

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

Sintesi e caratterizzazione di un emettitore fluorescente attivato termicamente basato sulla 2,2'-dipiridilammina come donatore

Relatore: Prof. Alessandro Aliprandi

Laureando: Andrea Naccari

2000320

Indice

Introduzione	1
Obbiettivi di tesi	4
Procedure di sintesi	6
<i>Sintesi del 3,6-diidrossi-2,5-(2,2')dipiridilamminotereftalonitrile</i>	6
<i>Sintesi del 2,3,5,6-(2,2')dipiridilammintereftalonitrile</i>	7
Risultati e discussioni	7
<i>Caratterizzazione</i>	7
<i>Presenza di acqua come molecola chelante</i>	12
<i>Voltammetria ciclica</i>	13
<i>Misure di assorbimento ed emissione</i>	14
<i>Misura dell'emissione fluorescenza risolta nel tempo</i>	15
<i>Misure di ECL</i>	16
Conclusioni	18
Outlook	19
Informazioni supplementari	19
Bibliografia	20

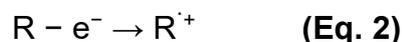
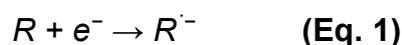
Introduzione

La formazione di uno stato eccitato non avviene solamente per assorbimento di radiazione elettromagnetica ma può avvenire anche tramite processi di ricombinazione di carica, quando questo avviene in molecole fluorescenti o fosforescenti è possibile generare radiazione luminosa senza che ci sia stato assorbimento di luce, questo fenomeno si chiama elettroluminescenza o elettrochemiluminescenza (ECL). Questo fenomeno ha permesso lo sviluppo di tecnologie come gli organic light-emitting, comunemente noti come OLEDs¹; questo genere di emettitori viene utilizzato anche in campo biomedico, gli emettitori elettrochemiluminescenti sono infatti alla base di test ECL-ELISA²

(electrochemiluminescence-enzyme-linked immunosorbent assay), in questo tipo di test si riesce a sfruttare la grande versatilità e specificità dei test immunologici ELISA e l'elevata sensibilità dei tubi fotomoltiplicatori in grado di rilevare la luce.

Quando la generazione dello stato eccitato avviene per via non radiativa essa non è vincolata alle regole di selezione di spin; pertanto, la popolazione degli stati eccitati avviene statisticamente al 25% nello stato S₁ e al 75% nello stato T₁¹. Questa distribuzione limita intrinsecamente l'efficienza dei composti fluorescenti organici e rende necessario lo sviluppo di emettitori in grado di sfruttare gli stati eccitati di tripletto.

La generazione degli stati eccitati per via non radiativa può avvenire in diversi metodi, uno di questi è l'"annihilation"¹, che consiste nella reazione ossidoriduttiva tra l'anione e il catione della stessa specie; se la reazione è sufficientemente esoergonica viene generata l'energia necessaria per far avvenire la promozione allo stato eccitato, le reazioni che avvengono sono **Equazioni 1-4**:



La generazione delle specie ossidate e ridotte avviene per via elettrochimica sequenzialmente sulla superficie dell'elettrodo. In assenza di altri processi competitivi che portano alla degradazione del luminoforo, la reazione di annihilation è ripetibile perché ha come prodotto il reagente di partenza.

Un altro metodo per la generazione dello stato eccitato è basato sull'utilizzo di un coreattante⁴; in questo caso viene applicato un solo potenziale, ad esempio negativo, che è in grado di ridurre l'emettitore al radicale anione, e il coreattante che non è altro che un agente sacrificale che, una volta ridotto, agirà da ossidante. Anche in questo

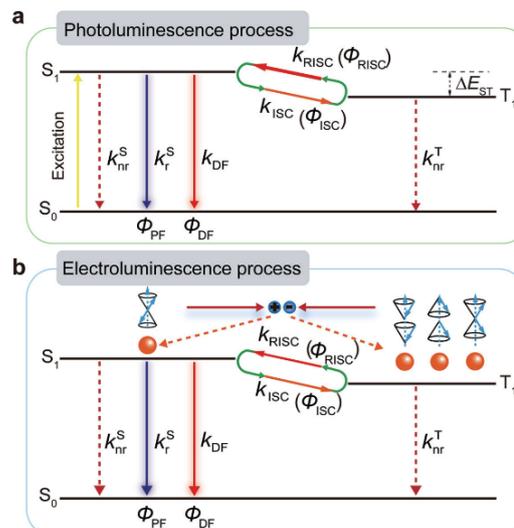


Figura 1: Fotoluminescenza (sopra) e elettrochemiluminescenza (sotto)³

caso se la reazione ossidoriduttiva è sufficientemente esoergonica si genera uno stato eccitato.

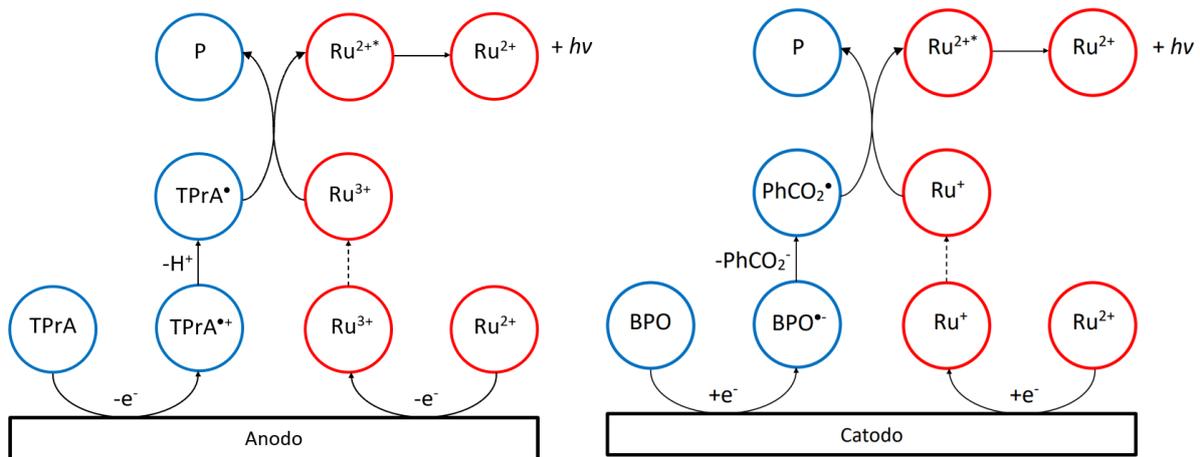


Figura 2: Emissione tramite utilizzo di coreattante Tri-n-propilammina in modalità ossidazione-riduttiva (sinistra), emissione tramite utilizzo di coreattante perossido di benzoile (destra) in modalità riduzione-ossidativa

Come anticipato, la popolazione dello stato di singoletto eccitato attraverso la ricombinazione di carica è il 25% della popolazione totale, nei composti puramente fluorescenti, l'efficienza massima in ECL può essere del solo 25%.

Per aumentare l'efficienza del sistema è quindi necessario che gli stati eccitati di tripletto contribuiscano all'emissione. Sono ad esempio utilizzabili emettitori metallorganici fosforescenti, in cui la presenza di un metallo pesante, come ad esempio Rutenio e Iridio, genera un forte accoppiamento spin-orbita (SOC) permettendo l'intersystem crossing dallo stato di singoletto a quello di tripletto e l'emissione radiativa di quest'ultimo. In questo tipo di emettitori tutti gli stati eccitati contribuiscono all'emissione, in questo modo è possibile che raggiungano efficienza quantica interna pari al 100%. In ambito di ECL, l'emettitore più utilizzato commercialmente è il cloruro di tris(bipiridina)rutenio(II) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ ^{5,6,7}, la cui resa in ECL viene considerata uguale alla resa quantica di fotoluminescenza, ovvero la resa quantica interna viene assunta come unitaria.

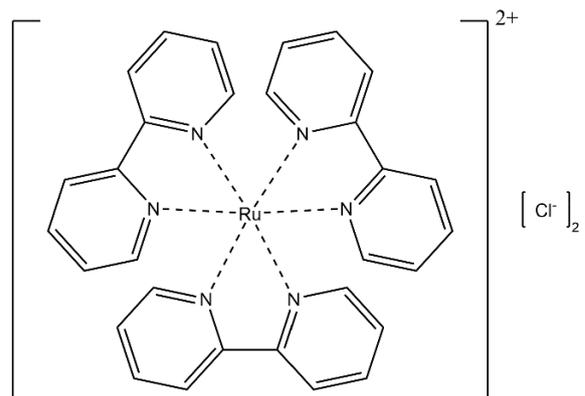


Figura 3: Cloruro di tris(bipiridina)rutenio(II)

Nell'ultimo decennio sono stati investigati una nuova classe di emettitori fluorescenti e completamente organici, in cui gli stati eccitati di tripletto contribuiscono all'emissione attraverso un processo di up-conversion, questi emettitori sono chiamati thermally activated delayed fluorescence

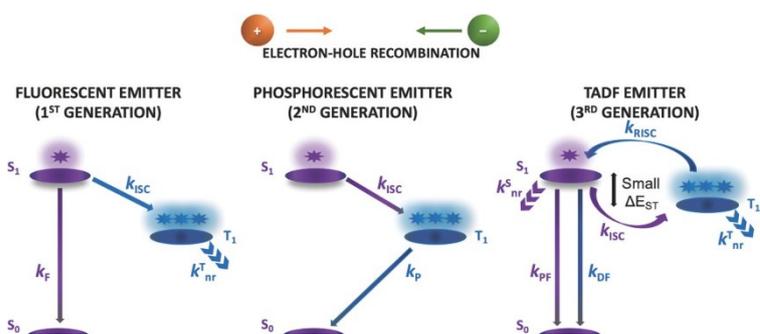


Figura 4: Diagramma di Jablonski degli emettitori fluorescenti (sinistra), emettitori fosforescenti (centro) ed emettitori TADF (destra)¹

(TADF)⁸. Nei composti TADF l'energia degli stati di tripletto è di poco inferiore all'energia dello stato di singoletto eccitato (ΔE_{ST}), quando questa differenza di energia è molto piccola, tipicamente non superiore agli 0.2-0.3 eV³, è possibile il reverse intersystem crossing (RISC) tramite la sola energia termica (figura 4). Queste molecole sono state sviluppate per applicazioni nel campo degli OLEDs e, solo recentemente, sono stati studiati nel campo dell'ECL.

La resa in ECL (Φ_{ECL}) è la grandezza che misura la capacità di un composto di emettere tramite ECL, e viene calcolata per confronto con il $[Ru(bpy)_3]Cl_2$. Per misurare la Φ_{ECL} di un emettitore, viene calcolato il rapporto degli integrali dell'intensità dell'emissione nel tempo rapportato all'intensità di corrente misurata durante l'emissione **Equazione 5**¹⁰:

$$\Phi_{Emettitore,ECL} = \frac{\left(\frac{\int ECLdt}{\int idt}\right)_{Emettitore}}{\left(\frac{\int ECLdt}{\int idt}\right)_{[Ru(bpy)_3]Cl_2}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Nei composti TADF sono presenti due processi di emissione distinti, la promote fluorescence (PF) la cui durata è dell'ordine dei nanosecondi (ns), e la delayed fluorescence (DF) che avviene invece in tempi più lunghi, solitamente nell'ordine dei microsecondi (μs). Per permettere la DF il RISC deve essere efficiente, perché ciò avvenga deve esserci il minor ΔE_{ST} ¹¹, a influenzare l'emissione è anche la velocità dei processi di interconversione e di decadimento, in particolare la velocità del RISC (k_{RISC}) deve avvenire in modo significativamente più veloce rispetto al decadimento non radioattivo dello stato di tripletto (k_{nr}^T). Quindi per favorire la DF deve essere massimizzata la k_{RISC} , che è proporzionale alla temperatura secondo la distribuzione di Boltzmann, e minimizzare i processi con cui lo stato di tripletto può decadere per via non radiativa.

Un metodo per minimizzare ΔE_{ST} è tenere spazialmente separati gli orbitali HOMO (highest occupied molecular orbital) e LUMO (lowest occupied molecular orbital)¹⁰. Per fare ciò, negli emettitori TADF vengono tipicamente utilizzati sistemi donatore-accettore (D-A)¹¹, in cui il donatore (D) è la porzione della molecola elettronicca e l'accettore (A) è invece la parte elettronepovera; in queste molecole l'orbitale HOMO può essere approssimato all'orbitale HOMO del solo donatore, mentre l'orbitale LUMO può essere approssimato all'orbitale LUMO del solo accettore. In questi sistemi il primo stato eccitato è costituito dal trasferimento di carica D-A, e data la separazione spaziale in queste molecole la ΔE_{ST} sarà ridotta.

In questo tipo di molecole si è osservato come anche i processi riduzione e di ossidazione avvengano spesso a potenziali che non dipendono dalla natura dell'intera molecola, ma dal solo tipo di D e A. In particolare, la sola natura del donatore determinerà il potenziale di ossidazione, mentre la sola natura dell'accettore il potenziale a cui avviene la riduzione.

Per favorire il processo di emissione radiativa e quindi aumentare la resa quantica di fotoluminescenza è utile aumentare la rigidità della molecola per diminuire i processi di rilassamento vibrazionale che portano al decadimento non radiativo della molecola nello stato eccitato.

Negli anni sono state individuate le migliori categorie di donatori, che solitamente sono composti aromatici elettron ricchi come la difenilammina, il carbazolo, la fenoxazina e i loro derivati; per quanto riguarda gli accettori invece sono utilizzati anelli aromatici resi elettron poveri dai sostituenti, come cianobenzeni e cianopirazine e antrachinoni; i sostituenti e la loro posizione determinano l'intensità e il colore dell'emissione.

Il gruppo di ricerca in cui è stato svolto il lavoro di tesi ha sintetizzato e caratterizzato diversi composti al fine di individuare emettitori TADF efficienti per applicazioni in ECL, in particolare il sono stati studiati diversi donatori e i loro derivati:

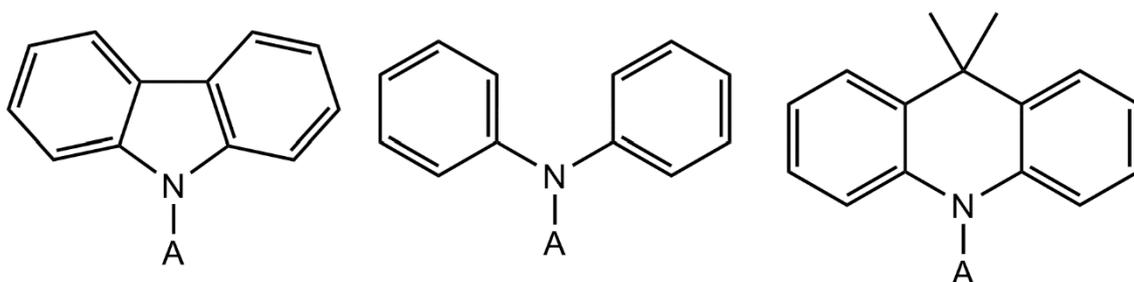


Figura 5: Carbazolo (sinistra), dipiridilammina (centro) e DMAC (destra)

e accettori:

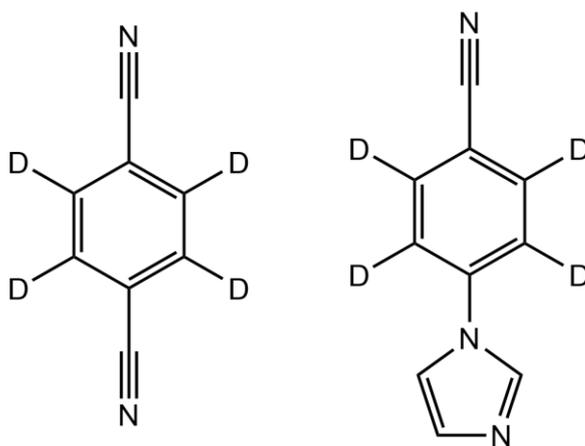


Figura 6: tereftalonitrile (sinistra) e 2,3,5,6 tetrafluoro-4-(1H-imidazol-1-yl)benzonitrile (destra)

Dagli studi effettuati sulle varie combinazioni di D e A si è osservato come la difenilammina (DPA) sia il migliore tra i donor presi in considerazione dal gruppo di ricerca.

Obbiettivi di tesi

Le conoscenze apprese su questi composti sono state utilizzate per la sintesi e la caratterizzazione di un nuovo emettitore che ci si attende sia TADF. La molecola è un sistema D-A in cui l'accettore è noto, il tereftalonitrile (TPN), mentre il donatore utilizzato non è stato ancora testato, la 2,2'-dipiridilammina (DPyA), la molecola che ci si attende di ottenere è quindi la 2,3,5,6-(2,2')dipiridilammintereftalonitrile (TPNDPyA₄). Il TPNDPyA₄ è una molecola strutturalmente simile al 2,3,5,6-

difenilammintereftalonitrile (TPNDPA₄), che è un emettitore che è già stato studiato dal gruppo. Ci si attende che il TPNDPyA₄ abbia caratteristiche chimiche e fotofisiche che non differiscano molto dal TPNDPA₄. Il TPNDPA₄ è un emettitore che possiede una resa in ECL superiore a quella del [Ru(bpy)₃]Cl₂ di 1.7 volte. Contribuiscono all'elevata Φ_{ECL} l'elevata resa quantica di fluorescenza, la reversibilità dei processi ossidoriduttivi, ed il fatto che è un emettitore TADF, in cui quindi lo stato di tripletto contribuisce all'emissione. Data la somiglianza strutturale dei due emettitori ci si aspetta che molte delle proprietà del TPNDPyA₄ siano paragonabili a quelle del TPNDPA₄.

Si prevede di sintetizzare il TPNDPyA₄ a partire dalle conoscenze acquisite dalla sintesi di emettitori simili. Il composto verrà caratterizzato tramite spettroscopia NMR (¹H, ¹⁹F) e spettrometria di massa. Verrà eseguita la caratterizzazione elettrochimica dell'emettitore tramite voltammetria ciclica (CV), in questo modo si potranno determinare i potenziali redox del TPNDPyA₄, conoscendo i potenziali di ossidazione di altre molecole composte da un sistema D-A in cui è presente il TPN, si indagheranno gli effetti che la DPyA causa sui



Figura 7: Alcune soluzioni contenenti emettitori TADF

potenziali di ossidazione degli emettitori. Verranno inoltre valutate le proprietà fotofisiche del TPNDPyA₄, caratterizzando il composto tramite spettroscopia UV-Vis in assorbimento ed emissione per determinare la resa quantica di fluorescenza; sarà misurato il tempo di vita dello stato eccitato per determinare se l'emettitore è TADF. Valutate queste proprietà del TPNDPyA₄, verrà misurata la resa in ECL del composto e confrontato con il complesso di riferimento [Ru(bpy)₃]Cl₂. Alla luce delle conoscenze acquisite per gli altri TADF caratterizzati in precedenza, sia in letteratura che dal gruppo di ricerca, sarà possibile confermare o acquisire nuove informazioni sulle caratteristiche degli emettitori che permettono un'elevata resa di ECL. Note le caratteristiche del TPNDPA₄ come emettitore, verranno paragonate le proprietà del TPNDPyA₄, valutando come i diversi anelli aromatici influenzino il comportamento chimico e fotofisico dell'emettitore. La scelta di testare la DPyA come donatore deriva anche dalla sua nota capacità di complessare i metalli, aumentando le sue possibili applicazioni.

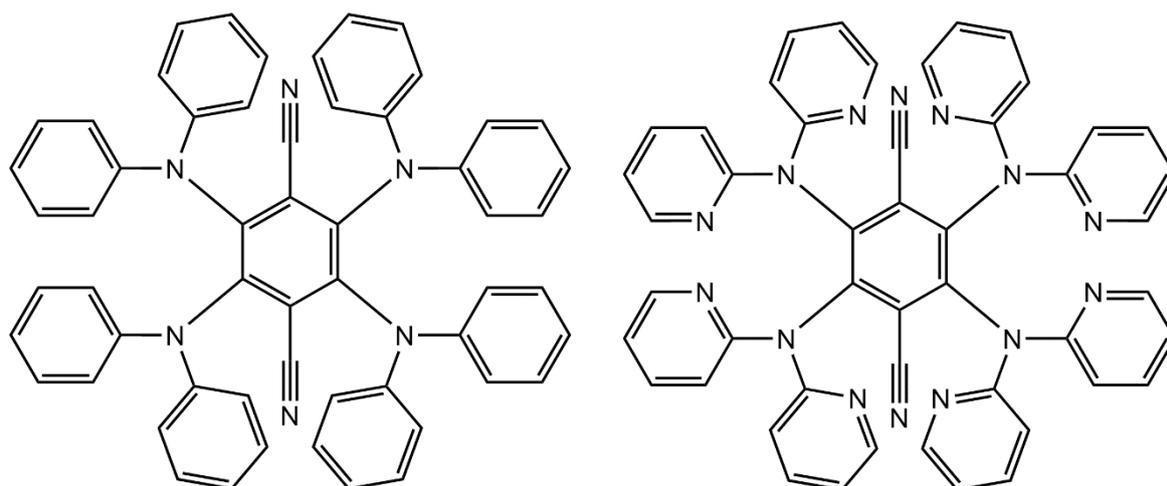


Figura 8: TPADPA₄ (sinistra) e TPNDPyA₄ (destra)

Procedure di sintesi

La sintesi della TPNDPyA₄ avviene per sostituzione nucleofila aromatica del fluoruro del 2,3,5,6-tetrafluorotereftalonitrile (TPNF₄), per favorire la reazione la DPyA viene precedentemente deprotonata rendendola un forte nucleofilo, permettendo la sostituzione con il fluoruro che è un buon gruppo uscente.

Sintesi del 3,6-diidrossi-2,5-(2,2')dipiridilammintereftalonitrile

Il primo tentativo di sintesi del TPNDPyA₄ viene fatto seguendo la procedura utilizzata per la sintesi del tetradifenilammintereftalonitrile (TPNDPA₄). Vengono sciolti 200.06 mg (5 eq.) di DPyA in 20 ml di THF, la soluzione viene posta sotto flusso di argon (Ar), vengono aggiunti 60.1 mg (10 eq.) di sodio idruro (NaH) al 60% la soluzione viene lasciata sotto agitazione per 30 minuti a 63°C. Si aggiungono 50.01 mg di TPNF₄ alla soluzione (1 eq.). Si mantiene la temperatura costante e si monitora la reazione tramite TLC, si osserva che dopo 4 ore nella miscela di reazione non è più presente TPNF₄, è però ancora presente DPyA, ed è presente un composto che possiede un'emissione verde acqua. Alla miscela di reazione vengono aggiunte poche gocce d'acqua per spegnere la reazione, viene successivamente tentata un'estrazione utilizzando come solvente l'acqua, monitorando tramite lampada UV quale delle due frazioni sia in grado di emettere. Viene eseguita un'estrazione con soluzione acquosa basica, per assicurarsi che non avvenga la protonazione delle piridine, evitando quindi la presenza di cariche che avrebbero portato il prodotto nella frazione acquosa; contro le aspettative, la fase in grado di emettere è quella acquosa, viene conservata la soluzione della frazione acquosa, alla quale viene fatto evaporare il solvente ottenendo una polvere giallo marrone, da TLC si osserva che è presente ancora DPyA, per separarla dal prodotto viene utilizzata una colonna cromatografica utilizzando diclorometano (DCM) e metanolo (MeOH) in concentrazione da 0% a 10%. Vengono conservate le frazioni che contengono l'emettitore e in cui non si osserva DPyA tramite spettrometria di massa. Tramite TLC si evidenzia che è ancora presente DPyA, per eliminarla viene prima fatto evaporare il solvente della frazione in grado di emettere, ottenendo nuovamente una polvere giallo marrone; si verifica la solubilità della polvere e della DPyA in diversi solventi per identificare una via di purificazione tramite precipitazione; si nota che il prodotto non è solubile in etere dietilico (Et₂O), al contrario

della DPyA; quindi il solido viene sciolto nel minimo DCM necessario e viene poi aggiunto Et₂O ottenendo un precipitato, la soluzione viene filtrata e lavata con ulteriore Et₂O, si ottengono 24.11 mg di polvere giallo ocra; tramite TLC si conferma che nel prodotto non sia presente DPyA.

Sintesi del 2,3,5,6-(2,2')dipiridilammintereftalonitrile

Vengono sciolti 147.33 mg di DPyA (5 eq.) in 20 ml dimetilformammide (DMF), la soluzione viene posta sotto flusso di Ar e scaldata a 65°C, vengono aggiunti 35.98 mg di NaH (1 eq.), la soluzione viene lasciata per 60 minuti per far avvenire la completa deprotonazione della DPyA. Vengono poi aggiunti 30.00 mg di TPNF₄ (1 eq.) alla soluzione e viene alzata la temperatura a 80°C. La soluzione diventa marrone-gialla ed emette nel verde. La reazione viene monitorata tramite TLC, si osserva la presenza di DPyA, di un emettitore verde e uno arancione e la scomparsa del TPNF₄ dopo circa 2:30 ore. Viene effettuata una colonna cromatografica con DCM e gradiente di MeOH dallo 0% al 15%, si ottengono tre frazioni in grado di emettere in colori diversi: la prima frazione emette nel blu, la seconda frazione emette nel giallo verde, l'ultima frazione emette nel giallo. Viene eliminato il solvente della seconda frazione, ottenendo una polvere marrone di massa complessiva 47,32 mg, tramite TLC si conferma che nel prodotto non sia presente DPyA.

Risultati e discussioni

Caratterizzazione

Il primo tentativo di sintesi avviene alle condizioni sufficienti per far avvenire la reazione di tetrasostituzione nell'analogia reazione per la sintesi del TPNDPA₄. Nel caso della DPyA avviene solamente la disostituzione come si può osservare dallo HR-MS (figura 10), è noto che in reazioni simili a questa, che la disostituzione avvenga in posizione para¹. Il prodotto di disostituzione ha subito un'ulteriore sostituzione nucleofila dei fluoruri, ottenendo il 2,3-(2,2')dipiridil-5,6-diidrossitetrafluorotereftalonitrile, questa reazione permette di spiegare l'assenza di segnali nel ¹⁹F-NMR(200 MHz, DMSO) e la solubilità del composto in soluzione acquosa basica, è forse proprio durante la fase di estrazione che è avvenuta la sostituzione.

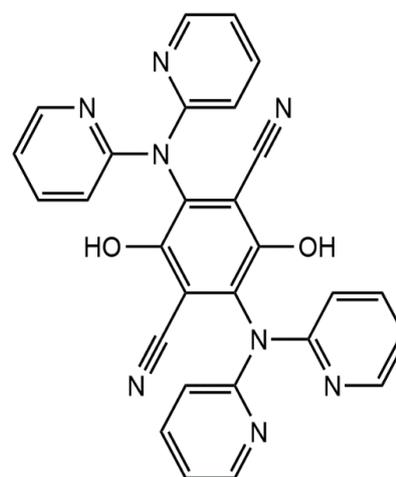
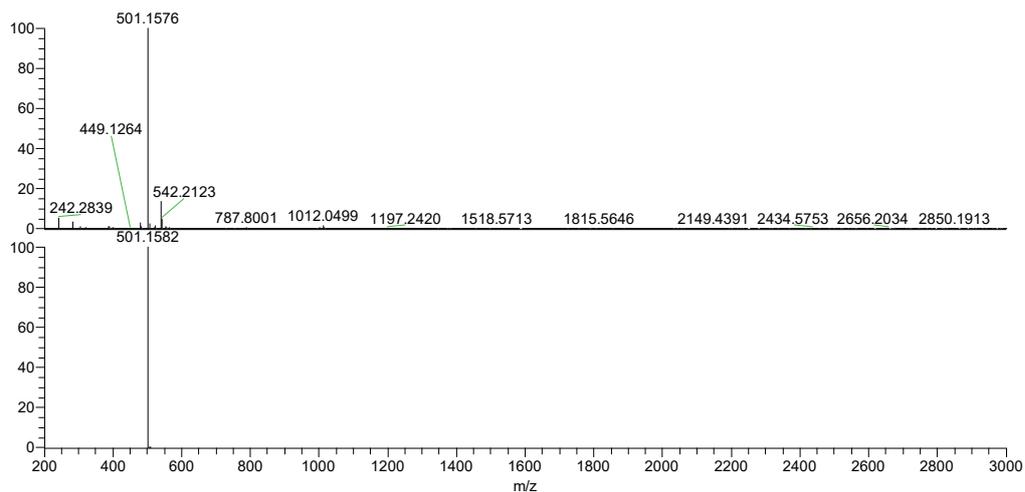


Figura 9: 2,3-(2,2')dipiridil-5,6-diidrossitetrafluorotereftalonitrile



NL:
4.52E9
22022023_andreanaccari
#1-188 RT: 0.00-0.88
AV: 188 T: FTMS + c ESI
Full ms
[200.0000-3000.0000]

NL:
7.15E5
C₂₈H₁₇N₆O₂FH:
C₂₈H₁₈N₆O₁F:
pa Chrg 1

Figura 10: HR-MS TPNDPyA2OH2 sperimentale (sopra), HR-MS atteso del TPNDPyA2FOH (sotto)

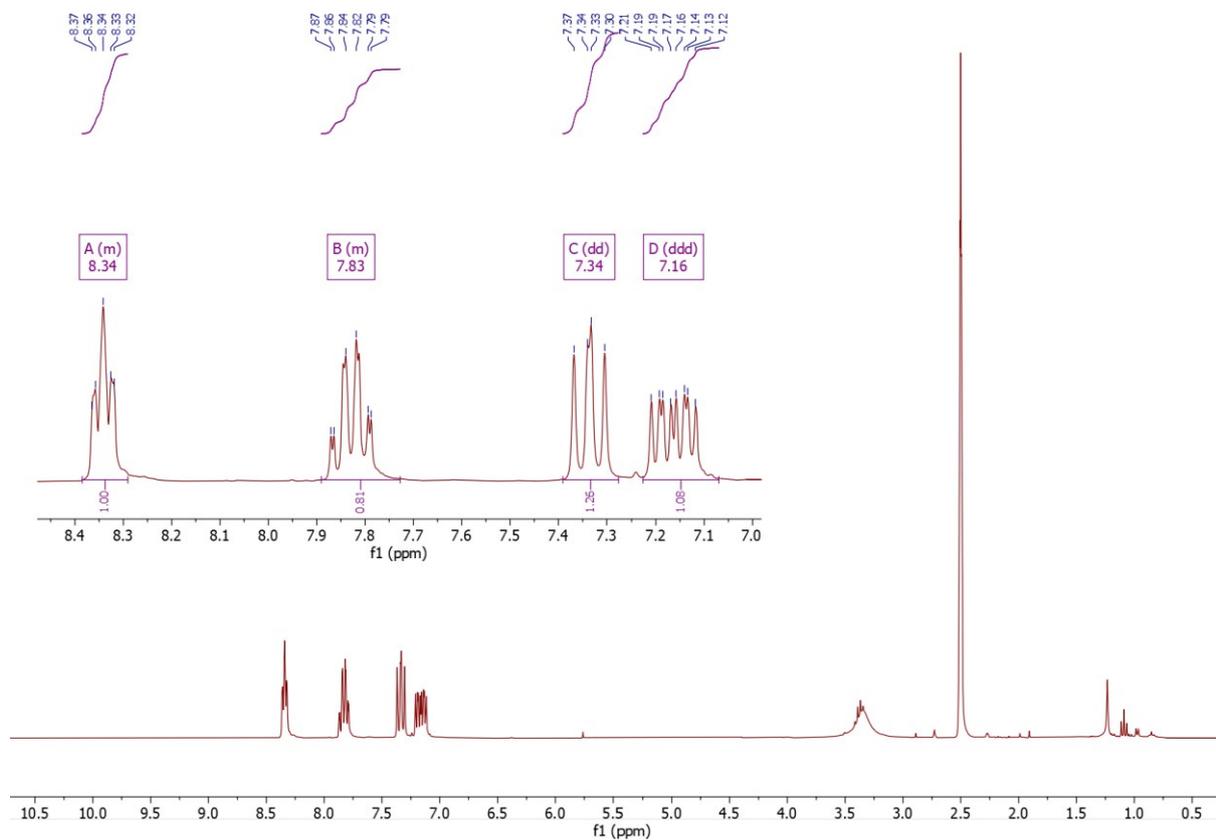


Figura 11: ¹H-NMR(300 MHz, DMSO) del TPNDyA₂(OH)₂

¹H-NMR(300 MHz, DMSO), 7.16(m, 4H, C_{Ar}-H), 7.34(m, 4H, C_{Ar}-H), 7.83(m, 4H, C_{Ar}-H) 8.34(m, 4H, C_{Ar}-H).

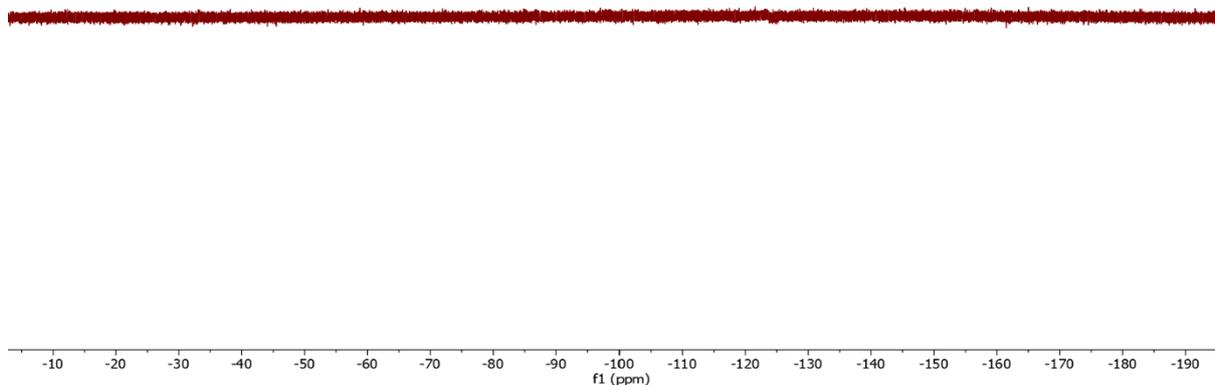


Figura 12 ^{19}F -NMR(200 MHz, DMSO) del $\text{TPNDyA}_2\text{OH}_2$

^{19}F -NMR(200 MHz, DMSO), assenza di segnali.

Dallo HR-MS sembra avvenire una sola sostituzione del fluoro con l'idrossido in fase di purificazione, e che quindi il prodotto ottenuto sia il 3-fluoro-6-diidrossi-2,5-(2,2')dipiridilammintereftalonitrile (TPNDPyA₂FOH), data la completa assenza di segnali rilevati dalla misura dello spettro ^{19}F -NMR non è chiaro quale sia il prodotto ottenuto.

Il prodotto di disostituzione è un solido giallo ocra, è solubile in acqua e possiede un'emissione color verde. La resa della reazione è 19%.

Per ottenere il prodotto tetrasostituito sono state necessarie condizioni di reazione diverse, la reazione è avvenuta a 80°C e utilizzando come solvente il DMF, della reazione si ottiene il prodotto di tetrasostituzione ricercato, che è un solido marrone; la resa della reazione è 39.16%.

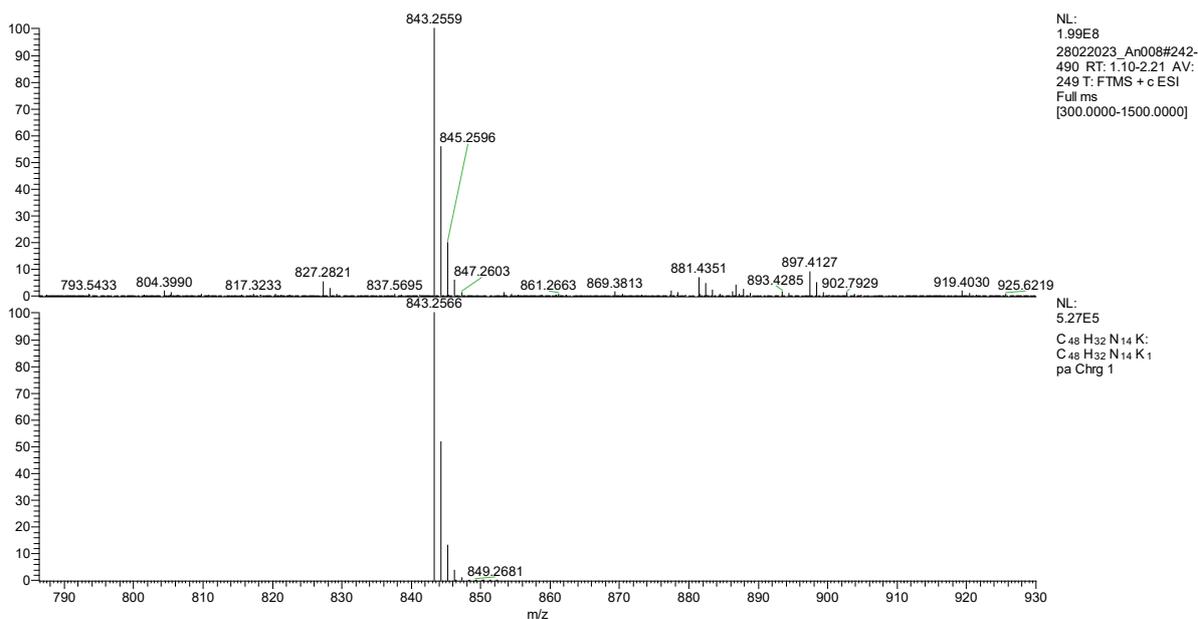


Figura 13: HR-MS del TPNDPyA₄ sperimentale (sopra) HR-MS atteso del TPNDPyA₄ +K⁺ (sotto)

Dallo spettro di massa ad alta risoluzione si evidenzia la presenza dell'addotto del prodotto di tetrasostituzione e potassio.

In queste condizioni di reazione avviene la formazione di altri emettitori, tramite spettrometria di massa si determina che la frazione che emette nel blu è il prodotto di trisostituzione, non si è riusciti invece a determinare la struttura e la composizione della terza frazione in grado di emettere.

La differenza di reattività tra la difenilammina e la 2,2'-dipiridilammina potrebbe derivare dalla presenza dei doppietti spaiati dell'azoto nell'anello aromatico, che causerebbero interazioni repulsive tra i vari donatori, sfavorendo quindi la sostituzione.



Figura 14: Soluzione contenente TPNDPyA₄

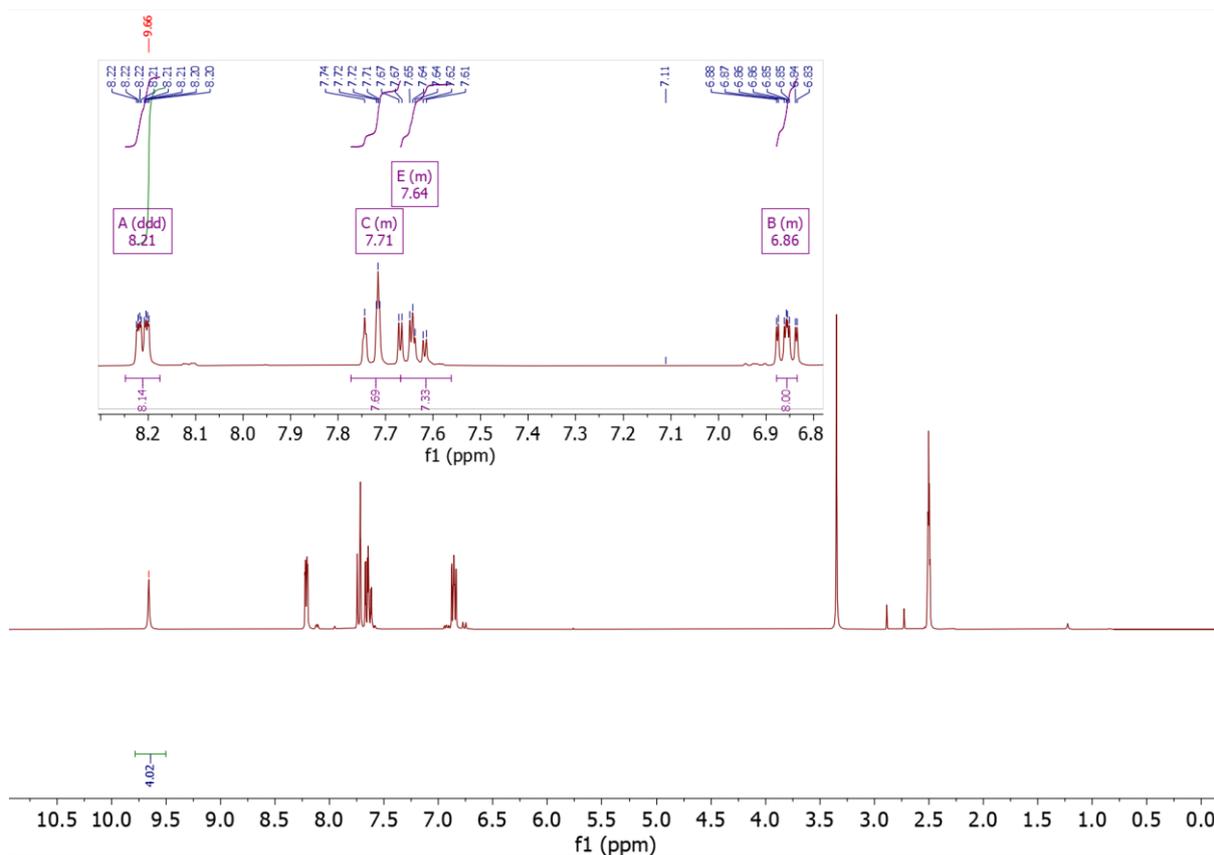


Figura 15: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO) del TPNDyA₄

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO), 6.86 (m, 8H, CAr-H), 7.64 (m, 8H, CAr-H), 7.71 (m, 8H, CAr-H), 8.21(m, 8H, CAr-H), 9.66 (s allargato, 4H, H₂O).

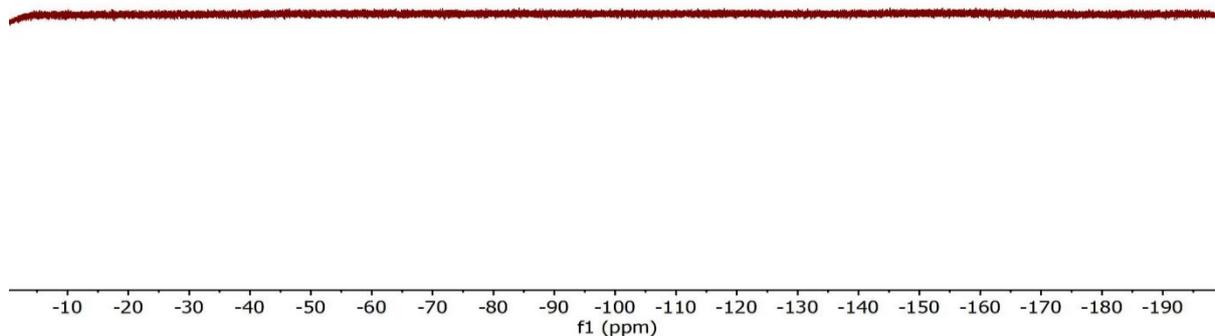


Figura 16: $^{19}\text{F-NMR}$ (200 MHz, DMSO) del TPNDyA₄

$^{19}\text{F-NMR}$ (200 MHz, DMSO), assenza di segnali.

Presenza di acqua come molecola chelante

Sorprendentemente nello spettro $^1\text{H-NMR}$ del TPNDPyA₄ in DMSO Figura 15 è presente un picco allargato a 9.66ppm che non è riconducibile al TPNDPyA₄. Si ipotizza che questo segnale sia relativo alla presenza di due molecole di H₂O, che formano legami ad idrogeno con 2 piridine. La forma e lo spostamento chimico del segnale indicano che non si può trattare solo di tracce del solvente ma di protoni che interagiscono con la molecola. L'integrazione dei picchi del $^1\text{H-NMR}$ evidenzia come siano presenti 4 protoni per ciascuna molecola. Nel dimetilsolfossido (DMSO) è solitamente presente acqua come impurezza data la loro miscibilità. Per sostenere l'ipotesi dell'acqua come molecola chelante, viene registrato lo spettro $^1\text{H-NMR}$ in toluene (Tol) deuterato anidro, che più raramente presenta impurezze di acqua.

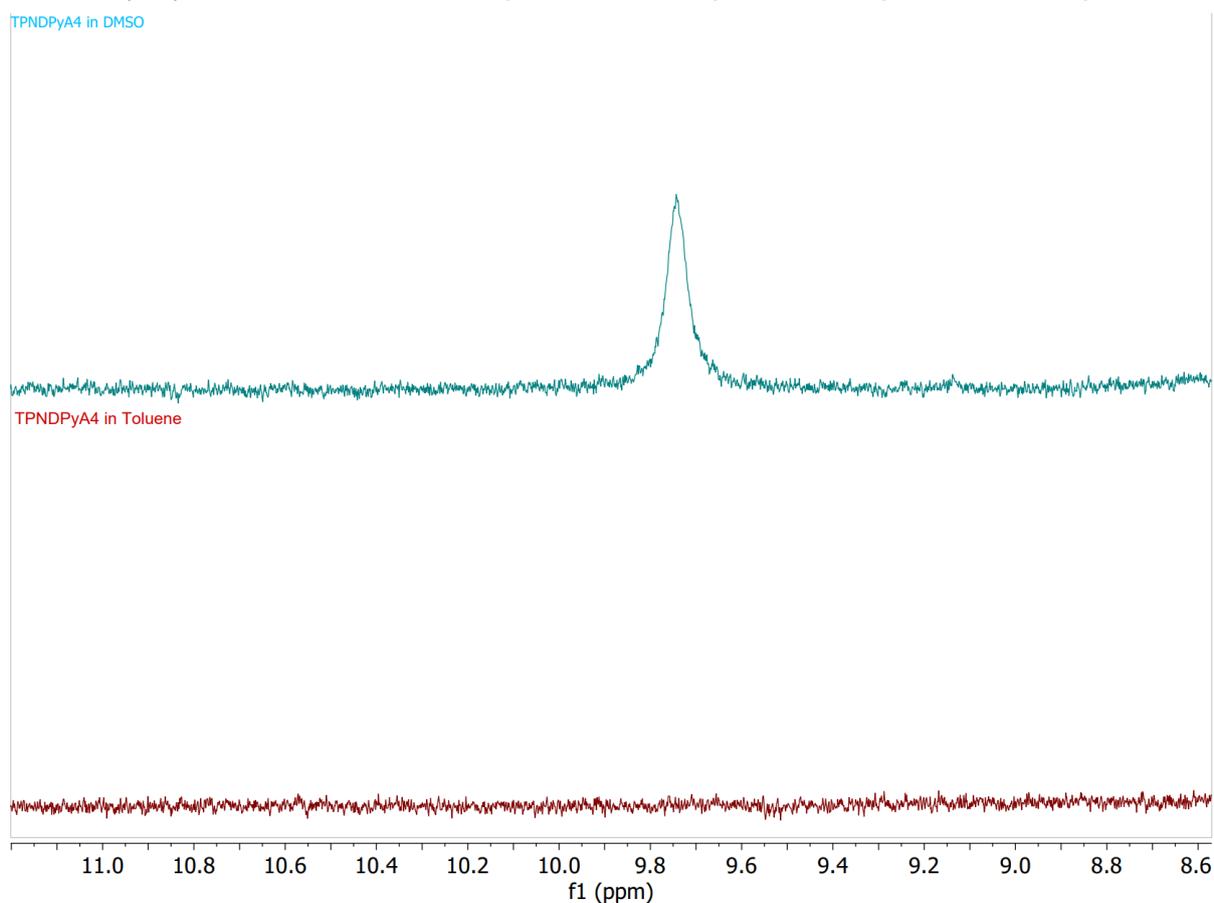


Figura 17: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO) del TPNDyA₄ (sopra) e $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Tol) del TPNDyA₄ (sotto)

La scomparsa del segnale allargato in Tol conferma l'ipotesi che il segnale non appartenga al TPNDPyA₄ ed è concorde con l'ipotesi avanzata. Le dimensioni della molecola di TPNDPyA₄ sono compatibili con l'ipotesi dell'acqua come molecola chelante tramite gli atomi di idrogeno, in Figura 18 è riportato il modello 3D della molecola.

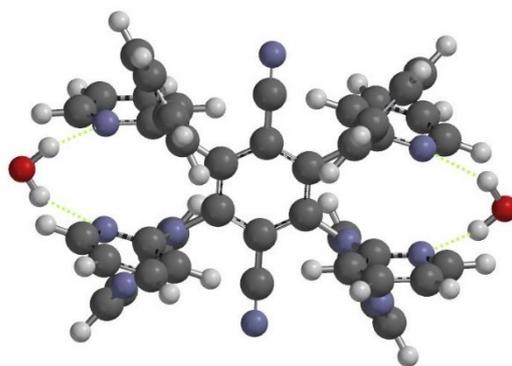


Figura 18: TPNDPyA₄ con H₂O

Voltammetria ciclica

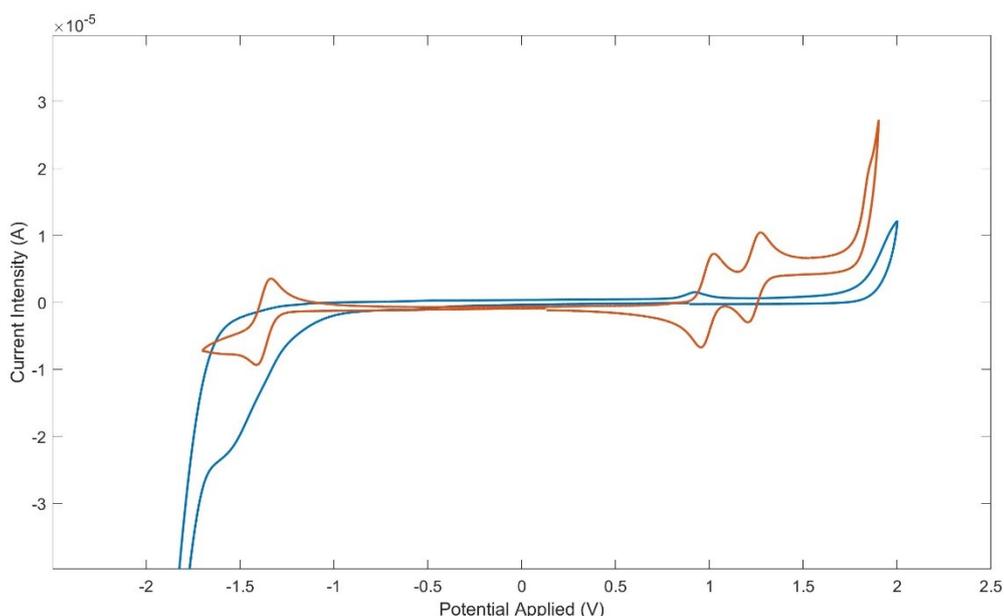


Figura 19: CV del TPNDPyA₄ (blu) e del TPNDPA₄ (rosso) in ACN

	Solvente	Scan Rate (mVHz)	$E_{1/2}^{\text{red}}(\text{V})^{\text{a}}$	Reversibilità riduzione	$E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{V})^{\text{b}}$	Reversibilità ossidazione
TPNDPyA ₄	ACN	500	-1.50 ^b ^c	No	0.92	No
TPNDPA ₄	ACN	500	-1.37	Sì	0.99, 1.24	Sì

^aPotenziale di riduzione ^bPotenziale di ossidazione ^cData la parziale sovrapposizione con il picco di riduzione del solvente la determinazione del potenziale di riduzione è solo stimato

Sia il processo di riduzione che di ossidazione del TPNDPyA₄ sono irreversibili. Il processo di ossidazione che avviene presenta un picco poco intenso, e avviene ad un potenziale simile a uno dei due picchi relativi alle ossidazioni osservate per il TPNDPA₄, indicando come il processo possa effettivamente essere ricondotto all'ossidazione del composto e non a impurezze presenti. Il processo di riduzione nei composti con struttura D-A è determinato principalmente dall'accettore ed è poco influenzato dal D, nel caso della TPNDPyA₄ invece il donatore è in grado di influenzare la riduzione, che avviene a potenziali più negativi rispetto a composti in cui è presente il TPN come A, inoltre la DPyA causa la perdita della reversibilità del processo di riduzione, reversibilità che era presente negli altri emettitori che utilizzano TPN.

Misure di assorbimento ed emissione

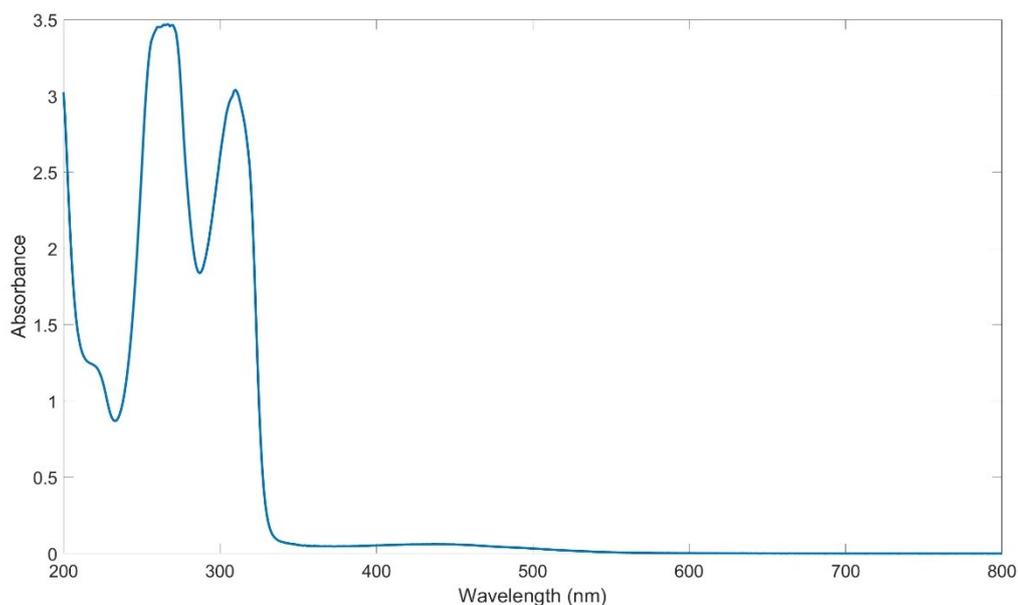


Figura 20: Spettro di assorbimento del TPNDPyA₄

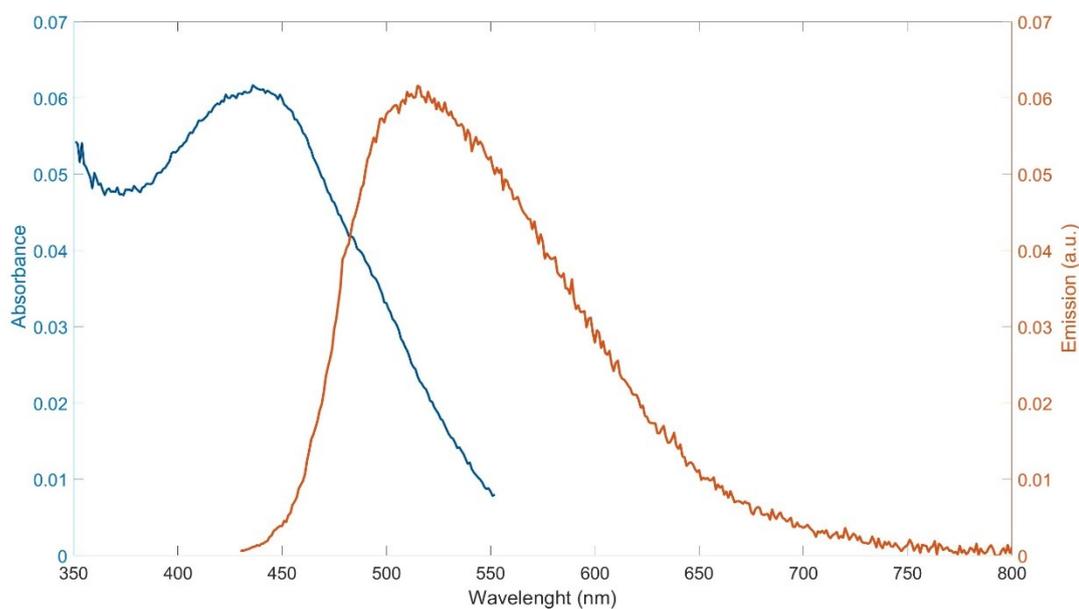


Figura 21: Spettro di assorbimento (blu) e di emissione (rosso) del TPNDPyA₄

	Solvente	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})^{\text{a}}$	$\lambda_{\text{em}}(\text{nm})^{\text{b}}$	Δ_{00}^{c}	Degasato	$\Phi_{\text{PL}}(\%)^{\text{d}}$
TPNDPyA ₄	ACN	437	516	2.576 eV	No	13.93±0.02
					Sì	17.52±0.02
TPNDPA ₄	ACN	456	597		No	8.90±0.03
					Sì	49.43±0.01

^aLunghezza d'onda della prima banda di assorbimento ^bLunghezza d'onda della banda di emissione ^cDifferenza di energia tra stato fondamentale e stato eccitato ^dResa quantica di fotoluminescenza misurata nell'intervallo tra 330 e 450 nm

La Φ_{PL} del TPNDPyA₄ varia se la soluzione viene degassata prima della misurazione, questa caratteristica indica che lo stato di tripletto potrebbe contribuire all'emissione, l'aumento della resa non è però grande come quello osservato nel TPNDPA₄.

Misura dell'emissione di luminescenza risolta nel tempo

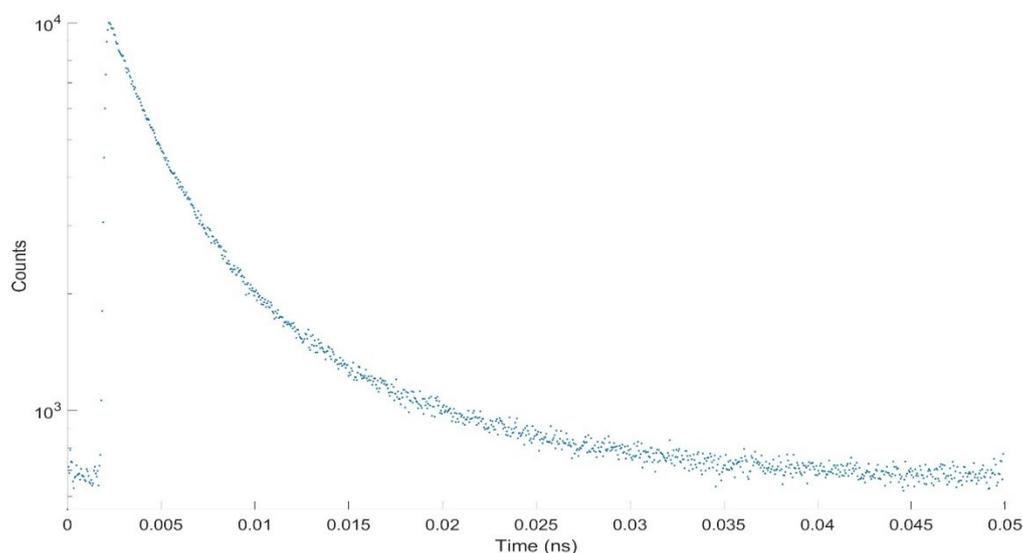


Figura 22: Curva di decadimento luminescente del TPNDPyA₄ in soluzione di ACN degasata, misurazione dei tempi corti

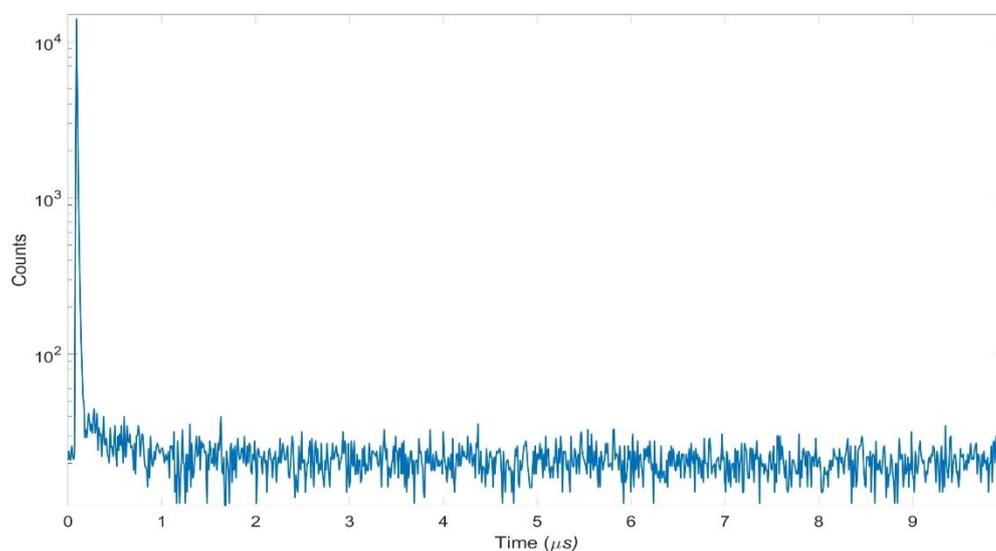


Figura 23: Curva di decadimento luminescente del TPNDPyA₄ in soluzione di ACN degasata, misurazione dei tempi lunghi

	Solvente	λ (nm) ^a	T ₁ (ns) ^b	T ₂
TPNDPyA ₄	ACN	520	2.29±0.02	7.53±0.04 ns
TPNDPA ₄	ACN	590	2.01±0.02	16.78±0.02 μs

^aLunghezza d'onda di eccitazione ^bPrimo decadimento misurato ^cSecondo decadimento misurato.

La durata del tempo di vita corto indica che il composto è fluorescente. Si osservano due decadimenti esponenziali che avvengono in tempi diversi, entrambi avvengono nell'ordine dei nanosecondi, il decadimento che avviene in tempi più brevi è dovuto alla PF, il decadimento più lungo avviene in tempi troppo corti per essere dovuto alla DF, che tipicamente avviene in tempi di almeno 3 ordini di grandezza superiori di quelli osservati. Non sembra esserci quindi contributo del tripletto all'emissione di fluorescenza e quindi il TPNDPyA₄ non sembra essere TADF, per verificare ciò sarebbe necessario calcolare per via teorica la ΔE_{ST} , si è infatti osservato che questa differenza di energia deve essere indicativamente inferiore agli 0.2 e 0.3 eV³ perchè possa avvenire l'up-conversion per via termica. Non è chiaro da cosa siano derivati i due tempi di vita misurati, un fenomeno che potrebbe spiegare ciò è che l'interazione del solvente con l'emettitore modifichi il tempo di vita dello stato eccitato, effettuando misure in un diverso solvente sarebbe possibile verificare questa ipotesi.

Misure di ECL

Tramite CV si osserva che il processo di ossidazione non è efficiente, per questo motivo le misure di ECL vengono condotte tramite l'utilizzo di coreattante in riduzione-ossidativa, utilizzando come coreattante perossido di benzoile (BPO).

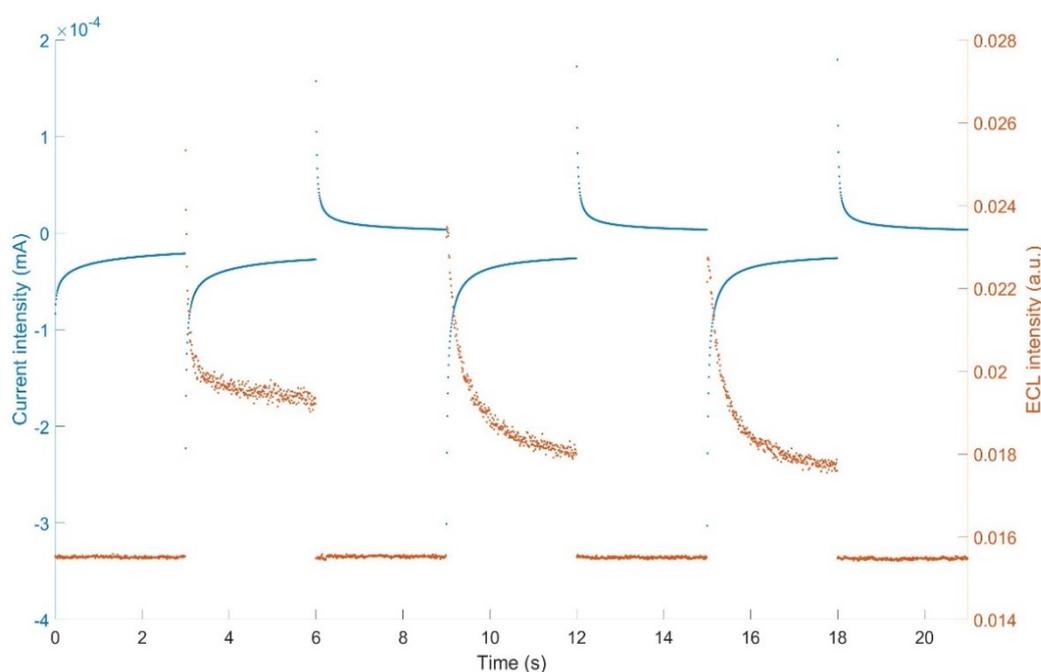


Figura 24: Intensità di emissione di ECL del TPNDPyA₄ (rosso) e della corrente (blu)

	Solvente	Φ_{ECL}^a	$\lambda_{ECL}(\text{nm})^b$
TPNDPyA ₄	ACN	0.06 ± 0.01	515
TPNDPA ₄	ACN	1.7 ± 0.3	595

^aLa resa viene calcolata tramite **Equazione 5**, ponendo l'efficienza ECL del [Ru(bpy)₃]Cl₂ uguale 1 ^bMassimo di lunghezza d'onda di emissione

Il valore di Φ_{ECL} misurato è di molto inferiore al valore di Φ_{ECL} misurato per il TPNDPA₄. Si osserva che l'intensità dell'emissione in ECL diminuisce ad ogni ciclo di riduzione ed emissione, questo comportamento era atteso data la non reversibilità del processo di riduzione, l'emettitore non è quindi in grado di rigenerarsi ad ogni ciclo di emissione

di ECL, per questo quindi cala la concentrazione del TPNDPyA₄ in soluzione diminuendo l'emissione. La Φ_{ECL} del TPNDPA₄ è di molto superiore a quella del TPNDPyA₄, diversi fattori contribuiscono a questo rapporto, la non reversibilità del processo di riduzione, la minor resa quantica di fluorescenza e il fatto che gli stati di tripletto non contribuiscano all'emissione, permettendo a solo $\frac{1}{4}$ della popolazione degli stati eccitati di contribuire all'emissione.

L'emissione in ECL che si osserva deriva dallo stato di singoletto eccitato, e non da eccitoni che si formano durante l'ECL, la λ a cui avviene la massima intensità di emissione in PL è paragonabile alla λ a cui si registra la massima intensità dell'emissione di ECL.

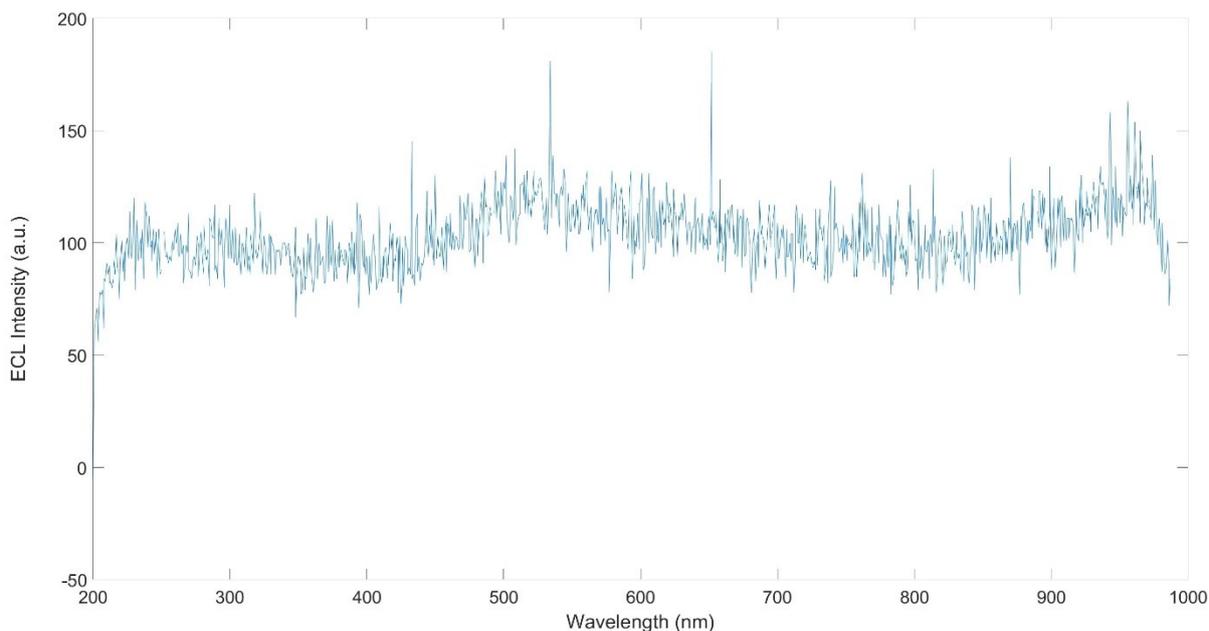


Figura 25: Spettro di emissione di ECL del TPNDPyA₄ in ACN

Data la bassa emissione del TPNDPyA₄ in ECL, il rapporto segnale rumore del composto è molto basso, è comunque individuabile un massimo di intensità intorno ai 520 nm, valore che differisce di poco dalla lunghezza d'onda di massima intensità di emissione di fluorescenza.

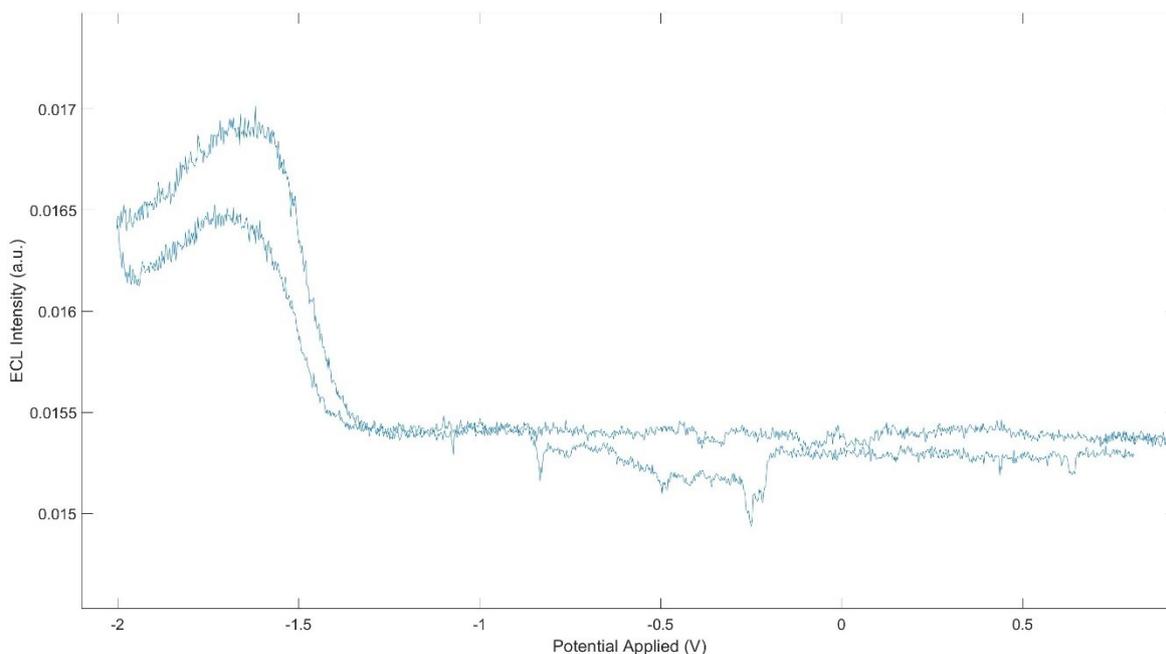


Figura 26: Intensità dell'emissione di ECL al variare del potenziale applicato alla soluzione di TPNDPyA₄ in ACN

Tramite la misura dell'intensità di emissione durante l'applicazione di una scansione di potenziale si osserva che il fenomeno dell'ECL inizia con l'applicazione di potenziali inferiori a -1.56V.

Conclusioni

Il TPNDPyA₄ non sembra essere un emettitore TADF osservando i tempi di decadimento dello stato eccitato, degasare la soluzione però contribuisce ad aumentare la Φ_{PL} , potrebbero esserci altri processi di decadimento non radiativo che sono favorite dalla presenza di ossigeno nella soluzione. Il TPNDPyA₄ è un emettitore che permette l'emissione tramite ECL, anche se con una limitata Φ_{ECL} ; sono diversi i fattori che contribuiscono alla ridotta Φ_{ECL} del composto: la Φ_{PL} non elevata, indice che sono presenti efficienti processi di decadimento non radiativo dallo stato di singoletto, la non reversibilità della riduzione del TPNDPyA₄ riduce la sua capacità di emettere perché ad ogni ciclo di eccitazione ed emissione cala la concentrazione dell'emettitore e quindi la quantità di luce prodotta, infine lo stato di tripletto non contribuisce all'emissione. Oltre alle sue proprietà fotofisiche anche la sintesi presenta diversi problemi, data la formazione di più di un prodotto di reazione, inoltre il TPNDPyA₄ non è solubile in acqua, limitando ulteriormente le sue possibili applicazioni.

Il paragone con il TPNDPA₄ indica come gli emettitori TADF siano molecole in cui anche piccole differenze nella struttura possano causare grandi variazioni delle proprietà, ci si attendeva infatti che le caratteristiche del TPNDPyA₄ come emettitore non differissero di molto dal TPNDPA₄; invece, il cambio di solo due atomi nel donatore ha modificato, in negativo, le proprietà fotofisiche dell'emettitore.

Outlook

Sono necessari ulteriori studi per determinare il perché la Φ_{PL} è maggiore in soluzioni degasate dato che lo stato di tripletto non sembra contribuire all'emissione, si potrebbero condurre ulteriori analisi ripetendo le misure in diversi solventi. Sono necessarie, inoltre, ulteriori misure per indagare su ciò che causa due decadimenti esponenziali nella misurazione dell'emissione di luminescenza risolta nel tempo, ad esempio effettuando le misurazioni in diverso solvente e con un maggiore numero di acquisizioni. Dato che il TPNDPyA₄ non sembra essere TADF, è possibile calcolare per via teorica il ΔE_{ST} , per determinare se l'up-conversione è possibile. La proprietà che differenzia la DPyA dalla DPA è la sua capacità di complessare i metalli, si possono condurre ancora studi su come la complessazione dei metalli possa influenzare in intensità e colore l'emissione del TPNDPyA₄.

Informazioni supplementari

Gli spettri ¹H-NMR sono stati registrati con uno spettrometro Bruker AVANCE III spectrometer equipaggiato con BBO probe mentre gli spettri {¹H}¹⁹F NMR sono stati registrati tramite Bruker 200 MHz equipaggiato con QNP probe. Gli spettri NMR sono stati elaborati con il software MestreNova 14.3.2.

La figura 3D è stata realizzata con Spartan 14.

Gli spettri HR-MS sono stati registrati tramite Thermo Q-Exactive™ con ionizzazione ESI e sono stati misurati in modalità positiva.

Le cromatografie sono state eseguite tramite Combiflash Nextgen 300+ utilizzando una colonna Redisep Bronze da 4 grammi impaccata con gel di silice.

Le misure di elettrochimica sono state eseguite utilizzando come potenziostato Autolab PGstat302 e NOVA 2.1.5 come interfaccia software.

Gli elettrodi utilizzati per le misure sono:

- per il lavorante, elettrodo glassy carbon (diametro 3mm),
- per il riferimento, elettrodo Ag/AgCl,
- per il contro elettrodo, filo di platino.

Dopo ogni utilizzo l'elettrodo lavorante viene levigato con Allumina Slurry.

Prima di ogni misura nella soluzione viene insufflato Ar per cinque minuti al fine di rimuovere l'ossigeno presente nella soluzione.

Le misure di CV vengono eseguite per una soluzione 1mM di analita, 0.1 M di tetrabuttilammonio esafluorofosfato come elettrolita di supporto.

Le misurazioni di ECL vengono eseguite su una soluzione contenente 0.05 M dell'analita, 1 mM di BPO, e 0.1 M di tetrabuttilammonio esafluorofosfato, con velocità di scansione di 20 mVHz.

La registrazione dell'emissione di ECL viene fatta tramite tubo fotomoltiplicatore Thorlabs 1001/M, collegato alla soluzione da fibra ottica Ocean Insight con diametro 1 mm; il software utilizzato per interfacciarsi con questi strumenti è PMT 2100.

Gli esperimenti di ECL vengono eseguiti 3 volte e sono comparati con lo standard Ru(bpy)Cl₂, la cui emissione viene a sua volta misurata 3 volte.

Per le misure di fotofisica sono stati utilizzati campioni contenenti l'analita in concentrazione $5 \cdot 10^{-6}$ M in ACN in cuvette da 10 mm in quarzo.

Gli spettri di assorbimento sono stati registrati con lo spettrofotometro Varian Cary 100bio UV-VIS.

Gli spettri di emissione e assorbimento sono registrati con Photoluminescence Spectrometer (Edinburgh Instruments, FLS1000) equipaggiato con lampada 450 W Xe

con fotomoltiplicatore a singolo fotone con raffreddamento ad aria (Hamamatsu R13456).

Le misure sulle rese quantiche assolute di fotoluminescenza sono state ottenute con lo spettrofotometro PL Hamamatsu Absolute C11347 Quantaurus QY utilizzando un tubo di quarzo ed eseguendo le misure delle soluzioni prima e dopo aver degasato per 10 minuti tramite Ar.

L'energia dello stato eccitato dei composti viene determinata per approssimazione all'energia derivata dalle lunghezze d'onda in cui lo spettro di emissione e assorbimento si intersecano.

Le misure dei tempi di vita sono state acquisite tramite spettrometro FLS1000 dotato di un diodo laser con impulso di picosecondi a 402,3 nm. I decadimenti della durata dei nanosecondi vengono misurati tramite conteggio dei fotoni singoli correlati nel tempo (TCSPC), i decadimenti della durata dei microsecondi vengono misurati tramite Multi-channel scaling (MCS). La frequenza del laser viene modificata adattandola al campione. Il software utilizzato per analizzare i dati sui tempi di vita è Fluoracle Software con convolution fitting IRF per i range dei nanosecondi, con tail-fitting per i tempi di vita più lunghi.

Le foto sono state fatte a soluzioni degli emettitori in ACN e sottoposti a luce UV.

Bibliografia

- ¹ Wong, M. Y.; Zysman-Colman, E.; *Adv. Mater.*, 2017, 29, 1605444.
- ² Huang, P.; Zou, X.; Xu, Z.; Lan, Y.; Chen, L.; Zhang Z.; Niu, L.; *Molecules*, 2022, 27, 7457.
- ³ Ishimatsu, R.; Matsunami, S.; Kasahara, T.; Mizuno, J.; Edera, T.; Adachi, C.; Nakano, K.; Imato, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 6993–6996.
- ⁴ Debasish, B.; Gogoi R.; Narang K.; Iyer Parameswar K.; ISSN: 1877-1173, Vol: 185, 75-112
- ⁵ Miao, W. *Chem. Rev.*, 2008, 108, 2506.
- ⁶ Huang, P.; Zou, X.; Xu, Z.; Lan, Y.; Chen, L.; Zhang, B.; Niu, L.; *Molecules*, 2022, 27, 7457.
- ⁷ Yang, L.; Dong, L.; Hall, D.; Hesari, M.; Olivier, Y.; Zysman-Colman, E.; Ding, Z.; *SmartMat*, 2023, 4, e1149.
- ⁸ Kumar, S.; Tourneur, P.; Adsetts, J. R.; Wong, M. Y.; Rajamalli, P.; Chen, D.; Lazzaroni, R.; Viville, P.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Olivier, Y.; Cornil, J. *Chem. C*, 2022, 10, 4646
- ⁹ Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C.; *Nature*, 2012, 492, 234.
- ¹⁰ Richter, M. M.; *Chem. Rev.*, 2004, 104, 3003.
- ¹¹ Tao, Y.; Yuan, K.; Chen, T.; Xu, P.; Li, H.; Chen, R.; Zheng, C.; Zhang, L.; *Advance Materials*, 2014, 26, 7931.