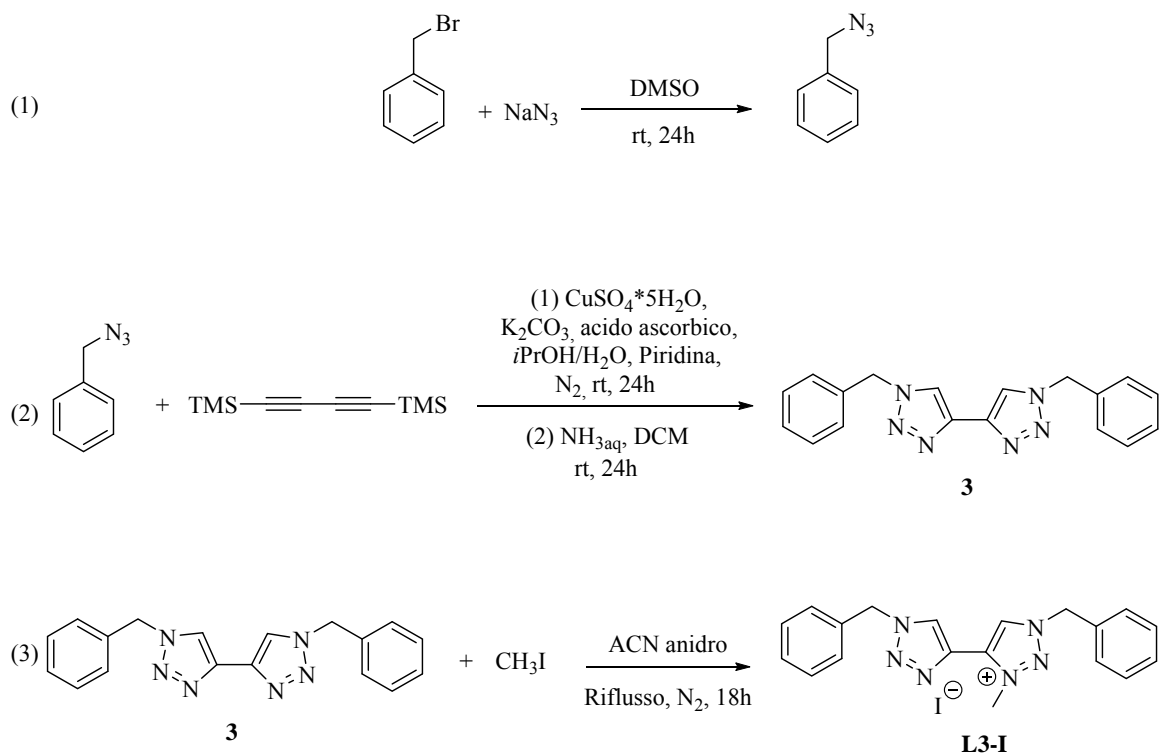
Schema 3.4: Metilazione di **2** per dare 3-metil-1-fenil-4-(piridin-2-il)-1H-1,2,3-triazol-3-io trifluorometansolfonato (**L2-OTf**) e 3-metil-1-fenil-4-(piridin-2-il)-1H-1,2,3-triazol-3-io ioduro (**L2-I**).

L2-OTf è stato isolato con una resa del 44%

Anche in questo caso utilizzando come agente metilante CH_3I si sono formati due prodotti: **L2-I** con 13% di resa e **L2'-I** con il 61% di resa. Per comprendere dove fosse avvenuta la metilazione nei due composti sono stati effettuati esperimenti NMR NOE.

Sintesi di 1,1'-dibenzil-3-metil-1*H*,1'*H*-[4,4'-bi(1,2,3-triazol)]-3-io ioduro (**L3-I**).

Anche il sale di 1,2,3-triazolio **L3-I** è stato sintetizzato in tre passaggi (Schema 3.5):



Schema 3.5: Sintesi di 1,1'-dibenzil-3-metil-1*H*,1'*H*-[4,4'-bi(1,2,3-triazol)]-3-iodo (**L3-I**).

(1) il primo stadio è uguale a quello descritto per la sintesi di **L1**: la benzil azide si forma attraverso sostituzione nucleofila del benzil bromuro con sodio azide.

(2) cicloaddizione “click” azide-alchino catalizzata da Cu(I) (CuAAC) tra due equivalenti di benzil azide e 1,4-bis(trimetilsilil)buta-1,3-diino che porta alla formazione di 1,1'-dibenzil-1*H*,1'*H*-4,4'-bi(1,2,3-triazolo) (**3**) con una resa dell'80%. Anche in questo caso si utilizza una soluzione di ammoniaca per rimuovere il Cu(I) e ottenere il prodotto puro.

(3) reazione tra 1,1'-dibenzil-1*H*,1'*H*-4,4'-bi(1,2,3-triazolo) (**3**) e CH₃I per dare 1,1'-dibenzil-3-metil-1*H*,1'*H*-[4,4'-bi(1,2,3-triazol)]-3-iodo (**L3-I**) con 81% di resa.

La formazione dei composti **3** ed **L3-I** è confermata dagli spettri ¹H e ¹³C NMR. Da notare come **3** sia simmetrico e lo spettro ¹H NMR mostri 4 segnali, mentre il prodotto metilato **L3-I** risulta asimmetrico e lo spettro presenta 8 diversi chemical shifts.

Per questo legante è stata effettuata la sola metilazione con MeI in quanto il corrispondente carbene, da ottenere nello stadio successivo della sintesi, era l'unico che

si è dimostrato stabile in studi precedenti, al contrario di quello derivante da metilazione con MeOTf.

Importante è sottolineare che in tutti i casi si osserva sempre la formazione di prodotti mono-metilati nonostante in letteratura venga riportato il bis-metilato come prodotto della metilazione di composti analoghi;¹⁹ il motivo di questa discordanza non è stato ancora compreso, tenendo presente che le condizioni di reazione adottate sono le medesime, ma il risultato da noi ottenuto si è rivelato utile al fine dello scopo della mia tesi.

3.2 Sintesi dei complessi di iridio#

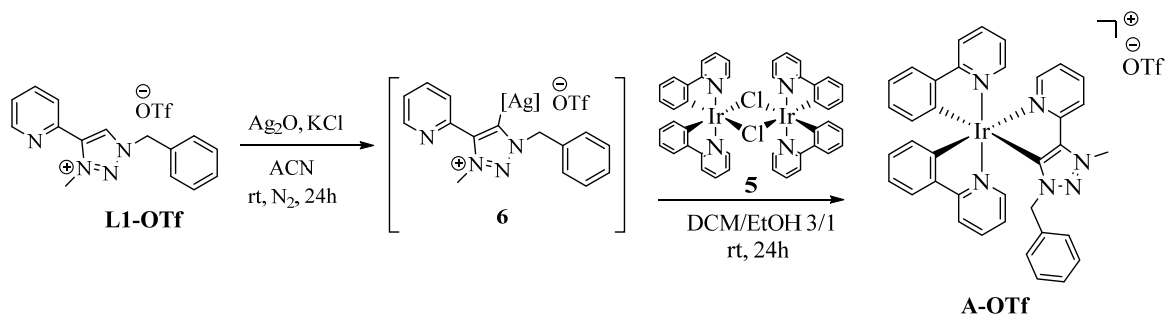
Come descritto nell'introduzione, la sintesi di complessi eterolettici luminescenti di Ir(III) prevede la reazione del legante ancillare con un dimerico di iridio precedentemente sintetizzato tramite ciclometallazione con il desiderato precursore.

Durante la mia tesi ho sempre utilizzato il dimerico di iridio **5** derivante dalla reazione di 2-fenilpiridina con IrCl₃·xH₂O e ho variato il legante ancillare triazolilidenico.

E' stato quindi necessario trattare i sali di 1,2,3-triazolio precedentemente ottenuti con Ag₂O per formare i corrispondenti triazolilideni, che poi sono stati fatti reagire con il dimerico di iridio **5**.

A seconda dell'agente metilante impiegato per ottenere il sale di triazolio, la procedura risulta diversa: se si è utilizzato il CH₃OTf, il triazolilidene che si è venuto a formare viene isolato²⁰ e poi fatto reagire con il dimerico per dare il complesso,; se come agente metilante è invece stato usato CH₃I, la sintesi del complesso è "one-pot".

Sintesi del complesso [Ir(ppy)₂(L1)]OTf (**A-OTf**)



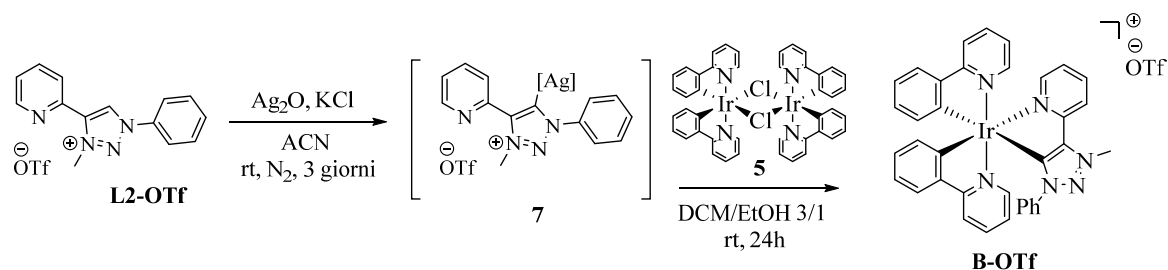
Schema 3.6: Sintesi di [Ir(ppy)₂(L1)]OTf (**A-OTf**).

Al termine del primo stadio è stato isolato il triazolilidene **6**, che nel secondo stadio è stato fatto reagire con il dimero di Ir **5**, per dare il complesso **A-OTf** con una resa del 66% dopo purificazione per cromatografia.

La struttura dell'intermedio **6**, come quella di derivati analoghi, non è stata determinata con certezza, vista la relativa stabilità del carbene; lo spettro ^1H NMR mostra comunque la scomparsa del singoletto a 9.60 ppm, corrispondente al protone sul triazolio, indice della formazione del triazolilidene.

La formazione del complesso **A-OTf** è confermata dall'analisi NMR. In particolare, data la natura asimmetrica del legante ancillare, nello spettro ^1H NMR i segnali nella zona aromatica dovuti alle fenilpiridine sono molto numerosi dato che esse non risultano più equivalenti.

Sintesi del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L2})]\text{OTf}$ (**B-OTf**)

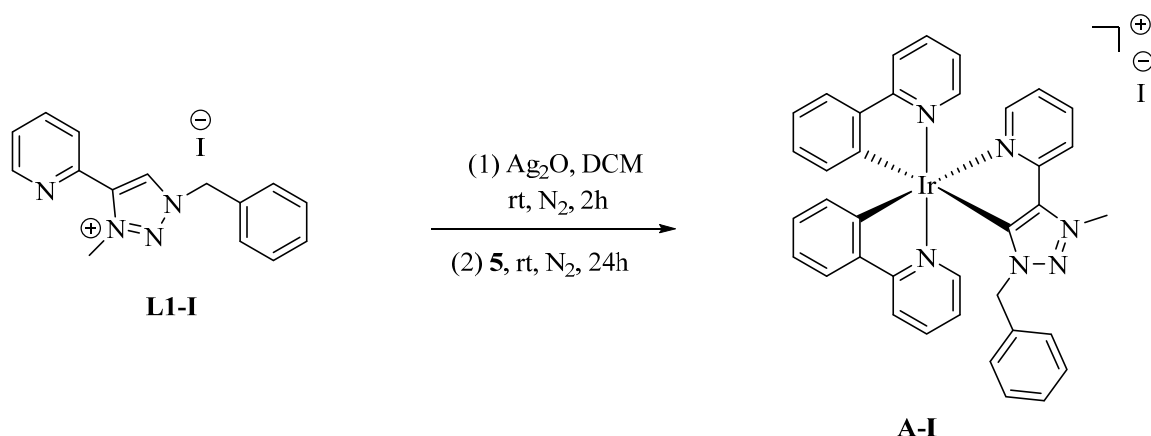


Schema 3.7: Sintesi di $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L2})]\text{OTf}$ (**B-OTf**).

La procedura è analoga a quella descritta per la sintesi di **A-OTf**: il triazolilidene **7** viene isolato e successivamente fatto reagire con il dimero di iridio per ottenere il complesso **B-OTf** con il 76% di resa dopo purificazione per cromatografia.

La formazione del complesso **B-OTf** è confermata dallo spettro ^1H NMR, che appare essere simile a quello di **A-OTf**, senza ovviamente la presenza dei protoni del CH_2 benzilico.

Sintesi del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L1})]\text{I}$ (**A-I**)



Schema 3.8: Sintesi di $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L1})]\text{I}$ (**A-1b**).

Diversamente da **A-OTf** e **B-OTf**, i complessi derivanti da sali di 1,2,3-triazolio ottenuti per metilazione con CH_3I sono stati sintetizzati con una procedura “one-pot”. Il legante **L1-I** è stato trattato con Ag_2O per formare il triazolilidene; dopo 2 ore è stato aggiunto direttamente alla miscela di reazione il dimero di iridio e il complesso **A-I** è stato isolato con una resa del 49%. Si può notare come questa resa sia abbastanza inferiore rispetto a quella ottenuta a partire da **L1-OTf**: sembra quindi che in questo caso la procedura che impiega il legante col triflato come controione e che prevede l’isolamento del triazolilidene sia più efficiente.

L’ottenimento del complesso **A-I** è confermato dallo spettro ^1H NMR: rispetto ad **A-OTf** i segnali mostrano chemical shift differenti, in particolare il CH_3 passa da 4.69 a 4.98 e il doppietto a 8.35 risulta spostato a 9.00 (Figure 3.3 e 3.4). Molto probabilmente questo si ha per effetto del diverso controione. Inoltre i protoni del CH_2 benzilico risultano chiaramente essere diastereotopici.

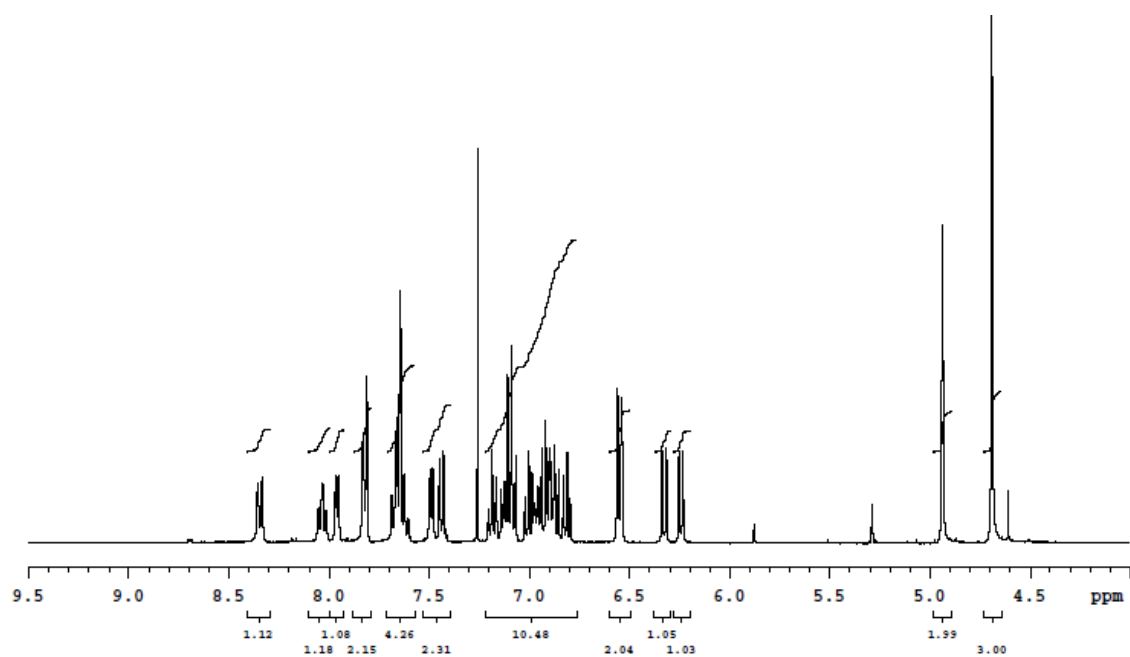


Figura 3.3: spettro ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) del complesso **A-OTf**.

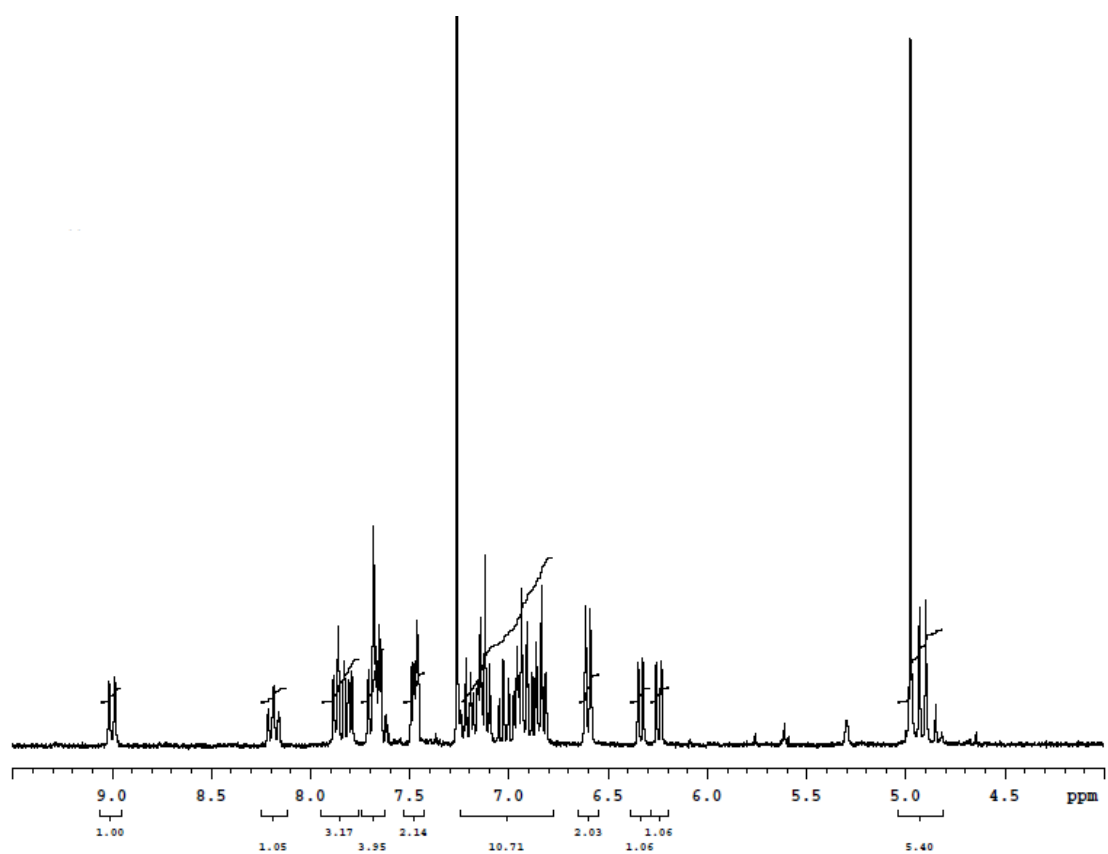
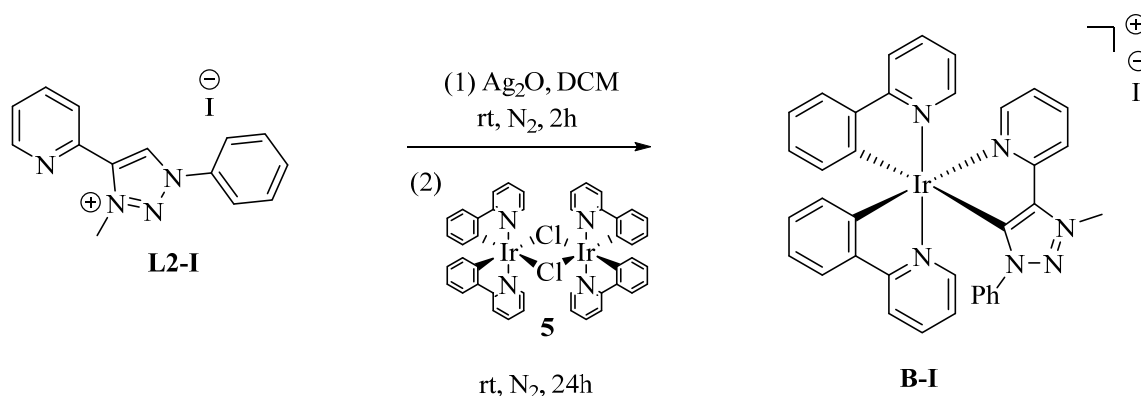


Figura 3.4: spettro ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) del complesso **A-I**.

Sintesi del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L2})]\text{I}$ (**B-I**)

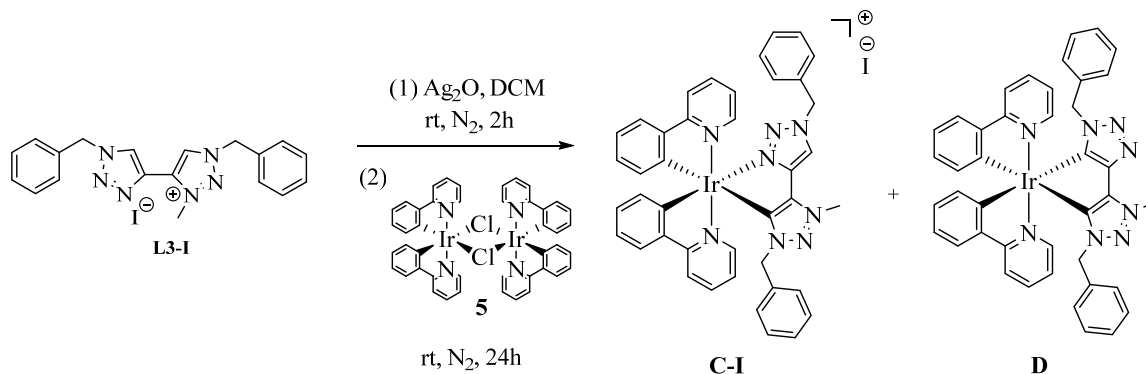


Schema 3.9: Sintesi di $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L2})]\text{I}$ (**B-I**).

La procedura è analoga a quella descritta per **A-I**; il complesso **B-I** è stato isolato con una resa dell'84%; si può affermare che, diversamente da quanto avviene per **A-OTf** e **A-I**, le due procedure che portano alla formazione di **B-I** e **B-OTf**, non sono troppo diverse in termini di resa.

La formazione di **B-I** è confermata dallo spettro ^1H NMR, che mostra alcune differenze con quello di **B-OTf**: le principali sono il chemical shift del CH_3 che da 4.77 diventa 5.06, e il doppietto allargato che da 8.39 passa a 9.03.

Sintesi dei complessi $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L3})]\text{I}$ (**C-I**) e $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L3})]$ (**D**)



Schema 3.10: Sintesi dei complessi $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L3})]\text{I}$ (**C-I**) e $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L3})]$ (**D**).

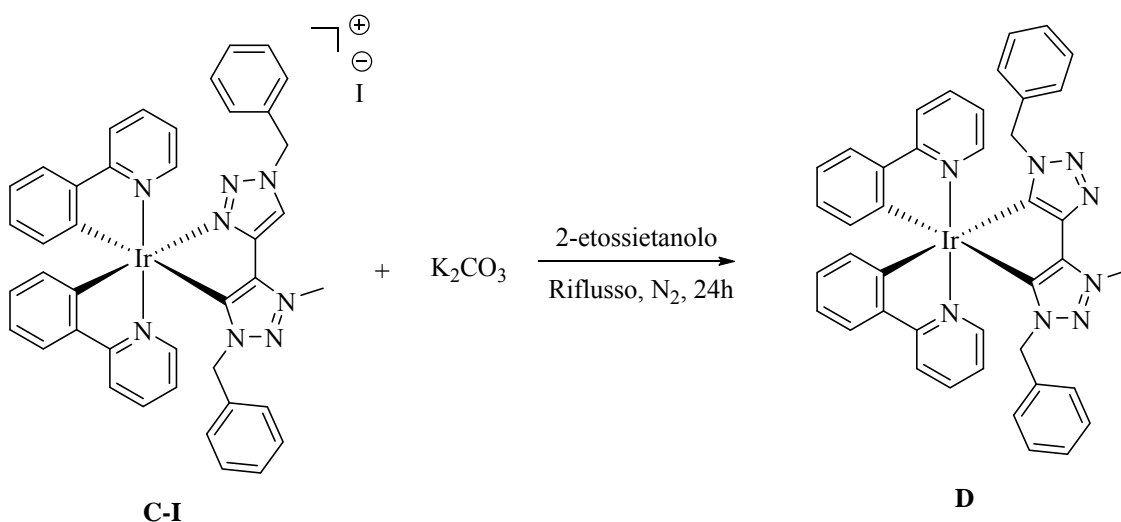
Anche in questo caso la sintesi è “one-pot”: il legante **L3-I** è stato trattato con Ag_2O per formare il corrispettivo triazolilidene e dopo due ore è stato aggiunto il dimero di iridio. La reazione ha portato alla formazione di due prodotti, i complessi **C-I**, maggioritario, e **D**, minoritario con rese rispettivamente del 54% e 8%.

La formazione del complesso **C-I** è confermata dallo spettro ^1H NMR, da cui si evince che anche in questo caso i protoni dei CH_2 benzilici non sono chimicamente equivalenti ma diastereotopici; a 9.68 si osserva il segnale del protone sul triazolo non metilato.

Nel complesso neutro **D** il legante non risulta coordinato all'iridio attraverso un atomo di N e uno di C, ma mediante due atomi di C: lo spettro ^1H NMR di **D** presenta infatti un protone in meno rispetto a **C-I**, inoltre lo spettro ^{13}C NMR mostra lo stesso numero di segnali per i due complessi, ma il ciclometallato ha un carbonio quaternario in più e un CH in meno, prova del fatto che il legante **L3-I** abbia proprio agito in questo caso come chelante ciclometallante.

Irraggiando con la lampada UV i due complessi in soluzione, ad occhio nudo **C-I** non appariva luminescente, mentre **D**, ottenuto come prodotto minoritario della reazione, al contrario emetteva luce verde. Vista la diversa applicazione di complessi carichi o neutri in diversi dispositivi, abbiamo ritenuto rilevante la formazione anche del complesso **D** neutro

Poiché il complesso **D** è stato ottenuto con una resa piuttosto bassa, e dopo aver appurato che modificando il tempo di reazione o le quantità di reagenti utilizzati non si ottenevano miglioramenti nella resa, si è cercato di mettere a punto un metodo per convertire **C-I** in **D**, usando una base per far sì che il legante ancillare si staccasse e riattaccasse all'iridio con i due atomi di carbonio dei due triazoli. La procedura messa a punto è mostrata nello Schema 3.11:



Schema 3.11: Sintesi del complesso **D** per trattamento del complesso **C-I** con K_2CO_3 .

Il complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L3})]\text{I}$ (**C-I**) è stato sciolto in 2-etossietanolo ed è stato aggiunto K_2CO_3 : la miscela risultante è stata lasciata in agitazione per 24 ore a riflusso. Il complesso **D** è stato ottenuto con una resa del 67%, mentre **C-I** non è stato recuperato.

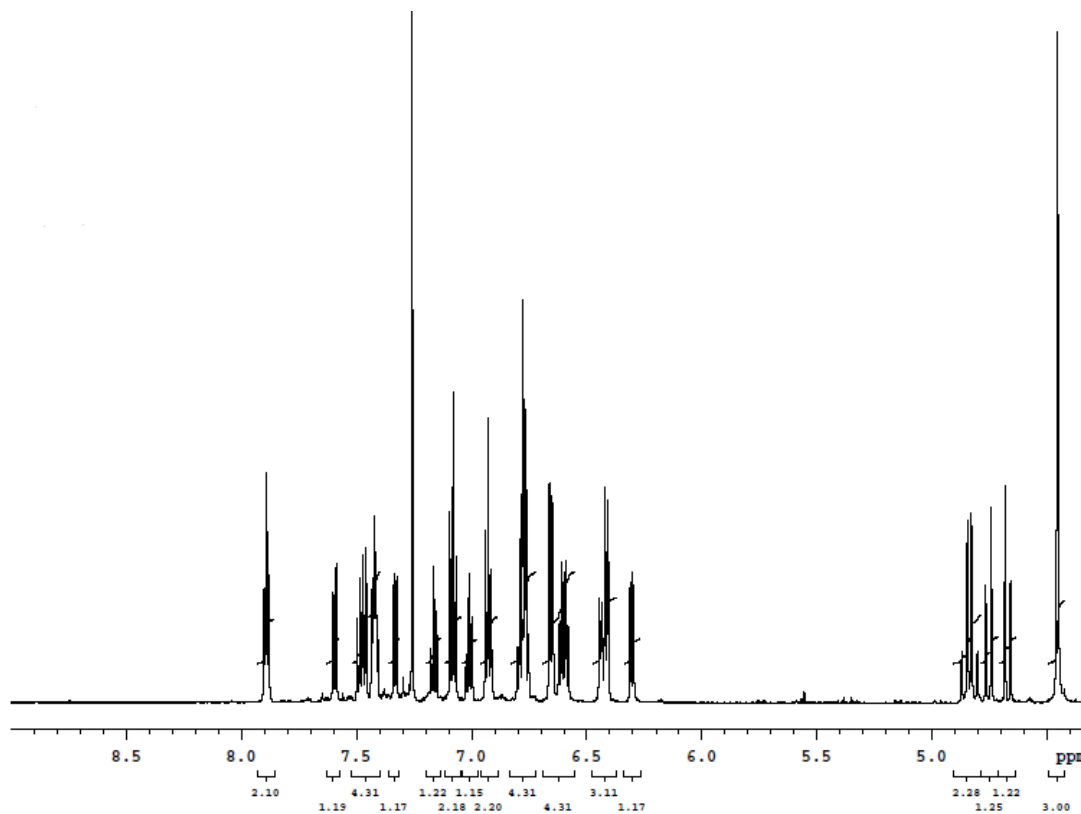
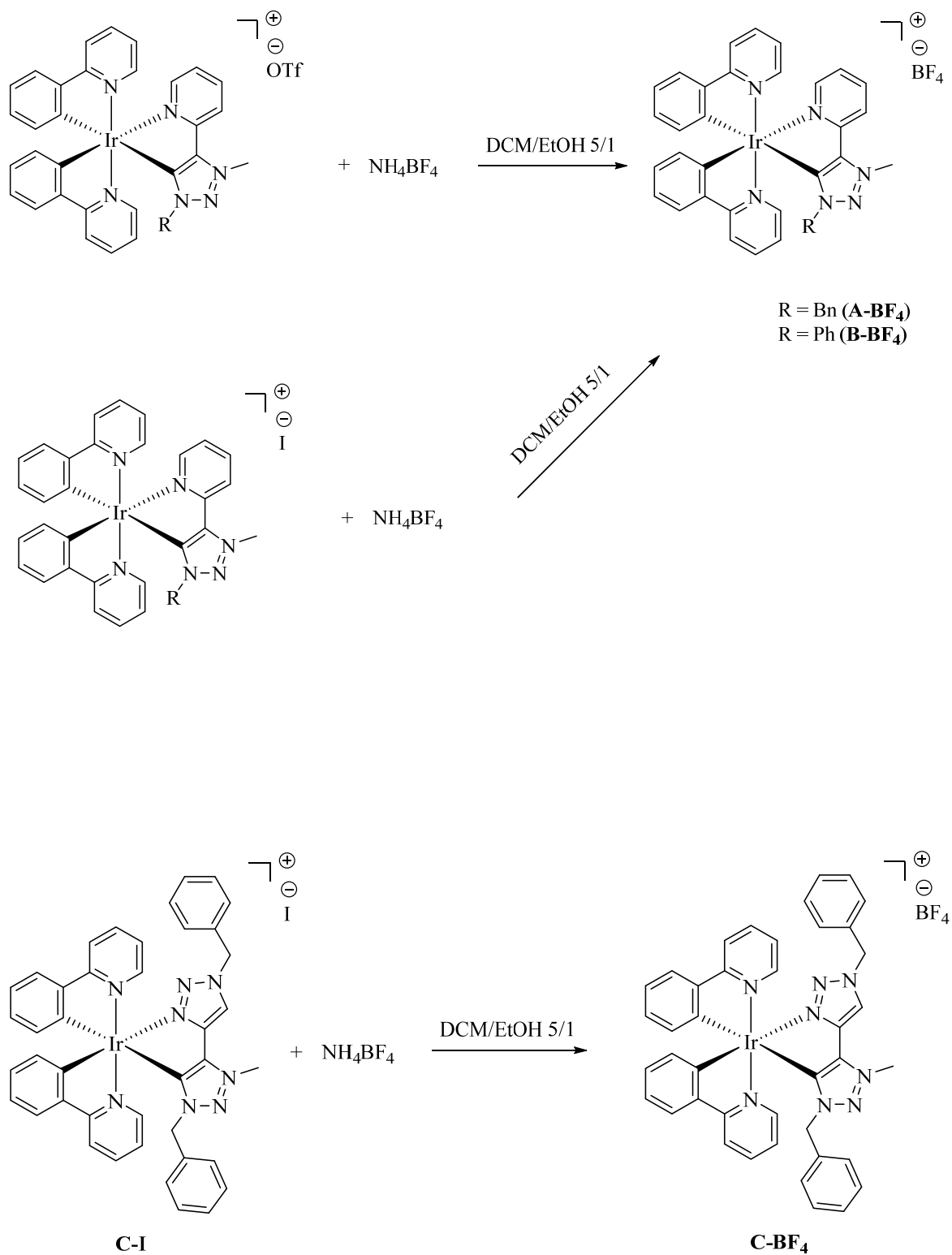


Figura 3.5: spettro ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) del complesso **D**.

Sintesi dei complessi $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L1})]\text{BF}_4$ (**A-BF₄**), $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L2})]\text{BF}_4$ (**B-BF₄**) e $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L3})]\text{BF}_4$ (**C-BF₄**)

Poiché l'anione $[\text{BF}_4]^-$ è il più comune per effettuare misure fotofisiche, i complessi cationici sintetizzati sono stati trattati con NH_4BF_4 per effettuare lo scambio del controione (Schema 3.12):



Schema 3.12: Reazioni di scambio dei complessi cationici con NH_4BF_4 .

Gli spettri al ^{19}F presentano un unico segnale a circa -153 ppm,; in particolare essi evidenziano chiaramente che la reazione di scambio $[\text{BF}_4]^-/[\text{OTf}]^-$ sono avvenute con successo. Confrontando gli spettri ^1H NMR dei complessi scambiati (Figure 3.6-3.8) con

quelli di partenza, si può notare che quelli di **A-BF₄** e **B-BF₄** sono simili ai corrispettivi complessi che presentano il triflato come controione; simili risultano anche gli spettri di **C-BF₄** e **C-I**, che differiscono per il segnale del protone sul triazolo non metilato che nel primo caso si trova a 8.85 e nel secondo a 9.68.

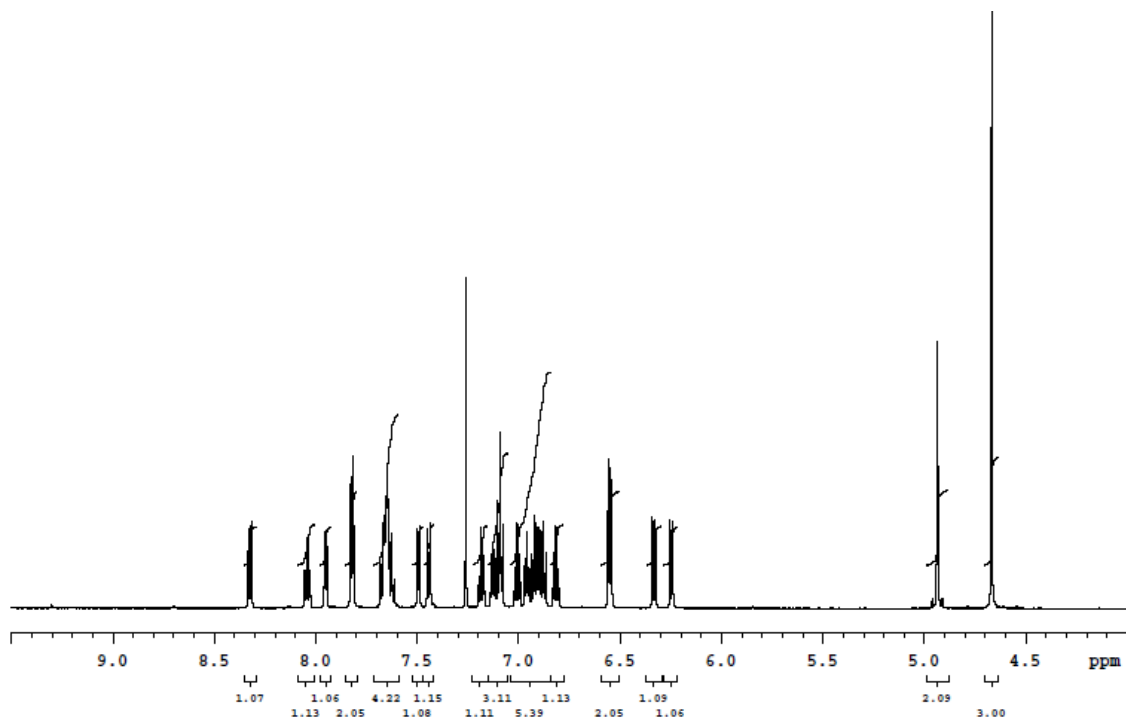


Figura 3.6: spettro ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) del complesso **A-BF₄**.

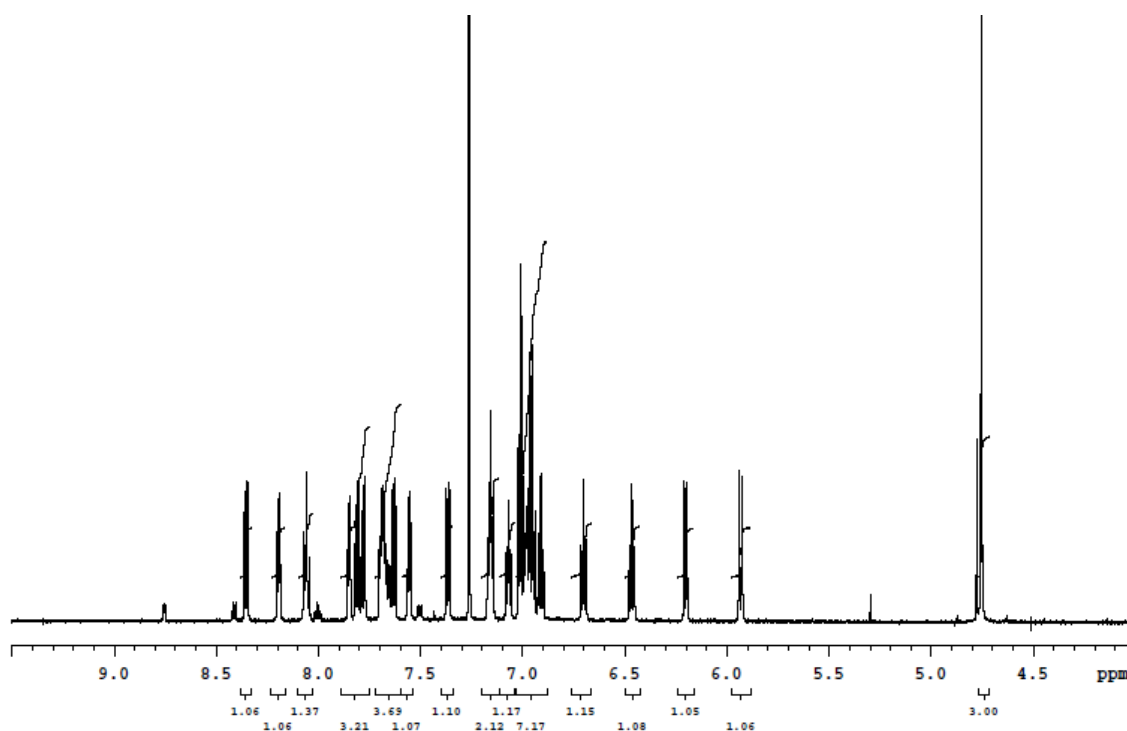


Figura 3.7: spettro ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) del complesso **B-BF₄**.

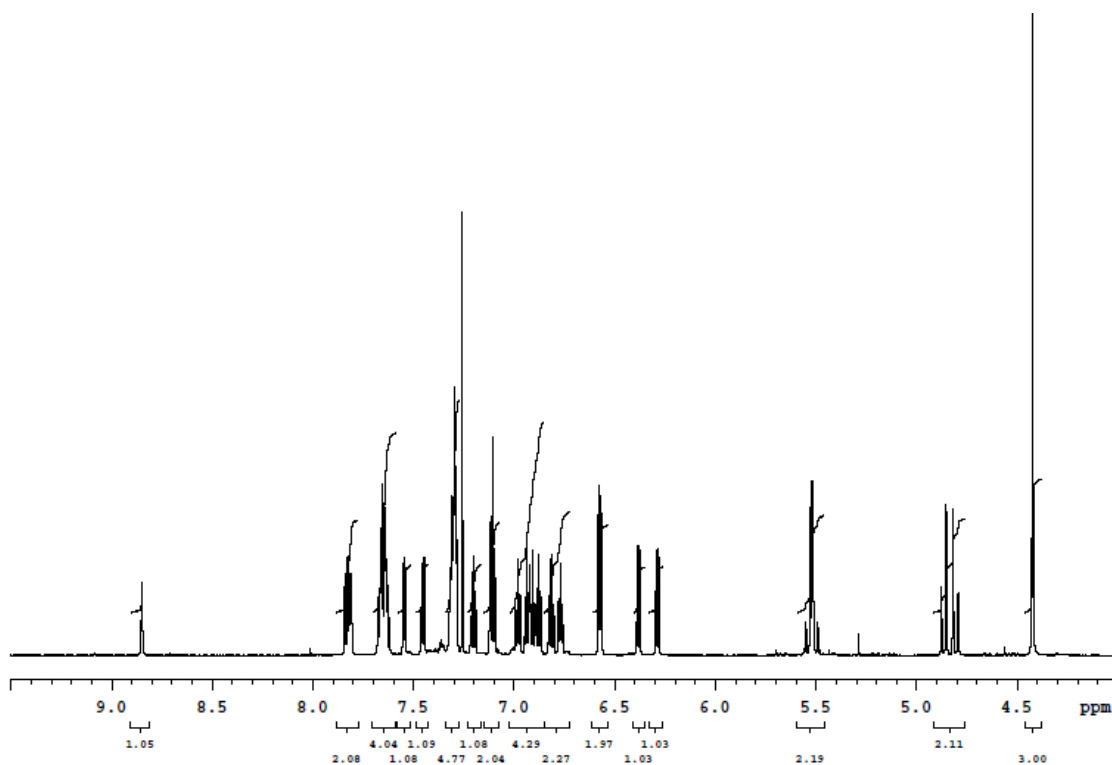


Figura 3.8: spettro ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) del complesso **C-BF₄**.

3.3 Calcoli computazionali

Con lo scopo di comprendere il comportamento e le proprietà dei complessi sintetizzati, sono stati effettuati dei calcoli computazionali, utilizzando il metodo DFT (“density functional theory”, teoria del funzionale della densità). Questi calcoli si sono rivelati utili per la determinazione, in primo luogo, del livello energetico dello stato fondamentale (S_0) e quello dello stato energetico di tripletto a più bassa energia (T_1) dei complessi, al fine di ricavare la lunghezza d’onda di emissione di ogni complesso, riportate nella Tabella 3.1 insieme alle energie di S_0 e T_1 :

Complesso	E_{S_0} [eV]	E_{T_1} [eV]	ΔE [eV]	λ_{em} [nm]
A-BF₄	-50605.35	-50602.99	2.11	588
B-BF₄	-49536.34	-49533.95	2.07	599
C-BF₄	-57792.48	-57789.86	2.38	520
D	-57779.55	-57776.81	2.48	500

Tabella 3.1: Energie degli stati S_0 e T_1 e lunghezze d’onda d’emissione calcolate per i complessi di Ir(III) in acetonitrile.

Le lunghezze d'onda di emissione calcolate per i complessi **A-BF₄** e **B-BF₄** risultano essere simili (588 e 599 nm, rispettivamente), come ci si poteva aspettare, in quanto le strutture dei complessi differiscono solamente per la presenza di un benzile (nel complesso **A-BF₄**) piuttosto che di un gruppo fenile (in **B-BF₄**).

L'emissione del complesso **C-BF₄** risulta essere invece nettamente diversa dai primi due, e nello specifico spostata verso lunghezze d'onda minori (circa 70 nm); questa differenza di energia può essere spiegata dalla presenza del sistema 'triazolo' in sostituzione alla piridina nel legante ancillare, in grado di aumentare l'energia di emissione dello stesso.²¹ Infine, l'emissione del complesso **D** può essere paragonata a quello del complesso **C-BF₄**, suo equivalente 'non ciclometallante'. In questo caso, la presenza di un triazolo ciclometallante e di un triazolo in grado di agire come carbene, fa sì che l'emissione del complesso sia spostata a lunghezze d'onda minori rispetto a quanto calcolato per il complesso **C-BF₄**, con una differenza di circa 20 nm (520 nm per **C-BF₄** e 500 nm per **D**).

Per indagare ulteriormente la natura dei complessi, per ogni complesso sono stati calcolati e analizzati gli orbitali di frontiera. Le energie calcolate, la loro differenza, e la natura degli orbitali di frontiera sono riportati sotto.

Complesso	E HOMO [eV]	E LUMO [eV]	ΔE [eV]
A-BF₄	-5.81	-2.10	3.71
B-BF₄	-5.80	-2.12	3.68
C-BF₄	-5.81	-1.70	4.11
D	-5.45	-1.32	4.13

Tabella 3.2: Energie degli orbitali HOMO e LUMO dei complessi.

Nelle Figure 3.9 e 3.10 , sono riportati gli orbitali di frontiera calcolati per i complessi **A-BF₄** e **B-BF₄**.

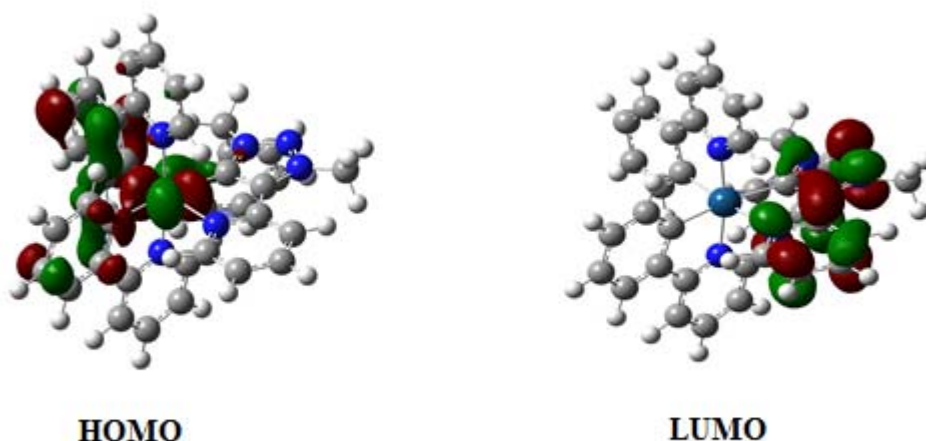


Figura 3.9: Orbitali molecolari di frontiera del complesso **A-BF₄**.

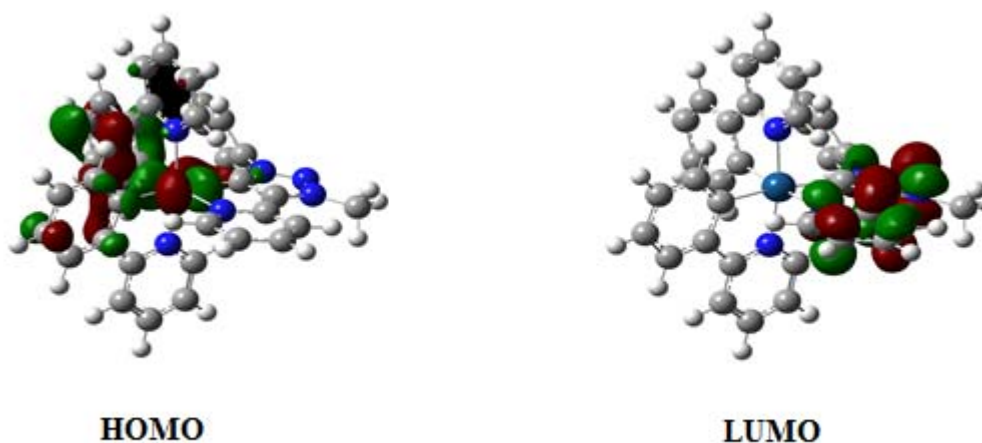


Figura 3.10: Orbitali molecolari di frontiera del complesso **B-BF₄**.

Come si può notare dalle figure precedenti, gli orbitali di frontiera dei complessi **A-BF₄** e **B-BF₄** sono molto simili tra di loro, sia come natura (HOMO centrato sul metallo e sul fenile del legante ciclometallante, LUMO centrato sulla parte piridin-triazolilidene del legante ancillare) che come energia (vedi Tabella 3.2). Questo fa sì che entrambi i complessi abbiano un comportamento simile, e che le energie di emissione calcolate per entrambi siano molto simili (vedi Tabella 3.1). Ovviamente, questi dati dovranno essere confermati andando a misurare sperimentalmente le proprietà fotofisiche dei complessi, ma da questi dati è lecito aspettarsi un comportamento molto simile per i due complessi.

Leggermente diverso risulta essere il complesso **C-BF₄**, per il quale sono riportati anche gli orbitali HOMO-1 e LUMO+1, che hanno energie pari a -6.39 e -1.57 eV , quindi molto vicini in energia agli orbitali di frontiera.

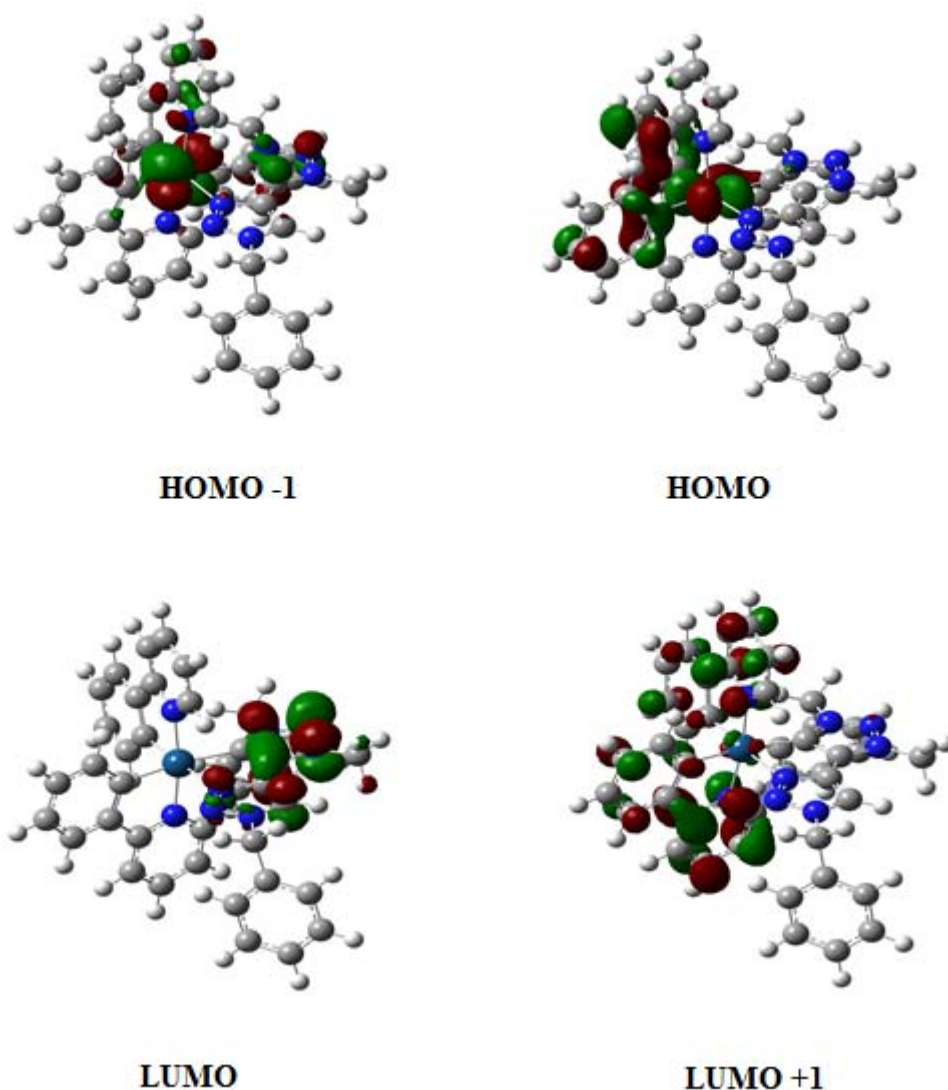


Figura 3.11: Orbitali molecolari di frontiera del complesso **C-BF₄**.

Come si può notare, l'orbitale HOMO è centrato sul metallo e sul fenile del legante ciclometallante, mentre il LUMO è centrato prevalentemente sul triazolilidene del legante ancillare. Una osservazione interessante la si può fare osservando l'orbitale LUMO+1 (-1.57 eV). Questo ha un'energia molto simile al LUMO ($\Delta E = 0.14$ eV) ed è

centrato sui leganti ciclometallanti, con un piccolo contributo degli orbitali d dell'atomo di Iridio.

Infine, in Figura 3.12 sono riportati gli orbitali di frontiera del complesso **D**.

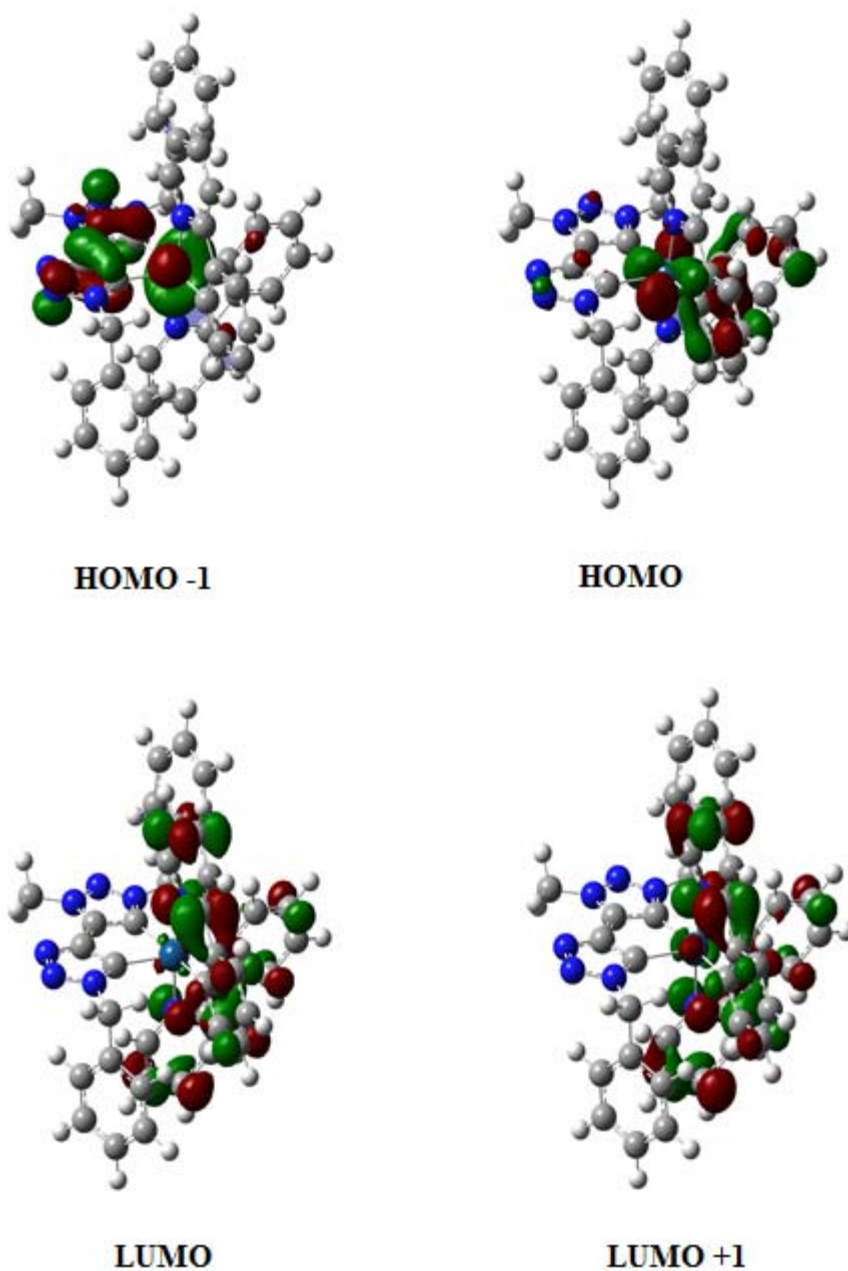


Figura 3.12: Orbitali molecolari di frontiera del complesso **D**.

Come si può notare, in questo caso entrambi gli orbitali di frontiera sono centrati sull'atomo di Iridio e sui leganti ciclometallanti; in particolare, l'orbitale HOMO è

centrato prevalentemente sul metallo centrale e sui fenili di entrambi i leganti ciclometallanti, mentre l'orbitale LUMO è centrato sui leganti ciclometallanti (lo stesso accade analogamente per l'orbitale LUMO+1 con energia -1.26 eV). Da questi calcoli, il legante ciclometallante triazolo-triazolilidene sembra contribuire solamente all'orbitale HOMO-1 (-5.65 eV).

Come ultima cosa, sono state calcolate le spin-density per ogni complesso, e i risultati sono riportati in Figura 3.13.

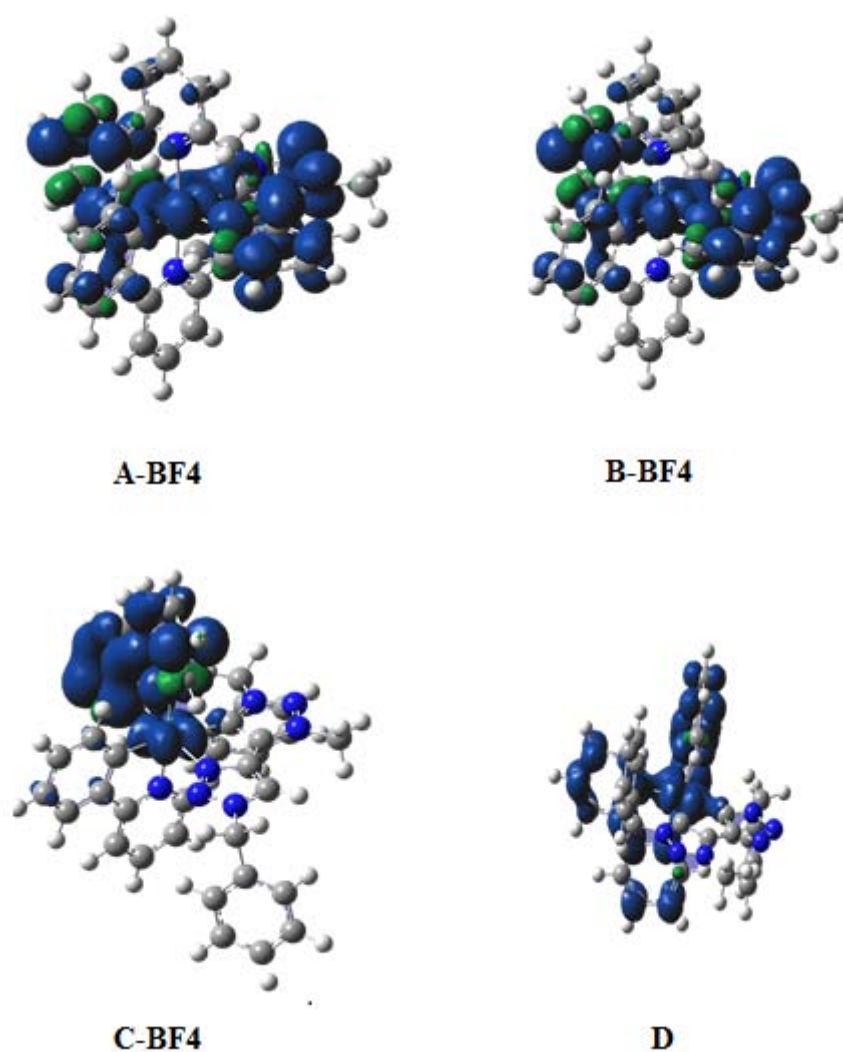


Figura 3.13: Distribuzione delle spin-density (0.002 ebohr⁻³) dello stato T₁ per i complessi.

Dall'analisi dei risultati riportati, è possibile valutare la natura degli stati coinvolti nell'emissione.

In particolare, è possibile osservare come per il complesso **A-BF₄** e **B-BF₄**, lo stato di tripletto T₁ è centrato sui fenili dei leganti cicloallanti e sui leganti ancillari, quindi l'emissione di entrambi i complessi deriva da una transizione di tipo MLCT, in cui sia i leganti cicloallanti che quelli ancillari sono coinvolti.

Lo stesso discorso non può essere fatto per il complesso **C-BF₄**. Infatti, in questo caso si nota bene come lo stato T₁ sia centrato esclusivamente sul legante cicloallante fenilpiridina, mentre il legante ancillare sembra non dare contributi. Il risultato è quindi una emissione in cui la transizione principale è di tipo LC, senza il coinvolgimento del legante ancillare carbenico.

Infine, per quanto riguarda il complesso D si può dire che lo stato T₁ è centrato sulle fenilpiridine senza interessare il legante cicloallante triazolo-triazolilidene, e l'emissione sarà data da una transizione LC.

Come detto in precedenza, importante sarà comunque il confronto dei risultati ottenuti per via computazionale con i dati ottenuti attraverso le misure sperimentali, in particolare misure elettrochimiche e la completa caratterizzazione fotofisica, per poter comprendere bene il comportamento dei complessi sintetizzati.

4. Conclusioni

Durante il periodo di tesi ho impiegato la maggior parte del tempo nel lavoro di sintesi in laboratorio, cercando di trovare le giuste condizioni di sintesi e di purificazione dei prodotti. Ho sintetizzato con successo i leganti richiesti **L1-X**, **L2-X** (X=OTf, I) e **L3-I**, e i complessi di Ir(III) **A-BF₄**, **B-BF₄** e **C-BF₄**; ho inoltre sviluppato un metodo di sintesi per il complesso **D** attraverso il trattamento del complesso **C-BF₄**. I complessi sono stati caratterizzati via spettroscopia ¹H, ¹³C e ¹⁹F NMR.

Inoltre, insieme al mio correlatore dr. Elia Matteucci, ho iniziato ad interessarmi e a studiare i complessi ottenuti dal punto di vista di calcoli teorici. Grazie all'analisi computazionale sono state calcolate le lunghezze d'onda d'emissione per i complessi e la natura degli stati elettronici emissivi.

Per mancanza di tempo non ho potuto effettuare la caratterizzazione fotofisica dei complessi, ma una volta ottenuti anche quei risultati, sarà interessante confrontare le misure sperimentali con i dati ricavati dai calcoli computazionali.

5. Parte sperimentale

5.1 Materiali e metodi

Gli spettri ^1H , ^{13}C e ^{19}F NMR sono stati registrati utilizzando uno spettrometro Varian AS 300, un Mercury 400 o un Varian AS 600. Tutti gli spettri sono stati acquisiti a 25 °C.

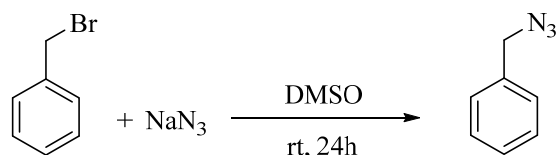
I chemical shifts sono espressi in ppm prendendo come riferimento i segnali ^1H e ^{13}C NMR del residuo del solvente: : CDCl_3 (^1H NMR: 7.26 ppm, ^{13}C NMR: 77.0 ppm), CD_3CN (^1H NMR: 1.94 ppm, ^{13}C NMR: 118.26 ppm).

I tipi di atomi di carbonio sono stati determinati attraverso esperimenti DEPT NMR. Per indicare la molteplicità sono state usate le seguenti abbreviazioni: s, singoletto; d, doppietto; t, tripletto; bd, doppietto allargato; bt, tripletto allargato; dd, doppio doppietto; ddd, doppio doppietto di doppietti; dt, doppio tripletto; m, multipletto.

I reagenti commerciali ed i solventi sono stati utilizzati tali e quali senza ulteriori purificazioni.

5.2 Sintesi dei sali di 1,2,3-triazolio#

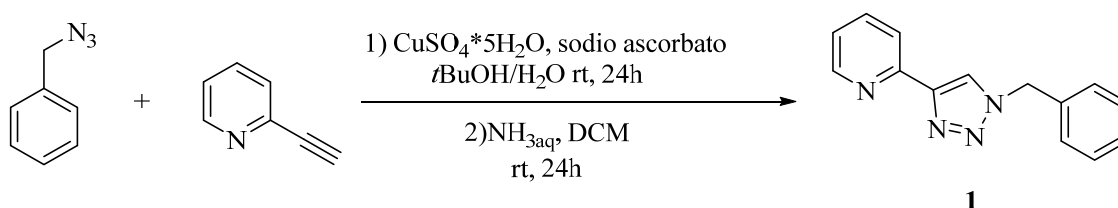
Sintesi di (azidometil)benzene



Procedura

Benzilbromuro (0.12 mL, 1.0 mmol, 1 equiv.) e sodio azide (195 mg, 3 mmol, 3 equiv.) sono stati disciolti in DMSO (5 mL) e la soluzione risultante è stata mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 24 ore. Dopo questo periodo di tempo è stata aggiunta acqua (30 mL) e la miscela risultante è stata estratta con EtOAc (5 x 15 mL). La fase organica è stata raccolta e lavata con acqua (30 mL) e brine (30 mL), anidrificata con Na₂SO₄ e concentrata in vuoto, dando un olio giallino in resa quantitativa. [¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.42-7.30 (m, 5H, CH), 4.34 (s, 2H, CH₂)].

Sintesi di 2-(1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il) piridina (**1**)

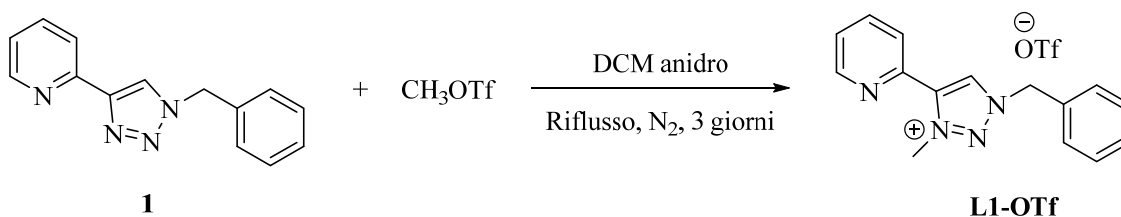


Procedura²²

(azidometil)benzene (133 mg, 1.0 mmol, 1 equiv.) è stato sciolto in una miscela di *t*BuOH/H₂O 1:1 (10 mL) e sono stati aggiunti 2-etinilpiridina (0.15 mL, 1.5 mmol, 1.5 equiv.), CuSO₄·5H₂O (97 mg, 0.39 mmol, 0.39 equiv.), e sodio ascorbato (30 mg, 0.15 mmol, 0.15 equiv.). La miscela risultante è stata mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 24 ore e il solvente è stato poi rimosso in vuoto. Il grezzo è stato disciolto in DCM (10 mL) ed è stata aggiunta una soluzione di ammoniaca (28% in acqua, 10 mL). La miscela risultante è stata mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per altre 24 ore. È stata aggiunta acqua (10 mL) e la miscela è stata estratta con DCM (3 x 10 mL). La fase organica raccolta è stata anidrificata con Na₂SO₄ e concentrata in vuoto. Per purificare il grezzo è stata effettuata una colonna cromatografica (fase stazionaria: silice, eluente: DCM/MeOH= 95/5). Il prodotto **1** è stato isolato con una resa del 72 %. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.53 (ddd, *J*_{HH} = 1.0 Hz, *J*_{HH} = 1.8 Hz, *J*_{HH} = 4.9 Hz,

1H, CH), 8.18 (dt, $J_{\text{HH}} = 1.1 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$, 1H, CH), 8.04 (s, 1H, CH_{trz}), 7.77 (dt, $J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 1H, CH), 7.41-7.32 (m, 5H, CH), 7.21 (ddd, $J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 4.9 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 1H, CH), 5.59 (s, 2H, CH_2). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 150.2 (C), 149.3 (CH), 148.7 (C), 136.9 (CH), 134.3 (C), 129.1 (CH), 128.8 (CH), 128.3 (CH), 122.8 (CH), 121.9 (CH), 120.2 (CH), 54.4 (CH_2). GC-MS: $m/z = 236$ (4%), 207 (55%), 117 (40%), 91 (100%).

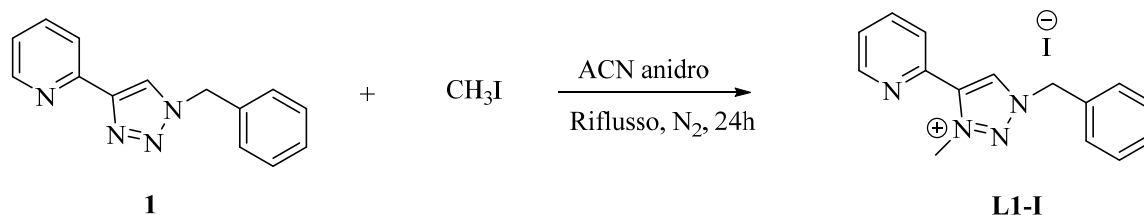
Sintesi del legante 1-benzil-3-metil-4-(piridin-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-3-io trifluorometansolfonato (**L1-OTf**)



Procedura¹⁹

2-(1-benzil-1*H*-1,2,3-triazol-4-il) piridina (**1**) (200 mg, 0.85 mmol, 1 equiv.) è stato sciolto in DCM (3 mL) ed è stato aggiunto lentamente MeOTf (0.48 mL, 4.24 mmol, 5 equiv.). La soluzione risultante è stata riflussata per 3 giorni sotto azoto. Il solvente è stato poi allontanato e il grezzo è stato lavato con etere etilico (5 mL) e DCM (5 mL). Il prodotto **L1-OTf** è stato isolato mediante colonna cromatografica (fase stazionaria: silice, eluente: DCM/MeOH = 95/5) con una resa del 44%. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9.60 (s, 1H, CH_{trz}), 8.71 (ddd, $J_{\text{HH}} = 1.0 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 4.9 \text{ Hz}$, 1H, CH), 8.20 (dt, $J_{\text{HH}} = 1.0 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, CH), 7.94 (dt, $J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, CH), 7.63-7.59 (m, 2H, CH), 7.48-7.41 (m, 4H, CH), 5.89 (s, 2H, CH_2), 4.64 (s, 3H, CH_3). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 149.7 (CH), 142.7 (C), 140.9 (C), 138.3 (CH), 131.3 (C), 129.9 (CH), 129.5₇ (CH), 129.5₆ (CH), 129.4 (CH), 125.8 (CH), 125.2 (CH), 122.2 (C), 57.7 (CH_2), 41.3 (CH_3). ^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3) δ (ppm): -78.4 (s). HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_4$: 251.1291; found: 251.1294 $[\text{M}-\text{SO}_3\text{CF}_3]^+$.

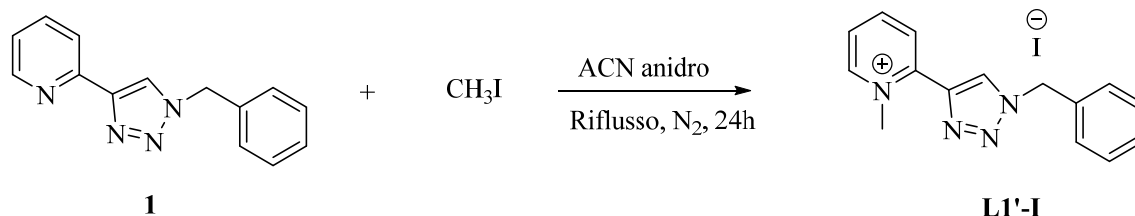
Sintesi del legante 1-benzil-3-metil-4-(piridin-2-il)-1H-1,2,3-triazol-3-io ioduro (**L1-I**)



Procedura²³

2-(1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il) piridina (**1**) (118 mg, 0.5 mmol, 1 equiv.) è stato sciolto in ACN anidro (3 mL) ed è stato aggiunto MeI (0.156 mL, 2.5 mmol, 5 equiv.). La soluzione risultante è stata mantenuta a riflusso per 24 ore sotto azoto. Dopo aver allontanato il solvente in vuoto il prodotto **L1-I** è stato isolato mediante colonna cromatografica (fase stazionaria: silice, eluente: DCM/MeOH = 95/5, poi 9/1 e infine 7/3) con una resa del 13%. ¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 4.64 (s, 3H), 5.91 (s, 2H), 7.45-7.50 (m, 3H), 7.55-7.65 (m, 3H), 7.95-8.10 (m, 2H), 8.81 (bd, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz), 9.32 (s, 1H).

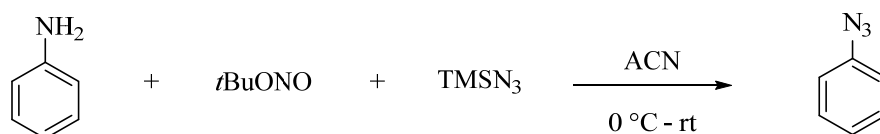
Sintesi di 2-(1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il)-1-metilpiridin-1-io ioduro (**L1'-I**)



Procedura

2-(1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il) piridina (**1**) (118 mg, 0.5 mmol, 1 equiv.) è stato sciolto in ACN anidro (3 mL) ed è stato aggiunto MeI (0.156 mL, 2.5 mmol, 5 equiv.). La soluzione risultante è stata mantenuta a riflusso per 24 ore sotto azoto. Dopo aver allontanato il solvente in vuoto, il prodotto **L1'-I** è stato isolato mediante colonna cromatografica (fase stazionaria: silice, eluente: DCM/MeOH = 95/5, poi 9/1 e infine 7/3) con una resa del 71%. ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN) δ : 4.45 (s, 3H), 5.76 (s, 2H), 7.35-7.50 (m, 5H), 7.94 (bt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.0$), 8.43 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz), 8.51 (bt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz), 8.79 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz), 8.87 (s, 1H). ¹³C NMR (600 MHz, CD₃CN) δ : 49.4 (CH₃), 55.0 (CH₂), 127.4 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 130.0 (CH), 135.9 (C), 139.5 (C), 146.3 (CH), 147.3 (C), 147.8 (CH).

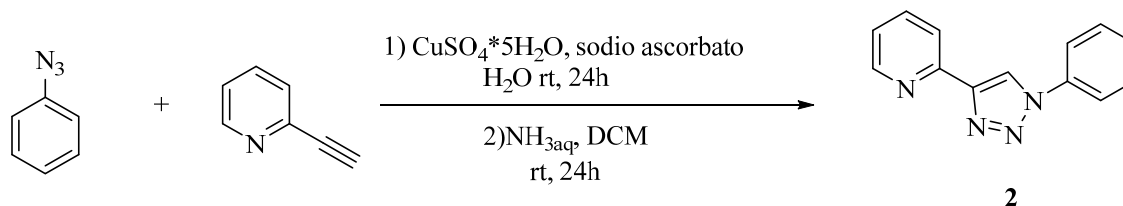
Sintesi di azidobenzene



Procedura²⁴

L'anilina (0.82 mL, 9 mmol, 1 equiv.) è stata sciolta in acetonitrile (18 mL) e la soluzione è stata posta in un bagno di ghiaccio. Sono stati aggiunti *t*BuONO (1.6 mL, 13.5 mmol, 1.5 equiv.) e lentamente la trimetilsilil azide (1.42 mL, 10.8 mmol, 1.2 equiv.) e la miscela risultante è stata lasciata in agitazione fino a raggiungere la temperatura ambiente.

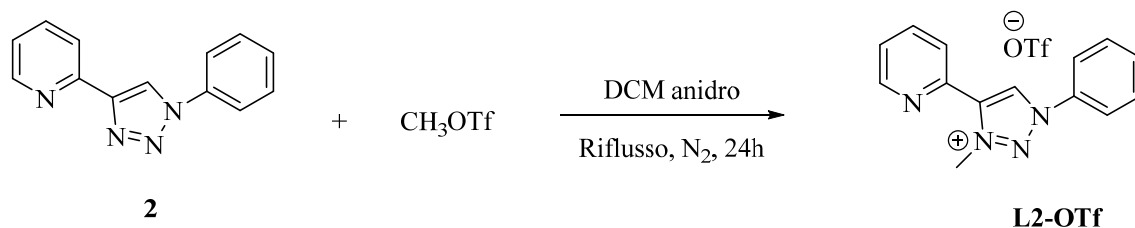
Sintesi di 2-(1-fenil-1H-1,2,3-triazol-4-il) piridina (**2**)



Procedura

Alla miscela contenente l'azidobenzene (9.0 mmol, 1 equiv.) sono stati aggiunti 2-etinilpiridina (1 mL, 9.9 mmol, 1.1 equiv.), $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (112 mg, 0.45 mmol, 0.05 equiv.) sciolto in 5 mL di acqua, e sodio ascorbato (580 mg, 2.7 mmol, 0.3 equiv.). La miscela risultante è stata mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 24 ore e il solvente è stato poi rimosso in vuoto. Il grezzo è stato disciolto in DCM (10 mL) ed è stata aggiunta una soluzione di ammoniaca (28% in acqua, 10 mL). La miscela risultante è stata mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per altre 24 ore. È stata aggiunta acqua (10 mL) e la miscela è stata estratta con DCM (3 x 10 mL). La fase organica raccolta è stata anidrificata con Na_2SO_4 e concentrata in vuoto.

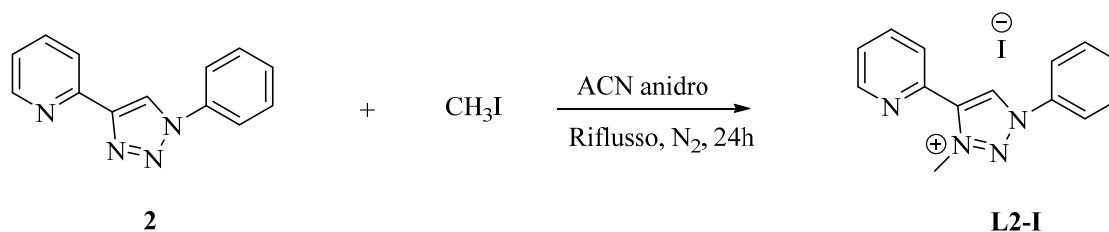
Sintesi di 3-metil-1-fenil-4-(piridin-2-il)-1H-1,2,3-triazol-3-io trifluorometansolfonato (**L2-OTf**)



Procedura

2-(1-fenil-1H-1,2,3-triazol-4-il) piridina (**2**) (460 mg, 2.07 mmol, 1 equiv.) è stato sciolto in DCM (3 mL), ed è stato aggiunto lentamente MeOTf (0.28 mL, 2.48 mmol, 1.2 equiv.). La soluzione risultante è stata mantenuta a riflusso per 24 ore sotto azoto. Il grezzo è stato concentrato sottovuoto e il prodotto **L2-OTf** è stato isolato attraverso colonna cromatografica (fase stazionaria: silice, eluente DCM/MeOH = 95/5) con una resa del 44%.

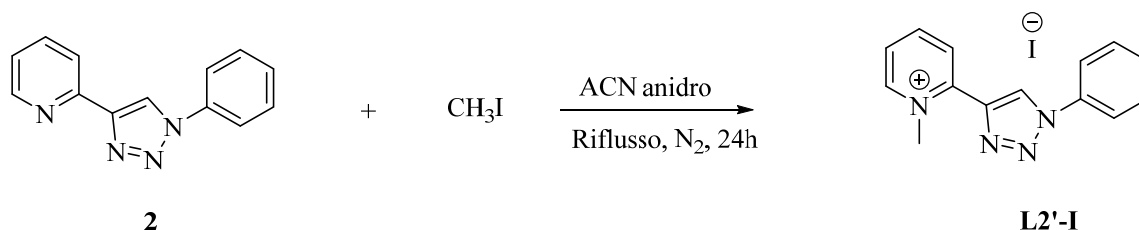
Sintesi di 3-metil-1-fenil-4-(piridin-2-il)-1H-1,2,3-triazol-3-io ioduro (**L2-I**)



Procedura

2-(1-fenil-1H-1,2,3-triazol-4-il) piridina (**2**) (111 mg, 0.5 mmol, 1 equiv.) è stato sciolto in ACN anidro (3 mL) ed è stato aggiunto CH₃I (0.156 mL, 2.5 mmol, 5 equiv.). La soluzione risultante è stata tenuta a riflusso sotto azoto per 24 ore. Dopo aver allontanato il solvente in vuoto il prodotto **L2-I** è stato isolato mediante colonna cromatografica (fase stazionaria: silice, eluente: DCM/MeOH = 9/1) con una resa del 13%. ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN) δ: 4.67 (s, 3H), 7.60-7.65 (m, 1H), 7.75-7.80 (m, 3H), 8.00-8.05 (m, 2H), 8.10-8.15 (m, 2H), 8.86 (bt, 1H, *J*_{HH} = 4.9 Hz), 9.47 (s, 1H).

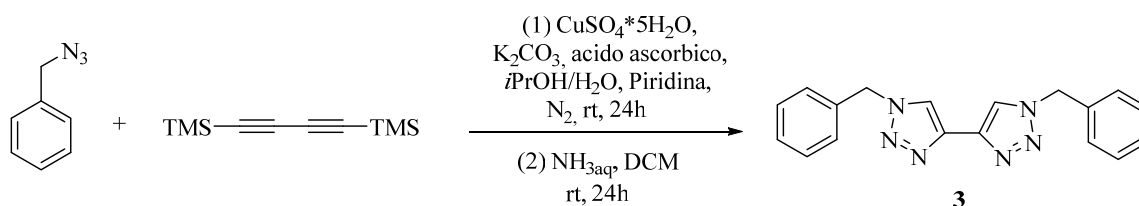
Sintesi di 1-metil-2-(1-fenil-1H-1,2,3-triazol-4-yl)piridin-1-io ioduro (**L2'-I**)



Procedura

2-(1-fenil-1H-1,2,3-triazol-4-il) piridina (**2**) (111 mg, 0.5 mmol, 1 equiv.) è stato sciolto in ACN anidro (3 mL) ed è stato aggiunto CH₃I (0.156 mL, 2.5 mmol, 5 equiv.). La soluzione risultante è stata tenuta a riflusso sotto azoto per 24 ore. Dopo aver allontanato il solvente in vuoto il prodotto **L2'-I** è stato isolato mediante colonna cromatografica (fase stazionaria: silice, eluente: DCM/MeOH = 9/1) con una resa del 61%. ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN) δ: 4.56 (s, 3H), 7.60-7.65 (m, 1H), 7.65-7.70 (m, 2H), 8.00-8.05 (m, 3H), 8.55-8.60 (m, 2H), 8.85 (d, 1H, *J*_{HH} = 6.3 Hz), 9.27 (s, 1H).

Sintesi di 1,1'-dibenzil-1H,1'H-4,4'-bi(1,2,3-triazolo) (**3**)

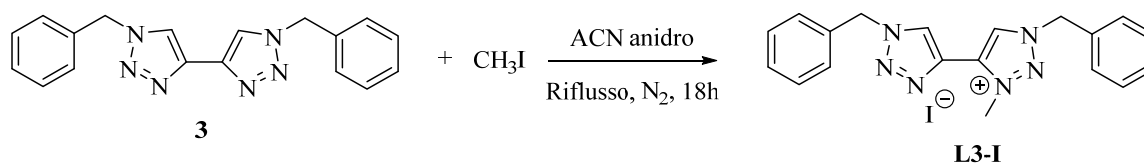


Procedura

A 1,4-bis(trimetilsilil)buta-1,3-diino (972.1 mg, 5 mmol, 1.0 equiv.) in una miscela 1:1 di *i*PrOH/H₂O (120 mL) sono stati aggiunti CuSO₄*5H₂O (562.1 mg, 2.25 mmol, 0.45 equiv.), K₂CO₃ (4.14 g, 30 mmol, 6 equiv.), acido ascorbico (836.6 mg, 4.75 mmol, 0.95 equiv.), benzil azide (1.33 g, 10 mmol, 2 equiv.) e piridina (2 mL, 25 mmol, 5 equiv.). La miscela è stata mantenuta in agitazione per 24 ore a temperatura ambiente sotto atmosfera di azoto. Il solvente è stato fatto evaporare e il grezzo è stato sciolto in DCM (60 mL) e in una soluzione di ammoniaca (28% in acqua, 60 mL). La miscela risultante è stata mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per altre 24 ore. Dopo questo periodo di tempo è stata aggiunta acqua (60 mL) alla reazione e la miscela è stata estratta con DCM (3 x 20 mL). La fase organica raccolta è stata lavata con brine, anidrificata con Na₂SO₄ e concentrata in vuoto. Per purificare il grezzo è stata effettuata una colonna cromatografica (fase stazionaria: silice, eluente: DCM/MeOH = 95/5). Il prodotto **3** è

stato ottenuto come un solido bianco con una resa dell' 80%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.94 (s, 2H, CH_{trz}), 7.39-7.35 (m, 6H, CH), 7.32-7.28 (m, 4H, CH), 5.56 (s, 4H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 140.4 (C), 134.2 (C), 129.2 (CH), 128.9 (CH), 128.2 (CH), 120.5 (CH), 54.3 (CH_2). GC-MS: $m/z = 316$ (5%), 159 (9%), 91 (100%).

Sintesi del legante 1,1'-dibenzil-3-metil-1*H*,1'*H*-[4,4'-bi(1,2,3-triazol)]-3-io ioduro (**L3-I**)

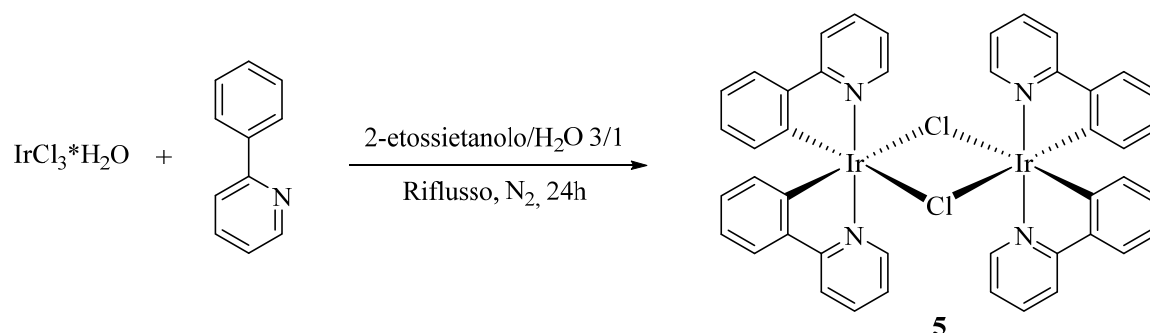


Procedura

1,1'-dibenzil-1*H*,1'*H*-4,4'-bi(1,2,3-triazolo) (**3**) (316.3 mg, 1 mmol, 1 equiv.) è stato sciolto in acetonitrile (25 mL) ed è stato aggiunto lentamente MeI (0.62 mL, 10 mmol, 10 equiv.). La soluzione risultante è stata riflussata per 18 ore sotto atmosfera di azoto. Il solvente è stato poi rimosso in vuoto e il grezzo è stato purificato attraverso una colonna cromatografica (fase stazionaria: silice, eluente: DCM/MeOH = 95/5) ottenendo il prodotto **L3-I** come un solido giallino con una resa dell' 81%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9.86 (s, 1H, CH_{trz} , charged), 9.24 (s, 1H, CH_{trz} , uncharged), 7.66-7.58 (m, 2H, CH), 7.42-7.34 (m, 5H, CH), 7.34-7.24 (m, 3H, CH), 5.93 (s, 2H, CH), 5.62 (s, 2H, CH_2), 4.54 (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 134.1 (C), 133.3 (C), 130.9 (C), 130.6 (C), 129.6 (CH), 129.2 (CH), 129.0 (CH), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 128.0 (CH), 126.7 (CH), 57.3 (CH_2), 54.1 (CH_2), 40.8 (CH_3). HRMS calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_6$: 331.1666; found: 331.1663 $[\text{M-I}]^+$.

5.3 Sintesi dei complessi di iridio#

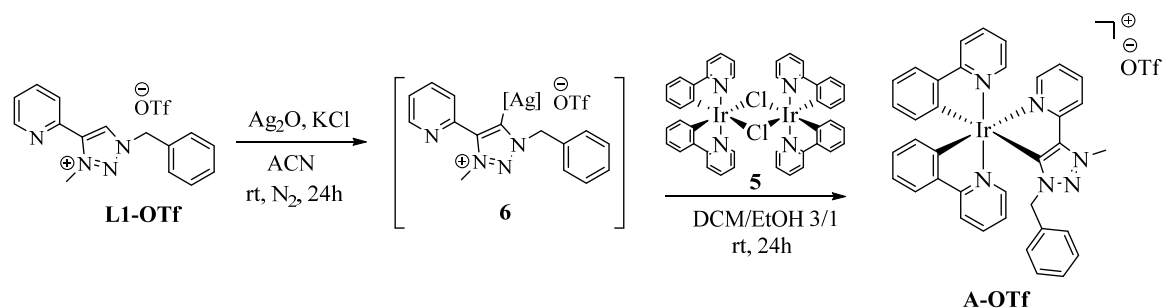
Sintesi del dimero di iridio $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (**5**)



Procedura¹⁷

Una miscela di 2-etossietanolo/ H_2O 3/1 (8 mL) è stata degasata in azoto per 15 minuti, quindi sono stati aggiunti la 2-fenilpiridina (0.21 mL, 1.474 mmol, 2.2 equiv.) e $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (200 mg, 0.670 mmol, 1 equiv.). La miscela è stata mantenuta in agitazione a riflusso e sotto atmosfera di azoto per 24 ore. Dopo aver lasciato raffreddare la soluzione è stata aggiunta acqua (10 mL) e si è osservata la precipitazione di un solido giallo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (**5**) che è stato filtrato e lavato con acqua (10 mL) ed esano (10 mL). Il dimero **5** è stato ottenuto con una resa del 90%.

Sintesi del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L1})]\text{OTf}$ (**A-OTf**)

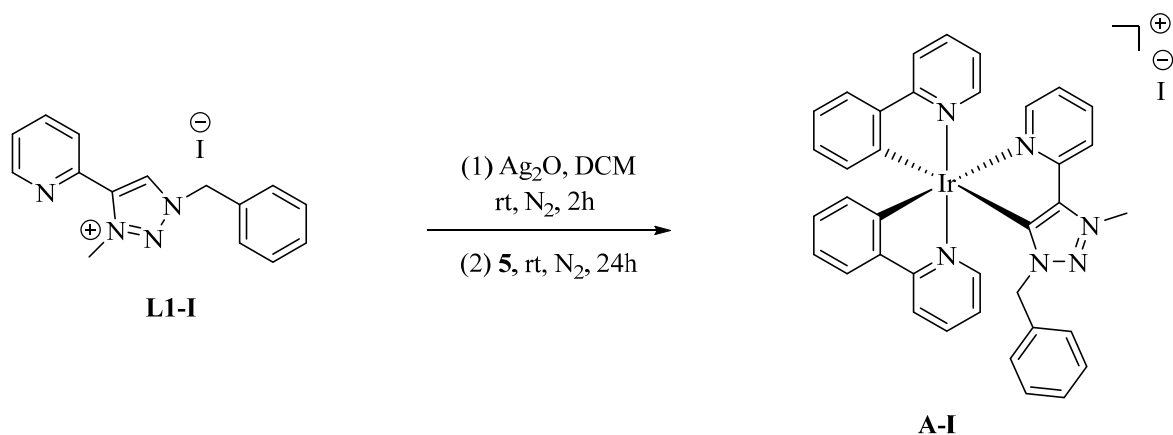


Procedura

Il legante **L1-OTf** (16 mg, 0.041 mmol, 2.2 equiv.) è stato sciolto in acetonitrile (3 mL), e sono stati aggiunti KCl (31 mg, 0.410 mmol, 22 equiv.) e Ag_2O (33 mg, 0.144 mmol, 7.7 equiv.). La miscela risultante è stata mantenuta in agitazione sotto atmosfera di azoto per 24 ore in assenza di luce a temperatura ambiente. Dopo questo periodo di tempo il solido formatosi è stato rimosso per filtrazione e lavato con acetonitrile (10 mL). La soluzione è stata poi concentrata sottovuoto e si è ottenuto un solido bianco che è stato sciolto in una miscela di DCM/EtOH 3/1 (8 mL), ed è stato aggiunto $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (**5**) (20 mg, 0.018 mmol, 1 equiv.). La soluzione risultante è stata mantenuta in agitazione

per 24 ore a temperatura ambiente. Il complesso **A-OTf** è stato isolato mediante colonna cromatografica (fase stazionaria: allumina, eluente: DCM/MeOH = 9/1 poi 8/2) come un solido giallo con una resa del 66%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.69 (s, 3 H), 4.94 (s, 2H), 6.24 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz), 6.32 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz), 6.55 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 6.80-7.05 (m, 6H), 7.05-7.20 (m, 4H), 7.44 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz), 7.49 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz), 7.60-7.70 (m, 4H), 7.82 (bd, 2H, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 7.96 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz), 8.03 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz), 8.35 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz). ^{19}F NMR (, CDCl_3) δ : -78.23 (s).

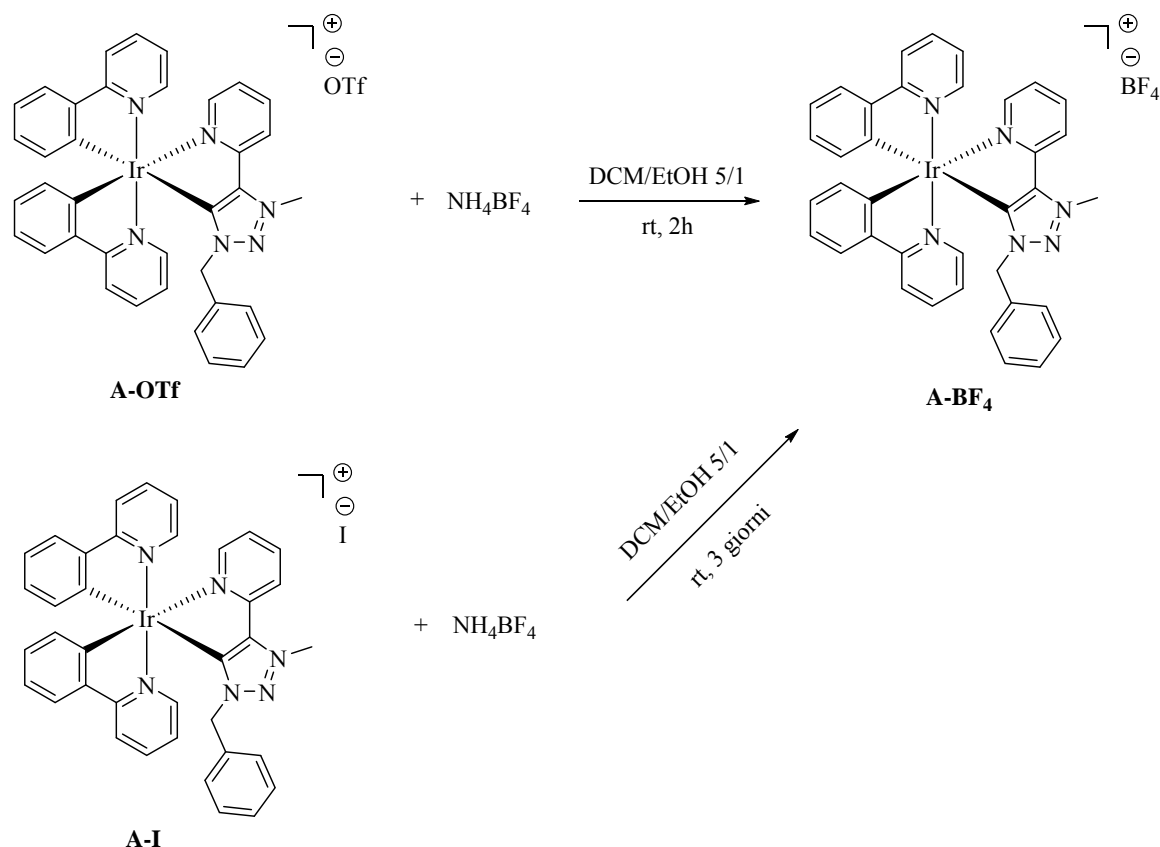
Sintesi del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L1})]\text{I}$ (**A-I**)



Procedura

Il legante **L1-I** (8 mg, 0.021 mmol, 2.2 equiv.) è stato sciolto in DCM (5 mL) ed è stato aggiunto Ag_2O (6 mg, 0.025 mmol, 2.64 equiv.). La miscela risultante è stata mantenuta in agitazione sotto atmosfera di azoto per 2 ore in assenza di luce a temperatura ambiente. Dopo questo periodo di tempo è stato aggiunto $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (**5**) (10 mg, 0.009 mmol, 1 equiv.). La soluzione è stata mantenuta in agitazione sotto atmosfera di azoto per 24 ore in assenza di luce a temperatura ambiente. Il solido formatosi è stato filtrato su celite e lavato con DCM (15 mL) e la soluzione è stata concentrata sottovuoto. Il complesso **A-I** è stato isolato mediante colonna cromatografica (fase stazionaria: allumina, eluente: DCM/MeOH = 95/5) come un solido giallo con una resa del 49%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 4.84-5.00 (AB system, 2H), 4.980 (s, 3H), 6.24 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz), 6.34 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz), 6.60 (bd, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz), 6.80-7.00 (m, 5H), 7.00-7.05 (m, 1H), 7.10-7.25 (m, 4H), 7.45-7.50 (m, 2H), 7.60-7.65 (m, 4H), 7.75-7.90 (m, 3H), 8.19 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz), 9.00 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz).

Sintesi del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L1})]\text{BF}_4$ (**A-BF₄**)



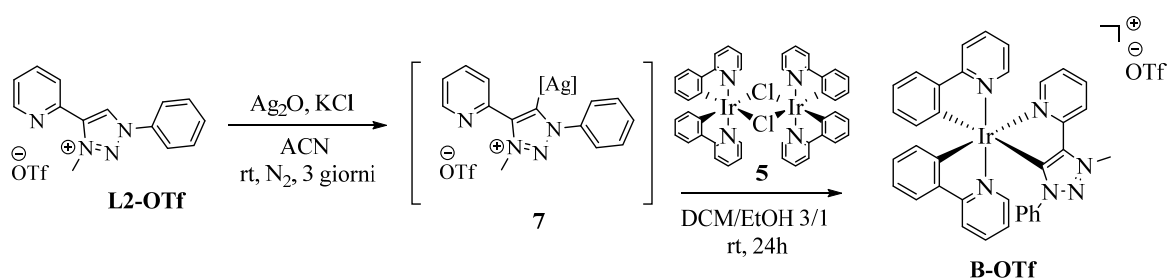
Procedura

Il complesso **A-OTf** (33 mg, 0.037 mol, 1 equiv.) è stato sciolto in una miscela di DCM/EtOH 5/1 (12 mL), ed è stato aggiunto NH_4BF_4 (117 mg, 1.11 mmol, 30 equiv.). La soluzione risultante è stata mantenuta in agitazione per 2h a temperatura ambiente. Dopo questo periodo di tempo è stata aggiunta acqua (10 mL) alla reazione e si è effettuata un'estrazione con DCM (2 x 10 mL). La frazione organica raccolta è stata anidrificata con Na_2SO_4 e concentrata sottovuoto. Il complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L1})]\text{BF}_4$ (**A-BF₄**) ottenuto è stato purificato attraverso precipitazione: **A-BF₄** è stato sciolto in DCM (0.5 mL) e fatto precipitare aggiungendo etere etilico (15 mL); il solido giallo è stato separato dalla soluzione e l'operazione è stata ripetuta altre due volte.

La procedura è analoga partendo anche da $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L1})]\text{I}$, varia solamente il tempo di reazione. Il complesso **A-I** (16 mg, 0.018 mmol, 1 equiv.) è stato sciolto in una miscela di DCM/EtOH 5/1 (12 mL), ed è stato aggiunto NH_4BF_4 (57 mg, 0.540 mmol, 30 equiv.). La soluzione risultante è stata mantenuta in agitazione per 3 giorni a temperatura ambiente. È stata poi condotta un'estrazione con DCM e il prodotto **A-BF₄** ottenuto è stato precipitato come descritto sopra. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.67 (s, 3H), 4.90-

4.97 (AB system, 2H), 6.25 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 6.33 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz), 6.55 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 6.82 (bd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 6.85-7.00 (m, 4H), 7.01 (bt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 7.05-7.15 (m, 3H), 7.18 (bt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 7.44 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz), 7.49 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz), 7.60-7.70 (m, 4H), 7.82 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 7.95 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz), 8.04 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz), 8.32 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz). ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 39.4 (CH_3), 56.1 (CH_2), 118.9 (CH), 119.3 (CH), 121.0 (CH), 122.3 (CH), 122.6 (CH), 122.7 (CH), 123.6 (CH), 124.5 (CH), 124.5 (CH), 125.7 (CH), 126.8 (CH), 128.0 (CH), 128.4 (CH), 130.1 (CH), 130.6 (CH), 131.1 (CH), 131.3 (CH), 134.3 (C), 136.3 (CH), 137.4 (CH), 139.8 (CH), 142.6 (C), 144.4 (C), 148.0 (CH), 148.8 (C), 149.7 (C), 150.3 (C), 152.1 (CH), 153.9 (CH), 164.9 (C), 167.2 (C), 168.7 (C), 171.4 (C). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ : -153.22 (s).

Sintesi del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L2})]\text{OTf}$ (**B-OTf**)

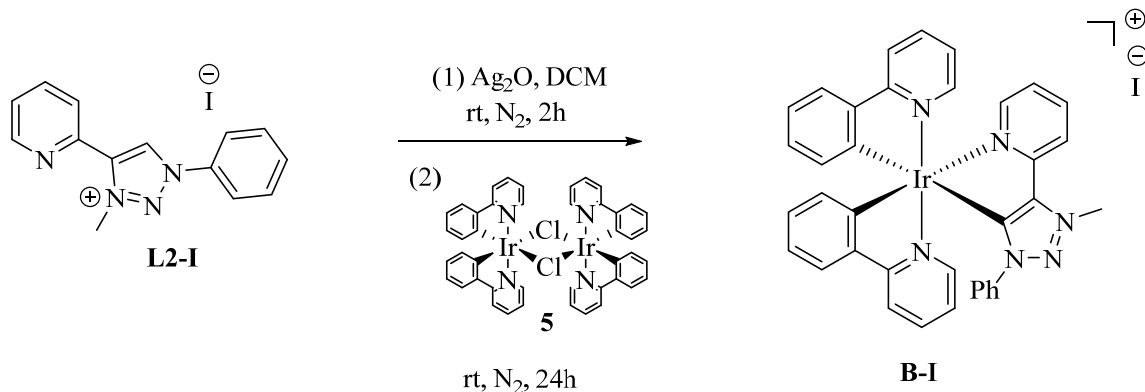


Procedura

Il legante **L2-OTf** (16 mg, 0.042 mmol, 2.2 equiv.) è stato sciolto in acetonitrile (3 mL), e sono stati aggiunti KCl (31 mg, 0.420 mmol, 22 equiv.) e Ag_2O (34 mg, 0.147 mmol, 7.7 equiv.). La miscela risultante è stata mantenuta in agitazione sotto atmosfera di azoto per 3 giorni in assenza di luce a temperatura ambiente. Dopo questo periodo di tempo il solido formatosi è stato rimosso per filtrazione e lavato con acetonitrile (10 mL). La soluzione è stata poi concentrata sottovuoto e si è ottenuto un solido bianco che è stato sciolto in una miscela di DCM/EtOH 3/1 (8 mL), ed è stato aggiunto $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (**5**) (20 mg, 0.018 mmol, 1 equiv.). La soluzione risultante è stata mantenuta in agitazione per 24 ore a temperatura ambiente. Il complesso **B-OTf** è stato isolato mediante colonna cromatografica (fase stazionaria: allumina, eluente: DCM/MeOH = 98/2 poi 9/1) come un solido giallo con una resa del 76%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 4.77 (s, 3H), 5.93 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz), 6.20 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz), 6.47 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz), 6.70 (bt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 6.85-7.10 (m, 8H), 7.10-7.20 (m, 2H), 7.35 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz), 7.54 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz),

7.60-7.70 (m, 3H), 7.75-7.85 (m, 3H), 8.05 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz), 8.20 (bd, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz), 8.39 (bd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz).

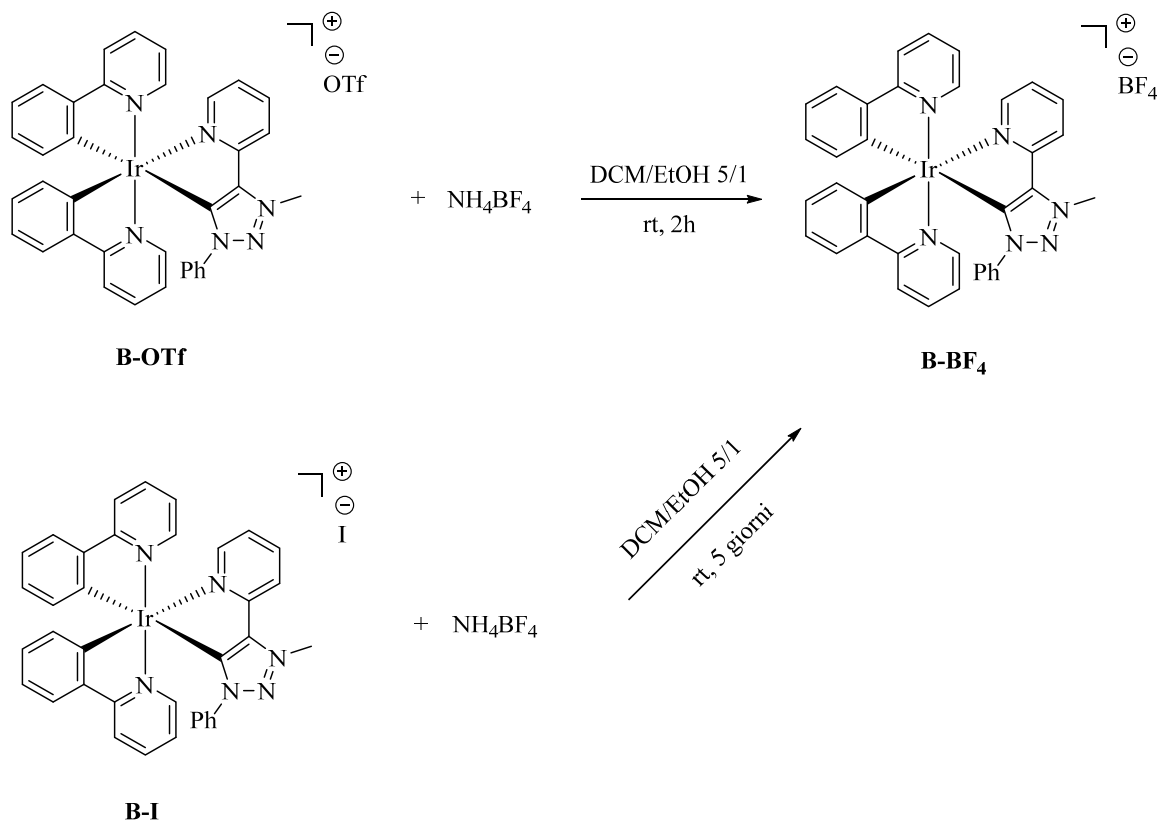
Sintesi del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L2})]\text{I}$ (**B-I**)



Procedura

Il legante **L2-I** (14 mg, 0.038 mmol, 2.2 equiv.) è stato sciolto in DCM (8 mL) ed è stato aggiunto Ag_2O (11 mg, 0.046 mmol, 2.64 equiv.). La miscela risultante è stata mantenuta in agitazione sotto atmosfera di azoto per 2 ore in assenza di luce a temperatura ambiente. Dopo questo periodo di tempo è stato aggiunto $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (**5**) (18 mg, 0.017 mmol, 1 equiv.). La soluzione è stata mantenuta in agitazione sotto atmosfera di azoto per 24 ore in assenza di luce a temperatura ambiente. Il solido formatosi è stato filtrato su celite e lavato con DCM (15 mL) e la soluzione è stata concentrata sottovuoto. Il complesso **B-I** è stato isolato mediante colonna cromatografica (fase stazionaria: allumina, eluente: DCM/MeOH = 95/5 poi 9/1) come un solido giallo con una resa dell'84%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 5.06 (s, 3H), 5.95 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz), 6.20 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz), 6.49 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz), 6.71 (bt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 6.85-7.05 (m, 8H), 7.10-7.20 (m, 2H), 7.36 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz), 7.50-7.55 (m, 1H), 7.60-7.90 (m, 6H), 8.14 (bd, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz), 8.21 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz), 9.03 (bd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz).

Sintesi del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L}2)]\text{BF}_4$ (**B-BF₄**)



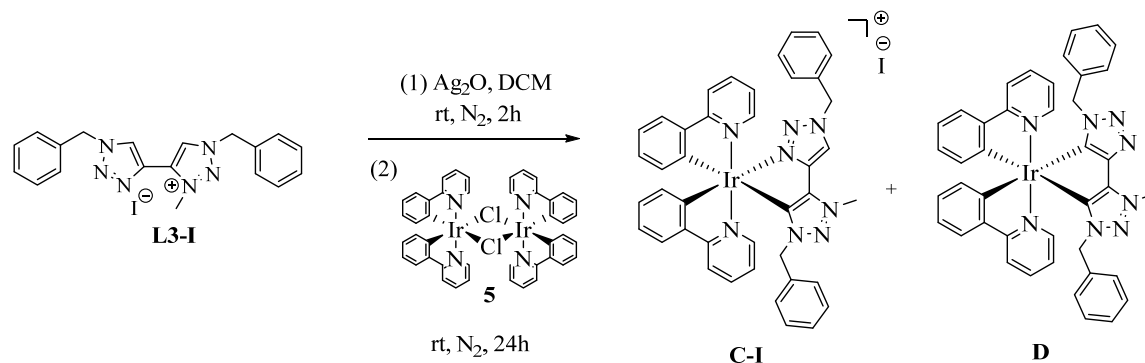
Procedura

Il complesso **B-OTf** (0.036 mmol, 1 equiv.) è stato sciolto in una miscela di DCM/EtOH 5/1 (12 mL), ed è stato aggiunto NH_4BF_4 (113 mg, 1.08 mmol, 30 equiv.). La soluzione risultante è stata mantenuta in agitazione per 2h a temperatura ambiente. Dopo questo periodo di tempo è stata aggiunta acqua (10 mL) alla reazione e si è effettuata un'estrazione con DCM (2 x 10 mL). La frazione organica raccolta è stata anidrificata con Na_2SO_4 e concentrata sottovuoto. Il complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L}2)]\text{BF}_4$ (**B-BF₄**) ottenuto è stato purificato attraverso precipitazione: **B-BF₄** è stato sciolto in DCM (0.5 mL) e fatto precipitare aggiungendo etere etilico (15 mL); il solido giallo è stato separato dalla soluzione e l'operazione è stata ripetuta altre due volte.

La procedura è analoga partendo anche da $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L}2)]\text{I}$, varia solamente il tempo di reazione. Il complesso **B-I** (0.034 mmol, 1 equiv.) è stato sciolto in una miscela di DCM/EtOH 5/1 (12 mL), ed è stato aggiunto NH_4BF_4 (107 mg, 1.02 mmol, 30 equiv.). La soluzione risultante è stata mantenuta in agitazione per 3 giorni a temperatura ambiente. È stata poi condotta un'estrazione con DCM e il prodotto **B-BF₄** ottenuto è stato precipitato come descritto sopra. ¹H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.75 (s, 3H), 5.93 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 6.20 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 6.47 (bt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 6.70 (bt,

1H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 6.90-7.05 (m, 7H), 7.07 (bt, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz), 7.15-7.20 (m, 2H), 7.37 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz), 7.56 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz), 7.60-7.70 (m, 3H), 7.75-7.85 (m, 2H), 7.85 (bt, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz), 8.06 (bt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz), 8.19 (bt, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz), 8.36 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz). ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 39.6 (CH_3), 118.8 (CH), 119.3 (CH), 120.7 (CH), 122.3 (CH), 122.5 (CH), 122.6 (CH), 123.9 (CH), 123.9 (CH), 124.2 (CH), 124.5 (CH), 125.7 (CH), 128.5 (CH), 129.2 (CH), 129.7 (CH), 130.6 (CH), 130.9 (CH), 131.2 (CH), 136.5 (CH), 137.2 (C), 137.4 (CH), 139.6 (CH), 142.1 (C), 144.3 (C), 149.0 (CH), 149.6 (C), 149.7 (C), 150.4 (C), 152.0 (CH), 153.08 (CH), 164.0 (C), 167.5 (C), 168.6 (C), 171.1 (C). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ : -153.11 (s).

Sintesi dei complessi $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L3})]\text{I}$ (**C-I**) e $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L3})]$ (**D**)

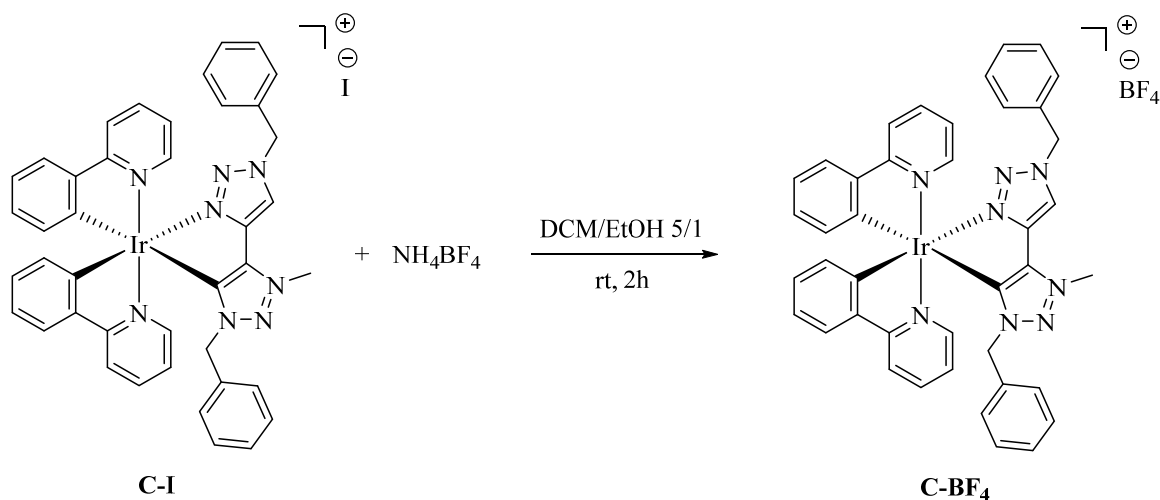


Procedura

Il legante **L3-I** (19 mg, 0.041 mmol, 2.2 equiv.) è stato sciolto in DCM (8 mL) ed è stato aggiunto Ag_2O (11 mg, 0.049 mmol, 2.64 equiv.). La miscela risultante è stata mantenuta in agitazione sotto atmosfera di azoto per 2 ore in assenza di luce a temperatura ambiente. Dopo questo periodo di tempo è stato aggiunto $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (**5**) (20 mg, 0.018 mmol, 1 equiv.). La soluzione è stata mantenuta in agitazione sotto atmosfera di azoto per 2 ore in assenza di luce a temperatura ambiente. Il solido formatosi è stato filtrato su celite e lavato con DCM (15 mL) e la soluzione è stata concentrata sottovuoto. I complessi **C-I** e **D** sono stati isolati mediante colonna cromatografica (fase stazionaria: allumina, eluente: $\text{DCM}/\text{MeOH} = 98/2$ poi $95/5$). **C-I** è stato ottenuto con una resa del 54%; **D** è stato ulteriormente purificato attraverso colonna cromatografica (fase stazionaria: allumina, eluente: etere di petrolio/etil acetato = $2/8$) e ottenuto con una resa dell'8%. **C-I**. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.56 (s, 3H), 4.81 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz), 4.87 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz), 5.60 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz), 5.65 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz), 6.28 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz), 6.39 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz),

6.58 (bd, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz), 6.75-6.80 (m, 1H), 6.82 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz), 6.85-6.95 (m, 3H), 6.99 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz), 7.11 (bt, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz), 7.21 (bt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 7.25-7.40 (m, 5H), 7.46 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz), 7.55 (bd, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz), 7.60-7.70 (m, 3H), 7.70 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz), 7.80-7.90 (m, 2H), 9.68 (s, 1H).

Sintesi del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L3})]\text{BF}_4$ (**C-BF₄**)

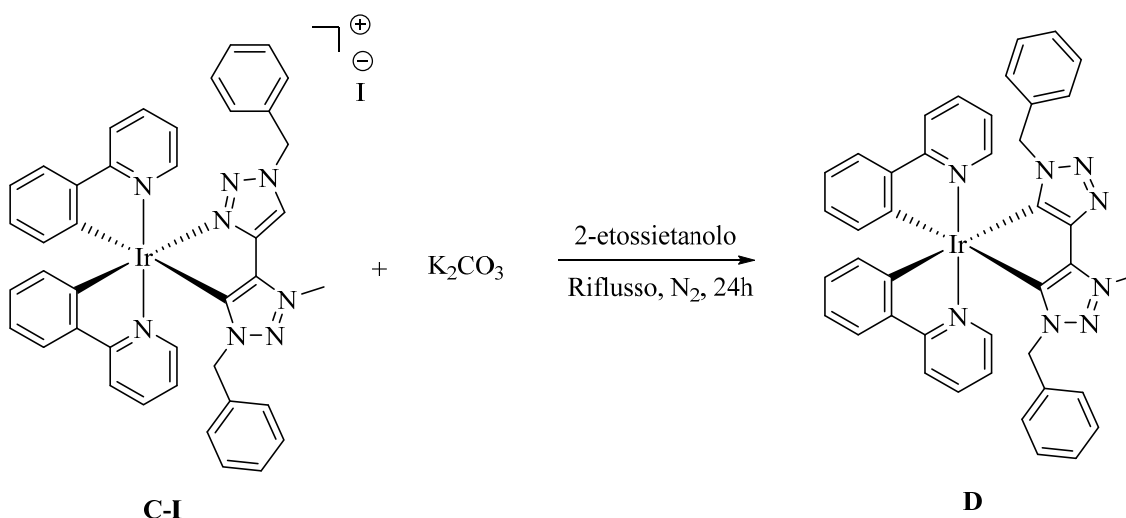


Procedura

Il complesso **C-I** (18 mg, 0.019 mmol, 1 equiv.) è stato sciolto in una miscela di DCM/EtOH 5/1 (12 mL), ed è stato aggiunto NH_4BF_4 (60 mg, 0.570 mmol, 30 equiv.). La soluzione risultante è stata mantenuta in agitazione per 2h a temperatura ambiente. Dopo questo periodo di tempo è stata aggiunta acqua (10 mL) alla reazione e si è effettuata un'estrazione con DCM (2 x 10 mL). La frazione organica raccolta è stata anidrificata con Na_2SO_4 e concentrata sottovuoto. Il complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L3})]\text{BF}_4$ (**C-BF₄**) ottenuto è stato purificato attraverso precipitazione: **C-BF₄** è stato sciolto in DCM (0.5 mL) e fatto precipitare aggiungendo etere etilico (15 mL); il solido giallo è stato separato dalla soluzione e l'operazione è stata ripetuta altre due volte. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.42 (s, 3H), 4.80 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz), 4.86 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz), 5.50 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz), 5.54 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz), 6.29 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz), 6.38 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz), 6.57 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz), 6.75-6.80 (m, 1H), 6.82 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz), 6.85-6.95 (m, 3H), 6.98 (bt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz), 7.11 (bt, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz), 7.20 (bt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 7.25-7.35 (m, 5H), 7.45 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz), 7.55 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz), 7.60-7.70 (m, 4H), 7.80-7.85 (m, 2H), 8.85 (s, 1H). ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 38.3 (CH_3), 55.5 (CH_2), 56.1

(CH₂), 118.8 (CH), 119.2 (CH), 121.0 (CH), 122.2 (CH), 122.6 (CH), 122.7 (CH), 122.8 (CH), 124.0 (CH), 124.4 (CH), 126.9 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.9 (CH), 130.0 (CH), 131.1 (CH), 131.6 (CH), 133.6 (C), 134.3 (C), 136.3 (CH), 137.1 (CH), 139.9 (C), 142.8 (C), 143.4 (C), 144.5 (C), 147.7 (C), 149.2 (CH), 153.0 (CH), 160.7 (C), 167.0 (C), 168.9 (C), 169.6 (C). ¹⁹F NMR (, CDCl₃) δ: -156.87 (s).

Sintesi del complesso [Ir(ppy)₂(L3)] (**D**) a partire da [Ir(ppy)₂(L3)]I (**C-I**)



Procedura

Il complesso **C-I** (10 mg, 0.010 mmol, 1 equiv.) è stato sciolto in 2-etossietanolo (2.5 mL) ed è stato aggiunto K₂CO₃ (14 mg, 0.103 mmol, 10.3 equiv.). La miscela risultante è stata tenuta in agitazione a riflusso e sotto atmosfera di azoto per 24 ore. Dopo aver lasciato raffreddare la reazione è stata aggiunta acqua (15 mL) ed è stata effettuata un'estrazione con DCM (2 x 10 mL). La frazione organica raccolta è stata anidrificata con Na₂SO₄ e concentrata sottovuoto. Il complesso **D** è stato isolato e purificato mediante 2 colonne cromatografiche (prima colonna: fase stazionaria: allumina, eluente: etere di petrolio/etil acetato = 2/8; seconda colonna: fase stazionaria: silice, eluente: etere di petrolio/etil acetato = 1/1 poi 2/8) con una resa del 67%. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 4.45 (s, 3H), 4.67 (d, 1H, *J*_{HH} = 14.5 Hz), 4.75 (d, 1H, *J*_{HH} = 14.5 Hz), 4.81 (d, 1H, *J*_{HH} = 15.2 Hz), 4.86 (d, 1H, *J*_{HH} = 15.2 Hz), 6.30 (dd, 1H, *J*_{HH} = 7.1 Hz, *J*_{HH} = 1.3 Hz), 6.40-6.45 (m, 3H), 6.55-6.65 (m, 2H), 6.65 (d, 2H, *J*_{HH} = 7.6 Hz), 6.75-6.80 (m, 4H), 6.90-6.95 (m, 2H), 7.01 (bt, 1H, *J*_{HH} = 7.3 Hz), 7.05-7.10 (m, 2H), 7.16 (bt, 1H, *J*_{HH} = 7.4 Hz), 7.30-7.35 (m, 1H), 7.40-7.45 (m, 2H), 7.45-7.50 (m, 2H), 7.60 (d, 1H, *J*_{HH} = 8.2 Hz),

7.89 (bt, 2H, $J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz). ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 37.0 (CH_3), 53.0 (CH_2), 55.1 (CH_2), 118.3 (CH), 118.4 (CH), 120.0 (CH), 120.2 (CH), 121.4 (CH), 121.7 (CH), 124.1 (CH), 124.2 (CH), 126.2 (CH), 126.4 (CH), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 128.1 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 131.3 (CH), 132.0 (CH), 134.5 (CH), 134.8 (CH), 135.8 (C), 138.7 (C), 143.8 (C), 144.2 (C), 149.1 (C), 150.5 (C), 152.7 (CH), 153.3 (CH), 160.0 (C), 163.1 (C), 164.4 (C), 165.3 (C), 168.9 (C), 169.1 (C).

5.4 Dettagli computazionali#

I calcoli DFT (teoria del funzionale della densità) sono stati condotti usando la versione D-01 del software Gaussian 09²⁵ in combinazione con il funzionale di scambio-correlazione M06 hybrid meta.²⁶ I set di basi 6-31G(d,p) sono stati scelti per gli atomi C, H e N,²⁷ mentre per l'atomo di Ir è stato utilizzato uno pseudo-potenziale autoconsistente di tipo ECP60MDF/VTZ²⁸.

Tutti i complessi sono stati ottimizzati, senza restrizioni geometriche, in acetonitrile sia nello stato elettronico fondamentale (S_0) sia nello stato di tripletto a minor energia (T_1) utilizzando il modello continuo polarizzabile (PCM).²⁹ Un calcolo di frequenza è stato sempre effettuato per confermare che il punto trovato dall'ottimizzazione geometrica fosse realmente un punto di minimo sulla superficie di energia potenziale (senza frequenze immaginarie). Per investigare la natura dello stato T_1 , le ottimizzazioni geometriche e i relativi calcoli delle frequenze sono stati condotti utilizzando il livello teorico UM06, senza restrizioni di spin, imponendo una molteplicità di spin uguale a tre. Tutte le immagini relative agli orbitali molecolari sono state create usando GaussView 5.³⁰

6. Bibliografia

- ¹ L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz and V. Cesar, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2705.
- ² P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, F. C. Pickard, A. C. Simmonett, W. D. Allen, E. Matyus and A. G. Csazar, *Nature*, **2008**, *453*, 906.
- ³ A. J. Arduengo, R. L. Harlow and M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361.
- ⁴ K. F. Donnelly, A. Petronilho and M. Albrecht, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 1145.
- ⁵ H. Struthers, T. L. Mindt and R. Schibli, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 675.
- ⁶ J. E. Hein and V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 1302.
- ⁷ E. J. Yoo, M. Ahlquist, S. H. Kim, I. Bae, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, S. Chang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1730.
- ⁸ P. Wu, V. V. Fokin, *Aldrich Chimica Acta*, **2007**, *40*, 7.
- ⁹ W. S. Horne, M. K. Yadav, C. D. Stout, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 15366.
- ¹⁰ M. H. Palmer, R. H. Findlay, A. J. Gaskell, *J. Chem. Soc. Perkins Trans. 2*, **1974**, *4*, 420.
- ¹¹ M. Meldal and C.W. Tornøe, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **2008**, *108*, 2952–3015.
- ¹² M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chemical Reviews*, **2008**, *108*, 2952.
- ¹³ B. Beyer, C. Ulbricht, D. Escudero, C. Friebe, A. Winter, L. Gonzales, U. S. Schubert, *Organometallics*, **2009**, *28*, 5478-5488.
- ¹⁴ Guo-Gang Shan,^a Hai-Bin Li,^a Dong-Xia Zhu,^a Zhong-Min Sua and Yi Liao, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 12736.
- ¹⁵ V. V. Grushin, N. Herron, D. D. LeCloux, W. J. Marshall, V. A. Petrov and . Wang, *Chem. Commun.*, **2001**, 1494-1495.
- ¹⁶ K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson and R. J. Watts, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1685-1687.
- ¹⁷ M. Nonoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1974**, *47*, 767-768
- ¹⁸ L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura and F. Barigelletti, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*, ed. V. Balzani and S. Campagna, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 143–203.

- ¹⁹ Ralte Lalrempuia, Neal D. McDaniel, Helge Müller-Bunz, Stefan Bernhard, and Martin Albrecht, *Angew. Chem.*, **2010**, *49*, 9765-9768.
- ²⁰ a) S. Hohloch, L. Suntrup, and B. Sarkar, *Organometallics*, **2013**, *32*, 7376–7385. b) B. Ren, M. Wang, J. Liu, J. Ge, H. Dong, *ChemCatChem*, **2015**, *7*, 761-765.
- ²¹ M. Felici, P. Contreras-Carballada, Y. Vida, J. M. M. Smits, R. J. M. Nolte, L. De Cola, R. M. Williams, M. C. Feiters, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 13124-13134.
- ²² Crowley, J. D.; Bandeen, P. H.; Hanton, L. R., *Polyhedron*, 2010, *29*, 70-83.
- ²³ P. Mathew, A. Neels and M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 13534.
- ²⁴ Sreeman K. Mamidyala* and Matthew A. Cooper* *Chem. Commun.*, 2013, *49*, 8407.
- ²⁵ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, **2009**, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA.
- ²⁶ a) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215. b) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157.
- ²⁷ M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- ²⁸ D. Figgen, K. A. Peterson, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 164108.
- ²⁹ a) J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027. b) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
- ³⁰ R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView, Version 5*, **2009** Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, USA.