



## RELAZIONE ATTIVITA' DI RICERCA STM

**Il Fruitore:** Sergio Antonio Marques de Lima

**Istituto di afferenza:** Universidade Estadual Paulista – UNESP, Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Sciences and Technology

**Qualifica:** Professore Associato

**Istituto Ospitante:** Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari, ISTM Milano

**Responsabile del programma STM presso ISTM:** Alberto Bossi

**Dipartimento di afferenza:** Scienze Chimiche e Tecnologie dei Materiali

### **Titolo del programma:**

Luminescent and electroactive materials based on Iridium-Europium pairs.

### **Sommario:**

Il programma di ricerca svolto ha avuto come obiettivo lo sviluppo di un efficiente metodo per la preparazione di sistemi eterobimetallici contenenti un'unità sensitizzante costituita da un complesso ciclometallato di iridio, ed un centro emissivo di europio.

Parallelamente è stato condotto uno studio preliminare volto a realizzare sistemi ciclometallati di iridio contenti un legante tipo 1-fenilpirazolo opportunamente funzionalizzato con un gruppo amminico (-NH<sub>2</sub>) da sfruttare, mediante conversione di gruppi funzionali (dopo ulteriore funzionalizzazione?), come punto di aggancio di centri di Eu.

I risultati di queste attività sono stati presentati come abstract (accettato) per un poster al convegno nazionale di fotochimica italiano ed alla divisione di Chimica Inorganica della Società Chimica in Brasile.

Durante il soggiorno, il Prof. Lima ha tenuto due conferenze, aperte anche ai colleghi del Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Milano: una inerente il campo di lavoro di questo programma STM e l'altra relativa all'uso di microparticelle di silice come veicolo per terapie mediche mirate.

### **Attività svolte, risultati preliminari e progetti futuri:**

Le attività svolte durante il programma STM hanno seguito due linee prioritarie:

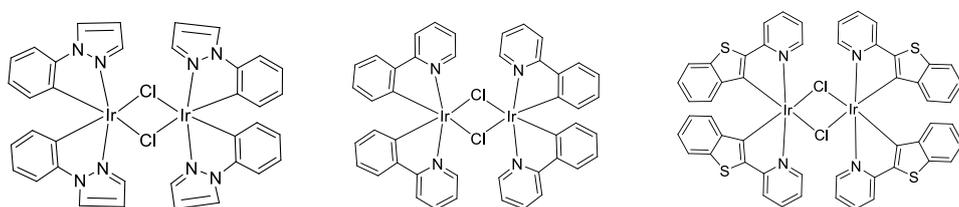
- 1) sintesi, isolamento e studio fotochimico di diadi Eu/Ir
- 2) investigazione sulla reattività di un legante (gruppo o anello) ammino-fenil pirazolico da usare come legante ciclometallante per Ir(III).

1) I Lantanidi (Ln), nella forma di ioni in stato di ossidazione prevalente 3+, sono caratterizzati dalla proprietà di emettere luce a seguito di fotoeccitazione. Differentemente da molti materiali, sia organici che organometallici, che danno luogo ad emissione su un ampio spettro di lunghezze d'onda, l'emissione luminosa dei Ln ha una elevata purezza di colore in quanto costituita da bande molto strette. Tuttavia, il basso



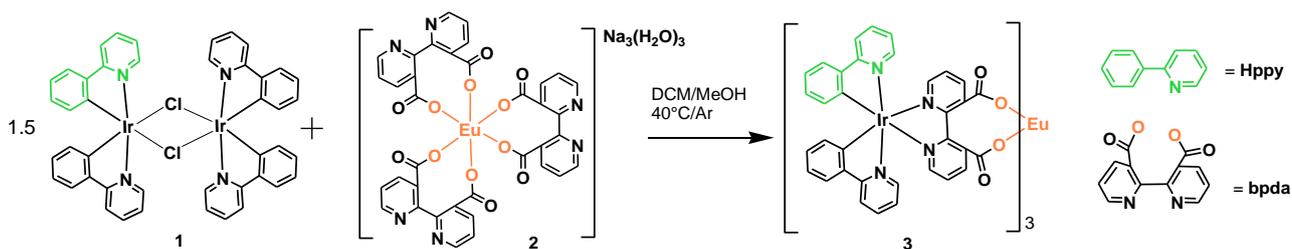
coefficiente di assorbimento della luce rende problematico ed inefficace il processo di fotoeccitazione dei sistemi lantanoidei. Al fine di incrementare l'assorbimento della luce, i Ln vengono complessati con molecole organiche che agiscono da "antenna" (o donatori); le antenne assorbono efficacemente la luce e trasferiscono l'eccitazione allo ione accettore che quindi emette. La sensitizzazione mediante l'uso di complessi di metalli di transizione, anziché mediante "antenne" organiche, offre il vantaggio di poter sfruttare meccanismi di raccolta di eccitazione attraverso stati di tripletto del donatore e trasferimento energetico/di carica mediante cammini di tripletto al lantanide.

Per quanto riguarda questa prima attività, alcuni mesi fa erano stati inviati in Brasile dei campioni di complessi di Ir (Fig.1) preparati in ISTM. Presso la sede UNESP, sono stati condotti i primi esperimenti per accoppiare tali precursori con un adatto derivato funzionale di Eu(III). Tuttavia i prodotti attesi sono stati ottenuti in rese molto basse e con purificazioni complesse.



**Figura 1:** Campioni di Ir(III) da impiegare come reattivi base per la preparazione di diadi Ir(III)-Eu(III).

Successivamente durante il programma STM a Milano è stato studiato, un metodo di sintesi alternativo, descritto nello schema 1, per la realizzazione di sistemi Eu/Ir tipo  $\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpda})]_3$ ; il legante bpda è stato impiegato in quanto svolge la doppia funzione di legare stabilmente sia l'Ir (porzione bi piridinica) sia l'Eu (come indicato nello schema) e fornire un ponte  $\pi$ -insaturo attraverso cui si possa instaurare il processo di sensitizzazione.



**Schema 1:** sintesi del sistema supramolecolare  $\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpda})]_3$

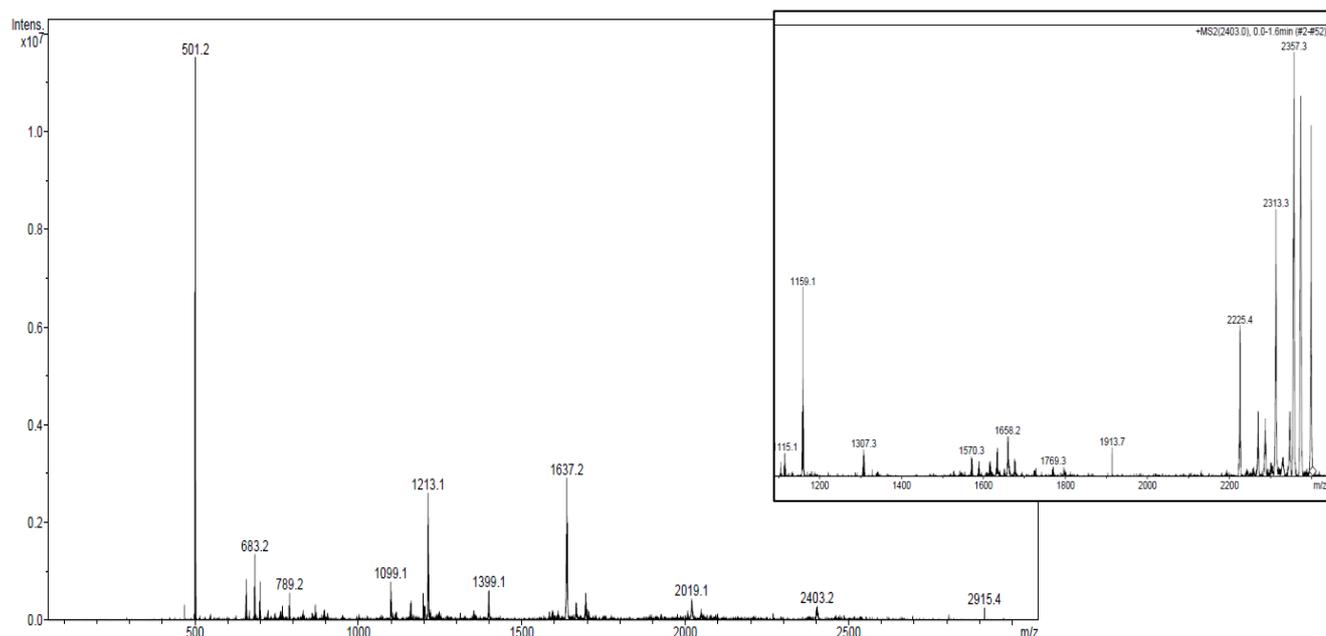
La reazione è stata condotta sciogliendo in una miscela di cloruro di metilene/MeOH il clorodimero di Ir (1) ed il derivato  $\text{Eu}(\text{bpda})_3\text{Na}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2) in rapporto stechiometrico. La soluzione, inizialmente giallo paglierino è virata rapidamente al giallo/arancio. Dopo reflusso a 40 °C per 16h il solvente è stato evaporato ed il prodotto 3 è stato isolato dopo successive riprecipitazioni da una miscela MeOH/DCM per aggiunta di esano.

Parallelamente, è stato preparato, come prototipo per lo studio delle caratteristiche fotofisiche, il sistema  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpda}$ . Questo nuovo complesso è stato anche utilizzato come reagente per sviluppare una sintesi alternativa a quella descritta (di cui è in corso lo studio di dettaglio); infatti, per reazione tra  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpda}$  con il sale  $\text{Eu}(\text{AcO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  è possibile ottenere ancora il prodotto  $\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpda})]_3$  (3), - come confermato da alcune



evidenze sperimentali ed analitiche (analisi di massa e spettroscopiche). Questa reazione necessita ancora di una messa a punto che sarà oggetto di future investigazioni.

Il sistema  $\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpda})]_3$  (**3**) è che la molecola globalmente neutra anche se in realtà ogni atomo di iridio porta formalmente una carica +1 bilanciata intramolecolarmente dai leganti bpda che portano ciascuno una carica formale -1. **3**, difficilmente caratterizzabile via NMR, a causa del paramagnetismo dell'Eu, è stato caratterizzato tramite analisi di spettrometria di massa ESI, che mostra i segnali relativi al picco molecolare del prodotto sodiato a  $m/z$  2403 e frammentazioni congruenti con la struttura attesa per il complesso



**Figura 2:** spettro Full mass e, inset,  $\text{MS}^2$  del picco molecolare 2403.

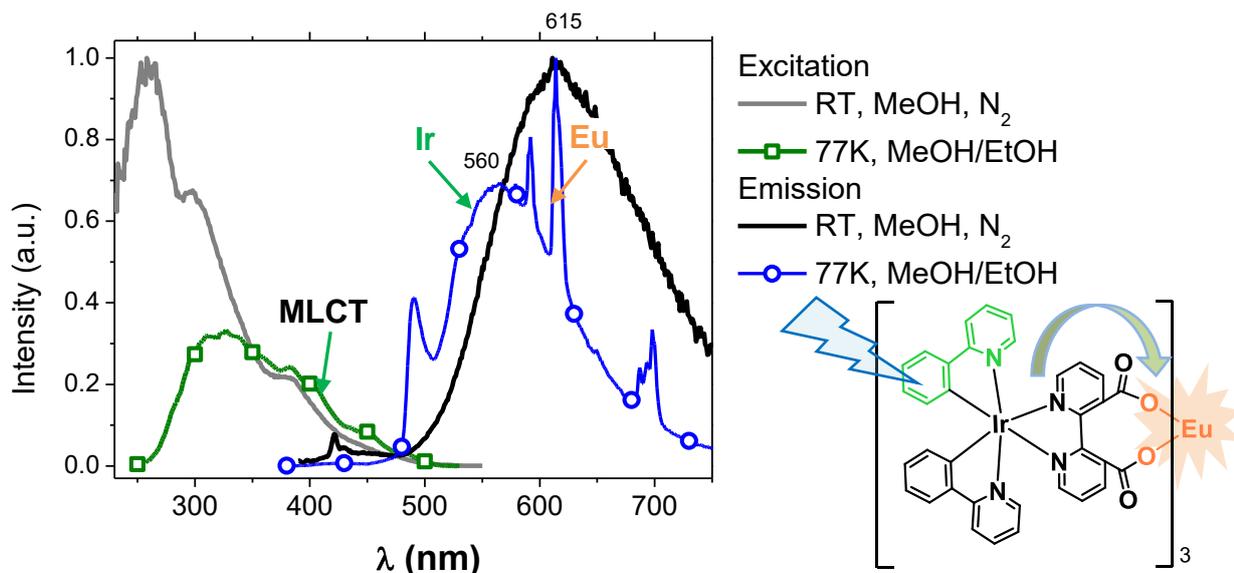
Altre analisi strutturali sono in corso.

Le analisi spettrofotometriche sono state condotte su **3** nei laboratori SmartMatLab @ ISTM in collaborazione con la Dr.ssa M. Penconi, ed i risultati preliminari, riportati in Figura 3, sono incoraggianti. Come si nota, dal punto di vista spettroscopico, nella zona del visibile tra 390-500nm, sono presenti bande di assorbimento imputabili alla componente organometallica di Ir (bande MLCT) e compatibili con quelle del sistema modello  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpda}$  (non riportato).

Eccitando il sistema supramolecolare **3**, in soluzione diluita di MeOH a temperatura ambiente, nella regione degli assorbimenti MLCT si osserva soltanto una emissione larga e non strutturata, con picco intorno ai 615 nm, e con tempo di vita di 145 ns imputabile a emissione del complesso di Ir da stati MLCT (linea nera). La posizione ed intensità non consente di discriminare l'eventuale presenza di emissione da parte di Eu.

Tuttavia quando il sistema viene gelato in matrice solida a 77K, l'emissione MLCT subisce uno shift rigidocromico di oltre 50 nm (linea blu) da cui emergono distintamente le bande caratteristiche dell'emissione di Eu a 590, 615 e circa 700nm. I tempi di vita si allungano e risultano di circa 2.5-3.5  $\mu\text{s}$ .

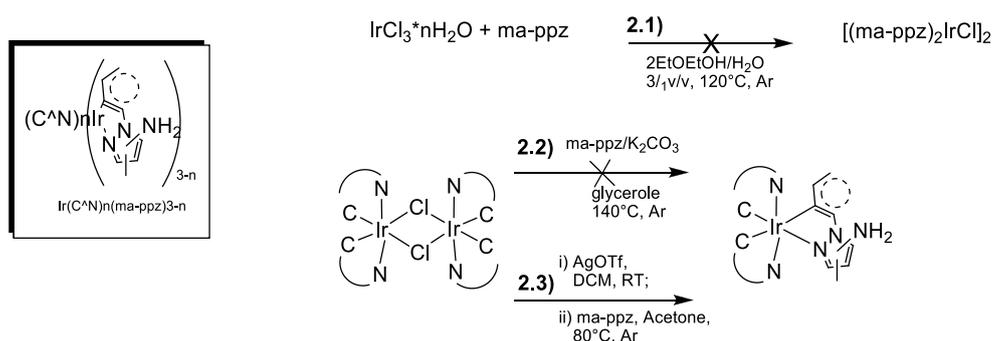
Tale studio fornisce buoni indizi per confermare una parziale sensibilizzazione dell'emissione dell'Eu da parte della componente organometallica di Ir.



**Figura 3:** spettri di eccitazione ed emissione a temperatura ambiente e 77K. Schema di sensitizzazione dell'Eu da parte del complesso di Ir.

Dati gli interessanti risultati, e procedendo su questa via, abbiamo costruito un sistema analogo in cui il centro sensitizzatore è un complesso ciclometallato di Pt per la cui sintesi è stata utilizzata una procedura analoga a quella descritta nello Schema 1. I risultati sono ancora molto preliminari e non consentono per ora valutazioni certe.

2) Per quanto riguarda la seconda attività del progetto si è cercato di preparare dei derivati di iridio in cui un legante ciclometallato contenesse una funzione amminica. L'interesse verso questo derivato deriva dal fatto che una funzione amminica può essere facilmente modificata per la realizzazione di un gruppo in grado poi di legare l'eurobio.



**Schema 2:** metodologie impiegate nello studio di ciclometallazione del ma-ppz. 2.1) reazione diretta con  $\text{IrCl}_3$ ; 2.2) split di un dimero di iridio; 2.3) metatesi di un clorodimero di iridio con argento e successiva reazione con il legante desiderato.

Facendo reagire l' $\text{IrCl}_3$  con il legante ma-ppz (schema 2.1) secondo la procedura standard di Nonoyama, tuttavia non si ottiene formazione di alcun prodotto. La seconda strategia individuata puntava ad usare il legante ma-ppz come colegante per formare sistemi eterolettici tipo  $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{ma-ppz})$ , (schema 2.2 e 2.3) in cui  $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  rappresenta un legante ciclometallante. Anche in questo caso il primo tentativo di reazione tra il cloro dimero di iridio ed il legante ma-ppz in glicerolo non ha dato esiti positivi. Invece, effettuando prima una metatesi del



dimero di iridio cloruro con argento triflato (schema 2.3\_1) in modo da ottenere una specie mononucleare, coordinativamente insatura, fatta poi reagire con il legante di interesse (schema 2.3\_ii), si è ottenuto un grezzo di reazione piuttosto complesso in cui tuttavia erano presenti tracce del prodotto atteso.

Da queste prove preliminari che non sono sinteticamente perseguibili, sembra di fondamentale importanza la protezione del gruppo amminico del fenilpirazolo, e gli studi di sintesi procederanno in questa direzione

In conclusione, si prevede di continuare e completare lo studio dei sistemi Eu/Ir e confermare la formazione di quelli Eu/Pt. Presso ISTM nei laboratori SMartMatLab @ ISTM, si stanno svolgendo misure ottiche, e di conferma strutturale, mentre presso UNESP l'estensione della metodologia sintetica ad altri lantanidi. Verranno successivamente condotti studi dettagliati sia ciclovoltammetrici che teoricocomputazionali..

I primi risultati della attività del programma STM si concretizzeranno con la presentazione di un poster (già accettato) dal titolo: "Luminescent heterobimetallic supramolecular systems: Europium sensitization by Iridium complexes",

Alberto Bossi, Marta Penconi, Edy Ferreira Santana, Sergio A. Marques Lima; che verrà presentato al *Joint Congress of the French and Italian Photochemists and Photobiologists* a Bari dal 19 al 22 settembre.

Analogamente verrà inviato un abstract alla divisione di Chimica Inorganica della Società Chimica Brasiliana.

Durante i 10 giorni di attività, il Prof. Lima ha tenuto due seminari aperti al personale CNR ed estesi anche ai colleghi del Dipartimento di Chimica dell'Università di Milano dal titolo:

"Energy transfer in heterobimetallic complexes: Europium sensitization by iridium complexes"

"Synthesis and characterization of luminescent silica microparticles for use in cellular imaging".

Il Prof. Sergio Lima ed il Dr. Alberto Bossi ringraziano il CNR ed il Programma STM per aver consentito l'avvio di queste promettenti attività scientifiche confidando che possano continuare durante il 2016 e 2017 anche grazie a programmi congiunti con UNESP.

Milano, 25/07/2016

In accordo con S. Lima,

Firma del Proponente