



Università  
Ca'Foscari  
Venezia

## Corso di Laurea Magistrale in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

# **Sintesi e caratterizzazione di complessi luminescenti di rame(I) con leganti a base di benzotriazolo**

**Relatore**

Prof. Marco Bortoluzzi

**Correlatore**

Dott.ssa Valentina Ferraro

**Laureando**

Matteo Giroto

Matricola 857524

**Anno Accademico**

2019 / 2020



2.7.6 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{BTD})_2(\text{CNAr})_2][\text{BF}_4]$ (CNAr = 2,6-dimetilfenil isonitrile)	43
2.7.7 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{BTD}^{\text{NH}_2})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{P}^{\wedge}\text{P})][\text{BF}_4]$ [P <sup>^</sup> P = (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , DPEphos]	43
2.7.8 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{BTD}^{\text{NMe}_2})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$	44
<b>3. Risultati e discussione</b>	<b>45</b>
<b>4. Conclusioni</b>	<b>68</b>
<b>5. Bibliografia</b>	<b>69</b>

# 1. Introduzione

## 1.1 Luminescenza nei complessi di metalli di transizione

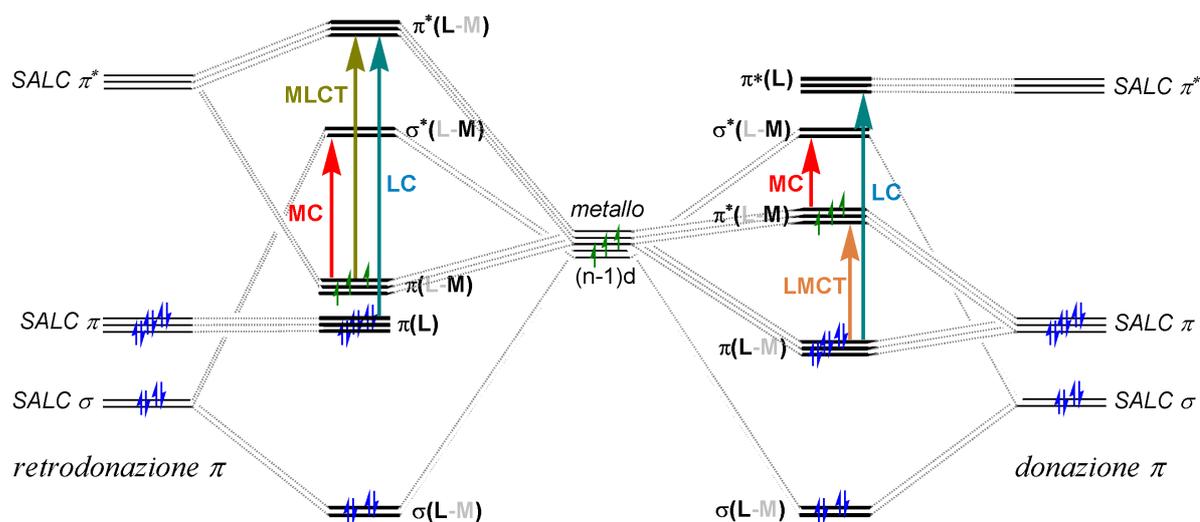
Il fenomeno della luminescenza è osservabile per diversi complessi di metalli di transizione del blocco d e del blocco f in presenza di opportuni leganti coordinati. Sono possibili due categorie di complessi luminescenti, a seconda che il fotone emesso provenga dal centro metallico oppure dai leganti coordinati mediante coinvolgimento di specifici orbitali molecolari.

Appartengono alla prima categoria i derivati degli ioni manganese(II) [1] e cromo(III) [2]. Pur non partecipando direttamente all'emissione, i leganti possono essere coinvolti nei processi di popolazione dei livelli emettenti. Per quanto riguarda i composti di manganese(II), la geometria del complesso determina la lunghezza d'onda dell'emissione luminosa: i complessi tetraedrici emettono nel verde, mentre quelli ottaedrici nella regione dell'arancio-rosso. I tempi di vita dipendono fortemente dalla sfera di coordinazione poiché, in base alla regola di selezione di Laporte, la transizione  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  è proibita per le specie ottaedriche ma non per quelle tetraedriche. Si osserva inoltre forte dipendenza dei tempi di vita dalla presenza di atomi pesanti nella sfera di coordinazione, i quali rilassano le regole di selezione incrementando l'interazione spin-orbita.

Oltre a selezionati complessi di elementi del blocco d, rientrano nella prima categoria descritta i derivati luminescenti degli ioni trivalenti dei lantanidi, dal momento che le transizioni elettroniche coinvolgono livelli spin-orbita associati alla popolazione di orbitali 4f [3]. La mancata partecipazione degli orbitali 4f al legame con i leganti coordinati conferisce a questi complessi particolari proprietà ottiche. Innanzitutto, le frequenze di assorbimento e di emissione sono scarsamente dipendenti dalla sfera di coordinazione. Inoltre, le bande di assorbimento ed emissione non vengono allargate dalla struttura vibrazionale dei complessi, contrariamente a ciò che avviene per i centri metallici del blocco d. L'elevata purezza cromatica associata rende i complessi luminescenti dei lantanidi molto interessanti da un punto di vista tecnologico. Infine, le emissioni sono caratterizzate da tempi di vita dell'ordine dei micro- o millisecondi, essendo le transizioni f-f proibite dalle regole di selezione di Laporte [4].

Luminescenza fortemente dipendente dalla natura dei leganti coordinati si osserva per una diversa categoria di complessi, a base di centri metallici con configurazioni

$d^6$ ,  $d^8$  e  $d^{10}$  come Re(I), Ru(II), Ir(III), Os(II), Au(I), Au(III) e Pt(II) [5]. Come evidenziato in Figura 1, sono possibili diversi tipi di meccanismi che coinvolgono il centro metallico e i leganti. Le proprietà luminescenti derivano frequentemente da trasferimenti di carica che consistono nella promozione di un elettrone da un orbitale  $d$  del centro metallico ad un orbitale di antilegame  $\pi^*$  del legante. Questo processo viene chiamato *metal to ligand charge transfer* o MLCT. Altre transizioni possibili riguardano il trasferimento di carica dal legante al centro metallico (*ligand to metal charge transfer* o LMCT) oppure, più raramente, tra leganti coordinati (*ligand to ligand charge transfer* o LLCT). Una X sostituisce una L nell'acronimo della transizione nel caso in cui un legante coinvolto nel trasferimento di carica sia un alogenuro. Nel caso di complessi polinucleari con un'elevata interazione metallo-metallo possono verificarsi delle transizioni che coinvolgono, oltre ai leganti, più centri metallici (*ligand to metal to metal charge transfer* o LMMCT) [6].



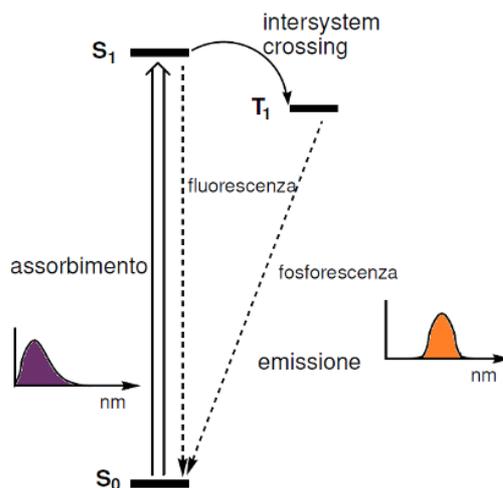
**Figura 1.** Schema degli orbitali molecolari per un generico complesso ottaedrico  $ML_6$  e possibili transizioni elettroniche: MC in rosso, LMCT in arancione, MLCT in giallo oca e LC in blu. SALC = *symmetry adapted linear combination*, combinazione lineare di orbitali dei leganti di opportuna simmetria.

Secondo le regole di selezione, l'assorbimento di radiazione deve coinvolgere stati elettronici aventi la stessa molteplicità, ad esempio singoletto  $\leftarrow$  singoletto. Il decadimento dallo stato eccitato a più bassa energia allo stato fondamentale può avvenire tramite processi di decadimento non radiativi (conversione interna) oppure

radiativi. Appartengono a quest'ultima categoria i fenomeni di fluorescenza e fosforescenza.

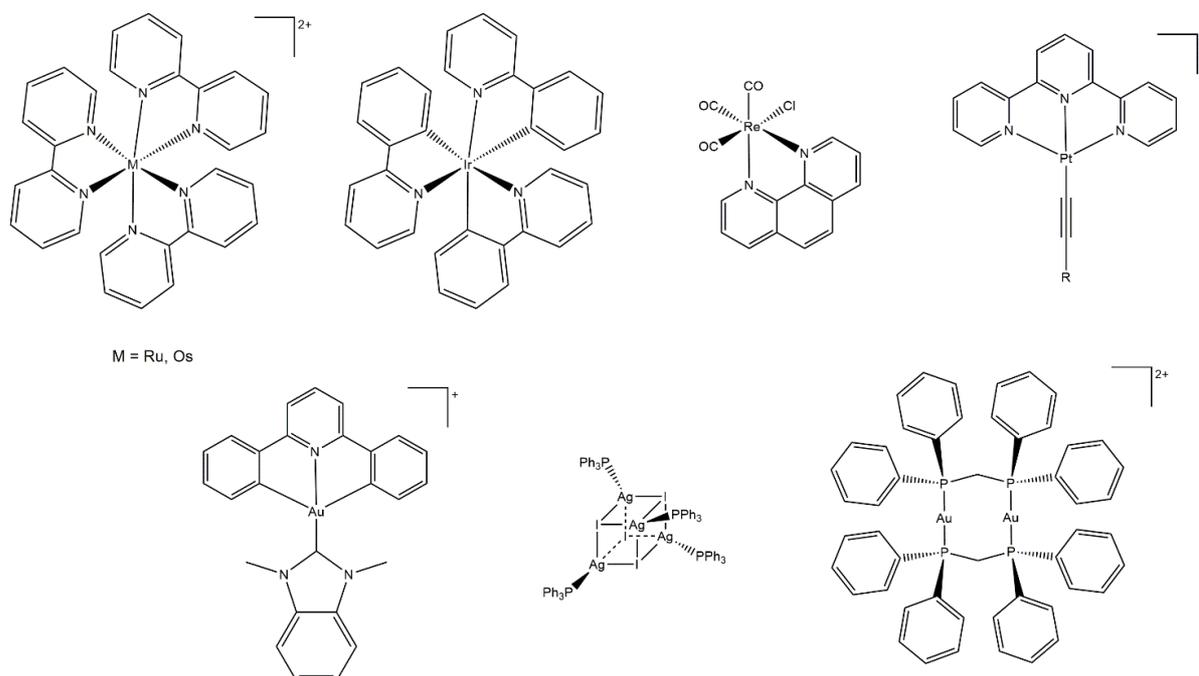
La fluorescenza è un'emissione spontanea che coinvolge due stati elettronici aventi la stessa molteplicità di spin ( $S_0 \leftarrow S_1$ ) e si caratterizza per un tempo di vita dell'ordine di pochi nanosecondi. La fosforescenza avviene invece in seguito al cambiamento di molteplicità del sistema attraverso un processo non radiativo chiamato *intersystem crossing* ( $T_1 \leftarrow S_1$ ) seguito da un decadimento radiativo ( $S_0 \leftarrow T_1$ ). In Figura 2 vengono illustrate le possibili transizioni associate ai processi di assorbimento ed emissione.

La fosforescenza è un'emissione formalmente proibita, dato che coinvolge stati elettronici con differente molteplicità. Di conseguenza il tempo di vita dell'emissione è decisamente più elevato rispetto ad una comune fluorescenza, tipicamente compreso tra i microsecondi e i secondi [2]. La presenza di atomi pesanti, per esempio quelli appartenenti alla seconda e terza serie di transizione, favorisce il processo di *intersystem crossing* e quindi il popolamento dello stato eccitato di tripletto  $T_1$  per effetto dell'interazione spin-orbita. Nel caso di specie con stato fondamentale di singoletto una transizione MLCT seguita da *intersystem crossing* può andare a popolare uno stato eccitato di tripletto comunemente indicato come  $^3\text{MLCT}$ .



**Figura 2.** Fluorescenza, fosforescenza ed *intersystem crossing*.

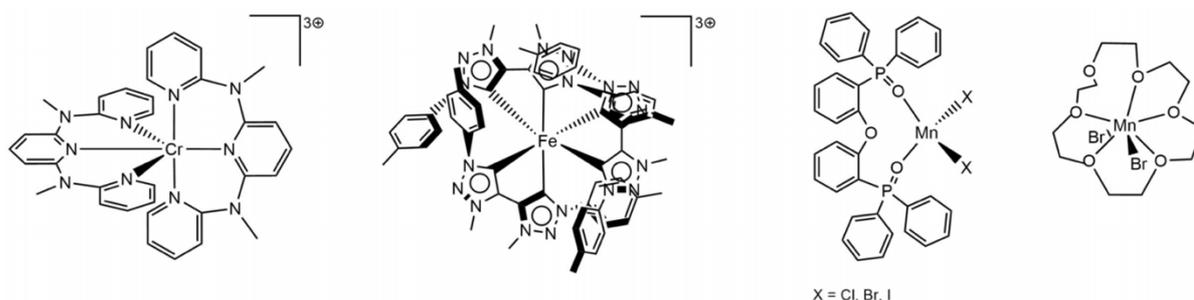
Alcuni dei complessi luminescenti più ampiamente studiati sono stati ottenuti impiegando centri metallici con configurazione  $d^6$  come Ru(II) e Os(II) in combinazione con leganti polidentati polipiridinici, come la 2,2'-bipiridina (bpy). Il complesso  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  è caratterizzato da un'intensa emissione nel campo del visibile con tempi di vita dell'ordine dei microsecondi, anche in soluzione [7]. Altri complessi luminescenti degli ioni metallici  $d^6$  sono i derivati di iridio(III) con la base coniugata della 2-fenilpiridina come legante [8]. Un altro centro in grado di formare complessi luminescenti con leganti chelanti N-donatori è il renio(I). Esempi sono complessi ottaedrici aventi formula generale  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{X}]^{n+}$ , che possono essere neutri o cationici in base alla natura del legante X [9]. Leganti polidentati eterociclici aromatici in presenza di forti  $\sigma$ -donatori sono largamente impiegati anche per sintetizzare derivati luminescenti di platino(II) e oro(III) aventi geometria di coordinazione planare quadrata [10]. Oro(I) e argento(I) formano infine composti luminescenti con leganti S- e P-donatori [11]. In Figura 3 sono riportati alcuni esempi di complessi luminescenti con metalli della seconda e terza serie di transizione.



**Figura 3.** Esempi di complessi luminescenti della seconda e terza serie di transizione basati su transizioni MLCT.

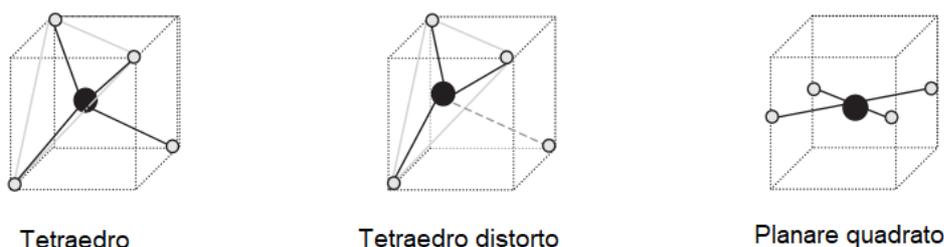
## 1.2 Luminescenza nei derivati di rame (I)

I complessi metallici luminescenti maggiormente utilizzati per applicazioni tecnologiche sono a base di elementi del blocco f e della seconda e terza serie del blocco d. Per esempio, nella preparazione di OLEDs (*organic light emitting diodes*) vengono generalmente impiegati derivati di Pt(II) e Ir(III) per via degli elevati tempi di vita degli stati eccitati di tripletto [12]. È possibile ottenere complessi luminescenti anche a partire da centri metallici della prima serie di transizione come Cr(III), Fe(III) e Mn(II). Gli esempi più significativi sono illustrati in Figura 4. I principali vantaggi derivanti dall'uso di questi metalli sono il basso costo e la moderata tossicità, oltre alla maggior abbondanza [13].



**Figura 4.** Complessi luminescenti a base di Cr(III), Fe(III) e Mn(II). Da sinistra a destra:  $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$  (ddpd = 2,6-bis(metil-2-piridinilammino)piridina),  $[\text{Fe}(\text{btz})_3]^{3+}$  [btz = 3,3'-dimetil-1,1'-bis(p-tolil)-4,4'-bis(1,2,3-triazol-5-ilidene)],  $[\text{Mn}(\text{DPEPO})\text{X}_2]$  [DPEPO = bis{2-(difenilfosfino)fenil}etere ossido],  $[\text{MnBr}_2(18\text{-crown-6})]$ .

Tra gli ioni metallici della prima serie di transizione anche il rame(I) può essere impiegato per la preparazione di complessi luminescenti. Il rame è un elemento con numero atomico 29 e configurazione elettronica  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ . I principali stati di ossidazione del rame sono Cu(I) ( $d^{10}$ ) e Cu(II) ( $d^9$ ). Il numero di coordinazione per Cu(I) varia da 2 a 4, mentre nel caso di Cu(II) da 4 a 6. Considerando i complessi tetracoordinati, la geometria di coordinazione è strettamente dipendente dalla configurazione elettronica del centro metallico. Nei complessi di Cu(I) gli orbitali 3d sono interamente occupati e la densità elettronica è distribuita in modo simmetrico. Per minimizzare le repulsioni elettrostatiche i leganti coordinati si dispongono ai vertici di un tetraedro. Al contrario, i derivati di Cu(II) a causa dell'effetto Jahn-Teller presentano una geometria di coordinazione che può variare dal tetraedro distorto al planare quadrato, come raffigurato in Figura 5.



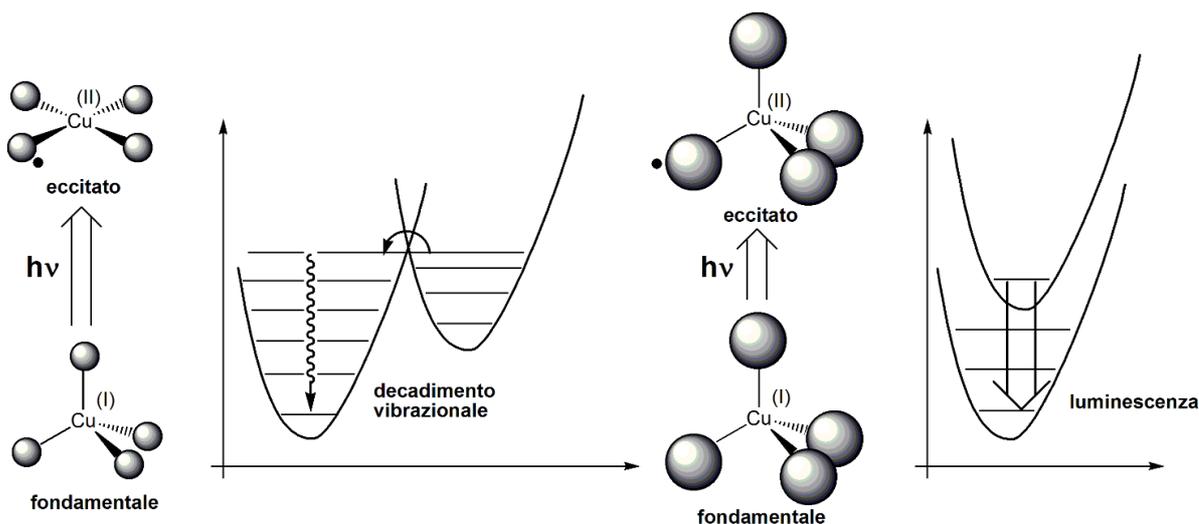
**Figura 5.** Geometrie di coordinazione per i derivati di rame(I) e rame(II).

I complessi di rame(II) sono paramagnetici per la presenza di un elettrone spaiato. La presenza di transizioni tra gli orbitali d del centro metallico caratterizzate da assorbimenti nella regione del visibile e del vicino IR conferisce ai derivati di Cu(II) colorazioni blu-verdi. Poiché il passaggio dallo stato eccitato a quello fondamentale avviene mediante rapidi processi di decadimento non radiativo, questi complessi non esibiscono proprietà luminescenti.

I composti di rame(I) sono invece diamagnetici e incolori in assenza di cromofori coordinati, essendo assenti transizioni elettroniche d-d. Nei complessi di Cu(I) in presenza di opportuni leganti possono avvenire transizioni MLCT che coinvolgono il centro metallico e i leganti, i quali influenzano direttamente proprietà tipiche dell'emissione come la lunghezza d'onda e il tempo di vita [14]. Di conseguenza, i complessi di rame(I) possono essere utilizzati in alternativa ai derivati dei centri metallici della seconda e terza serie di transizione per la preparazione di OLEDs, con il vantaggio che il rame è più abbondante ed economico, oltre a presentare una maggiore compatibilità ambientale [15].

Durante il processo di eccitazione, in seguito all'interazione con un fotone di energia  $h\nu$  avviene un trasferimento elettronico tra orbitali di frontiera, nei casi più comuni tra HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). Il processo è associato alla formale ossidazione del centro metallico e alla conseguente riduzione del legante. La densità di carica è delocalizzata nei leganti, i quali devono pertanto presentare sistemi  $\pi$  coniugati per stabilizzare lo stato eccitato. Come anticipato precedentemente, i complessi fotoluminescenti di rame(I) sono generalmente tetracoordinati e la geometria di coordinazione dello stato eccitato viene influenzata dalle proprietà steriche dei leganti. In seguito alla transizione MLCT il centro metallico tende a passare da una geometria tetraedrica ad una di tipo planare quadrato, avente formalmente configurazione elettronica  $d^9$ . Come illustrato

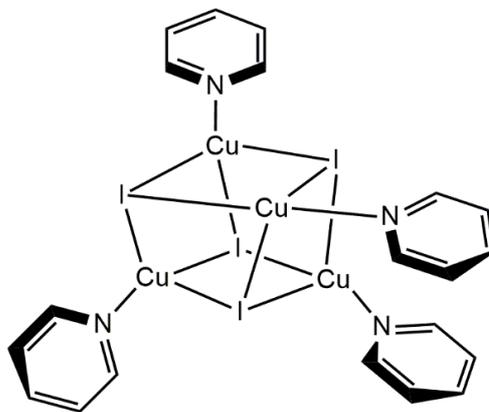
in Figura 6, la distorsione permette un facile accoppiamento vibrazionale tra lo stato fondamentale ed eccitato, originando processi di decadimento non radiativo. La presenza di gruppi con elevato ingombro sterico nei leganti coordinati ha la funzione di prevenire tali distorsioni del complesso allo stato eccitato. Forzando la geometria verso il tetraedro è possibile ridurre i fenomeni di decadimento non radiativo, massimizzando così la luminescenza.



**Figura 6.** Decadimento non radiativo e radiativo in complessi tetraedrici di rame(I) con differente ingombro sterico dei leganti coordinati.

Uno dei primi derivati luminescenti di rame studiati è il complesso  $[\text{Cu}_4(\mu^3\text{-I})_4(\text{py})_4]$  (py = piridina) che contiene l'unità  $\{\text{Cu}_4\text{I}_4\}$ , denominata anche "cubano" (Figura 7). Questo composto di Cu(I) presenta delle proprietà ascrivibili al fenomeno del termocromismo. Lo spettro di emissione è caratterizzato da due bande, una a più alta e una a più bassa energia, che coinvolgono stati eccitati con energie simili, ma orbitali distinti. A temperatura ambiente l'emissione è centrata a 600 nm ed è attribuibile ad un trasferimento di carica tra alogenuro e metallo di tipo  $^3\text{XMCT}$  e ad una transizione di tipo  $d \rightarrow s,p$  centrata sul metallo, anche denominata *cluster-centered* o  $^3\text{CC}$ . Quest'ultima è indipendente dal tipo di legante ed è osservabile solo se la distanza Cu-Cu è inferiore al raggio di Van der Waals, pari a 2.8 Å. Al contrario, a 77 K la banda *cluster-centered* è debole e subisce uno spostamento batocromico dovuto alla stabilizzazione dello stato eccitato  $^3\text{CC}$ . L'emissione è globalmente dominata dal trasferimento di carica tra alogenuro e legante ( $^3\text{XLCT}$ ) e la relativa banda è centrata a circa 450 nm [16].

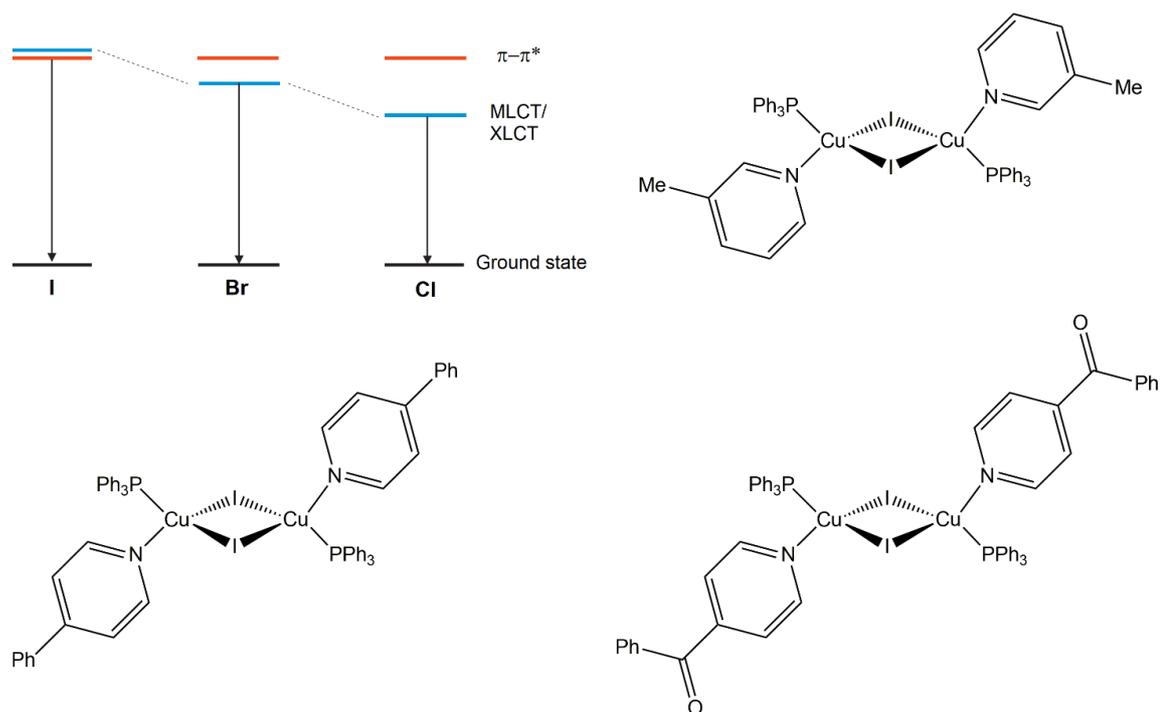
Mediante funzionalizzazione della piridina oppure sostituendo l'eterociclo con piperidina, picolina o chinolina è possibile preparare altri clusters basati sul core  $\{Cu_4I_4\}$ , caratterizzati da differenti lunghezze d'onda dei massimi di assorbimento ed emissione [17].



**Figura 7.** Struttura del complesso  $[Cu_4(\mu^3-I)_4(py)_4]$ .

Anche i complessi con frammento centrale  $\{Cu_2X_2\}$  ( $X = Cl, Br, I$ ) manifestano proprietà luminescenti. A seconda dell'ingombro sterico dei leganti sono possibili sistemi  $[Cu_2X_2L_2]$ ,  $[Cu_2X_2L_3]$  e  $[Cu_2X_2L_4]$ . Quest'ultima tipologia si caratterizza per la presenza di leganti P-donatori come la trifenilfosfina e N-donatori basati sullo scheletro piridinico con eventuali sostituenti in posizione *meta* e *para*. I complessi con formula  $[Cu_2X_2L_4]$  sono i più comuni e i leganti coordinati permettono ai centri di Cu(I) di assumere una geometria tetraedrica. A seconda del tipo di alogenuro e di legante presenti nella struttura del complesso si osserva una variazione dei tempi di vita e della lunghezza d'onda associata alla banda di emissione. Come illustrato in Figura 8, la differenza energetica tra i livelli MLCT/XLCT e lo stato fondamentale si riduce progressivamente passando da I a Br a Cl, con un conseguente spostamento della banda di emissione a lunghezze d'onda maggiori. Un effetto analogo si osserva, a parità di alogenuro, con l'aumento della coniugazione del legante piridinico [18].

Il risultato è spiegabile da un punto di vista redox considerando l'aumento della capacità riducente di Cu(I) nel caso in cui vengano coordinati alogenuri leggeri, con conseguente riduzione dell'energia richiesta per il trasferimento di un elettrone su un orbitale vuoto di un opportuno legante coordinato.

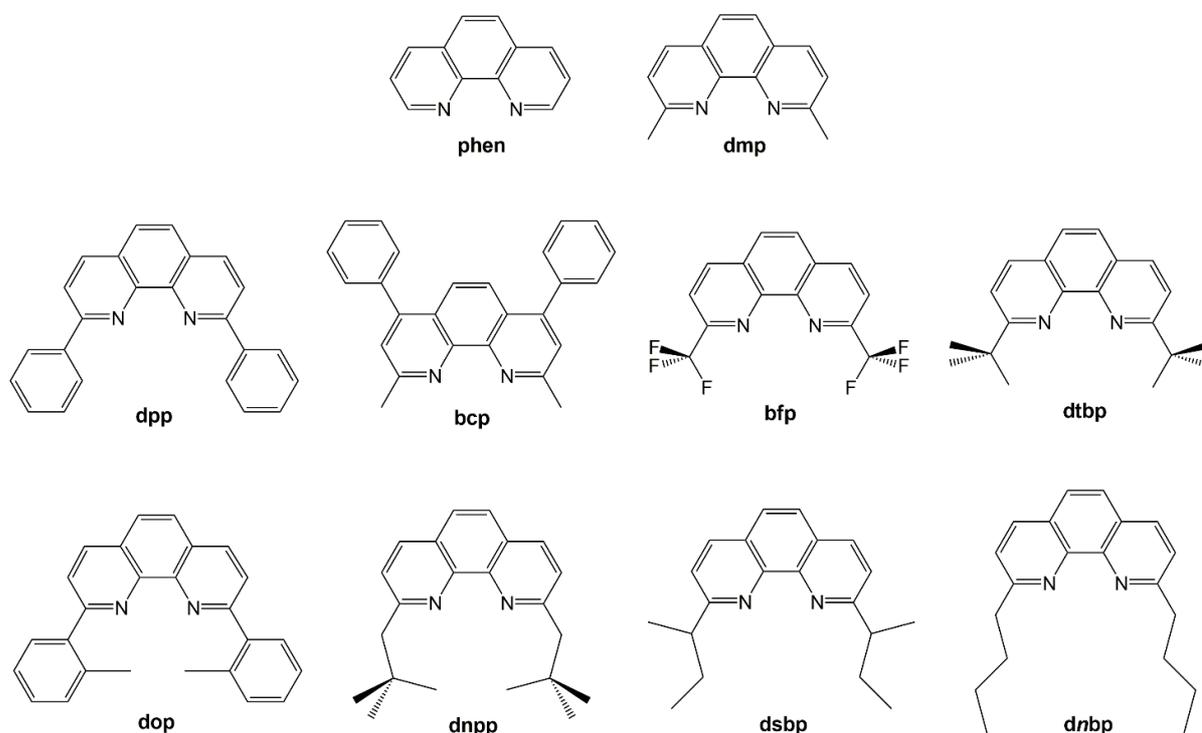


**Figura 8.** Schema dei livelli energetici per complessi di tipo  $[\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_4]$  ed esempi a base di derivati piridinici e trifenilfosfina come leganti.

In generale, i complessi di rame(I) possono essere distinti in funzione della loro carica in cationici, neutri e anionici. Questi ultimi non esibiscono proprietà luminescenti, a differenza delle prime due classi che invece sono state ampiamente studiate.

Una importante famiglia di composti luminescenti di Cu(I) è rappresentata dai derivati omolettici  $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$  ed eterolettici  $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ , con 1,10-fenantrolina come legante chelante azotato  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  e  $\text{PPh}_3$  o DPEphos (bis[2-(difenilfosfinofenil)fenil] etere) come fosfine  $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ . Tuttavia, il complesso  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  non è luminescente a temperatura ambiente e il tempo di vita dello stato eccitato è inferiore a 10 ns. L'impiego di derivati della fenantrolina con sostituenti nelle posizioni 2 e 9 (*orto* rispetto all'azoto) consente invece di ottenere complessi luminescenti aventi formula generale  $[\text{Cu}(\text{phen}^{\text{R}2})_2]^+$ . In questi casi il tempo di vita dello stato eccitato dipende dalla tipologia di gruppo sostituyente. Ad esempio,  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$  (dmp = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina) possiede un tempo di vita di 85 ns e il massimo dell'emissione è centrato a 730 nm. In complessi alchil-sostituiti caratterizzati da un elevato ingombro sterico come  $[\text{Cu}(\text{dsbp})_2]^+$  (dsbp = 2,9-di-sec-butil-1,10-fenantrolina) e  $[\text{Cu}(\text{dtbp})(\text{dmp})]^+$  (dtbp = 2,9-di-tert-butil-1,10-fenantrolina) il tempo di vita aumenta,

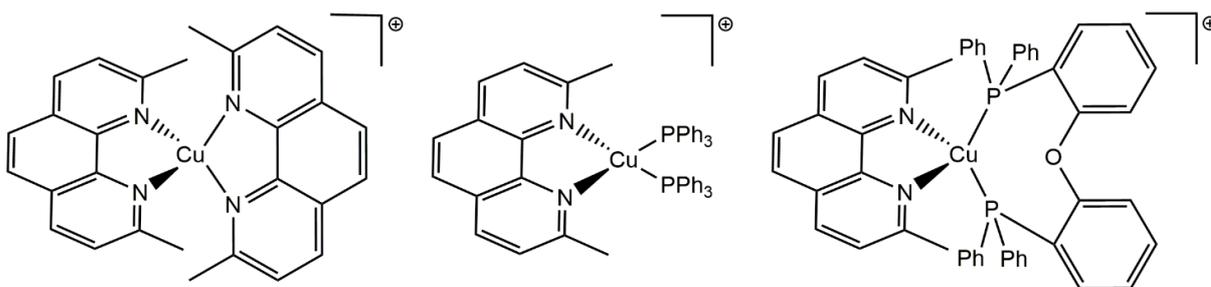
con valori rispettivamente pari a 400 a 730 ns [7]. In Figura 9 sono riportati alcuni derivati dell'1,10-fenantrolina con le rispettive abbreviazioni.



**Figura 9.** Esempi di derivati 2,9-disostituiti dell'1,10-fenantrolina.

I complessi eterolettici di Cu(I) con leganti fosforo-donatori nella sfera di coordinazione come  $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{PPh}_3)_2]^+$  ( $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  = 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina e 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina) manifestano buone proprietà luminescenti ed elevati tempi di vita. Studi di tipo DFT (*density functional theory*) dimostrano il ruolo non innocente delle fosfine nel processo di emissione, dal momento che partecipano alla formazione dell'HOMO insieme agli orbitali d del metallo. Il LUMO, invece, è principalmente costituito dalla sovrapposizione antilegante di orbitali p del legante azotato.

L'impiego di fosfine chelanti come DPEphos aumenta la stabilità della sfera di coordinazione migliorando l'efficienza dell'emissione. La presenza di ampi angoli P-Cu-P consente inoltre di aumentare i tempi di vita a temperatura ambiente [19]. In Figura 10 sono riportati alcuni esempi di complessi luminescenti omolettici ed eterolettici.

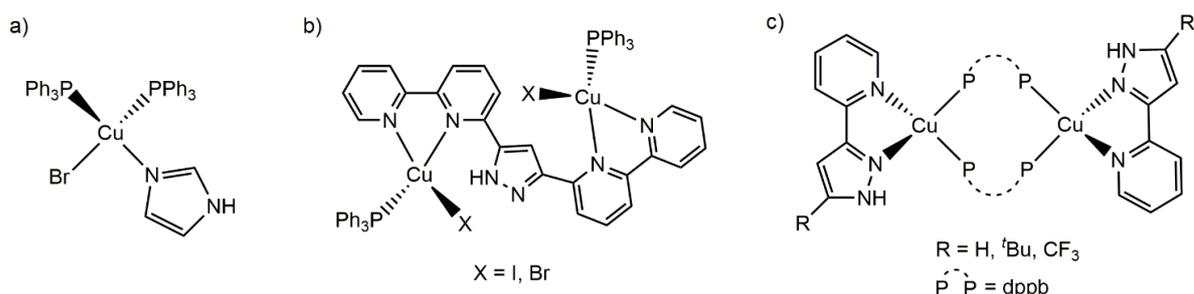


**Figura 10.** Complessi  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{PPh}_3)_2]^+$  e  $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{DPEPhos})]^+$ .

A differenza dei complessi di manganese(II) e degli ioni trivalenti dei lantanidi, uno degli aspetti più importanti relativi al rame(I) è la possibilità di modificare le proprietà fotofisiche agendo direttamente sui leganti coordinati, essendo essi stessi strettamente coinvolti nel processo di emissione. Le metodologie maggiormente impiegate consistono nell'introduzione di gruppi elettron-attrattori (EWG) o elettron-donatori (EDG), nell'aumento dell'ingombro sterico oppure della coniugazione  $\pi$ . Ad esempio, nel complesso  $[\text{Cu}(\text{phen}^{\text{R}2})(\text{DPEphos})]^+$  la presenza in posizione 2 e 9 nel legante azotato di gruppi alchilici come  $\text{CH}_3$  o  $n\text{-Bu}$  ha come effetto uno spostamento verso il blu dei massimi di assorbimento ad emissione. Il tempo di vita risulta legato alla lunghezza della catena alchilica, passando da  $4.6 \mu\text{s}$  per  $\text{R} = \text{CH}_3$  a  $20.3 \mu\text{s}$  per  $\text{R} = n\text{-Bu}$  [14]. Al contrario, la presenza di sostituenti fenilici comporta uno spostamento della banda di emissione verso il rosso [20].

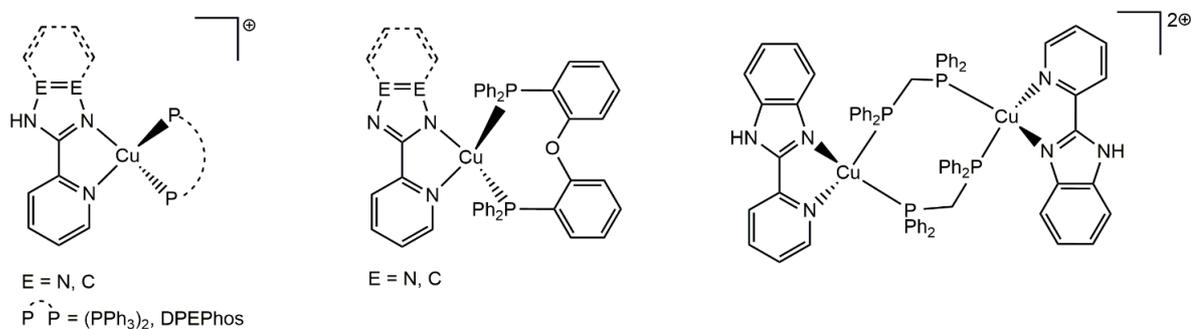
Una ulteriore tipologia di complessi luminescenti di rame(I) è rappresentata dai derivati con leganti eterociclici N-donatori a cinque termini come l'imidazolo (Him). Per esempio, nel caso di  $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_2(\text{Him})]$  (Figura 11a) le proprietà emettenti dipendono, oltre che dagli orbitali dell'eterociclo, anche dal legame  $\sigma$  Cu-Br, sul quale è prevalentemente localizzato l'orbitale HOMO. I derivati della piridina pirazolil-sostituiti rappresentano un'altra classe di leganti di tipo chelante che permettono di ottenere complessi aventi formula  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{X}]_2(\mu\text{-N}^{\wedge}\text{N})$  con  $\text{X} = \text{Br}$  o  $\text{I}$  e  $\text{N}^{\wedge}\text{N} = 3,5\text{-bis}[6\text{-}(2,2\text{-dipiridil})\text{pirazolo}]$  (Figura 11b). La luminescenza è attribuibile a trasferimenti di carica interni ai leganti coordinati e a transizioni di tipo MLCT. Altri esempi di derivati di rame(I) con leganti azolici basati sullo scheletro del pirazolo sono i complessi di tipo  $[\{\text{Cu}_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})\}_2(\mu\text{-dppb})_2]^{2+}$ , dove  $\text{N}^{\wedge}\text{N} = 3\text{-}(2'\text{-piridil})\text{pirazolo}$ ,  $5\text{-tert-butil-3-(2'\text{-piridil})pirazolo}$  o  $5\text{-trifluorometil-3-(2'\text{-piridil})pirazolo}$  e  $\text{dppb} = 1,4\text{-bis(difenilfosfino)butano}$  (Figura 11c). Le proprietà luminescenti sono favorite dalla

presenza di un gruppo elettron-attrattore come  $\text{CF}_3$  in posizione 5 dell'anello pirazolico, in sostituzione di H o  $t\text{Bu}$  [21].



**Figura 11.** a)  $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_2\text{Him}]$ ; b)  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{X}]_2(\mu\text{-N}^A\text{N})$ ; c)  $[\{\text{Cu}_2(\text{N}^A\text{N})\}_2(\mu\text{-dppb})_2]^{2+}$ .

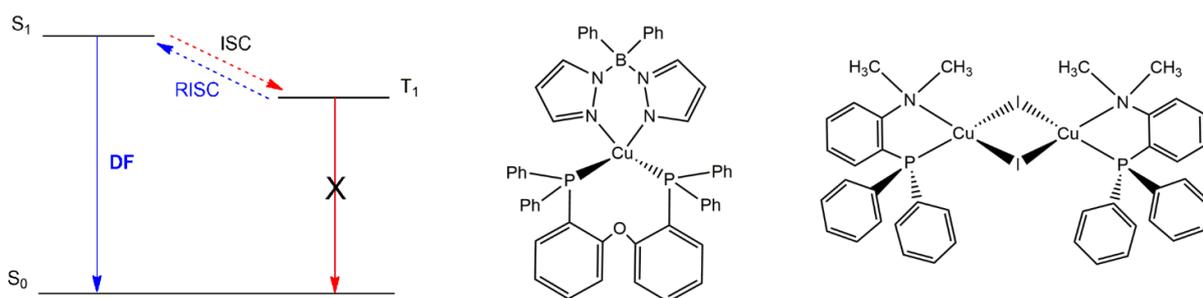
Anche il benzimidazolo, il triazolo e il tetrazolo possono essere usati come leganti N-donatori per la sintesi di complessi luminescenti di Cu(I). Sono stati impiegati eterocicli come piridina-benzimidazolo (PyrBimH), -triazolo (PyrTriH) e -tetrazolo (PyrTetH) e fosfine come  $\text{PPh}_3$ , dpmm (1,1-bis(difenilfosfino)metano) e DPEphos (Figura 12). Le bande di emissione sono ascrivibili a transizioni MLCT e sono localizzate nelle regioni del blu e del verde [22].



**Figura 12.** Esempi di complessi luminescenti di Cu(I) con leganti eterociclici N-donatori a cinque termini.

Tra i complessi eterolettici di rame(I),  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)_3]^+$  è stato il primo complesso studiato ad esibire un efficiente effetto TADF (*thermally activated delayed fluorescence*). In questo tipo di composti sono possibili due diversi meccanismi di decadimento in seguito al processo di eccitazione: la fluorescenza promossa (*promoted fluorescence* o PF) e la fluorescenza ritardata (*delayed fluorescence* o DF). Il meccanismo della fluorescenza promossa corrisponde ad una rapida

emissione dallo stato eccitato  $S_1$  a  $S_0$  caratterizzata da tempi di vita nell'ordine dei nanosecondi. Nel caso della fluorescenza ritardata gli eccitoni di tripletto vengono invece convertiti nello stato di singoletto mediante *reverse intersystem crossing* (RISC). Il processo che porta alla luminescenza viene ritardato e i tempi di vita della fluorescenza aumentano fino ai microsecondi. In accordo con la prima regola di Hund, lo stato eccitato di tripletto si trova ad un'energia minore rispetto allo stato di singoletto. Quando la differenza energetica a temperatura ambiente tra i livelli  $^1MLCT$  e  $^3MLCT$  è inferiore ai  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  il processo di *reverse intersystem crossing* risulta accessibile [23]. Affinché questo avvenga con elevata efficienza deve essere minimizzata l'energia di scambio tra HOMO e LUMO, condizione che si realizza quando gli orbitali di frontiera sono localizzati su diverse regioni della molecola. Un'altra condizione per osservare processi TADF è che la costante di velocità del processo RISC ( $k_{RISC}$ ) sia maggiore di quella associata alla fosforescenza ( $k_{ph}$ ). In Figura 13 sono riportate le strutture dei complessi  $[Cu(DPEphos)(pz_2BPh_2)]$  ( $pz_2BPh_2$  = bis(pirazol-1-il)-bifenil-borato) e  $[Cu(\mu-I)\{Ph_2P-(o-C_6H_4)-N(CH_3)_2\}_2]_2$ , entrambi caratterizzati da efficiente effetto TADF e con un  $\Delta E(S_1-T_1)$  rispettivamente pari a 650 e 570  $\text{cm}^{-1}$ . Il massimo dell'emissione è centrato per entrambe le specie a 464 nm [23, 24].

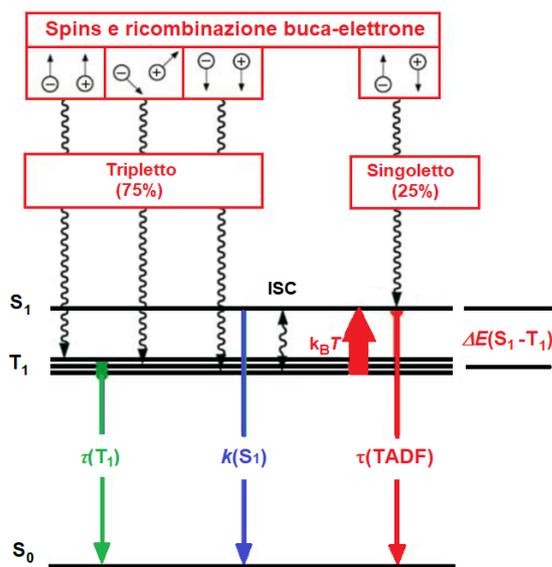


**Figura 13.** Meccanismo dell'effetto TADF ed esempi di complessi di Cu(I) in cui si osserva fluorescenza ritardata.

L'effetto TADF è estremamente interessante dal punto di vista tecnologico per la preparazione di OLEDs. In questa tipologia di dispositivi l'applicazione di una differenza di potenziale tra anodo e catodo porta alla formazione di eccitoni prodotti dalla ricombinazione elettrone-lacuna, che si trovano per il 25% nello stato di singoletto ( $S = 0, m_s = 0$ ) per il 75% nello stato di tripletto ( $S = 1, m_s = +1, 0, -1$ ; si veda anche Figura 14). Tramite un rapido processo di *reverse intersystem crossing*

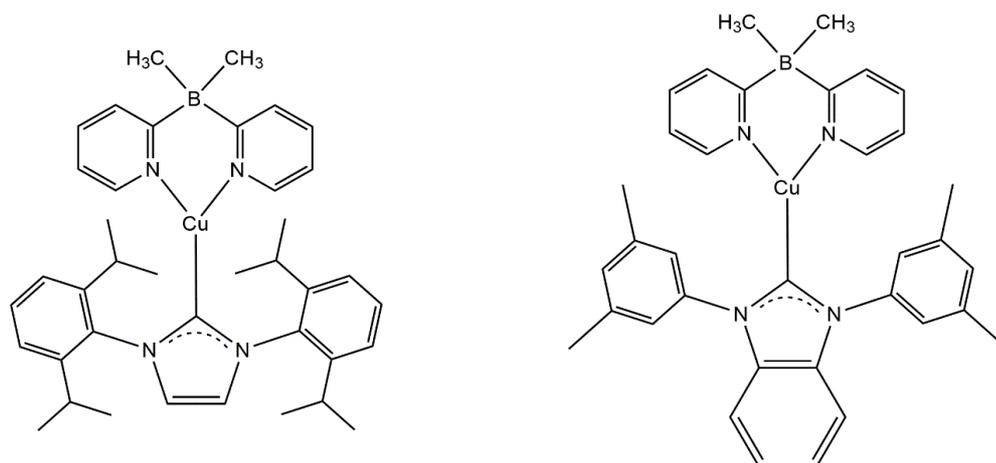
gli eccitoni che inizialmente popolano lo stato  $T_1$  vengono trasferiti allo stato  $S_1$  e la successiva emissione  $S_0 \leftarrow S_1$  avviene mediante fluorescenza ritardata. L'effetto TADF permette quindi di sfruttare anche gli eccitoni in stato di tripletto e potenzialmente è possibile raggiungere un'efficienza quantica teorica del 100%.

In Figura 14 vengono riportati i possibili processi che coinvolgono lo stato fondamentale  $S_0$  e gli stati eccitati  $T_1$  e  $S_1$ .



**Figura 14.** Meccanismo del processo TADF.

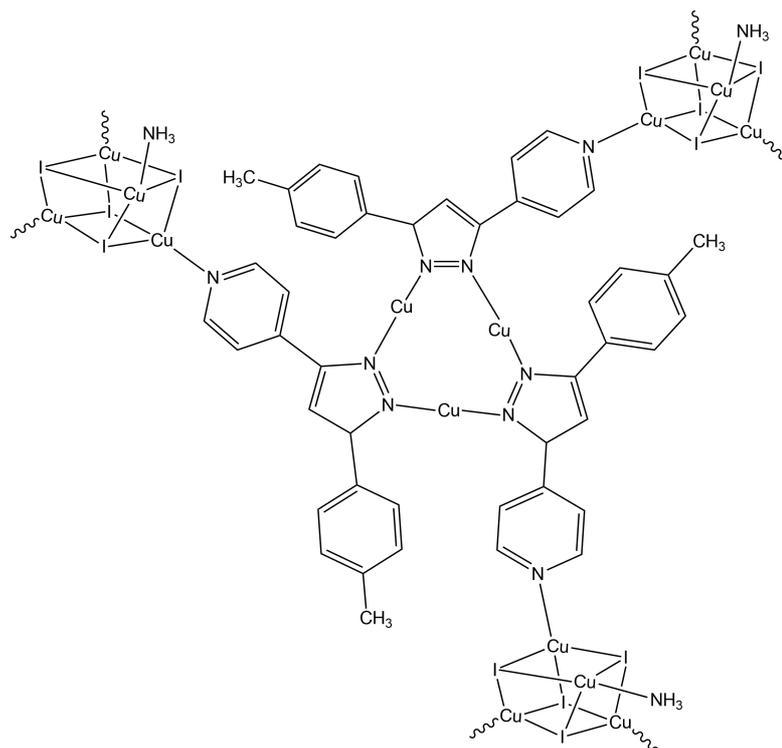
Per verificare se un determinato composto esibisce effetto TADF è sufficiente misurare il tempo di vita a 300 K e successivamente a 77 K. Abbassando la temperatura viene infatti popolato pressoché esclusivamente lo stato di tripletto a minore energia, in accordo con l'equazione di Boltzmann. Questo comporta un aumento del tempo di vita rispetto a quello misurato a 300 K. In Figura 15 sono riportate le strutture di due derivati carbenici di rame(I) che esibiscono effetto TADF. In entrambi i casi passando da una temperatura di 300 K a 77 K si osservano uno spostamento dei massimi di emissione verso il rosso e un aumento della resa quantica  $\Phi_{PL}$ . Nel derivato isopropil-sostituito il tempo di vita aumenta da 11  $\mu s$  fino a 34  $\mu s$ , mentre in quello metil-sostituito passa da 18 a 21  $\mu s$  [25].



**Figura 15.** Esempi di complessi di Cu(I) con effetto TADF caratterizzati da un significativo aumento del tempo di vita misurato a 77 K rispetto a 300 K.

### 1.3 Polimeri di coordinazione luminescenti di rame(I)

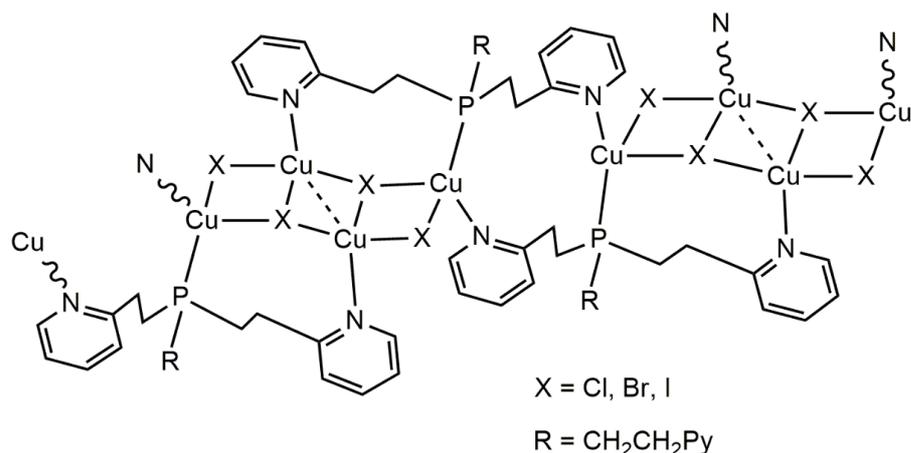
Le proprietà fotofisiche del rame(I) possono essere sfruttate per la preparazione di polimeri di coordinazione luminescenti. Queste specie vengono anche definite MOFs o *metal-organic frameworks* quando possiedono una struttura porosa in grado di ospitare piccole molecole (Figura 16). In particolare, si tratta di aggregati infinitamente estesi costituiti da un insieme di *connectors* (metalli) e *linkers* (leganti). La rigidità tipica dei MOFs consente di ottenere proprietà ottiche particolari in termini di elevate rese quantiche e lunghi tempi di vita. Inoltre, la presenza di molecole *guest* può modificare proprietà come lunghezza d'onda ed intensità dell'emissione. La luminescenza può essere generata impiegando come *linkers* molecole organiche cromofore e può coinvolgere esclusivamente il legante oppure anche il centro metallico mediante trasferimenti di carica. È possibile che avvenga anche la formazione di "ecciplessi" tramite interazioni  $\pi$ - $\pi$  tra leganti coniugati adiacenti oppure tra un legante e una molecola *guest* modificando l'emissione rispetto a quella del composto di partenza. Inoltre, i MOFs sono interessanti dal punto di vista sensoristico se manifestano un cambiamento reversibile per interazione con uno specifico analita. La variabilità dell'emissione dei MOFs è alla base del solvatocromismo spesso manifestato da queste specie [26].



**Figura 16.** Esempio di MOF di rame(I) con il cluster  $\{Cu_4I_4\}$  e il legante 3-(4-piridil)-5-(*p*-tolil)pirazolato.

Oltre che per riduzione di Cu(II) o ossidazione di Cu(0), i polimeri di coordinazione di rame(I) possono essere sintetizzati a partire dagli alogenuri  $CuX$  ( $X = Cl, Br, I$ ).  $CuCl$  e  $CuBr$  sono instabili all'aria, pertanto la dissoluzione in presenza di  $O_2$  può portare alla formazione di polimeri a valenza mista Cu(I)/Cu(II).

Il tipo di alogenuro presente nella struttura del polimero può influenzare direttamente il colore dell'emissione. Per esempio, nella specie  $[Cu_4X_4(L)_2]_n$  con  $X = Cl, Br, I$  e  $L =$  tris[2-(piridin-2-il)etil]fosfina passando dallo iodo- al cloro-derivato si osserva uno spostamento verso il verde del massimo dell'emissione. In Figura 17 si riportano la struttura della specie  $[Cu_4X_4(L)_2]_n$  e alcuni dati fotofisici caratteristici. Il meccanismo del trasferimento di carica per questo tipo di complessi è di tipo MLCT/XLCT essendo gli alogenuri direttamente coinvolti nel processo di emissione [27].

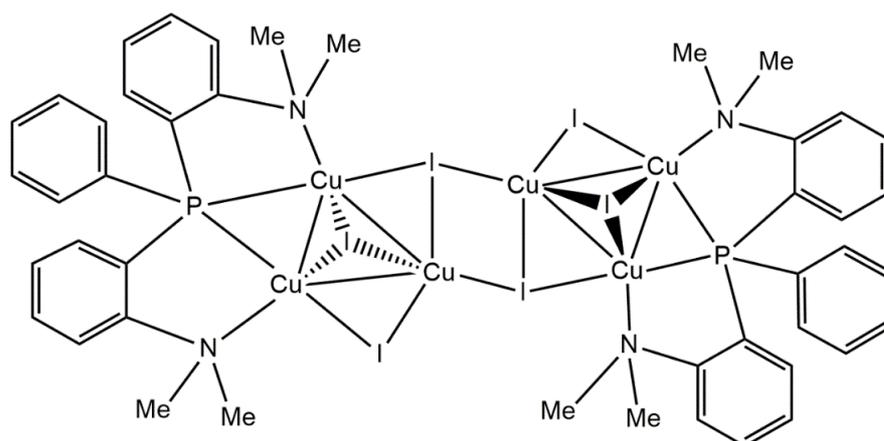


[Cu <sub>4</sub> X <sub>4</sub> (L) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	X = Cl	X = Br	X = I
$\lambda_{\max}$ [nm]	520	490	448
$\Phi_{\text{PL}}$ [%]	62	54	45
$\tau$ [ $\mu\text{s}$ ]	24	21	13

**Figura 17.** Struttura di [Cu<sub>4</sub>X<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> con L = tris[2-(piridin-2-il)etil]fosfina e rispettivi dati fotofisici.

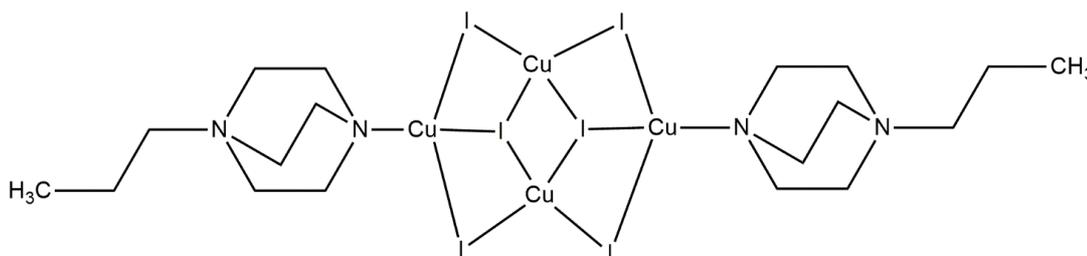
Anche nei polimeri basati sul cluster {Cu<sub>6</sub>I<sub>6</sub>(ppda)<sub>2</sub>} {ppda = 2-[2-(dimetilammino)fenil(fenil)fosfino]-N,N-dimetilanilina} il meccanismo di trasferimento di carica è di tipo MLCT/XLCT. Inoltre, il complesso riportato in Figura 18 è il primo esempio di derivato luminescente con emissione globale bianca caratterizzato da proprietà ascrivibili alle TADF. Calcoli di tipo DFT rivelano che l'orbitale HOMO è principalmente localizzato nei centri metallici di rame e nell'alogenuro, mentre il LUMO è centrato negli anelli aromatici del legante ppda. A temperatura ambiente la lunghezza d'onda dell'emissione cambia a seconda che il complesso si trovi sotto forma di cristallo ( $\lambda_{\max} = 476$  nm), polvere ( $\lambda_{\max} = 535$  nm) o film ( $\lambda_{\max} = 563$  nm).

[Cu<sub>6</sub>I<sub>6</sub>(ppda)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> è stato studiato anche in fotocatalisi nella reazione di evoluzione di idrogeno. L'attività catalitica in presenza di una fonte luminosa centrata nel visibile è stata monitorata per la reazione di riduzione dell'acqua con metanolo come donatore elettronico [28].



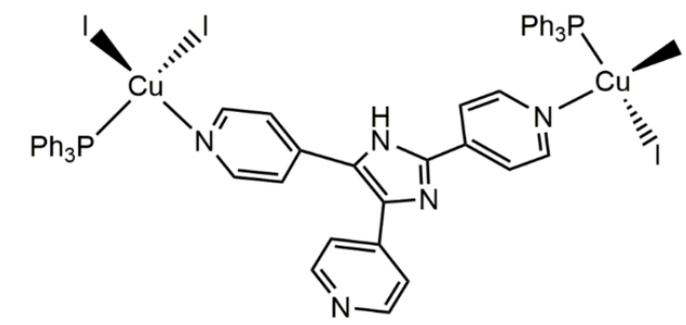
**Figura 18.** Struttura del cluster  $\{Cu_6I_6(ppda)_2\}$  impiegato anche in fotocatalisi.

Gli alogenuri  $CuX$  sono scarsamente solubili nei comuni solventi organici e si sciolgono solo moderatamente in  $CH_3CN$  e  $CH_3CH_2CN$ . La presenza di leganti riducenti quali fosfine come  $PPh_3$ , bis(difenilfosfino)metano o bis(difenilfosfino)etano permette di stabilizzare lo ione  $Cu(I)$  e di portare in soluzione i suoi sali. È anche possibile sfruttare soluzioni sature di sali di metalli alcalini, ad esempio  $KI_{(aq)}$  in presenza di  $CuI$  per formare aggregati solubili. Grazie a questa tecnica è stato sintetizzato un polimero di coordinazione basato sul cluster  $\{Cu_4I_6(pr-ted)_2\}$  ( $pr-ted = 1$ -propil-1,4-diazabicciclo[2.2.2]ottanonio) (Figura 19), utilizzato per la preparazione di inchiostri luminescenti che dispersi in una soluzione acquosa di etanolo emettono nella regione del verde con un'efficienza quantica del 98% [29]. L'impiego di polivinilpirrolidone (PVP) durante la sintesi consente di ottenere micelle in grado di confinare al loro interno nanocristalli basati su iodo-complessi anionici, favorendone la stabilizzazione e la dispersione. Le interazioni elettrostatiche e i legami coordinativi permettono di aggregare i precursori metallici così dispersi con il legante  $pr-ted$ .



**Figura 19.** Struttura del cluster  $\{Cu_4I_6(pr-ted)_2\}$  utilizzato per la produzione di inchiostri luminescenti.

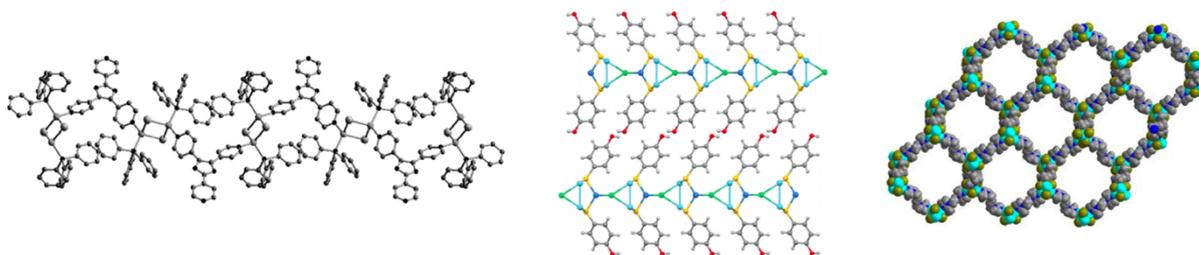
Recentemente sono stati applicati metodi idrosolvotermali per la sintesi di nuovi derivati a partire da CuX. In questi casi le reazioni vengono condotte in reattori di teflon sigillati tra 373 e 473 K in condizioni di pressione autogena di 10-30 atm. Questo metodo permette di abbassare la viscosità, facilitare la crescita di cristalli e aumentare la velocità di estrazione del solvente, risolvendo parzialmente le problematiche connesse alla scarsa solubilità degli alogenuri di rame(I). Un esempio di polimero di coordinazione ottenuto con questo metodo è  $\{[\text{Cu}_2(\text{Htpim})(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}\}_n$  sintetizzato a partire da CuI, PPh<sub>3</sub> e 2,4,5-tri(4-piridil)-imidazolo (Htpim) in acetonitrile e metanolo. Nel complesso riportato in Figura 20 i centri di Cu(I) assumono una geometria tetraedrica distorta e i siti di coordinazione sono occupati dall'azoto piridinico, dalla trifenilfosfina e da due ioduri a ponte. Il dimero  $\{\text{CuI}_2\text{Cu}\}$  ha una struttura romboidale e i leganti PPh<sub>3</sub> e Htpim si trovano in posizione *trans*. La struttura finale del polimero monodimensionale si ottiene connettendo i dimeri attraverso gli atomi di azoto del legante. La banda di emissione è moderatamente intensa ed è centrata a 623 nm.



**Figura 20.** Frammento del complesso di Cu(I) con il legante Htpim.

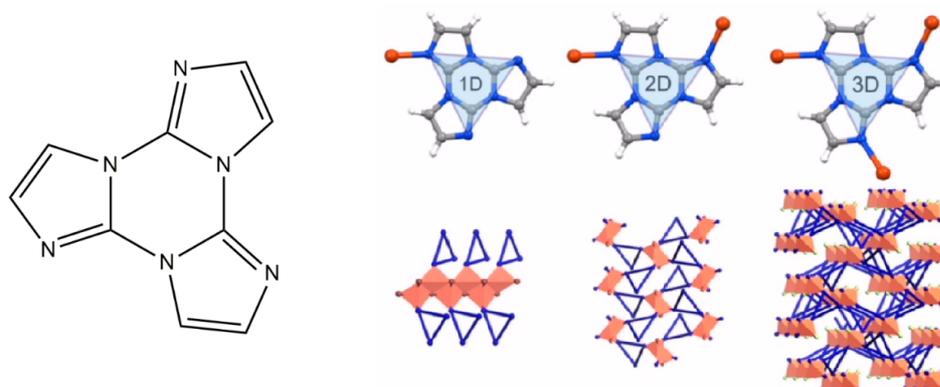
A seconda della geometria di coordinazione è possibile distinguere i polimeri di coordinazione di rame(I) in zero-, mono-, bi- e tri-dimensionali. I leganti possono agire da ponti tra i centri metallici, complicando la struttura finale del sistema. Appartengono alla prima categoria i derivati a base di dimeri romboidali e tetrameri contenenti l'unità cubano  $\{\text{Cu}_4\text{I}_4\}$ , mentre la specie  $\{[\text{Cu}_2(\text{Htpim})(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}\}_n$  precedentemente descritta appartiene alla seconda categoria. Tra i polimeri bidimensionali le specie  $[\text{Cu}_3\text{X}(\text{HT})_2]_n$  (X = Cl, Br, I; HT = 4-idrossitiofenolo) si caratterizzano per le proprietà di termocromismo reversibile. I derivati con X = Cl e Br a temperatura ambiente emettono intensamente nella regione dell'arancio, mentre

$[\text{Cu}_3\text{I}(\text{HT})_2]_n$  manifesta solo una debole luminescenza. Quest'ultimo a 77 K emette nel verde, al contrario delle prime due specie che emettono con elevata intensità nel giallo [30]. Infine,  $[\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{bib})_2]_n$  [bib = 1,4-bis(imidazolo-2-metil)butano] è un esempio di polimero tridimensionale con topologia a diamante, costituito da unità tetrameriche  $\{\text{Cu}_4\text{Br}_4\}$  di tipo cubano distorto tra loro connesse da leganti a ponte bib [31]. In Figura 21 sono riportate le strutture tridimensionali dei polimeri di coordinazione appena descritti.



**Figura 21.** Esempi di polimeri mono-, bi- e tri-dimensionali. Da sinistra verso destra:  
 $\{[\text{Cu}_2(\text{Htpim})(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}\}_n$ ,  $[\text{Cu}_3\text{X}(\text{HT})_2]_n$  e  $[\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{bib})_2]_n$ .

Polimeri di coordinazione con differente dimensionalità possono essere ottenuti semplicemente variando le condizioni di reazione come il solvente, la temperatura e gli agenti templanti. Ad esempio, l'impiego del legante ciclico triimidazolico riportato in Figura 22 consente di sfruttare i tre atomi di azoto per favorire la formazione di polimeri a più dimensioni. Le proprietà luminescenti derivano dalla contemporanea presenza di fluorescenza e fosforescenza, quest'ultima caratterizzata da elevati tempi di vita anche a temperatura ambiente. Questo comportamento è dovuto essenzialmente alla presenza di interazioni  $\pi$ - $\pi$  nella struttura cristallina [32].



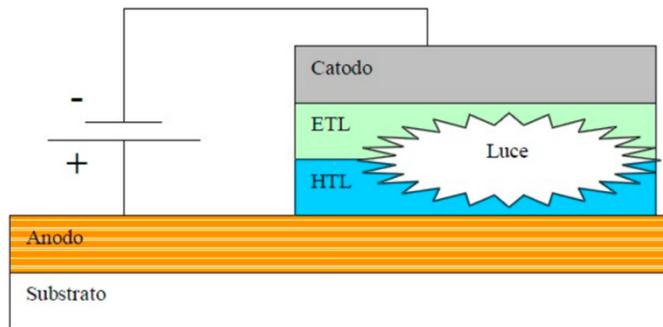
**Figura 22.** Triimidazolo e corrispondenti polimeri di coordinazione mono-, bi- e tri-dimensionali.

## 1.4 Applicazioni

Tra le applicazioni più importanti dei complessi luminescenti di rame(I) vi è la possibilità di impiegarli in sostituzione dei metalli nobili nella preparazione di OLEDs. Questi ultimi, rispetto ai comuni LEDs (*light emitting diodes*), possono essere fabbricati in condizioni meno drastiche.

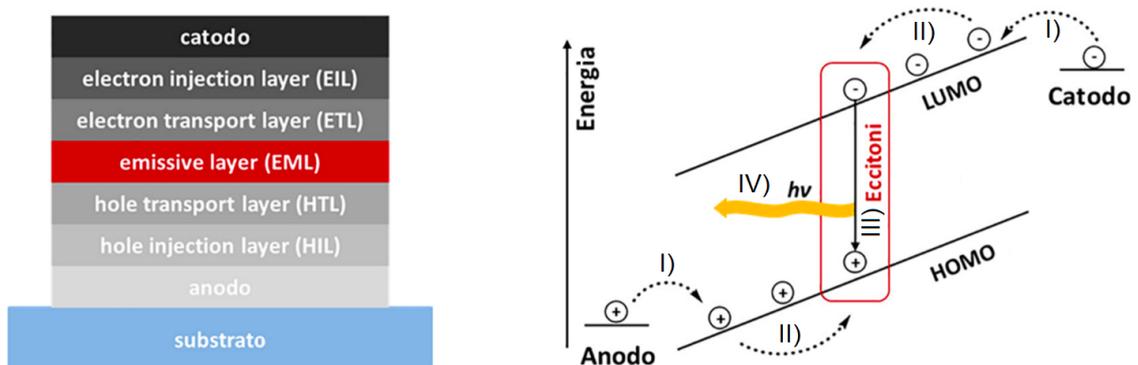
I primi dispositivi proposti sono caratterizzati da un singolo strato di materiale organico e pertanto vengono definiti OLEDs *single layer*. Sono costituiti da un catodo metallico a base di calcio, alluminio o bario, uno strato organico semiconduttore e un anodo di ITO (*indium tin oxide*) immobilizzati in un materiale trasparente di tipo polimerico o vetroso. La funzione dello strato organico intermedio è quella di trasportare gli elettroni e le lacune positive. Successivamente il processo di ricombinazione porta alla formazione di un eccitone. La luce viene generata dal trasferimento energetico dagli eccitoni alle specie emettenti. Gli OLED *single layer* si contraddistinguono per l'elevata semplicità, tuttavia presentano alcuni svantaggi. Innanzitutto, il materiale organico semiconduttore deve allo stesso tempo trasportare in modo efficace gli elettroni e le lacune positive, garantendo una mobilità elevata per entrambi i portatori di carica. Un secondo problema riguarda la scarsa efficienza dovuta alla mancanza di una zona di ricombinazione lacuna-elettrone posta ad una distanza opportuna dagli elettrodi. Infine, se la ricombinazione lacuna-elettrone avviene in prossimità degli elettrodi si verifica un processo di *quenching* dell'eccitone con conseguente perdita di efficienza luminescente.

Per superare questo tipo di problematiche sono stati introdotti gli OLEDs *bilayer* (Figura 23). Un primo strato di materiale semiconduttore organico definito *hole transport layer* (HTL) trasporta esclusivamente le lacune, mentre lo strato chiamato *electron transport layer* (ETL) funziona da emettitore e trasportatore di elettroni. L'anodo è fabbricato in ITO mentre il catodo con una lega di magnesio e argento. In seguito all'applicazione di una differenza di potenziale tra i due elettrodi l'anodo immette lacune nel dispositivo, mentre il catodo inietta elettroni. Nella zona di giunzione tra i due *layers* organici avviene il processo di ricombinazione.



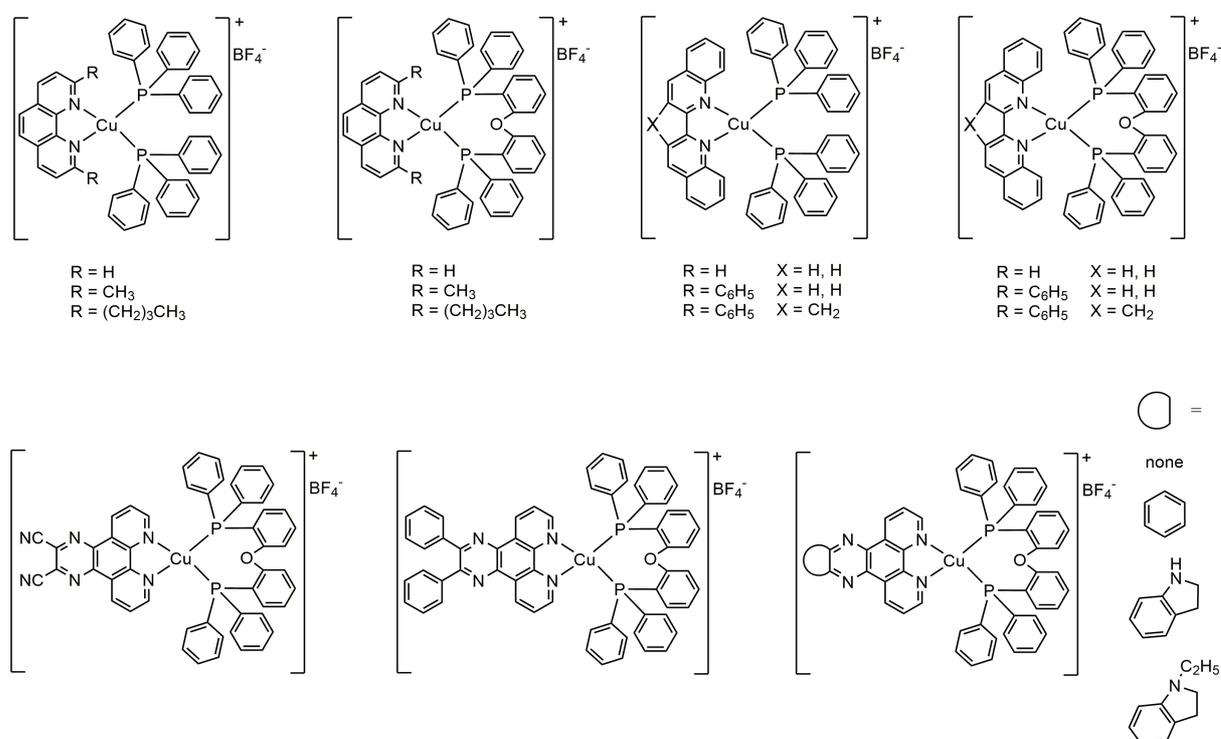
**Figura 23.** Schema della struttura base di un OLED *bilayer*.

A differenza della variante *bilayer* nei dispositivi OLEDs *multilayer* lo strato luminescente non è più l'ETL ma un terzo strato posto tra l'HTL e l'ETL che prende il nome di *emissive layer* (EML). Quest'ultimo è costituito da un materiale organico e da un dopante emettente e ha lo scopo esclusivo di agire come sito di ricombinazione lacuna-elettrone. Essendo affidate a due *layers* diversi, le funzioni di trasporto di carica e di emissione di luce risultano ottimizzate. Per favorire il passaggio degli elettroni e delle lacune dagli elettrodi ai rispettivi layer di trasporto vengono depositati due ulteriori strati chiamati *electron injection layer* (EIL) e *hole injection layer* (HIL). In seguito all'applicazione di una differenza di potenziale gli elettroni vengono iniettati dal catodo al LUMO dell'EIL, mentre le buche dall'anodo all'HOMO dell'HIL. I portatori di carica migrano con verso opposto tra gli strati più interni per raggiungere l'*emissive layer* nel quale avviene il processo di ricombinazione con formazione di un eccitone. Quest'ultimo mediante decadimento dallo stato eccitato allo stato fondamentale libera un fotone di energia  $h\nu$  con conseguente emissione luminosa [33] (Figura 24).



**Figura 24.** Struttura di un OLED *multilayer* e principio di funzionamento: (I) iniezione dei portatori di carica; (II) trasporto dei portatori di carica; (III) formazione degli eccitoni; (IV) emissione luminosa.

Per quanto concerne la preparazione, i dispositivi OLEDs vengono tipicamente fabbricati mediante processi di deposizione sottovuoto o con tecniche in soluzione come lo stampaggio di tipo spin-coating. Il primo metodo è quello che viene impiegato maggiormente perché consente di controllare lo spessore dei vari strati. Il materiale emettente viene depositato tramite evaporazione dei *layers* su un substrato di ITO in condizioni di bassa pressione ( $5 \cdot 10^{-5}$  mbar) ed elevata temperatura. Tuttavia, questo metodo implica che i materiali impiegati debbano essere termicamente stabili e normalmente viene impiegato per depositare complessi volatili a base di lantanidi. Contrariamente ai processi di deposizione sottovuoto, i processi in soluzione sono più economici, rapidi e consentono di lavorare a pressione atmosferica. La scarsa stabilità dei complessi di rame(I) nelle condizioni utilizzate per la deposizione sottovuoto rende questa tecnica più adatta per la preparazione dei rispettivi dispositivi OLEDs. Tuttavia, tra gli svantaggi vi sono la difficoltà di controllare lo spessore del film e il maggiore potenziale di accensione ( $V_{ON}$ ) a causa della presenza di difetti all'interfaccia, i quali diminuiscono anche la resa dell'emissione luminosa. In Figura 25 sono riportati alcuni esempi di derivati di rame(I) impiegati nella preparazione di OLEDs.

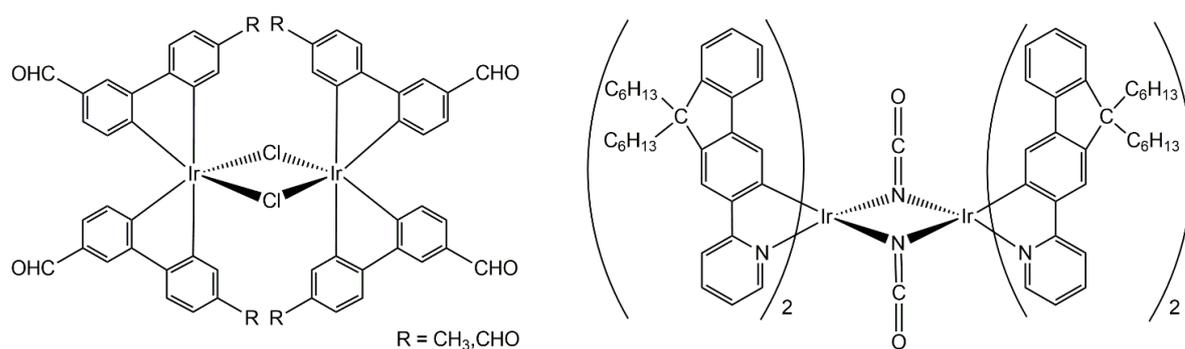


**Figura 25.** Complessi di Cu(I) con leganti fosfinici e chelanti azotati impiegati negli OLEDs.

## 1.5 Complessi metallici oligonucleari luminescenti per OLEDs

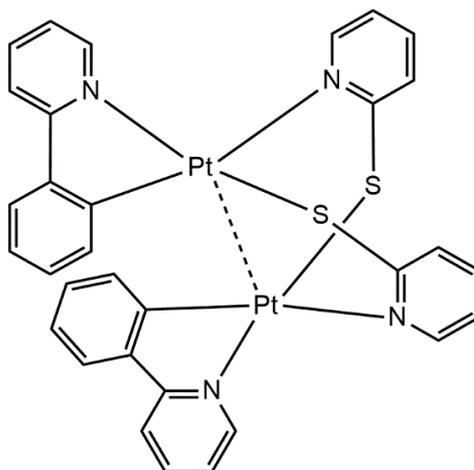
I complessi oligonucleari presentano dei vantaggi nella preparazione di materiali fosforescenti, come osservato ad esempio per i derivati di Pt(II) e Ir(III). La presenza di due o più centri metallici pesanti favorisce l'effetto spin-orbita, che a sua volta promuove l'emissione dello stato eccitato di tripletto. I centri metallici dei complessi oligonucleari sono collegati tra di loro grazie alla presenza di leganti a ponte che migliorano la rigidità del sistema, prevenendo possibili distorsioni della geometria passando da stato fondamentale ad eccitato. I leganti a ponte consentono inoltre di modulare le proprietà emettenti del complesso metallico, modificandone la rigidità oppure fungendo da elettrone-attrattori (EWG) o elettrone-donatori (EDG). I complessi di- o polinucleari possono essere caratterizzati da interazioni tra i centri metallici, la cui energia è paragonabile alla forza di un legame ad idrogeno e permette di aumentare la stabilità fotochimica. A differenza dei dispositivi OLEDs basati su complessi metallici mononucleari, l'utilizzo di complessi oligonucleari impone di utilizzare come tecnica di preparazione un processo in soluzione, poiché nella maggior parte dei casi questi complessi non possono evaporare o sublimare in condizioni di alto vuoto.

Alcuni esempi di complessi oligonucleari sono a base di Ir(III) con cloruro e cianato come leganti a ponte (si veda Figura 26). I composti con core  $\{Ir_2Cl_2\}$  vengono indicati con il termine generico *bis( $\mu$ -cloro)diiridio(III)*.



**Figura 26.** Esempi di complessi dinucleari di Ir(III) con leganti a ponte impiegati nella tecnologia OLED.

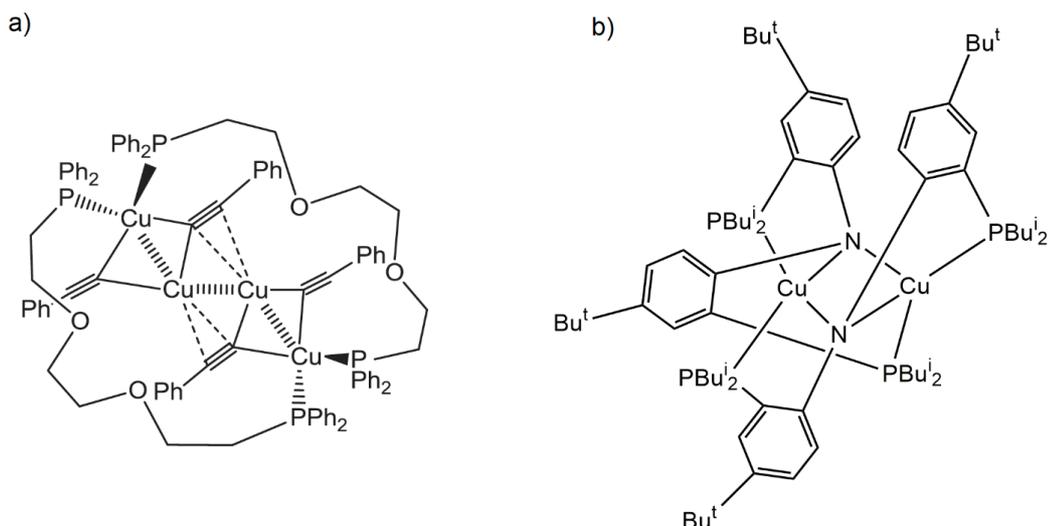
Il primo complesso dinucleare a base di platino(II) impiegato per la preparazione di OLEDs non dopati attraverso un processo di evaporazione termica è stato sintetizzato utilizzando leganti di tipo piridina-2-tiolato e 2-fenilpiridina (Figura 27). L'emissione è centrata nella regione del rosso ( $\lambda_{\text{emissione}} = 670 \text{ nm}$ ). Data la breve distanza tra i centri metallici di platino il meccanismo che governa il trasferimento di carica è di tipo  $^3\text{MMLCT}$ .



**Figura 27.** Struttura del primo complesso dinucleare per OLEDs a base di Pt(II).

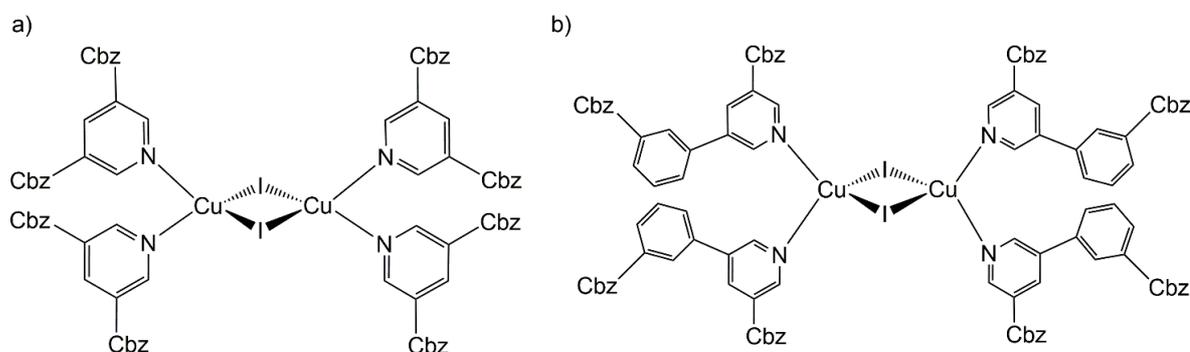
I primi derivati a base di rame(I) impiegati come dopanti per la preparazione di OLEDs sono complessi tetranucleari con il legante 1,8-bis(difenilfosfino)-3,6-diossaottano. Ad esempio, il complesso in Figura 28a presenta una resa quantica dell'emissione luminosa del 42% e un tempo di vita in soluzione di diclorometano pari a  $9.8 \mu\text{s}$ .

Il complesso raffigurato in Figura 28b si contraddistingue per l'efficiente effetto TADF, essendo la differenza energetica tra lo stato di singoletto  $S_1$  e lo stato di tripletto  $T_1$  non molto elevata ( $\Delta E = 740 \text{ cm}^{-1}$ ). La resa quantica è del 57%, mentre il tempo di vita in soluzione di 2-metiltetraidrofurano è di  $11.5 \mu\text{s}$ .



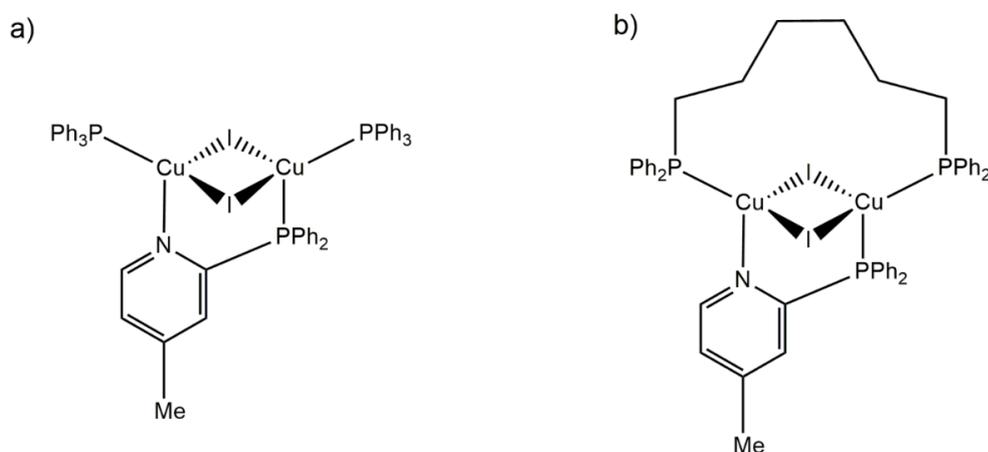
**Figura 28.** Primo derivato polinucleare di Cu(I) impiegato nella preparazione di OLEDs (sinistra) ed esempio di complesso dinucleare luminescente di Cu(I) caratterizzato da un efficiente effetto TADF (destra).

Efficienti dispositivi OLEDs a base di Cu(I) possono essere preparati mediante co-deposizione di un sale di rame(I) come CuI e la 3,5-bis(carbazol-9-il)piridina per formare *in situ* il complesso dinucleare raffigurato in Figura 29a. Date le sue proprietà elettroluminescenti, tale specie può essere sfruttata come dopante per ottenere OLEDs caratterizzati da un'emissione fotoluminescente nella regione del verde ( $\lambda_{\text{emissione}} = 530 \text{ nm}$ ). Il complesso è stato successivamente modificato impiegando il legante 3-(carbazol-9-il)-5-((3-carbazol-9-il)fenil)piridina, in modo da aumentarne l'efficienza. Mediante co-deposizione di CuI è possibile preparare *in situ* il dimerico di rame(I) riportato in Figura 29b caratterizzato da una resa quantica su film prossima al 100%.



**Figura 29.** Complesso dinucleare di Cu(I) impiegato come dopante per OLEDs (sinistra) e successiva modifica della struttura impiegando il legante 3-(carbazol-9-il)-5-((3-carbazol-9-il)fenil)piridina (destra).

Un'ulteriore classe di complessi dinucleari di Cu(I) con alogenuri è stata sintetizzata utilizzando dei leganti bidentati N- e P-donatori a ponte tra due centri metallici di rame (Figura 30). Impiegando eterocicli elettron-ricchi o elettron-poveri è possibile preparare complessi caratterizzati da una vasta gamma cromatica associata all'emissione. Per migliorare l'efficienza luminescente del dimero di Cu(I) in Figura 30a sono state sostituite le due molecole di trifenilfosfina con il legante 1,6-bis(difenilfosfino)esano, ottenendo il complesso riportato in Figura 30b caratterizzato da una maggior rigidità nella struttura molecolare e da una resa quantica  $\Phi_{em}$  del 92% in film di 2,6-bis(N-carbazolil)piridina.



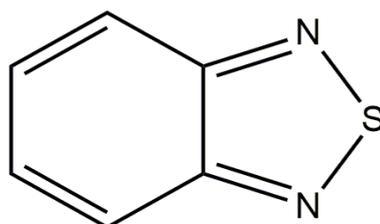
**Figura 30.** Struttura di dimeri di Cu(I) con leganti a ponte N- e P- donatori e trifenilfosfina (sinistra) 1,6-bis(difenilfosfino)esano (destra).

L'utilizzo di complessi con più centri metallici connessi mediante leganti a ponte e con leganti chelanti stericamente ingombrati consente quindi di produrre dispositivi OLEDs con un efficiente effetto TADF ed elevate rese quantiche [12].

## 1.6 Scopo della tesi

Gli esempi riportati nei paragrafi precedenti hanno evidenziato l'impiego di eterocicli basati su scheletri piridinici ed azolici per la preparazione di complessi luminescenti a base di Cu(I). Il gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto il tirocinio ha recentemente utilizzato con successo eterocicli quali l'indazolo e il benzotriazolo per la preparazione di nuovi complessi di Cu(I) caratterizzati da apprezzabile fotoluminescenza [34].

Un eterociclo strutturalmente simile è il 2,1,3-benzotiadiazolo (BTD, Figura 31), che però non è stato ancora investigato come possibile legante per la preparazione di specie luminescenti di Cu(I). La presenza dell'atomo di zolfo nell'anello a cinque membri lascia presupporre una significativa alterazione della struttura elettronica rispetto agli azoli precedentemente citati. Scopo della tesi è la sintesi e caratterizzazione di nuovi complessi mononucleari e binucleari di rame(I) con leganti mono- e bidentati a base di benzotiadiazolo, questi ultimi ottenuti mediante funzionalizzazione dell'anello aromatico. Le proprietà fotofisiche saranno investigate sperimentalmente tramite spettroscopia di assorbimento UV-vis e misure di emissione (PL), eccitazione (PLE), decadimento luminescente e resa quantica. I risultati saranno razionalizzati mediante calcoli DFT e TD-DFT e misure elettrochimiche.



**Figura 31.** Struttura del 2,1,3-benzotiadiazolo (BTD).

## 2. Parte sperimentale

### 2.1 Reagenti e solventi

Solfato di rame(II) pentaidrato, cloruro di rame(II), ossido di rame(I), 2,1,3-benzotriadiazolo (BTD) e tutti gli altri reagenti impiegati nelle sintesi di laboratorio sono prodotti Aldrich o Carlo Erba, impiegati senza ulteriori purificazioni. Il polimetilmetacrilato (PMMA,  $M_w = 86000 \text{ g mol}^{-1}$ ) è un prodotto TCI Chemicals. I solventi utilizzati per le reazioni condotte all'interno del glove box sono stati anidrificati seguendo procedure riportate in letteratura [35].

Il cloruro di rame(I) è stato sintetizzato per reazione tra cloruro di rame(II) e solfito di sodio, seguendo una metodica nota in letteratura [36]. In un pallone da 50 mL munito di ancoretta magnetica vengono disciolti 4.995 g di  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (29.3 mmol) in 5 mL di  $\text{H}_2\text{O}$ . A temperatura ambiente sotto agitazione si aggiunge lentamente una soluzione di 3.800 g di  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (30.1 mmol) in 25 mL di acqua. Successivamente il surnatante e il precipitato vengono trasferiti in 500 mL di acqua alla quale vengono aggiunti 0.500 g di solfito di sodio (3.9 mmol) e 1 mL di HCl concentrato sotto vigorosa agitazione. Dopo la sedimentazione il liquido surnatante viene decantato e il precipitato viene lavato con una soluzione diluita di acido solforico, facendo in modo che il prodotto sia sempre coperto da una minima quantità di acido. Il cloruro di rame(I) è successivamente lavato con 4 aliquote da 10 mL di acido acetico glaciale, 3 aliquote da 15 mL di etanolo anidro e 6 aliquote da 8 mL di etere anidro. Il prodotto viene conservato all'interno di un glove box.

### 2.2 Strumentazione

Le reazioni in atmosfera inerte sono state condotte all'interno di un glove box MBraun Labstar dotato di controllo automatico della pressione ed equipaggiato per attività di sintesi inorganica.

Gli spettri infrarossi (IR) sono stati registrati impiegando uno spettrometro Perkin-Elmer SpectrumOne in un intervallo di frequenze comprese tra 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . Le misure sono state effettuate disperdendo i complessi in KBr, ad eccezione dei derivati amminici per i quali sono state utilizzate finestre di NaCl.

Gli spettri di risonanza magnetica nucleare (NMR) sono stati registrati a temperatura variabile mediante l'impiego di spettrometri Bruker Avance 300 e Ascend 400, operanti rispettivamente alla frequenza protonica di 300.13 MHz e 400.13 MHz. I solventi impiegati sono  $\text{CDCl}_3$  o  $\text{DMSO-d}_6$ . Gli spettri  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR sono riferiti alla frazione parzialmente non deuterata del solvente, a sua volta riferita al tetrametilsilano. Le risonanze degli spettri  $^{31}\text{P}$  e  $^{11}\text{B}$  sono riferite rispettivamente a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% in acqua) e  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in  $\text{CDCl}_3$ .

I punti di fusione sono stati registrati con uno strumento FALC 360 D equipaggiato con una videocamera. Le misure conduttimetriche sono state effettuate impiegando un conduttimetro Radiometer Copenhagen CDM 83 e interpretate sulla base di dati di letteratura [37]. Le misure elettrochimiche (voltammetria ciclica e a onda quadra) sono state eseguite con uno strumento eDAQ ET014-199 in acetonitrile, impiegando perclorato di litio come elettrolita di supporto. Gli elettrodi lavoranti hanno superficie di diametro 1 mm, composta da oro (eDAQ ET076-1), platino (eDAQ ET075-1) o carbone vetroso (eDAQ ET074-1). Il contro elettrodo, dal diametro di 1.6 mm, è composto da una lega Pt/Ti (eDAQ ET078-1). La coppia redox  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  è stata usata come standard interno e tutte le misurazioni sono state condotte a temperatura ambiente sotto atmosfera di argon.

Gli spettri di assorbimento dei campioni sono stati registrati in soluzione utilizzando uno spettrofotometro Perkin-Elmer Lambda 40. La resa quantica di fluorescenza  $\Phi_f$  è stata ottenuta adoperando una soluzione  $5 \cdot 10^{-5}$  M di antracene in etanolo.

Spettri preliminari di emissione su campioni solidi sono stati registrati a temperatura ambiente nell'intervallo 400-1035 nm impiegando uno spettrofotometro OceanOptics Flame T accoppiato ad una fibra ottica, una lente collimatrice acromatica e un filtro passa-basso con lunghezza d'onda di taglio a 395 nm. Per l'eccitazione dei campioni sono state adoperate sorgenti LED a 310, 365, 375 e 405 nm. Le rese quantiche  $\Phi$  sono state ottenute impiegando uno spettrofotometro OceanOptics HR4000GC UV-NIR equipaggiato con una sfera integratrice OceanOptics ISP-80-8-R da 80 mm, accoppiata a sorgenti LED OceanOptics centrate a 365 e 405 nm.

Gli spettri PL, PLE e i tempi di vita sono stati registrati impiegando uno spettrometro Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3. Lo strumento è equipaggiato con una lampada allo xenon come sorgente di eccitazione continua e la lunghezza d'onda viene selezionata grazie a un monocromatore di tipo Czerny-Turner. Opportuni filtri passa-

basso sono stati posizionati di fronte al sistema di acquisizione per evitare fenomeni di secondo ordine. Il detector è composto da un monocromatore a singolo reticolo iHR320 accoppiato ad un tubo fotomoltiplicatore Hamamatsu R928. Per la registrazione dei tempi di vita è stata impiegata la tecnica del Multi-Channel Scaling (MCS) in combinazione con sorgenti LED pulsate (Horiba SpectraLed).

## 2.3 Calcoli computazionali

Le ottimizzazioni delle geometrie allo stato fondamentale sono state condotte adoperando il metodo Hartree-Fock e il funzionale ibrido *range-separated*  $\omega$ B97X in combinazione con il *basis set* Alhrich's *split-valence* def2-SVP [38]. Le energie relative degli stati eccitati sono state ottenute attraverso calcoli di tipo *time-dependent* (TD) DFT allo stesso livello teorico e utilizzando le geometrie dello stato fondamentale [39]. Questo stesso approccio teorico è stato adoperato per l'ottimizzazione geometrica dei primi stati eccitati di singoletto e tripletto. Alcuni degli stati eccitati sono stati ottimizzati cambiando la molteplicità dei composti. Le energie degli orbitali molecolari di frontiera dei leganti sono state ottenute da calcoli di tipo Hartree-Fock adoperando il *basis set* menzionato in precedenza. Gaussian 16 è stato adoperato come software di calcolo [40]. Si ringrazia il CINECA (Bologna) per la disponibilità di risorse hardware e software per il calcolo scientifico, ottenute nell'ambito del progetto COLUMN (*Copper Luminescence*).

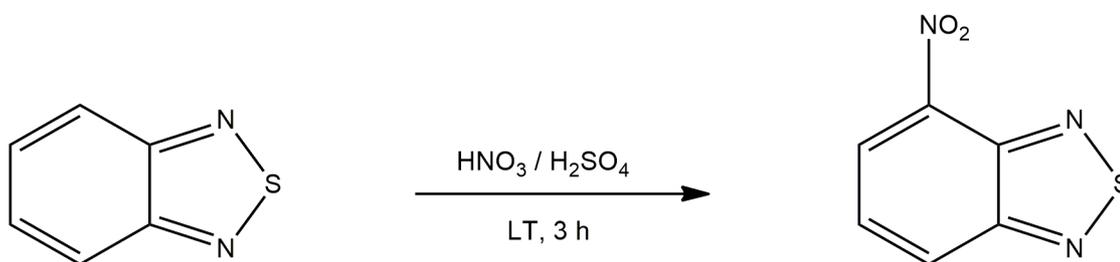
## 2.4 Determinazione cristallografica

I dati cristallografici sono stati raccolti presso il CACTI (*Centro de Apoio Científico-Tecnológico á Investigación*, Universidade de Vigo) a 100 K (Crystream 800) adoperando un detector Bruker D8 Venture Photon 100 CMOS e una radiazione Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) generata da una sorgente microfocale Incoatec. Il software APEX3 è stato adoperato per la raccolta dei dati, l'indicizzazione delle riflessioni e la determinazione dei parametri di reticolo. SAINT è stato impiegato per l'integrazione dell'intensità delle riflessioni e SABADS per la correzione di assorbimento [41]. Il trattamento cristallografico è stato ottenuto con il programma Oscal e le strutture sono state risolte con il programma SHELXT [42]. Successivamente sono state

ottimizzate attraverso il metodo dei minimi quadrati della matrice completa sui valori di  $F^2$  impiegando il programma SHELXL [43]. Gli atomi di idrogeno sono stati ottimizzati con parametri di spostamento isotropico nelle posizioni ideali, mentre gli altri sono stati rifiniti con parametri di spostamento anisotropico. Le immagini sono state ottenute con il software Mercury [44].

## 2.5 Sintesi dei leganti

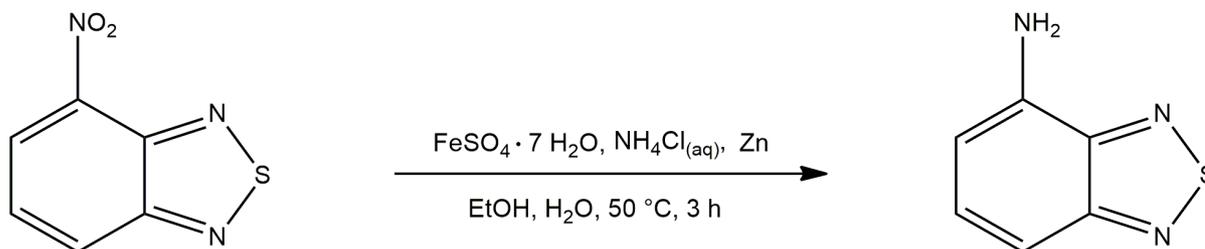
### 2.5.1 Sintesi di 4-nitro-2,1,3-benzotiadiazolo, $\text{BTD}^{\text{NO}_2}$



**Schema 1.** Sintesi di 4-nitro-2,1,3-benzotiadiazolo

Il prodotto è stato ottenuto modificando un metodo riportato in letteratura [45]. In un pallone da 250 mL vengono posti 24 mL di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 98% e 8 mL di  $\text{HNO}_3$  al 70%. Dopo aver congelato il pallone con azoto liquido si aggiungono 2.000 g (14.7 mmol) di 2,1,3-benzotiadiazolo. Si lascia tornare il sistema a temperatura ambiente e si mantiene la reazione sotto agitazione per tre ore. Il work-up della reazione viene eseguito dopo aver posto il pallone in un bagno a ghiaccio. Per neutralizzare la miscela solfonitrica si aggiungono molto lentamente 15 mL di  $\text{H}_2\text{O}$  e una soluzione contenente 18.000 g di NaOH in 30 mL di  $\text{H}_2\text{O}$  a piccole aliquote nell'arco di un'ora. Infine, dopo aver rimosso il bagno a ghiaccio, a temperatura ambiente si aggiunge  $\text{NaHCO}_3$  a piccole aliquote fino a pH neutro. Il prodotto viene estratto con 40 mL di diclorometano e la frazione organica viene poi lavata con acqua distillata, anidrificata con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrata e evaporata a pressione ridotta fino all'ottenimento del prodotto finale come solido rosso. I dati di caratterizzazione sono in accordo con quelli riportati per lo stesso prodotto ottenuto con differenti processi sintetici [46]. Resa: 95%.

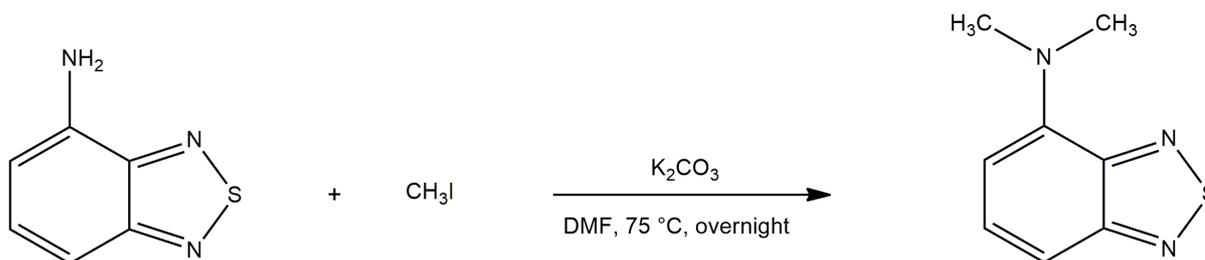
## 2.5.2 Sintesi di 4-ammino-2,1,3-benzotiadiazolo, BTD<sup>NH<sub>2</sub></sup>



**Schema 2.** Sintesi di 4-ammino-2,1,3-benzotiadiazolo

La sintesi di questo legante viene condotta seguendo una procedura nota in letteratura [47]. In un pallone da 100 mL vengono posti 2.000 g di 4-nitro-2,1,3-benzotiadiazolo (11.4 mmol) disciolti in 50 mL di etanolo. Sotto vigorosa agitazione si aggiungono 9.208 g di  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (34.2 mmol), 4.878 g di cloruro d'ammonio (91.2 mmol), 9 mL di acqua distillata e 2.243 g di zinco in polvere (34.2 mmol). Si scalda mediante un bagno ad acqua fino a 50 °C per 3 ore. Al termine si lascia raffreddare a temperatura ambiente e si purifica la soluzione mediante filtrazione su celite. Il residuo viene lavato con tre aliquote da 10 mL ciascuna di etanolo. Il solvente viene successivamente rimosso tramite evaporazione a pressione ridotta. Il prodotto grezzo viene purificato per solubilizzazione in 40 mL di acetato di etile e aggiunta di una soluzione acquosa concentrata di 10.000 g di  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Dopo aver separato la frazione organica si procede al lavaggio della stessa con acqua distillata (2 aliquote da 20 mL) e con una soluzione satura di  $\text{NaHCO}_3$ . Successivamente la frazione organica viene anidrificata con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrata e concentrata a piccolo volume a pressione ridotta. Per favorire la precipitazione del prodotto si aggiunge iso-esano, infine si concentra mediante evaporazione a pressione ridotta. I dati di caratterizzazione sono in accordo con quelli riportati per lo stesso prodotto ottenuto con differenti processi sintetici [48]. Resa: 45%.

### 2.5.3 Sintesi di N,N-dimetil-2,1,3-benzotriazol-4-ammino, BTD<sup>NMe<sub>2</sub></sup>



**Schema 3.** Sintesi di N,N-dimetil-2,1,3-benzotriazol-4-ammino

Il composto è stato preparato adattando una procedura nota in letteratura [49]. In un pallone da 100 mL munito di condensatore a bolle vengono sciolti 0.350 g di 4-ammino-2,1,3-benzotriazol (2.3 mmol) in 15 mL di N,N-dimetilformammide (DMF). Mantenendo il sistema sotto agitazione magnetica si aggiungono 3.179 g di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (23.0 mmol) e 1.4 mL di CH<sub>3</sub>I (23.0 mmol). La miscela di reazione viene scaldata per 12 ore a 75 °C con l'ausilio di un bagno ad olio. Una volta riportato il sistema a temperatura ambiente si aggiungono 50 mL di acqua e si estrae il prodotto con acetato di etile (2 aliquote da 80 mL). La frazione organica viene poi lavata con 100 mL di acqua fredda, anidrificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrata ed evaporata a pressione ridotta. Il prodotto viene poi sciolto in 30 mL di pentano. Dopo aver decantato per eliminare le impurezze presenti sul fondo del pallone si allontana il solvente in corrente di azoto per ottenere il prodotto finale come olio. Resa: 50%

*Caratterizzazione di N,N-dimetil-2,1,3-benzotriazol-4-ammino:* <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ 7.49-7.40 (m, 2H, BTD), 6.57 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, BTD), 3.29 (s, 6H, Me). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ 156.90 BTD-C<sub>ipso</sub>, 149.29 BTD-C<sub>ipso</sub>, 144.43 BTD-C<sub>ipso</sub>, 130.73 BTD-CH, 111.13 BTD-CH, 108.85 BTD-CH, 42.59 Me. IR (cm<sup>-1</sup>): 1587 m, 1545 s, 1494 m (ν<sub>arom</sub>) UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, nm) < 530, 253 (max), 300, 306, 314, 432. UV-VIS (esano, 298 K, nm) < 500, 250 (max), 293 (sh), 299, 304, 312, 425. UV-VIS (CH<sub>3</sub>CN, 298 K, nm) < 540, 250 (max), 293 (sh), 299, 305, 312, 429. UV-VIS (DMSO, 298 K, nm) < 549, 295 (sh), 302, 306, 315, 437. UV-VIS (acetone, 298 K, nm) < 534, 433. PL (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, λ<sub>eccitazione</sub> = 390 nm, nm) 604. PL (esano, 298 K, λ<sub>eccitazione</sub> = 390 nm, nm) 526. PL (CH<sub>3</sub>CN, 298 K, λ<sub>eccitazione</sub> = 390 nm, nm)

630. PL (DMSO, 298 K,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 390 \text{ nm}$ , nm) 642. PL (acetone, 298 K,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 390 \text{ nm}$ , nm) 616.

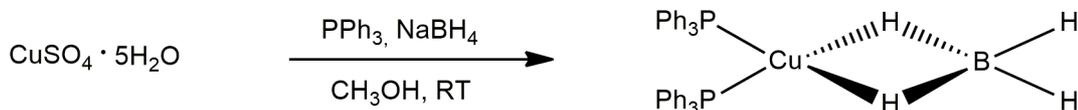
#### 2.5.4 Sintesi $\text{BTD}^{\text{NMe}_2}@\text{PMMA}$

In un portacampioni cilindrico di polietilene vengono posti 0.250 g di PMMA disciolti in 6 mL di diclorometano sotto lenta agitazione. Successivamente vengono aggiunti goccia a goccia 0.010 g di  $\text{BTD}^{\text{NMe}_2}$  in 4 mL di diclorometano. Il film polimerico si ottiene al termine della lenta evaporazione del solvente.

*Caratterizzazione di  $\text{BTD}^{\text{NMe}_2}@\text{PMMA}$ .* PL (campione solido,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 400 \text{ nm}$ , nm): 606. PLE (campione solido,  $\lambda_{\text{emissione}} = 605 \text{ nm}$ , nm): < 560.

## 2.6 Sintesi dei complessi precursori

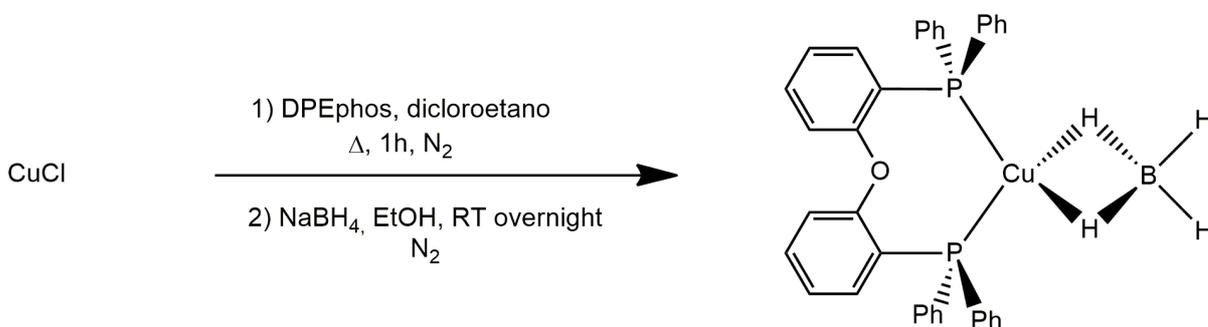
### 2.6.1 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{PPh}_3)]$



**Schema 4.** Sintesi di  $[\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{PPh}_3)_2]$

La sintesi di questo precursore è stata condotta adattando una procedura riportata in letteratura [50]. In un bicchiere da 250 mL vengono posti 0.500 g di solfato di rame(II) pentaidrato (2.0 mmol), 2.500 g di trifenilfosfina (9.5 mmol) e 100 mL di metanolo. Per favorire la dissoluzione della trifenilfosfina si scalda con un bagno ad acqua. Successivamente si lascia raffreddare la miscela di reazione fino a temperatura ambiente e si aggiungono 0.500 g (13.2 mmol) di sodio boridruro a piccole aliquote. Il prodotto solido viene filtrato e purificato per dissoluzione in 20 mL di diclorometano e filtrazione, seguita dall'aggiunta di 25 mL di metanolo. Il diclorometano viene rimosso per evaporazione a pressione ridotta fino alla completa precipitazione del prodotto, il quale viene poi filtrato su gooch. Resa 98%.

## 2.6.2 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{DPEphos})]$ {DPEphos = bis[(2-difenilfosfino)fenil] etere}

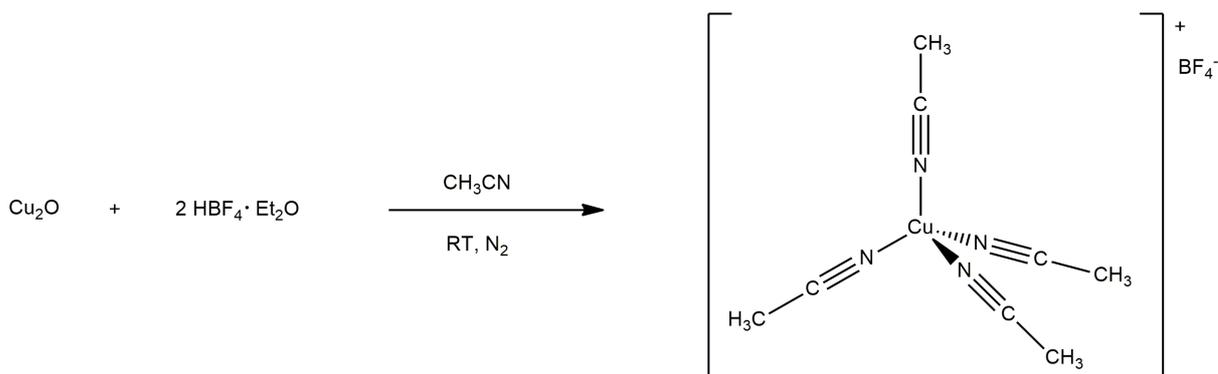


**Schema 5.** Sintesi di  $[\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{DPEphos})]$

In un pallone di reazione munito di ancoretta magnetica viene preparata una soluzione di  $\text{CuCl}$  (0.500 g, 5.0 mmol) e 2.692 g di DPEphos (5.0 mmol) in 1,2-dicloroetano (50 mL), che viene riscaldata all'ebollizione per un'ora in atmosfera inerte. Si lascia raffreddare fino a temperatura ambiente e successivamente si aggiunge una soluzione di  $\text{NaBH}_4$  (0.378 g, 10.0 mmol) in etanolo. Dopo una notte sotto agitazione a temperatura ambiente si rimuove il solvente per evaporazione a pressione ridotta e si aggiunge etanolo (10 mL). Il solido bianco che si separa viene filtrato su gooch, lavato e asciugato a pressione ridotta. Il prodotto è stato purificato per dissoluzione in diclorometano e successiva precipitazione da etanolo. Resa: 60%.

*Caratterizzazione di  $[\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{DPEphos})]$ :*  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$  7.47 (m, 8H), 7.40-7.27 (m, 12H), 7.20 (td,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2H), 6.92 (m, 4H), 6.74-6.68 (m, br, 2H), 1.45-0.70 (m, br, 4H).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$  -15.48 (FWHM = 36 Hz).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$  -32.13 (quint,  $^1J_{\text{BH}} = 74$  Hz). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3050-3005 w ( $\nu_{\text{C-H}}$  aromatico), 1690-1560 ( $\nu_{\text{C-C}}$  aromatico), 2370-2240 m ( $\nu_{\text{B-H, terminale}}$ ), 1990-1940 m ( $\nu_{\text{B-H, a ponte}}$ ). UV-VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)  $< 350$ , 250 (max), 273 (sh). PL (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 290$  nm, nm): 465 (FWHM = 3600  $\text{cm}^{-1}$ ). PLE (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 470$  nm, nm)  $< 390$ .  $\tau$  (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 290$  nm,  $\lambda_{\text{emissione}} = 465$  nm,  $\mu\text{s}$ ): 2.  $\Phi$  (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 365$  nm): 12%.

### 2.6.3 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$



**Schema 6.** Sintesi di  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$

Questo precursore è stato sintetizzato seguendo una procedura nota in letteratura [51]. La reazione è stata condotta in un glove box a causa dell'instabilità del complesso. In un pallone a fondo piatto vengono posti 0.500 g di ossido di rame(I) (3.5 mmol) in 20 mL di acetonitrile e successivamente si aggiunge  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (1.0 mL, 7.3 mmol). Dopo la dissoluzione dell'ossido di rame si rimuove l'acetonitrile mediante evaporazione a pressione ridotta e il precipitato viene ridissolto in diclorometano per eliminare le impurezze solide mediante centrifugazione. Si filtra la frazione organica ottenuta su cotone e si allontana il solvente a pressione ridotta. Il prodotto solido viene precipitato con etere dietilico, filtrato su gooch e conservato all'interno del glove box. Resa: 60%.

## 2.7 Sintesi dei complessi

### 2.7.1 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{P}^{\wedge}\text{P})][\text{BF}_4]$ [ $\text{P}^{\wedge}\text{P} = (\text{PPh}_3)_2$ , DPEphos]

In un pallone a 2 colli da 100 mL munito di coda e ancoretta magnetica si sciolgono 0.3 mmol di  $[\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{P}^{\wedge}\text{P})]$  [ $\text{P}^{\wedge}\text{P} = (\text{PPh}_3)_2$ , DPEphos] e 0.090 g di 2,1,3-benzotriazolo (0.7 mmol) in 50 mL di diclorometano. Mediante un bagno ad azoto liquido si congela la soluzione, che viene posta sotto atmosfera inerte. Successivamente si iniettano con una microsiringa 90  $\mu\text{L}$  di  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (0.7 mmol). Si lascia tornare la miscela di reazione a temperatura ambiente e si mantiene sotto

agitazione *overnight*. Dopo avere filtrato le impurezze si rimuove il solvente a pressione ridotta e si tritura il residuo con etere dietilico. Il prodotto solido che si separa viene filtrato su gooch, lavato con 2 aliquote da 15 mL di etere dietilico e asciugato a pressione ridotta. Resa: > 60% in entrambi i casi.

*Caratterizzazione di [Cu(BTD)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]:* <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 213 K) δ 8.01 (m, 2H, BTD), 7.65 (m, 2H, BTD), 7.40 (t, J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 6H, Ph), 7.15 (t, J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 12H, Ph), 6.90 (m, 12H, Ph). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ 0.44 (FWHM = 85 Hz). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1481 m, 1436 s, 1385 w (ν<sub>arom</sub>), 1084 s (ν<sub>BF<sub>4</sub></sub>). Λ<sub>M</sub> (acetone, 298 K, MW 811.06 g mol<sup>-1</sup>): 149 ohm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>. P.f. 155 °C (dec.). UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, nm) < 360, 311, 305, 299, 257 (sh). PL (campione solido, T<sub>amb</sub>, λ<sub>eccitazione</sub> = 375 nm, nm): 628 (FWHM = 2900 cm<sup>-1</sup>). PLE (campione solido, T<sub>amb</sub>, λ<sub>emissione</sub> = 630 nm, nm) < 500. τ (campione solido, T<sub>amb</sub>, λ<sub>eccitazione</sub> = 445 nm, λ<sub>emissione</sub> = 630 nm, μs): 1310. Φ (campione solido, T<sub>amb</sub>, λ<sub>eccitazione</sub> = 365 nm): 46%.

*Caratterizzazione di [Cu(BTD)(DPEphos)][BF<sub>4</sub>]:* <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ 8.03 (m, 2H, BTD), 7.62 (m, 2H, BTD), 7.37-7.16 (m, 20H, DPEphos), 6.98 (t, J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2H, DPEphos), 6.71 (m, br, 6H, DPEphos). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ -17.57 (FWHM = 105 Hz). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1481 mw, 1461 m, 1436 s (ν<sub>arom</sub>), 1084 s (ν<sub>BF<sub>4</sub></sub>). Λ<sub>M</sub> (acetone, 298 K, MW 825.06 g mol<sup>-1</sup>): 150 ohm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>. P.f. > 230 °C (dec.). UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, nm) < 360, 290. PL (campione solido, T<sub>amb</sub>, λ<sub>eccitazione</sub> = 375 nm, nm): 653 (FWHM = 2900 cm<sup>-1</sup>). PLE (campione solido, T<sub>amb</sub>, λ<sub>emissione</sub> = 720 nm, nm) < 600. τ (campione solido, T<sub>amb</sub>, λ<sub>eccitazione</sub> = 445 nm, λ<sub>emissione</sub> = 690 nm, μs): 70. Φ (campione solido, T<sub>amb</sub>, λ<sub>eccitazione</sub> = 365 nm): 30%.

### 2.7.2 Sintesi di [Cu(BTZ)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] [BTZ = benzotiazolo]

[Cu(BTZ)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] è stato preparato seguendo lo stesso metodo riportato per [Cu(BTD)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>], utilizzando 0.3 mmol di boroidruro-complesso precursore, 0.7 mmol di HBF<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O e 0.7 mmol (0.095 g) di benzotiazolo (BTZ) come legante. Resa: 50%.

*Caratterizzazione di [Cu(BTZ)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]:* <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ 9.41 (s, 1H, CH-BTZ), 7.97 (d, J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1H, BTZ), 7.79 (d, J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1H, BTZ), 7.47-7.31 (m, 8H, BTZ+Ph), 7.23 (t, J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 12H, Ph), 7.18 (m, br, 12H, Ph). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ 0.68 (FWHM = 141 Hz). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2850 w (ν<sub>CH-BTZ</sub>), 1481 m, 1435 s (ν<sub>arom</sub>), 1084 s (ν<sub>BF<sub>4</sub></sub>). Λ<sub>M</sub> (acetone, 298 K, MW 853.20 g mol<sup>-1</sup>): 130 ohm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>. P.f. 165 °C (dec.). UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, nm) < 350, 249 (sh).

### 2.7.3 Sintesi di [Cu(BTD)(CH<sub>3</sub>CN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]

La sintesi di questo complesso è stata condotta all'interno di un glove box. In un pallone a fondo piatto da 50 mL si sciolgono 0.100 g di [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>] (0.3 mmol) in 30 mL di diclorometano anidro. Successivamente sotto agitazione si aggiungono 0.167 g di trifenilfosfina (0.6 mmol). Dopo aver atteso quattro ore si procede con l'aggiunta di 0.087 g di 2,1,3-benzotriazolo (0.6 mmol) e si lascia reagire *overnight*. Il solvente viene allontanato a pressione ridotta e l'olio che si ottiene viene tritato con etere dietilico. Il prodotto viene filtrato su gooch, lavato con 2 aliquote da 15 mL di etere dietilico e asciugato a pressione ridotta. Resa: 56%.

*Caratterizzazione di [Cu(BTD)(CH<sub>3</sub>CN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]:* <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ 7.99 (m, 2H, BTD), 7.62 (m, 2H, BTD), 7.47 (m, 6H, Ph), 7.42 - 7.24 (m, 24H, Ph), 2.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CN). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 213 K) δ 7.90 (m, 2H, BTD), 7.65 (m, 2H, BTD), 7.41 (m, 6H, Ph), 7.27 (m, 12H, Ph), 7.11 (m, 12H, Ph), 2.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CN). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 213 K) δ -0.86 (FWHM = 35 Hz). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1480 m, 1436 s (ν<sub>arom</sub>), 1084 s (ν<sub>BF<sub>4</sub></sub>). Λ<sub>M</sub> (acetone, 298 K, MW 852.15 g mol<sup>-1</sup>): 193 ohm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>. P.f. 130 °C (dec.). UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, nm) < 360, 312, 305, 300, 255 (sh). PL (campione solido, T<sub>amb</sub>, λ<sub>eccitazione</sub> = 375 nm, nm): 622 (FWHM = 2700 cm<sup>-1</sup>). PLE (campione solido, T<sub>amb</sub>, λ<sub>emissione</sub> = 615 nm, nm) < 500. τ (campione solido, T<sub>amb</sub>, λ<sub>eccitazione</sub> = 290 nm, λ<sub>emissione</sub> = 615 nm, μs): 1242. Φ (campione solido, T<sub>amb</sub>, λ<sub>eccitazione</sub> = 365 nm): 18%.

#### 2.7.4 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppm})_2][\text{BF}_4]_2$ [dppm = bis(difenilfosfino)metano]

La sintesi di questo complesso è stata condotta all'interno di un glove box con lo stesso metodo precedentemente descritto per la preparazione di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  a partire da 0.3 mmol (0.100 g) di acetonitrile complesso  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ , 0.3 mmol (0.115 g) di bis(difenilfosfino)metano (dppm) e 0.6 mmol (0.082 g) di BTD. Resa: 60%.

*Caratterizzazione di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppm})_2][\text{BF}_4]_2$ :*  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$  8.07 (s, br, 2H, BTD), 7.64 (s, br, 2H, BTD), 7.57 (s, br, 2H, BTD), 7.41 (s, br, 2H, BTD), 7.25 - 6.90 (m, 40H, dppm), 3.45 (s, br, 4H, dppm), 2.18 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$  -12.33 (FWHM = 20 Hz). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2280 w ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ), 1484 m, 1436 s ( $\nu_{\text{arom}}$ ), 1084 s ( $\nu_{\text{BF}_4}$ ).  $\Lambda_{\text{M}}$  (acetone, 298 K, MW 1250.31  $\text{g mol}^{-1}$ ): 257  $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$ . P.f. 145 °C (dec.). UV-VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, nm) < 360, 312, 306. PL (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{eccitazione}}$  = 405 nm, nm): 608 (FWHM = 2800  $\text{cm}^{-1}$ ). PLE (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}}$  = 630 nm, nm) < 450.  $\tau$  (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{eccitazione}}$  = 290 nm,  $\lambda_{\text{emissione}}$  = 630 nm,  $\mu\text{s}$ ): 2469.  $\Phi$  (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{eccitazione}}$  = 365 nm): 35%.

#### 2.7.5 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{COD})][\text{BF}_4]$ (COD = 1,5-cicloottadiene)

La sintesi del complesso è stata condotta all'interno di un glove box con lo stesso metodo precedentemente descritto per la preparazione di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  a partire da 0.3 mmol (0.100 g) di acetonitrile complesso  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ , 0.3 mmol (0.034 g, 39  $\mu\text{L}$ ) di 1,5-cicloottadiene e 0.6 mmol (0.082 g) di BTD. Resa: 55%.

*Caratterizzazione di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{COD})][\text{BF}_4]$ :*  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 243 K)  $\delta$  8.05 (m, br, 2H, BTD), 7.67 (m, br, 2H, BTD), 5.70 (s, 4H, CH-COD), 2.39 (s, 8H,  $\text{CH}_2\text{-COD}$ ), 2.20 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1526 m, 1485 m, 1436 m ( $\nu_{\text{arom}}$ ), 1085 s ( $\nu_{\text{BF}_4}$ ).  $\Lambda_{\text{M}}$  (acetone, 298 K, MW 407.77  $\text{g mol}^{-1}$ ): 130  $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$ . P.f. 60 °C (dec.). UV-VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, nm) < 350, 300 (sh), 305 (max), 311.

### 2.7.6 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{BTD})_2(\text{CNAr})_2][\text{BF}_4]$ (CNAr = 2,6-dimetilfenil isonitrile)

La sintesi del complesso è stata condotta all'interno di un glove box con lo stesso metodo precedentemente descritto per la preparazione di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  a partire da 0.3 mmol (0.100 g) di acetonitrile complesso  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ , 0.6 mmol (0.083 g) di 2,6-dimetilfenil isonitrile e 0.6 mmol (0.082 g) di BTD. Resa: 50%.

*Caratterizzazione di  $[\text{Cu}(\text{BTD})_2(\text{CNAr})_2][\text{BF}_4]$ :*  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$  8.13 (m, 4H, BTD), 7.73 (m, 4H, BTD), 7.31 (t,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2H, CNAr), 7.17 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 4H, CNAr), 2.50 (s, 12H, CNAr). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2129 s ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ), 1475 m, 1467 m, 1445 s ( $\nu_{\text{arom}}$ ), 1084 s ( $\nu_{\text{BF}_4}$ ).  $\Lambda_{\text{M}}$  (acetone, 298 K, MW 598.24  $\text{g mol}^{-1}$ ): 185  $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$ . P.f. 135 °C (dec.). UV-VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, nm) < 360, 256 (max), 293, 298, 305, 312. PL (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 375$  nm, nm): 621 (FWHM = 2700  $\text{cm}^{-1}$ ). PLE (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 630$  nm, nm) < 450.  $\tau$  (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 377$  nm,  $\lambda_{\text{emissione}} = 630$  nm,  $\mu\text{s}$ ): 2.  $\Phi$  (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 365$  nm): 2%.

### 2.7.7 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{BTD}^{\text{NH}_2})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{P}^{\wedge}\text{P})][\text{BF}_4]$ [ $\text{P}^{\wedge}\text{P} = (\text{PPh}_3)_2$ , DPEphos]

Le sintesi di questi complessi sono state condotte all'interno di un glove box con lo stesso metodo precedentemente descritto per la preparazione di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  e  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{DPEphos})][\text{BF}_4]$  a partire dall'acetonitrile complesso  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ , utilizzando 4-ammino-2,1,3-benzotiadiazolo ( $\text{BTD}^{\text{NH}_2}$ , 0.091 g, 0.6 mmol) come reagente. Resa: > 60%.

*Caratterizzazione di  $[\text{Cu}(\text{BTD}^{\text{NH}_2})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ :*  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$  7.75 (m, 1H, BTD), 7.61 (m, br, 1H, BTD), 7.55-6.95 (m, 30H, Ph), 6.88 (s, br, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.64 (m, br, 1H, BTD), 2.18 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$  0.04 (FWHM = 80 Hz). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3376 m/w, 3280 m/w ( $\nu_{\text{NH}_2}$ ), 2271 w ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ), 1482 m, 1436 s ( $\nu_{\text{arom}}$ ), 1059 s ( $\nu_{\text{BF}_4}$ ).  $\Lambda_{\text{M}}$  (acetone, 298 K, MW 715.97  $\text{g mol}^{-1}$ ): 136  $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$ . P.f. 140 °C (dec.). UV-VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, nm) < 460, 298 (sh), 304 (sh), 313, 406. PL (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 405$  nm, nm): 514 (sh), 595 (max). PLE (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 630$  nm, nm) < 580, 492 (max).

$\tau$  (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 445 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 630 \text{ nm}$ ,  $\mu\text{s}$ ): 1.  $\Phi$  (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 365 \text{ nm}$ ): 2%.

*Caratterizzazione di [Cu(BTD<sup>NH2</sup>)(CH<sub>3</sub>CN)(DPEphos)][BF<sub>4</sub>]:* <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K)  $\delta$  7.65-6.80 (m, 27H, DPEphos+BTd), 6.62 (s, br, 2H, NH<sub>2</sub>), 2.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CN). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K)  $\delta$  -15.13 (FWHM = 81 Hz). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3487 m, 3375 m/s ( $\nu_{\text{NH}_2}$ ), 2271 w ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ), 1494 m/w, 1482 m/w, 1462 m, 1436 s ( $\nu_{\text{arom}}$ ), 1064 s ( $\nu_{\text{BF}_4}$ ).  $\Lambda_{\text{M}}$  (acetone, 298 K, MW 729.97 g mol<sup>-1</sup>): 143 ohm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>. P.f. 145 (dec.). UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, nm) < 460, 267 (sh), 292 (sh), 298 (sh), 303 (sh), 313, 409. PL (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 405 \text{ nm}$ , nm): 600 (FWHM = 2700 cm<sup>-1</sup>). PLE (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 630 \text{ nm}$ , nm) < 580, 493 (max).  $\tau$  (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 445 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 615 \text{ nm}$ ,  $\mu\text{s}$ ): 1.  $\Phi$  (campione solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 405 \text{ nm}$ ): 11%.

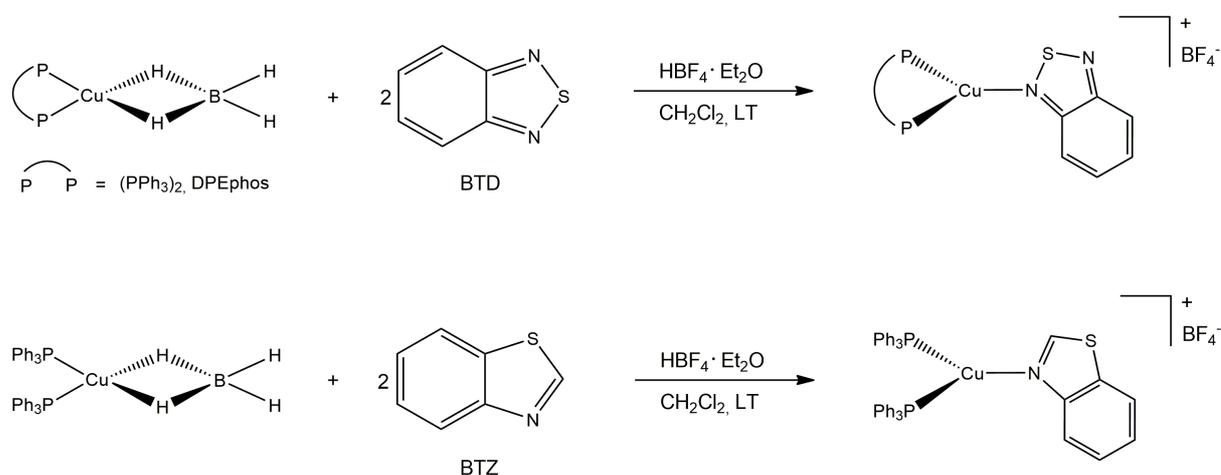
### 2.7.8 Sintesi di [Cu(BTD<sup>NMe2</sup>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]

In un pallone a due colli munito di coda e ancoretta magnetica vengono sciolti in 50 mL di diclorometano 0.100 g di [Cu(BH<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0.2 mmol) e 0.029 g di BTD<sup>NMe2</sup> (0.2 mmol). La soluzione viene congelata con un bagno ad azoto liquido e successivamente posta sotto atmosfera inerte. Con una microsiringa si iniettano 45  $\mu\text{L}$  di HBF<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O (0.3 mmol). Si lascia tornare la miscela di reazione a temperatura ambiente e si mantiene sotto agitazione *overnight*. Il solvente viene rimosso a pressione ridotta e il solido viene sciolto in 35 mL di pentano in modo da solubilizzare le impurezze. Dopo aver decantato, il prodotto solido viene asciugato a pressione ridotta e tenuto come olio (solido). Resa: 50%

*Caratterizzazione di [Cu(BTD<sup>NMe2</sup>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]:* <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K)  $\delta$  8.24 (dd,  $J_{\text{HH}} = 8.9 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{HH}} = 0.8 \text{ Hz}$ , 1H, BTD), 8.13 (dd,  $J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{HH}} = 0.7 \text{ Hz}$ , 1H, BTD), 7.77 (dd,  $J_{\text{HH}} = 8.9 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$ , 1H, BTD), 7.41 (m, br, 6H, PPh<sub>3</sub>), 7.24 (m, br, 24H, PPh<sub>3</sub>), 3.76 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K)  $\delta$  0.78 (FWHM = 140 Hz). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1481 m, 1436 m ( $\nu_{\text{arom}}$ ), 1084 s ( $\nu_{\text{BF}_4}$ ).  $\Lambda_{\text{M}}$  (acetone, 298 K, MW 854.16 g mol<sup>-1</sup>): 127 ohm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>. P.f. 80 (dec.). UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, nm) < 530, 252 (sh), 302 (sh), 431.

### 3. Risultati e discussione

L'attività di tirocinio è iniziata con la preparazione di nuovi complessi eterolettici di rame(I) con eterocicli come 2,1,3-benzotiadiazolo (BTD) oppure benzotiazolo (BTZ). Inizialmente sono stati impiegati come precursori boroidruro-derivati con formula generale  $[\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{P}^{\wedge}\text{P})]$ , dove  $\text{P}^{\wedge}\text{P}$  rappresenta due molecole di trifenilfosfina  $\text{PPh}_3$  o il legante bidentato DPEphos. In presenza di una quantità stechiometrica di  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  il boroidruro si decompone liberando due siti di coordinazione, che vengono occupati dall'opportuno eterociclo (si veda Schema 7). Questa reazione ha permesso di isolare complessi aventi formule  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{P}^{\wedge}\text{P})][\text{BF}_4]$  e  $[\text{Cu}(\text{BTZ})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ .

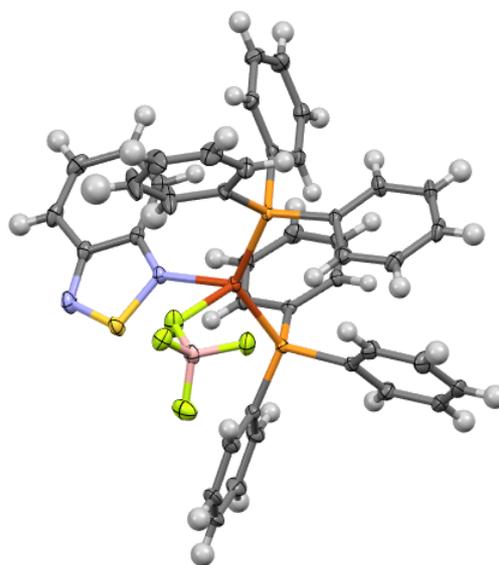


**Schema 7.** Sintesi di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{P}^{\wedge}\text{P})][\text{BF}_4]$  e  $[\text{Cu}(\text{BTZ})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  [ $\text{P}^{\wedge}\text{P} = (\text{PPh}_3)_2, \text{DPEphos}$ ].

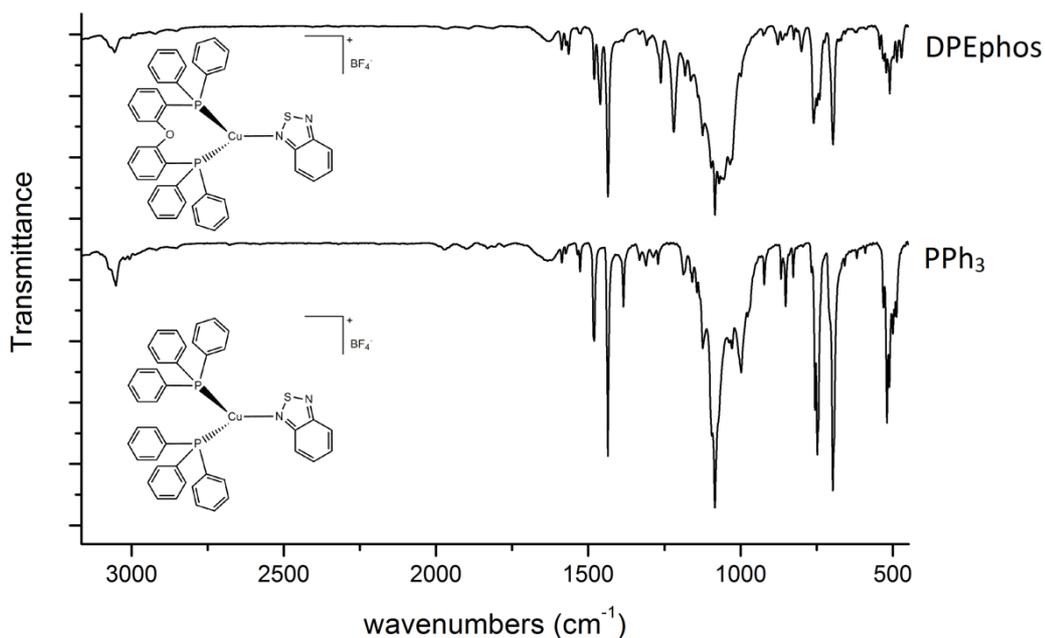
I dati di caratterizzazione sono in accordo con le formulazioni proposte. In particolare, è stato possibile raccogliere dei cristalli di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  che sono stati studiati tramite diffrazione a raggi X su singolo cristallo. Si riportano di seguito l'*ellipsoid plot* e la tabella contenente i dati cristallografici e del complesso (Figura 32). Nonostante il  $\text{BF}_4^-$  appaia coordinato al centro metallico, la distanza Cu-F è pari a 2.33 Å e supera quella dei due raggi covalenti, pari a 2.16 Å. Di conseguenza, è ragionevole pensare che in soluzione il complesso si dissocia in  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2]^+$  e  $[\text{BF}_4]^-$ . La formazione di un complesso monocationico è supportata anche dalle misure di conducibilità, le quali indicano che i complessi si comportano in soluzione da elettroliti 1:1.

**Tabella 1.** Dati cristallografici e di ottimizzazione strutturale di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ .

Identification code	$[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$
Empirical formula	$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{BCuF}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$
Formula weight	811.06
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 9.8849(5)$ Å $b = 36.9427(18)$ Å $c = 11.1027(6)$ Å $\beta = 113.293(2)^\circ$
Volume	$3724.0(3)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.690 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.852$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1944
Crystal size	0.273 x 0.255 x 0.216 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.072 to 28.327°
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13$ $-49 \leq k \leq 49$ $-13 \leq l \leq 14$
Reflection collected	89995
Independent reflections	9263 [ $R_{\text{int}} = 0.0377$ ]
Data completeness	0.999
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.5924
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data/restraints/parameters	9263 / 0 / 478
Goodness-of-fit on $F^2$	1.190
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0425$ $wR_2 = 0.0929$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0436$ $wR_2 = 0.0934$
Largest diff. peak and hole	1.256 and -0.641 e.Å <sup>-3</sup>

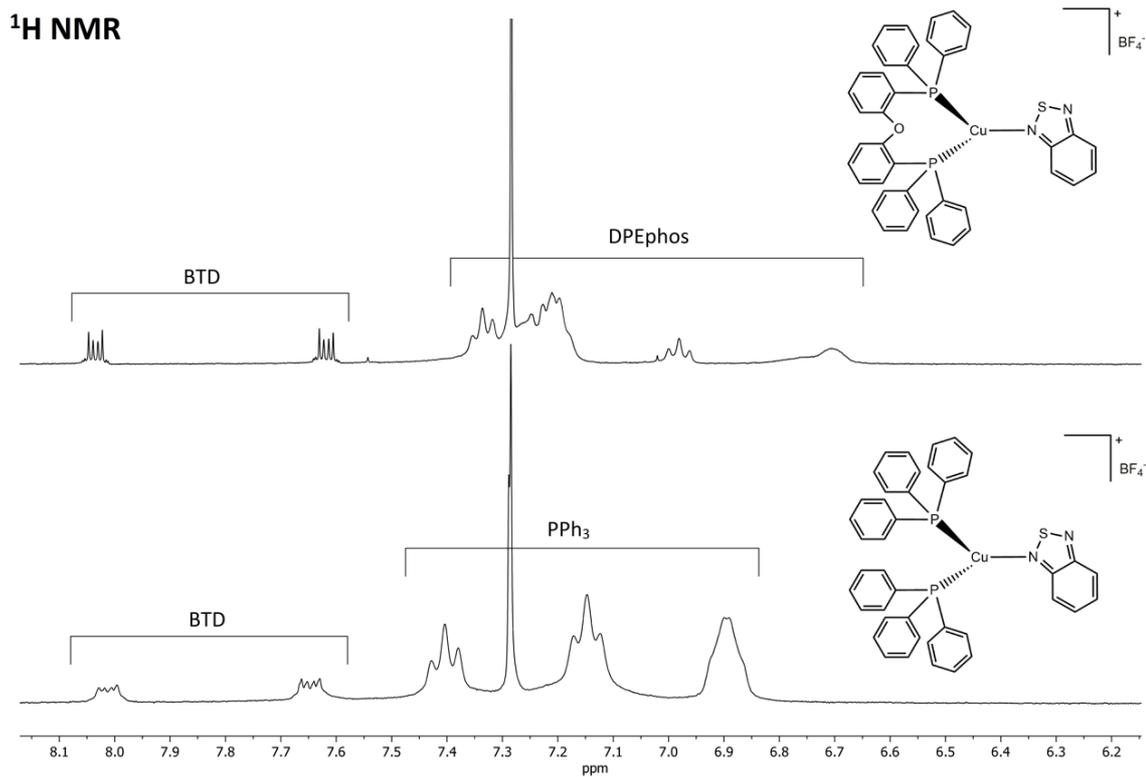
**Figura 32.** Ellipsoid plot di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ .

Gli spettri IR dei complessi con BTD come legante azotato riportati in Figura 33 mostrano chiaramente la scomparsa delle bande relative agli *stretching* dei legami B-H. Al contrario, è possibile osservare le bande tipiche degli *stretching* C-H aromatici, che confermano la presenza delle fosfine e degli eterocicli coordinati. È infine identificabile tra 1000 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  il segnale attribuibile all'anione  $\text{BF}_4^-$ .

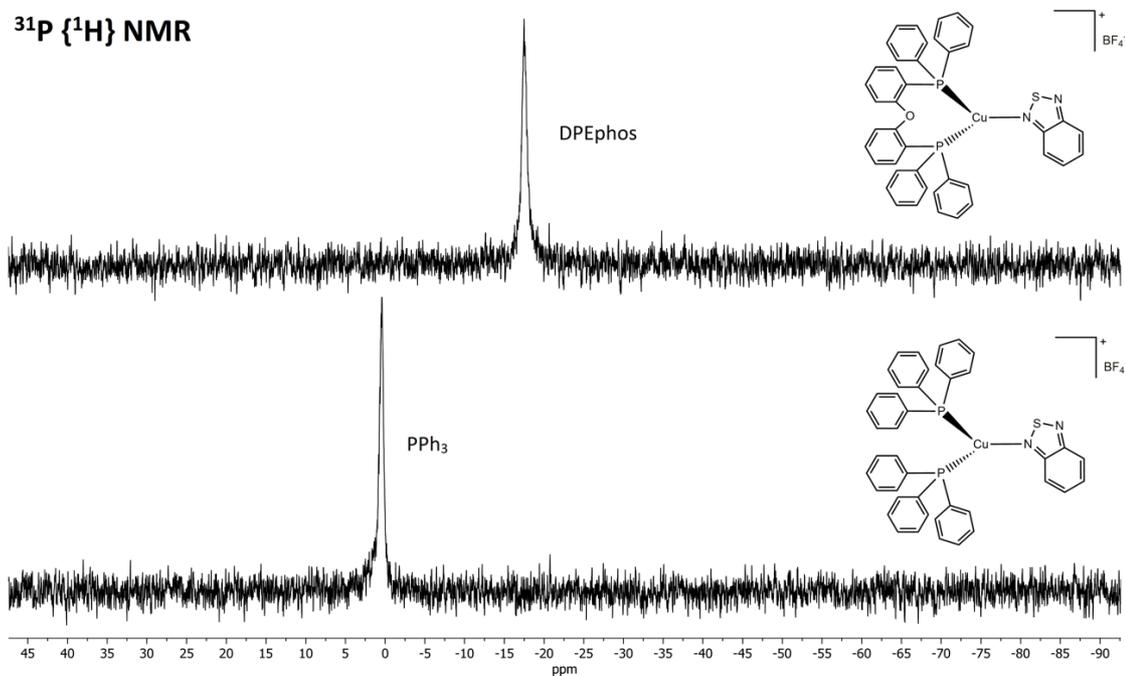


**Figura 33.** Spettri IR di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4^-]$  e  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{DPEphos})][\text{BF}_4^-]$ .

Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR registrati in  $\text{CDCl}_3$  (si veda Figura 34) mostrano due multipletti tra 8.10 e 7.60 ppm attribuibili al 2,1,3-benzotiadiazolo coordinato, mentre a campi più alti sono osservabili le risonanze dei protoni aromatici delle fosfine. Gli spettri  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR riportati in Figura 35 presentano un unico segnale, allargato probabilmente da fenomeni di flussionalità.



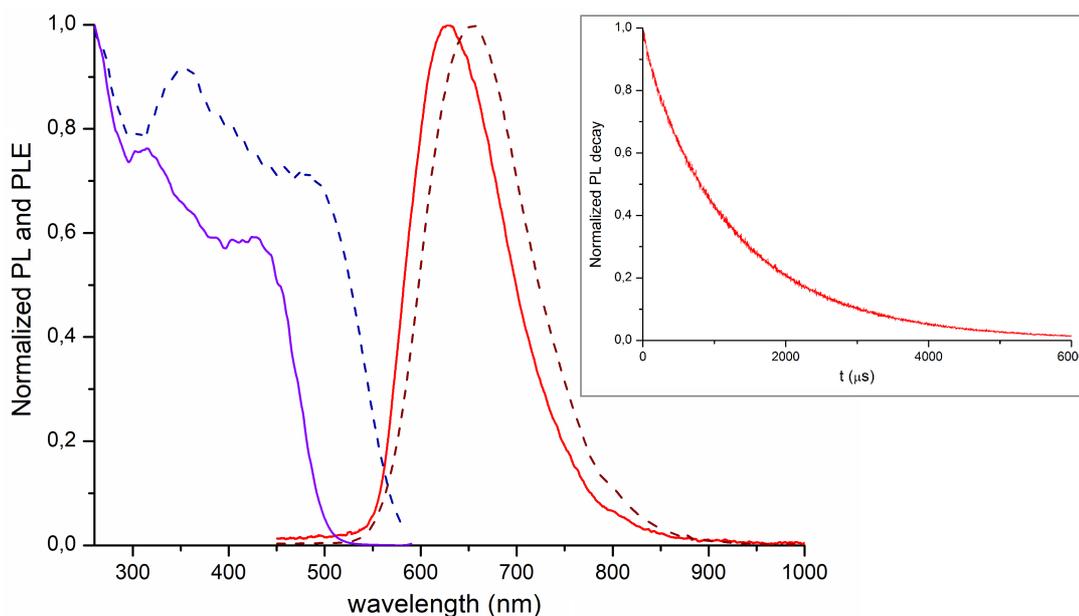
**Figura 34.** Spettri  $^1\text{H}$  NMR di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (213 K) e  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{DPEphos})][\text{BF}_4]$  (298 K) in  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 35.** Spettri  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  NMR di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  e  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{DPEphos})][\text{BF}_4]$  in  $\text{CDCl}_3$  a 298 K.

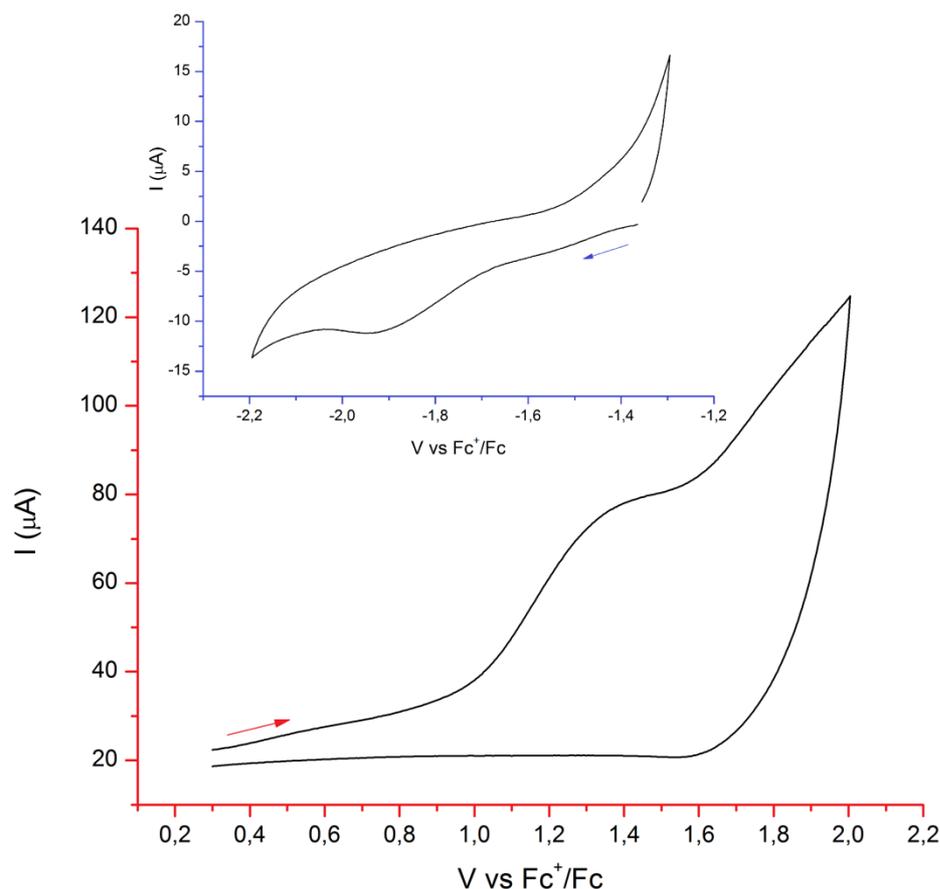
In soluzione i complessi sono caratterizzati da assorbimenti al di sotto dei 350 nm, ma non esibiscono particolari proprietà luminescenti. L'eccitazione dei campioni allo stato solido con sorgenti nel vicino UV determina emissioni centrate nel rosso. Come illustrato negli spettri PL riportati in Figura 36, il massimo di emissione cade rispettivamente a 628 nm per il derivato  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  e a 653 nm per  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{DPEphos})][\text{BF}_4]$ . Il *red-shift* della banda di emissione cambiando fosfina ha ripercussioni sulle rese quantiche, che scendono dal 46% al 30% passando da  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  a  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{DPEphos})][\text{BF}_4]$ . Lo spostamento a lunghezze d'onda maggiori aumenta la probabilità di decadimento non radiativo. La scala temporale, dell'ordine delle decine di microsecondi, suggerisce che le transizioni coinvolgano stati con molteplicità diversa dallo stato fondamentale, ovvero stati di tripletto. Questa ipotesi è supportata anche dalla presenza di bande di emissione larghe e da spostamenti di Stokes pari a 200-300 nm. Nel caso del complesso  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  è stato misurato un tempo di decadimento particolarmente elevato per un complesso di rame(I) pari a 1310  $\mu\text{s}$ .

Gli spettri PLE (si veda Figura 36) mostrano come l'emissione possa essere ottenuta mediante eccitazione dei complessi con lunghezze d'onda appartenenti alla regione dell'ultravioletto, specialmente nel vicino UV. L'intervallo di lunghezze d'onda comprende però anche una porzione dello spettro del visibile, fino a 500 nm per il derivato con due molecole di trifenilfosfina e fino a 600 nm per il derivato con DPEphos.



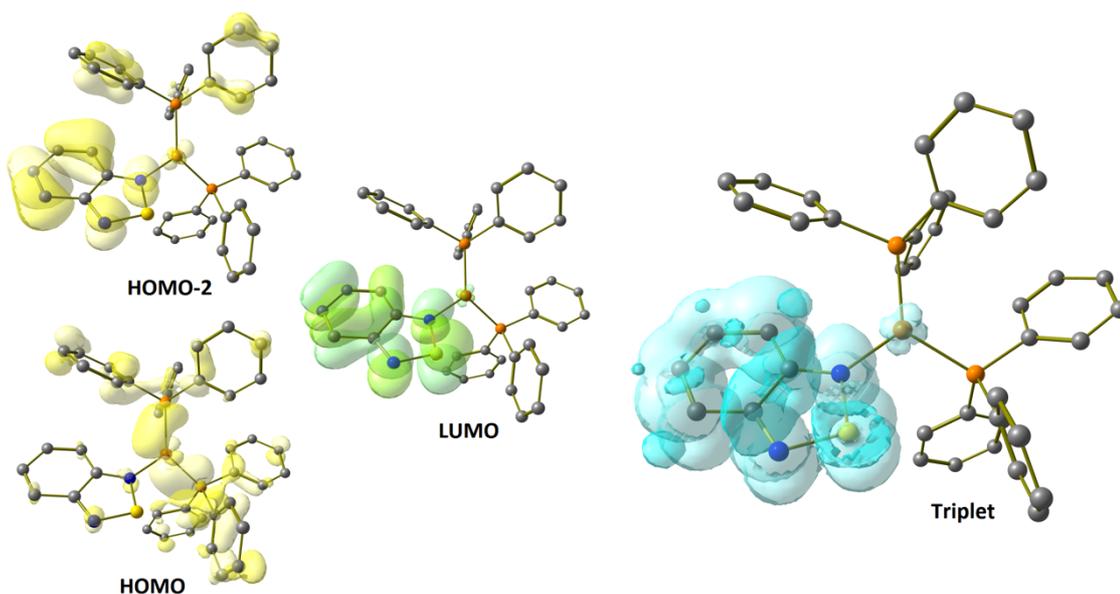
**Figura 36.** Spettri PL di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (linea rossa continua,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 375 \text{ nm}$ ) e  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{DPEphos})][\text{BF}_4]$  (linea rosso scuro tratteggiata,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 375 \text{ nm}$ ). Spettri PLE di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (linea violetto continua,  $\lambda_{\text{emissione}} = 630 \text{ nm}$ ) e di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{DPEphos})][\text{BF}_4]$  (linea blu tratteggiata,  $\lambda_{\text{emissione}} = 720 \text{ nm}$ ). Campioni solidi,  $T_{\text{amb}}$ . Riquadro: decadimento dell'emissione luminescente di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  ( $\lambda_{\text{eccitazione}} = 445 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 630 \text{ nm}$ ). Campione solido,  $T_{\text{amb}}$ .

Il complesso  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  esibisce comportamento elettrochimico irreversibile in soluzione di acetonitrile con  $\text{LiClO}_4$  come elettrolita di supporto, indipendentemente dal materiale elettrodico impiegato. Ciò nonostante, sulla base dei voltammogrammi riportati in Figura 37 è possibile stimare il *gap* HOMO-LUMO intorno a 2.9 eV [52], sostanzialmente in accordo con lo spettro PLE riportato in Figura 36.



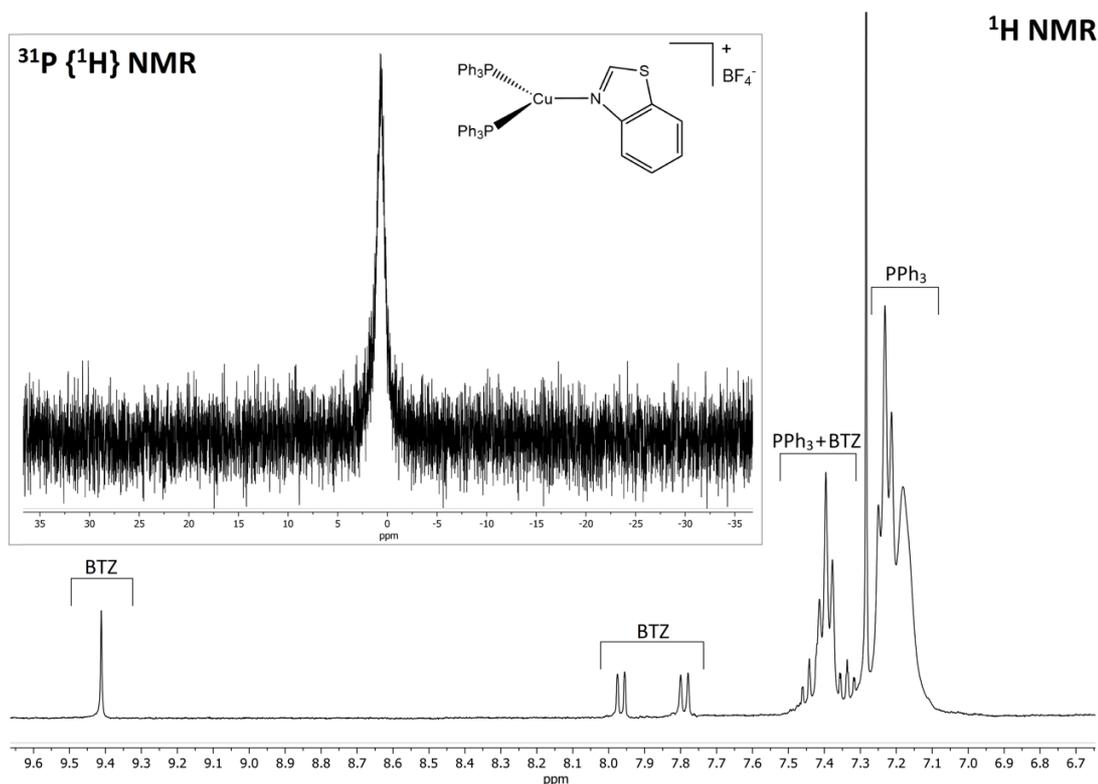
**Figura 37.** Voltammogrammi ciclici di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ , microelettrodo in Pt,  $T_{\text{amb}}$ ).

La struttura di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  è stata ottimizzata computazionalmente ed è riportata in Figura 38. Come osservabile, i calcoli DFT confermano la disposizione trigonale dei leganti nella sfera di coordinazione di Cu(I). L'assorbimento a minore energia  $S_1 \leftarrow S_0$  è attribuibile a una transizione elettronica tra gli orbitali molecolari rappresentati in Figura 38. I due orbitali occupati maggiormente coinvolti sono localizzati sull'eterociclo BTD (HOMO-2) e sul centro metallico, con coinvolgimento dei legami Cu-P (HOMO). La transizione coinvolge un orbitale vuoto  $\pi^*$  localizzato sul legante BTD (LUMO). L'assorbimento di radiazione a minore energia ha perciò carattere  $^1\text{LC}/^1\text{MLCT}$ . Lo stato di tripletto a minore energia ha geometria strettamente confrontabile con lo stato fondamentale di singoletto (RMSD = 0.404 Å). La *spin density* dello stato di tripletto è però localizzata pressoché completamente su un legante BTD, con scarsa partecipazione del centro metallico. Ammettendo sulla base dei tempi di vita una emissione con natura fosforescente, i calcoli DFT relativi allo stato di tripletto suggeriscono che l'emissione abbia natura  $^3\text{LC}$ .



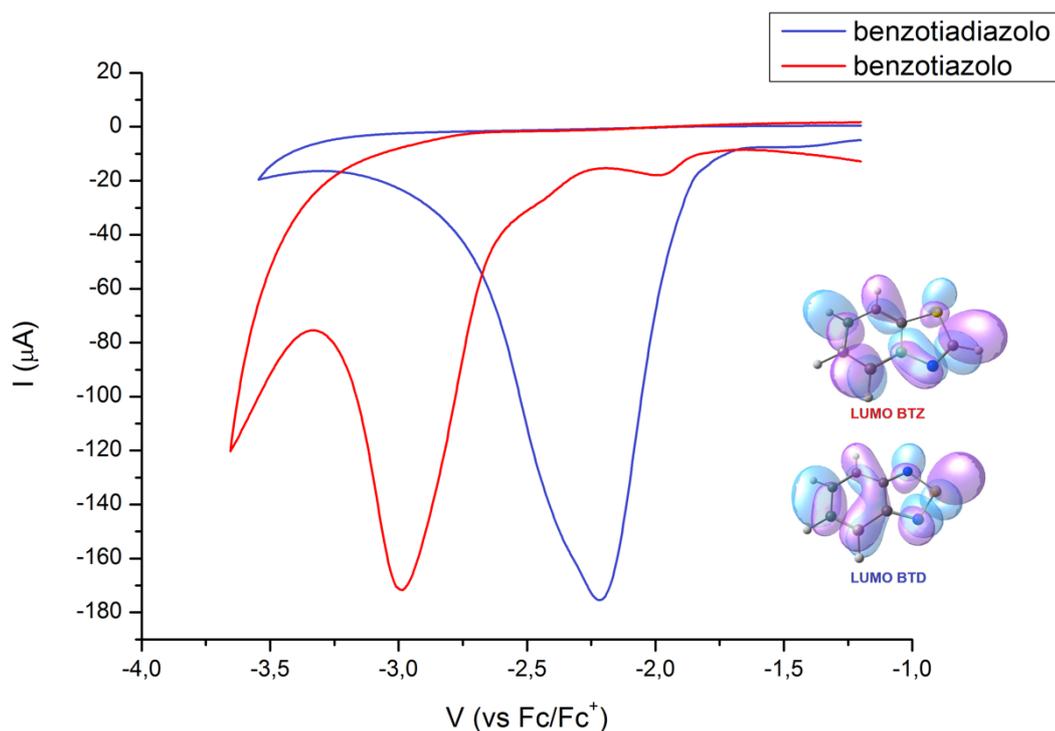
**Figura 38.** Orbitali molecolari occupati (superfici in giallo) e vuoti (superfici in verde) coinvolti nell'assorbimento  $S_1 \leftarrow S_0$ . Valore di superficie 0.03 a.u. Distanze di legame calcolate (Å): Cu-N, 2.065; Cu-P, 2.277, 2.289. Geometria ottimizzata del primo stato di tripletto e superficie (in blu) di *spin density*, valore 0.001 a.u. Distanze di legame calcolate (Å): Cu-N, 2.023; Cu-P, 2.286, 2.301.

Per quanto riguarda il complesso con il benzotiazolo BTZ, i dati di caratterizzazione suggeriscono  $[\text{Cu}(\text{BTZ})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  come formula proposta. La presenza dei leganti è confermata dagli spettri NMR e IR. In particolare, risulta diagnostico il singoletto a 9.41 ppm caratteristico del frammento CH dell'anello a cinque termini del BTZ. Inoltre, nella regione tra 7.10 e 7.50 ppm si osservano i segnali dei protoni aromatici di trifenilfosfina e BTZ (si veda Figura 39). I valori di conducibilità confermano la formazione di un complesso monocationico. La presenza dell'anione  $\text{BF}_4^-$  è convalidata dallo spettro IR, analogamente a quanto descritto per i complessi con il legante BTZ.



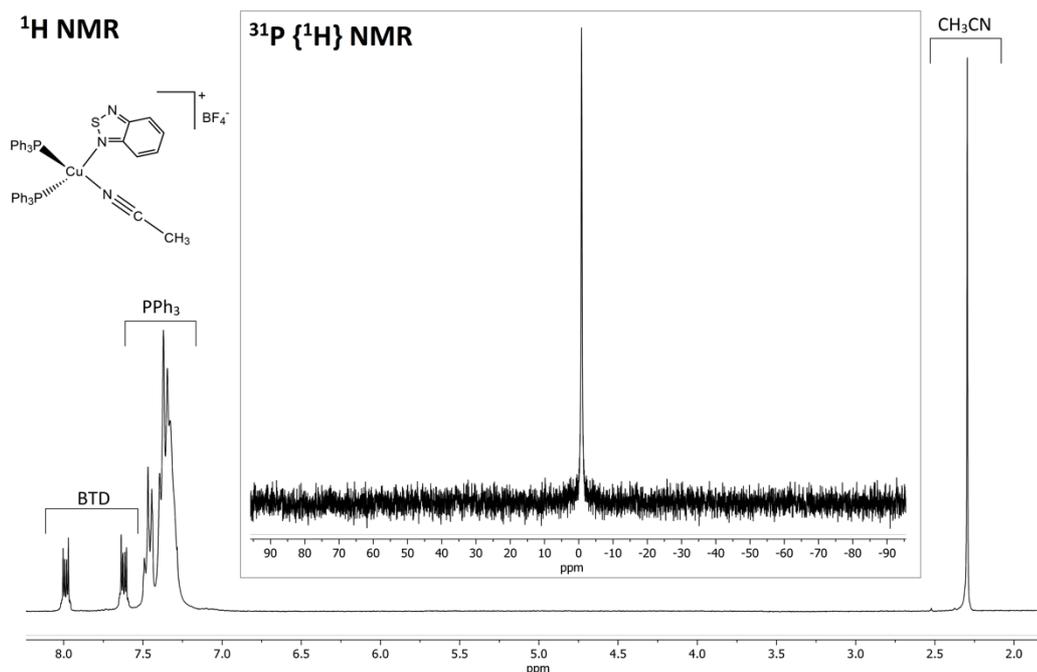
**Figura 39.** Spettri  $^1\text{H}$  NMR e  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  NMR di  $[\text{Cu}(\text{BTZ})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  in  $\text{CDCl}_3$  a 298 K.

Il complesso  $[\text{Cu}(\text{BTZ})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  non esibisce particolari proprietà luminescenti né in soluzione né allo stato solido. Il diverso comportamento rispetto a  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  è stato giustificato studiando i leganti con misure elettrochimiche e calcoli computazionali. Come osservabile in Figura 40, il benzotiazolo BTZ si riduce irreversibilmente a potenziale circa 0.8 V più negativo del benzotiadiazolo BTD. Il comportamento è spiegabile ammettendo che l'assenza di un atomo di azoto in BTZ renda questo eterociclo più elettron-ricco di BTD e quindi più difficilmente riducibile. I calcoli computazionali hanno confermato che il LUMO dei due eterocicli è qualitativamente analogo ed è costituito da orbitali  $\pi^*$  (Figura 40), ma giace a energia superiore nel caso di BTZ. L'assenza di luminescenza del complesso di Cu(I) con BTD può essere quindi interpretata sulla base della scarsa accessibilità energetica degli orbitali  $\pi^*$  dell'eterociclo.



**Figura 40.** Voltammetria ciclica di benzotriazolone e benzotriazole in acetonitrile con perclorato di litio come elettrolita di supporto, microelettrodo in carbone vetroso. LUMOs di benzotriazolone e benzotriazole ottenuti da calcoli HF/def2-qzvp (valore di isosuperficie 0.03 a.u.).

I buoni risultati ottenuti impiegando BTD hanno suggerito uno studio sistematico di questo legante in combinazione con diversi leganti ancillari. L'attività di ricerca è proseguita con la sintesi di composti di rame(I) adoperando  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$  come precursore metallico, con lo scopo di verificare la possibilità di ottenere derivati eterolettici analoghi a quelli precedentemente descritti. La reazione di  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$  con due equivalenti di trifenilfosfina, seguita dall'aggiunta di due equivalenti di BTD, ha permesso di isolare il complesso finale. Lo spettro  $^1\text{H}$  NMR ha mostrato, oltre ai segnali tipici della fosfina e del BTD nella regione tra 8.00 e 7.20 ppm, un singoletto intorno a 2.32 ppm attribuibile alla presenza di una molecola di acetonitrile coordinata al centro metallico (si veda Figura 41). Lo spettro  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR è composto da una sola risonanza a -0.86 ppm. La formulazione proposta per il composto ottenuto con la strategia sintetica descritta, supportata anche dagli altri dati di caratterizzazione, è  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ .

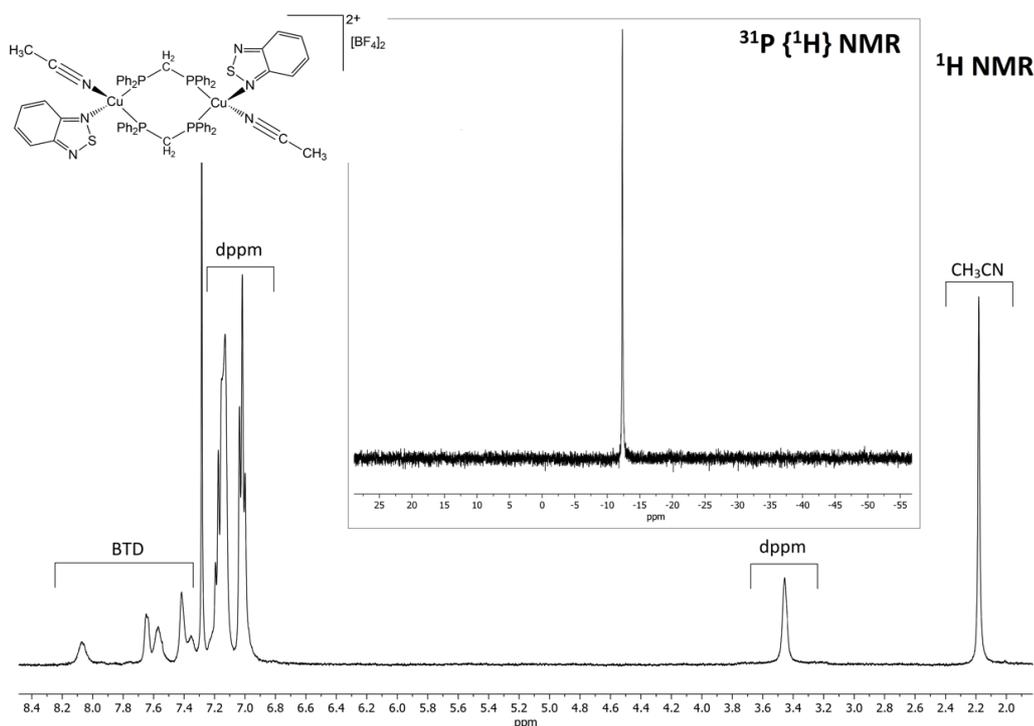


**Figura 41.** Spettri  $^1\text{H}$  NMR (298 K) e  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (213 K) di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  in  $\text{CDCl}_3$ .

L'approccio sintetico descritto precedentemente ha portato all'isolamento di complessi tricoordinati con solo un BTD coordinato, nonostante l'impiego di un eccesso di legante. La formazione di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  a partire da  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$  lascia ipotizzare che la molecola di acetonitrile, caratterizzata da ridotto ingombro sterico, possa restare nella sfera di coordinazione di Cu(I) con formazione di una specie tetracoordinata. Una riprova sperimentale è stata ottenuta dalla reazione tra  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  e quattro equivalenti di  $\text{CH}_3\text{CN}$ , che ha portato alla formazione dell'acetonitrile-complesso  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ . Gli spettri di eccitazione ed emissione di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  sono sostanzialmente confrontabili con quelli di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ . Va fatto però notare che l'introduzione di una molecola di  $\text{CH}_3\text{CN}$  nella sfera di coordinazione ha comportato una riduzione della resa quantica di luminescenza, da 46% a 18%. Il risultato è potenzialmente spiegabile considerando la distorsione tetraedro-planare quadrato che affligge la luminescenza dei complessi tetracoordinati di Cu(I), assente per specie tricoordinate.

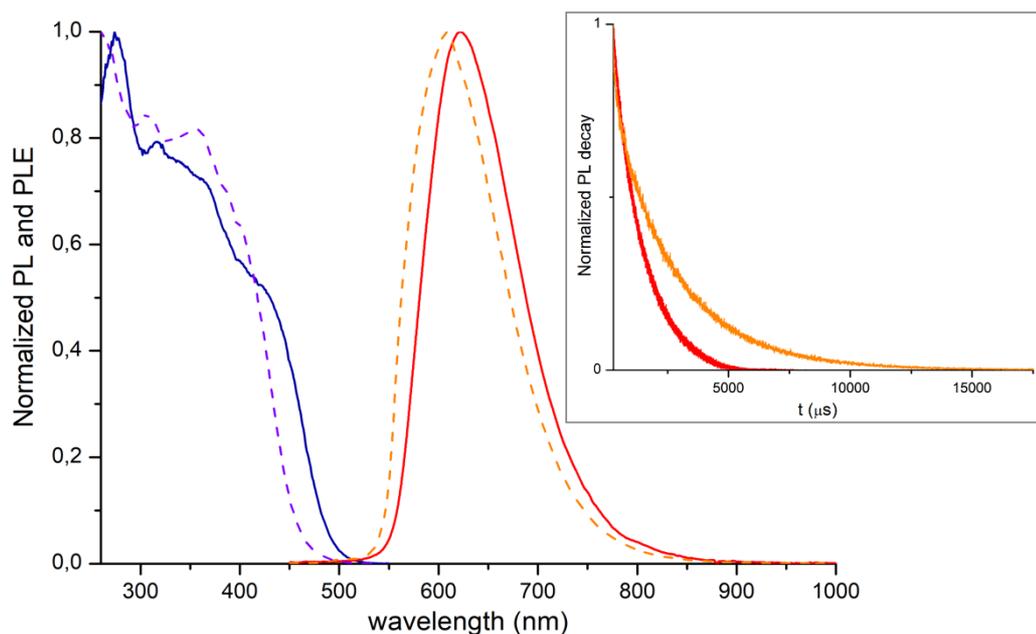
Una volta completato lo studio iniziale con trifenilfosfina come legante ancillare, il precursore  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$  è stato impiegato per la preparazione di un complesso con la fosfina bidentata bis(difenilfosfino)metano (dppm), seguendo la metodica descritta precedentemente. Lo spettro  $^1\text{H}$  NMR riportato in Figura 42 mostra in

particolare le risonanze dei protoni aromatici della dppm nella regione tra 7.25 e 6.90 ppm e del ponte metilenico attorno ai 3.45 ppm. Anche in questo caso è possibile osservare un singoletto a 2.18 ppm attribuibile alla presenza di acetonitrile coordinato, confermata anche da un debole stiramento  $\nu_{C\equiv N}$  a  $2280\text{ cm}^{-1}$ . Il valore di conducibilità in acetone comprova la formazione di una specie ionica, probabilmente binucleare considerando che il modo di coordinazione comune di dppm è a ponte tra due centri metallici. Sulla base di questi dati sperimentali la formula proposta è  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppm})]_2[\text{BF}_4]_2$ .



**Figura 42.** Spettri  $^1\text{H}$  NMR e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppm})]_2[\text{BF}_4]_2$  in  $\text{CDCl}_3$  a 298 K.

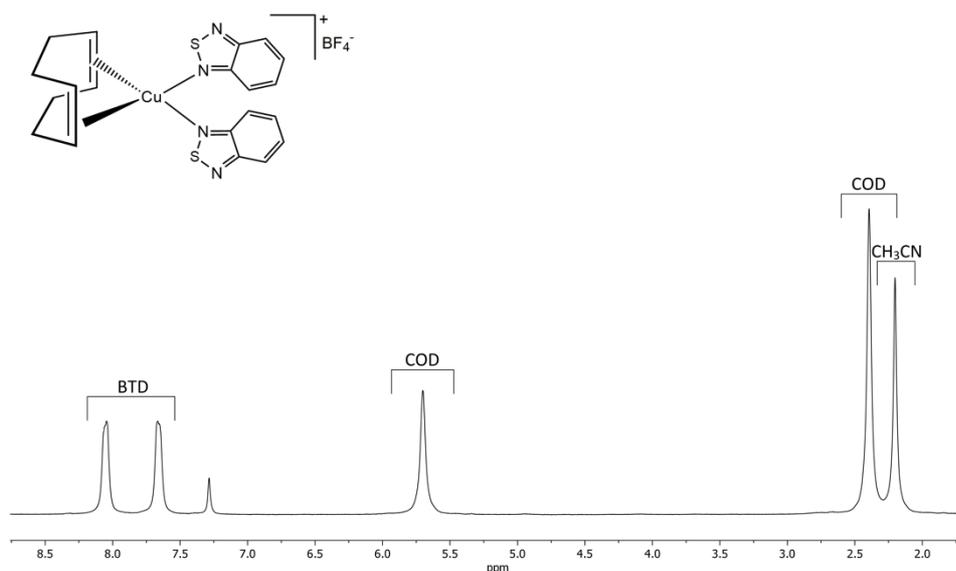
La sfera di coordinazione di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppm})]_2[\text{BF}_4]_2$  è simile rispetto a quella del complesso  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  descritto in precedenza, perciò non è sorprendente che i due composti abbiano spettri PL e PLE simili, come osservabile in Figura 43. Va però fatto notare un sensibile incremento del tempo di vita dell'emissione passando dal composto mononucleare ( $1242\ \mu\text{s}$ ) alla specie dinucleare ( $2469\ \mu\text{s}$ ). Una possibile ipotesi è che quest'ultimo complesso venga stabilizzato durante la transizione da interazione cuprofilica. La resa quantica segue l'andamento dei tempi di vita, attestandosi al 35% per  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppm})]_2[\text{BF}_4]_2$ .



**Figura 43.** Spettri PL di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (linea rossa continua,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 375 \text{ nm}$ ) e  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppm})_2][\text{BF}_4]_2$  (linea arancione tratteggiata,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 405 \text{ nm}$ ). Spettri PLE di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (linea blu continua,  $\lambda_{\text{emissione}} = 615 \text{ nm}$ ) e di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppm})_2][\text{BF}_4]_2$  (linea viola tratteggiata,  $\lambda_{\text{emissione}} = 630 \text{ nm}$ ). Campioni solidi,  $T_{\text{amb}}$ . Riquadro: decadimento dell'emissione luminescente di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (linea rossa,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 290 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 615 \text{ nm}$ ) e di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppm})_2][\text{BF}_4]_2$  (linea arancione,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 290 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 630 \text{ nm}$ ). Campioni solidi,  $T_{\text{amb}}$ .

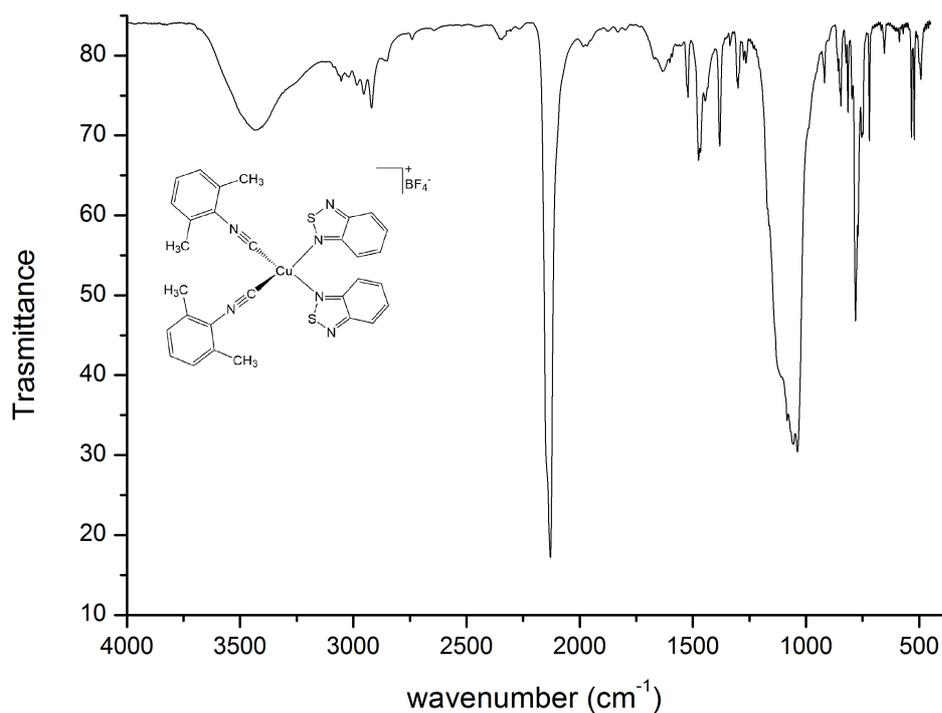
Successivamente sono stati presi in considerazione leganti  $\pi$ -donatori come l'1,5-cicloottadiene (COD) e leganti C-donatori come il 2,6-dimetilfenil isonitrile (CNAr). In entrambi i casi le reazioni sono state condotte attraverso la metodica descritta precedentemente. Lo spettro  $^1\text{H}$  NMR riportato in Figura 44 mostra nella regione compresa tra 8.10 e 7.60 ppm le risonanze tipiche del legante benzotriazolico. La presenza del COD è invece confermata dai due singoletti centrati a 5.70 e 2.39 ppm. Il singoletto a 2.20 ppm è ascrivibile ad una molecola di acetonitrile coordinata come precedentemente descritto per complessi analoghi. Di conseguenza, in accordo con gli altri dati di caratterizzazione, la formula proposta per questo complesso è  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{COD})][\text{BF}_4]$ .

# <sup>1</sup>H NMR



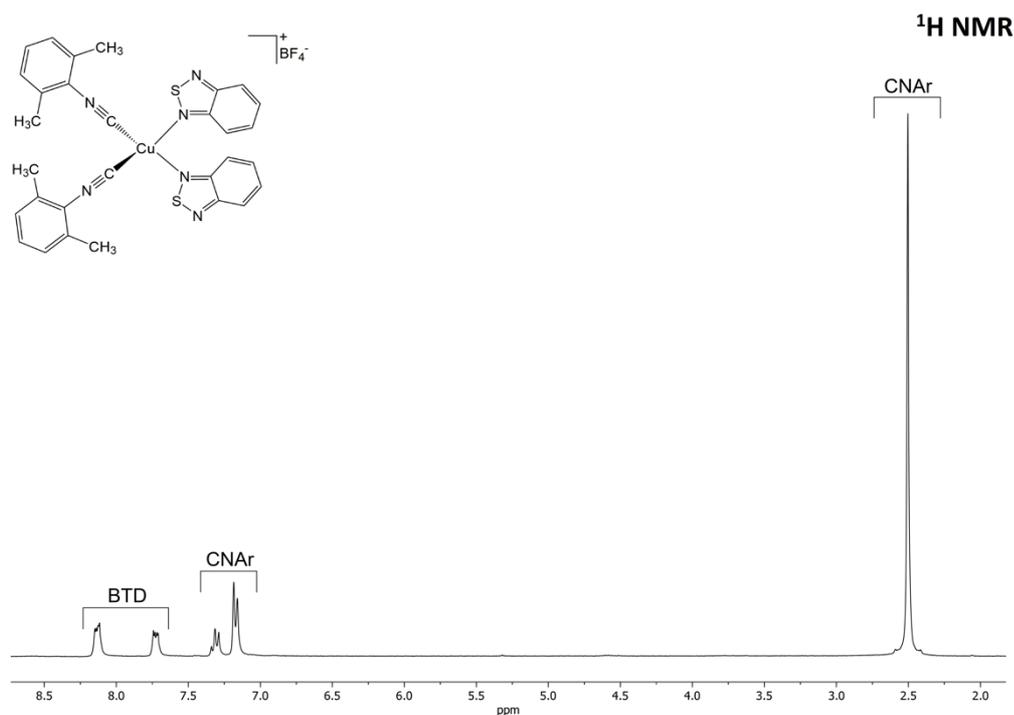
**Figura 44.** Spettro <sup>1</sup>H NMR di [Cu(BTD)(CH<sub>3</sub>CN)(COD)][BF<sub>4</sub>] in CDCl<sub>3</sub> a 243 K.

Questa specie non esibisce luminescenza né in soluzione né allo stato solido, a differenza del complesso [Cu(BTD)<sub>2</sub>(CNAr)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>], che invece esibisce deboli proprietà fotoluminescenti. La presenza dei leganti isonitrilici coordinati è confermata dallo spettro IR nel quale si vede chiaramente una banda intensa relativa allo stiramento del legame C≡N (si veda Figura 45).



**Figura 45.** Spettro IR di [Cu(BTD)<sub>2</sub>(CNAr)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>].

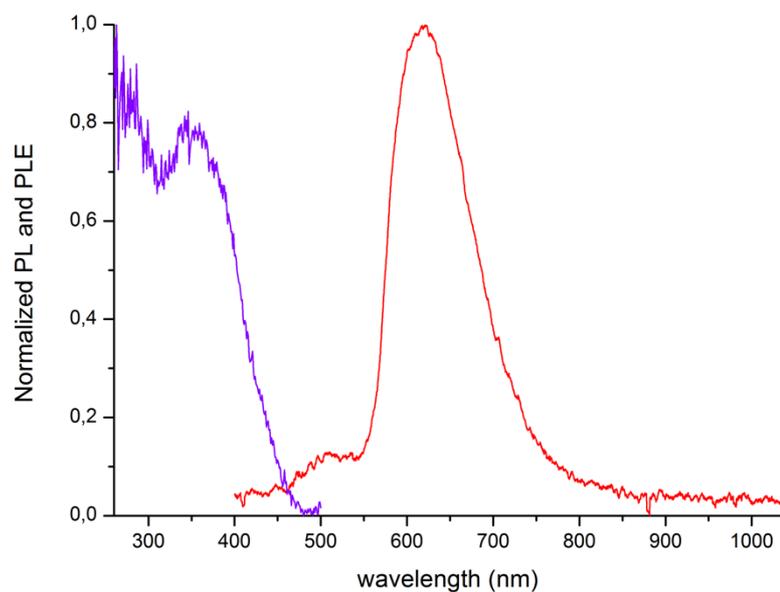
Esaminando lo spettro  $^1\text{H}$  NMR riportato in Figura 46 sono visibili i segnali dei due isonitrili CNAr, nello specifico un tripletto e un doppietto a campi bassi riferiti ai protoni aromatici, mentre a 2.50 ppm è presente il singoletto dei protoni metilici. I dati di caratterizzazione sono in accordo con la formazione di una specie avente formula  $[\text{Cu}(\text{BTD})_2(\text{CNAr})_2][\text{BF}_4]$ .



**Figura 46.** Spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $[\text{Cu}(\text{BTD})_2(\text{CNAr})_2][\text{BF}_4]$  in  $\text{CDCl}_3$  a 298 K.

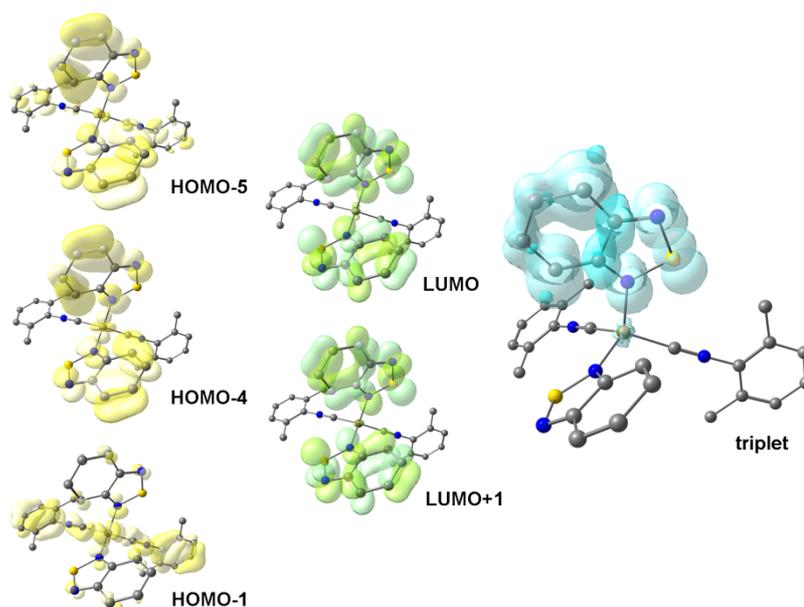
Confrontando gli spettri PLE e PL riportati in Figura 47 con quelli dei complessi con leganti ancillari P-donatori  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{P}^{\wedge}\text{P})][\text{BF}_4]$  [ $\text{P}^{\wedge}\text{P}$  =  $(\text{PPh}_3)_2$  o DPEphos] si osserva come l'intervallo di lunghezze d'onda di eccitazione ricopra quasi esclusivamente la regione dell'UV, interessando solo in minima parte lo spettro del visibile ( $\lambda_{\text{eccitazione}} < 450$  nm). La curva dell'emissione è invece centrata a 621 nm. L'impiego di isonitrili come leganti ancillari ha comportato un leggero *blue-shift*, più evidente confrontando il massimo dell'emissione con quello del complesso  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{DPEphos})][\text{BF}_4]$ . Il tempo di vita e la resa quantica di  $[\text{Cu}(\text{BTD})_2(\text{CNAr})_2][\text{BF}_4]$  sono però nettamente inferiori rispetto agli analoghi derivati con leganti fosfinici. La scarsa luminescenza è ipoteticamente ascrivibile al relativamente ridotto ingombro sterico del legante CNAr, che può consentire distorsioni allo stato eccitato e di conseguenza favorire decadimenti di tipo non-radiativo.

Lo studio degli orbitali molecolari (Figura 48) permette di proporre meccanismi per l'assorbimento e l'emissione confrontabili con quelli descritti in precedenza per il complesso  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ , in particolare per quanto riguarda il coinvolgimento degli orbitali  $\pi^*$  di BTD e la natura  $^3\text{LC}$  dell'emissione.



**Figura 47.** Spettri PL (linea rossa) e PLE (linea viola) normalizzati di  $[\text{Cu}(\text{BTD})_2(\text{CNAr})_2][\text{BF}_4]$ .

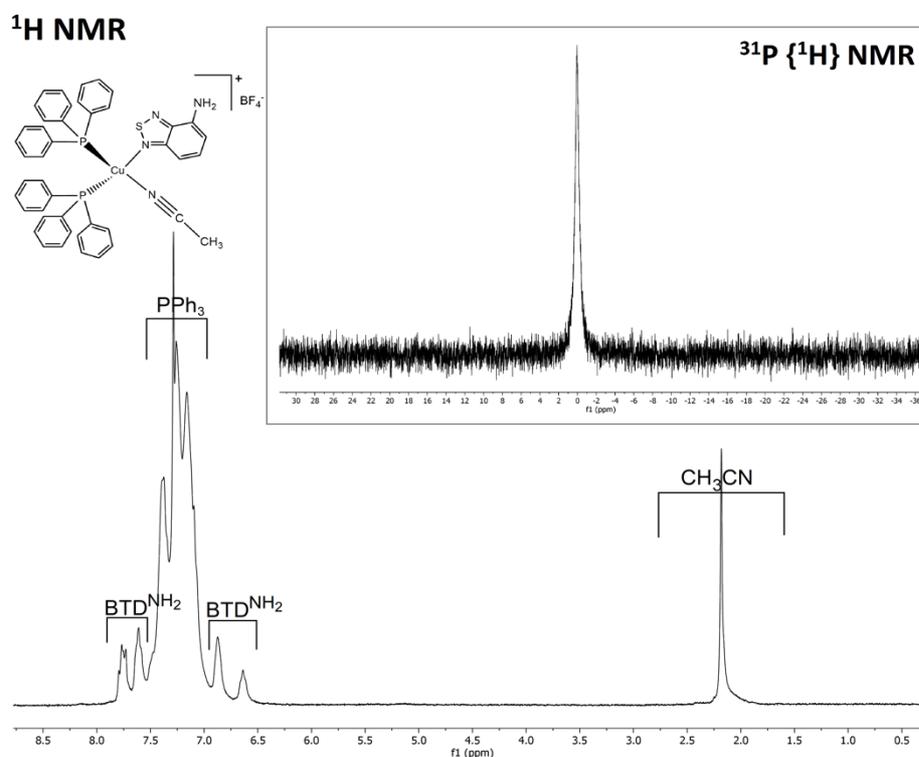
Stato solido,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 375 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 630 \text{ nm}$ .



**Figura 48.** Orbitali molecolari occupati (superfici in giallo) e vuoti (superfici in verde) coinvolti nell'assorbimento  $S_1 \leftarrow S_0$  di  $[\text{Cu}(\text{BTD})_2(\text{CNAr})_2][\text{BF}_4]$ . Valore di superficie 0.03 a.u. Distanze di legame calcolate ( $\text{\AA}$ ): Cu-N, 2.135, 2.136; Cu-C, 1.956, 1.956. Geometria ottimizzata del primo stato di tripletto e superficie (in blu) di *spin density*, valore 0.003 a.u. Distanze di legame calcolate ( $\text{\AA}$ ): Cu-N, 2.095, 2.146; Cu-P, 1.955, 1.964.

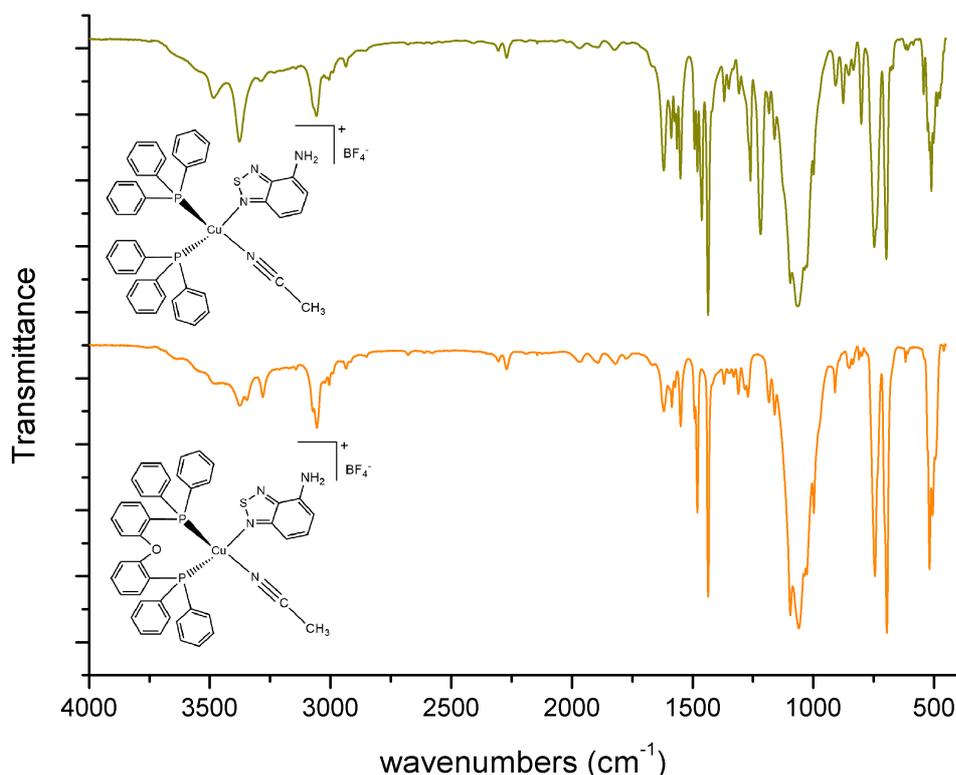
Terminato lo studio dei composti di rame(I) a base di BTD con i leganti ancillari precedentemente descritti, l'attività di ricerca è stata focalizzata sulla sintesi di derivati del 2,1,3-benzotiadiazolo da impiegare per la preparazione di nuovi complessi di rame(I). Mediante reazione di nitratura con una miscela solfonitrica composta da HNO<sub>3</sub> al 70% e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98% in rapporto 1:3, è stato possibile funzionalizzare l'anello aromatico del BTD in posizione 4 per dare il 4-nitro-2,1,3-benzotiadiazolo (BTD<sup>NO<sub>2</sub></sup>). La successiva riduzione del gruppo NO<sub>2</sub> con Fe(II) e Zn(0) ha consentito di ottenere il 4-ammino-2,1,3-benzotiadiazolo (BTD<sup>NH<sub>2</sub></sup>). Quest'ultimo è stato utilizzato per la preparazione di nuovi derivati con formula generale [Cu(BTD<sup>NH<sub>2</sub></sup>)(CH<sub>3</sub>CN)(P<sup>^</sup>P)][BF<sub>4</sub>], dove P<sup>^</sup>P sono due molecole di trifenilfosfina oppure una di DPEphos.

La presenza del legante BTD<sup>NH<sub>2</sub></sup> e delle fosfine è confermata dagli spettri <sup>1</sup>H NMR. Particolarmente diagnostici risultano essere i singoletti dei protoni amminici centrati a 6.64 ppm per il derivato con trifenilfosfina e a 6.62 ppm per il derivato con DPEphos. È inoltre chiaramente visibile a campi più alti il segnale dell'acetonitrile coordinato. Gli spettri <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR presentano invece un unico segnale allargato. A titolo esemplificativo vengono riportati in Figura 49 gli spettri NMR del derivato [Cu(BTD<sup>NH<sub>2</sub></sup>)(CH<sub>3</sub>CN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>].



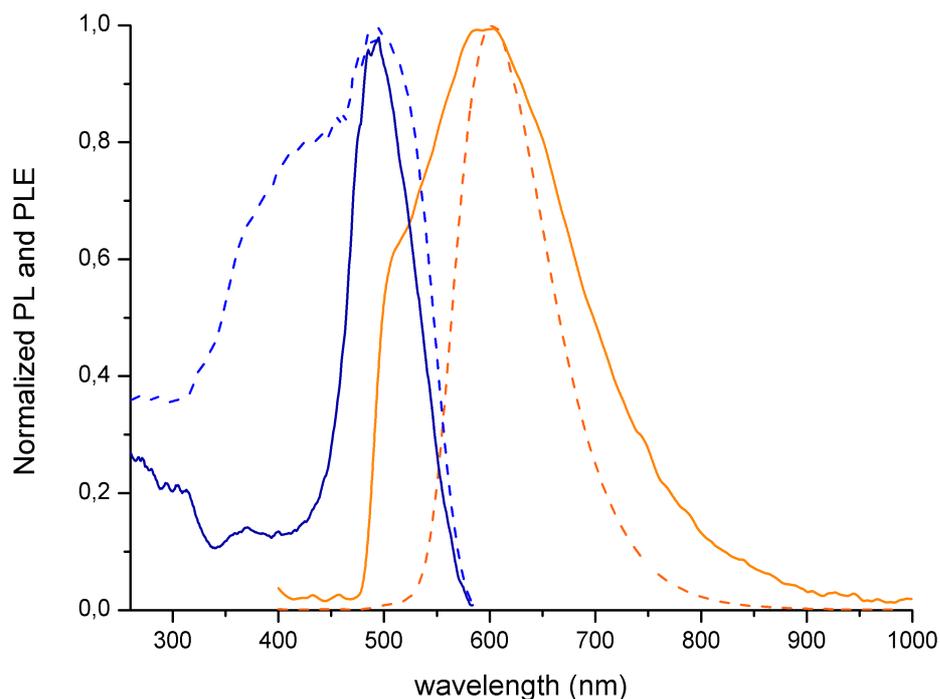
**Figura 49.** Spettri <sup>1</sup>H NMR (218 K) e <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (298 K) di [Cu(BTD<sup>NH<sub>2</sub></sup>)(CH<sub>3</sub>CN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] in CDCl<sub>3</sub>.

Anche gli spettri IR riportati in Figura 50 sono in accordo con la formula generale proposta. Sono infatti visibili le bande associate agli stiramenti del legame  $\text{NH}_2$  nella regione compresa tra  $3250$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Inoltre, come già osservato in precedenza, la banda debole a  $2271\text{ cm}^{-1}$  è diagnostica della presenza di acetonitrile coordinato. I valori di conducibilità misurati in acetone confermano la formazione di elettroliti 1:1.



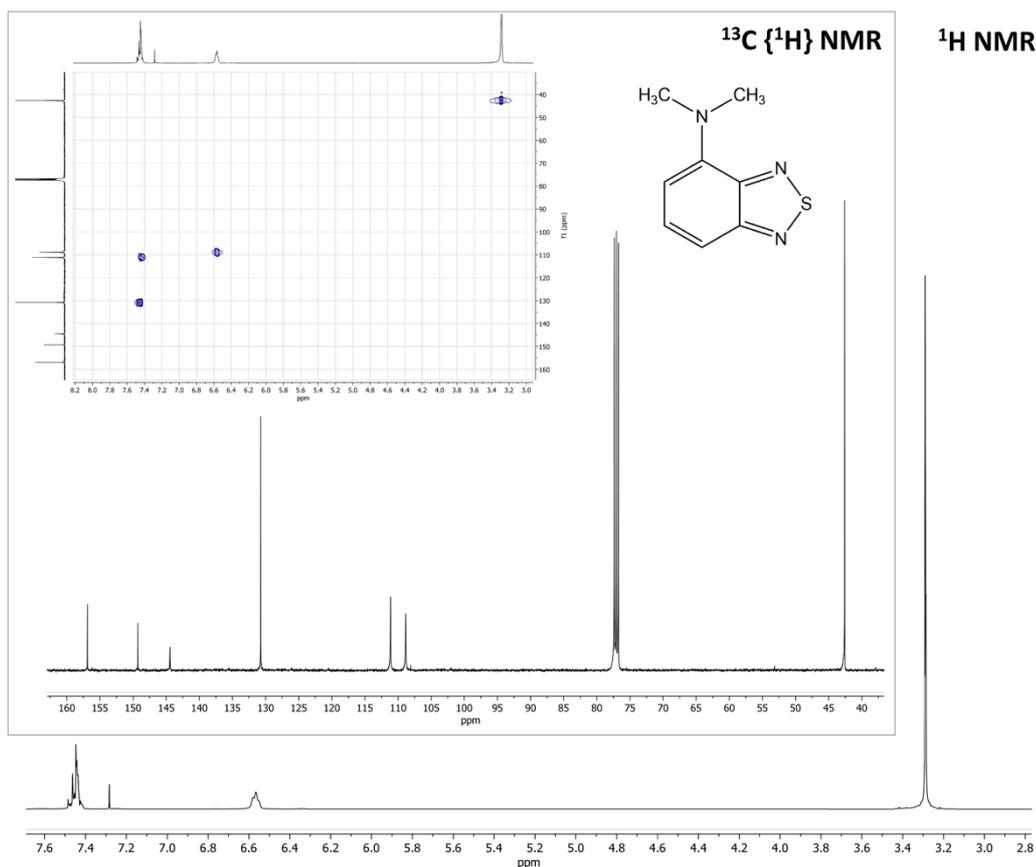
**Figura 50.** Spettri IR di  $[\text{Cu}(\text{BTD}^{\text{NH}_2})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (linea giallo scuro) e  $[\text{Cu}(\text{BTD}^{\text{NH}_2})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{DPEphos})][\text{BF}_4]$  (linea arancione).

Le proprietà luminescenti sono scarsamente dipendenti dal tipo di fosfina impiegata. Nello spettro PL i massimi di emissione sono in entrambi i casi centrati nella regione compresa tra 595 e 600 nm. Gli spettri PLE indicano come in entrambi i casi l'eccitazione possa essere indotta da sorgenti con lunghezze d'onda appartenenti all'UV e fino ad un massimo di 580 nm nella regione del visibile. In Figura 51 vengono riportati gli spettri PL e PLE di questi complessi.



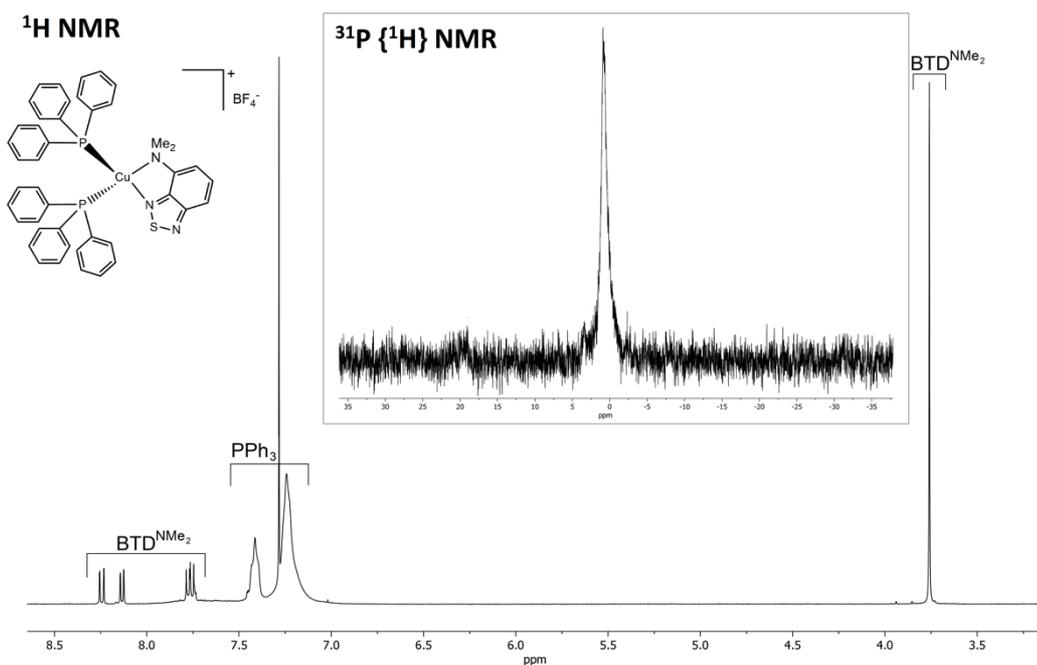
**Figura 51.** Spettri PL (linea arancione) e PLE (linea blu) normalizzati di  $[\text{Cu}(\text{BTD}^{\text{NH}_2})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (linea continua) e  $[\text{Cu}(\text{BTD}^{\text{NH}_2})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{DPEphos})][\text{BF}_4]$  (linea tratteggiata). Campioni solidi,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 390 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 630 \text{ nm}$ .

Dopo aver concluso lo studio dei complessi con leganti fosfinici e  $\text{BTD}^{\text{NH}_2}$ , l'attività di ricerca si è focalizzata sulla sintesi di N,N-dimetil-2,1,3-benzotriazol-4-ammino ( $\text{BTD}^{\text{NMe}_2}$ ). Questo composto è stato preparato tramite altri approcci sintetici [53], però non è stato mai caratterizzato tramite spettroscopia NMR. Di conseguenza, si riportano in Figura 52 gli spettri  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  NMR e HSQC.



**Figura 52.** Spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $\text{BTDMe}_2$  in  $\text{CDCl}_3$  a 298 K. Riquadro:  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR e HSQC in  $\text{CDCl}_3$  a 298 K.

A partire dal boroidruro-complesso  $[\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  è stato possibile preparare  $[\text{Cu}(\text{BTDMe}_2)(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ . La presenza della trifenilfosfina e del legante è confermata dagli spettri NMR riportati in Figura 53. Nello specifico è chiaramente visibile a 3.76 ppm un singoletto molto intenso riferito ai protoni dei gruppi metilici. Lo spettro  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR presenta un unico segnale allargato a 0.78 ppm, probabilmente per fenomeni di flussionalità. Le misure di conducibilità in acetone indicano che il complesso in soluzione si comporta da elettrolita 1:1, in accordo con la formulazione proposta. A differenza dei complessi amminici, il complesso  $[\text{Cu}(\text{BTDMe}_2)(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  non esibisce proprietà luminescenti.



**Figura 53.** Spettri  $^1\text{H}$  NMR e  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR di  $[\text{Cu}(\text{BTD}^{\text{NMe}_2})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  in  $\text{CDCl}_3$  a 298 K.

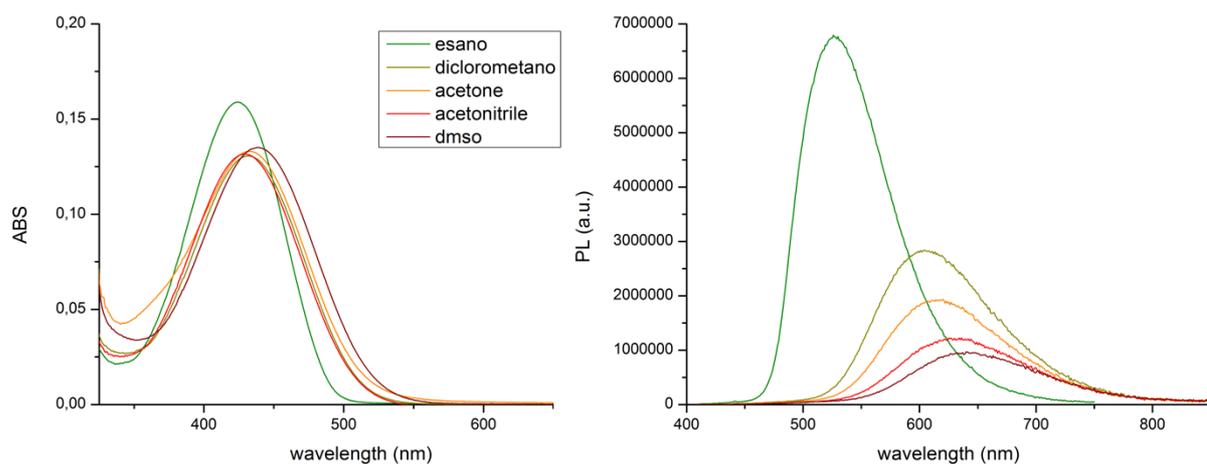
Tuttavia, il legante  $\text{BTD}^{\text{NMe}_2}$  si comporta da cromoforo, manifestando un'apprezzabile fluorescenza nei comuni solventi organici che ha suggerito uno studio sistematico di questa specie mediante misure di assorbimento ed emissione in differenti solventi caratterizzati da diverse polarità e costanti dielettriche  $\epsilon$ . I dati di caratterizzazione suddivisi per solvente impiegato sono riportati nella tabella sottostante.

**Tabella 2.** Dati di fluorescenza di  $\text{BTD}^{\text{NMe}_2}$  nei diversi solventi.

Solvente	$\epsilon$	PL max (nm)	Stokes shift ( $\text{cm}^{-1}$ )	PLQY (%) <sup>a</sup>
Esano	1.9	526	4559	52
Diclorometano	8.9	604	6613	41
Acetone	20.7	616	6872	23
Acetonitrile	37.5	630	7448	16
Dimetilsolfossido	46.7	642	7244	18

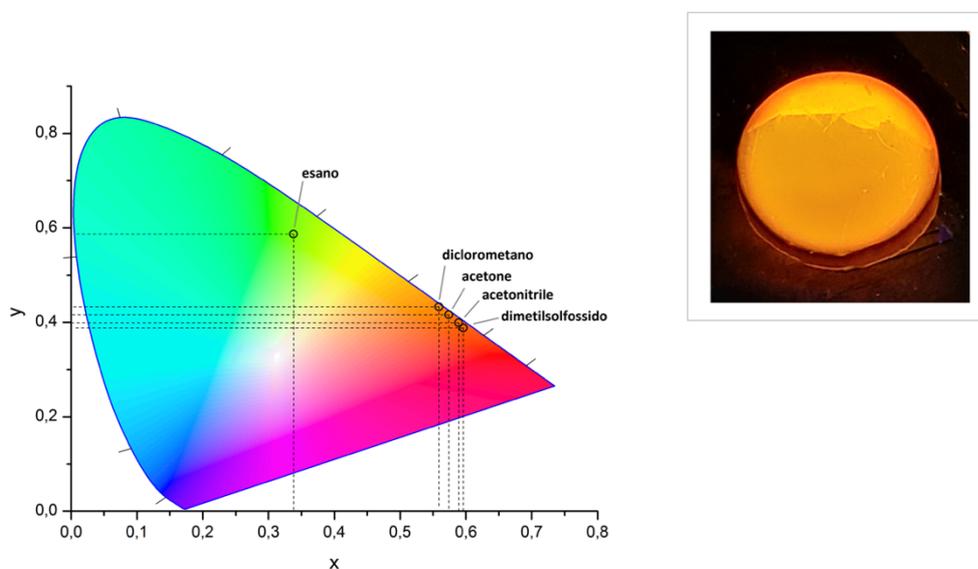
<sup>a</sup> Valori ottenuti utilizzando antracene in etanolo come standard (PLQY = 27% [54]).

Come illustrato in Figura 54, l'impiego di solventi con un valore di  $\epsilon$  maggiore ha comportato un *red-shift* del massimo di emissione in soluzione e una conseguente diminuzione della resa quantica. Le differenze più sostanziali si osservano passando dall'esano al diclorometano. In Figura 55 viene riportato il diagramma CIE 1931 del  $\text{BTD}^{\text{NMe}_2}$  con le rispettive coordinate calcolate per i vari solventi.



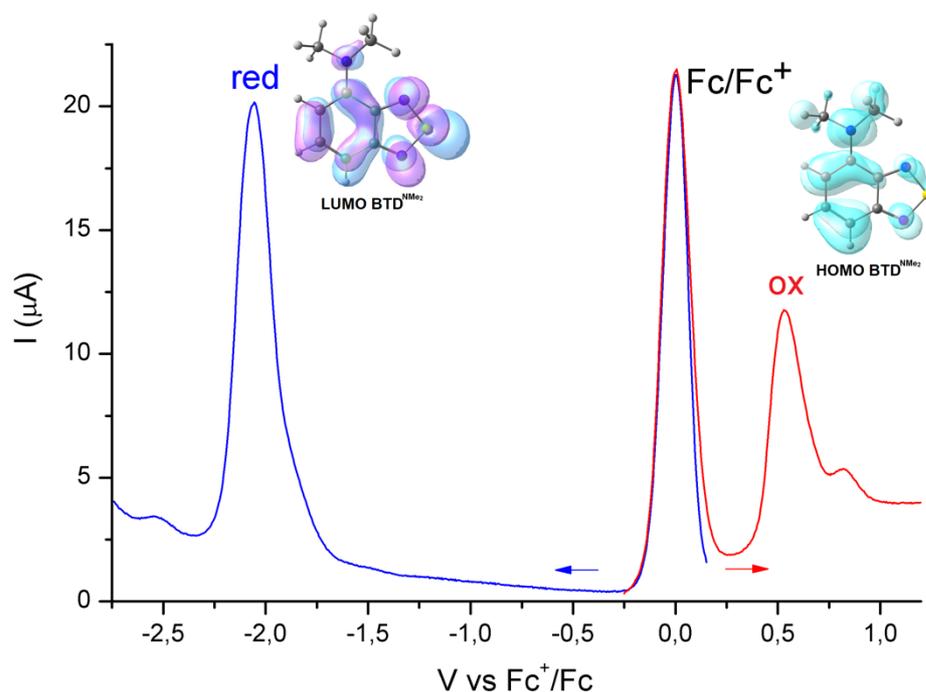
**Figura 54.** Spettri di assorbimento ed emissione di soluzioni  $5 \cdot 10^{-5}$  M di  $\text{BTD}^{\text{NMe}_2}$  in diversi solventi.

Le proprietà luminescenti di  $\text{BTD}^{\text{NMe}_2}$  vengono mantenute per incapsulamento in una matrice di PMMA e l'emissione è confrontabile con quella osservata con solventi di media polarità, come osservabile in Figura 55.



**Figura 55.** Coordinate CIE 1931 dell'emissione di  $\text{BTD}^{\text{NMe}_2}$  in vari solventi. Riquadro:  $\text{BTD}^{\text{NMe}_2}$ @PMMA irradiato con luce nel vicino ultravioletto.

Le proprietà fotoluminescenti sono state studiate dal punto di vista voltammetrico e tramite calcoli di tipo DFT. Le voltammetrie ad onda quadra mostrate in Figura 56, legate a processi irreversibili di ossidazione e riduzione, permettono di stimare un *gap* HOMO-LUMO intorno a 2.5 eV, in ottimo accordo con l'*onset* dello spettro di assorbimento in acetonitrile (Figura 54). Gli orbitali di frontiera sono di tipo  $\pi$  e  $\pi^*$ , localizzati sull'eterociclo benzotriadiazolico, ma le immagini riportate in Figura 56 evidenziano chiaramente la partecipazione del sostituyente NMe<sub>2</sub> a entrambi gli orbitali.



**Figura 56.** Voltammetrie ad onda quadra di BTD<sup>NMe2</sup> (CH<sub>3</sub>CN/LiClO<sub>4</sub>, ferrocene come riferimento interno) e orbitali molecolari di frontiera (valore di isosuperficie 0.03 a.u.).

## 4. Conclusioni

Durante l'attività di tirocinio è stato possibile sintetizzare nuovi complessi luminescenti di rame(I) con leganti a base di benzotriazolo. La maggior parte dei composti esibisce un'apprezzabile luminescenza nella regione dell'arancio-rosso, con intervalli di eccitazione che spaziano dalla regione dell'UV fino al visibile. I tempi di vita di queste specie sono nell'ordine dei microsecondi, in linea con emissioni che vedono coinvolti stati eccitati di tripletto.

La tipologia di leganti ancillari impiegati ha alterato alcune importanti proprietà come il massimo di emissione, il tempo di vita e la resa quantica. Ad esempio, nei complessi con formula  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{P}^{\wedge}\text{P})][\text{BF}_4]$ , la presenza di una fosfina bidentata come DPEphos ha comportato un *red-shift* rispetto all'impiego di due molecole di trifenilfosfina. Il valore del *gap* HOMO-LUMO è stato stimato sulla base di misure di voltammetria e risulta in accordo con gli spettri PLE.

L'impiego di leganti ancillari C-donatori come l'isonitrile CNAr al posto delle fosfine non ha permesso di ottenere migliori risultati probabilmente a causa del minor ingombro sterico del legante CNAr, il quale favorisce processi di decadimento di tipo non-radiativo.

Nel caso di  $[\text{Cu}(\text{BTD})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  è stato possibile determinare la struttura del complesso mediante diffrazione ai raggi X. È stata confermata la formazione di un raro esempio di derivato tricoordinato di rame(I) luminescente. I calcoli DFT per questa specie hanno confermato la disposizione trigonale dei leganti e suggeriscono che l'emissione fosforescente sia di tipo  $^3\text{LC}$ .

Complessi tetracoordinati sono stati ottenuti impiegando i leganti BTD e  $\text{BTD}^{\text{NH}_2}$  a partire da  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$  come precursore di Cu(I). La presenza di una molecola di acetonitrile coordinata non ha però permesso di limitare la distorsione da tetraedro a planare quadrato dello stato eccitato, con una conseguente diminuzione delle rese quantiche di luminescenza.

Per quanto riguarda il  $\text{BTD}^{\text{NMe}_2}$ , non è stato possibile preparare complessi luminescenti a partire da questo legante. Tuttavia, nei comuni solventi organici esso si comporta da cromoforo esibendo un'apprezzabile fluorescenza che viene mantenuta anche per incapsulamento in una matrice di PMMA.

## 5. Bibliografia

- [1] (a) M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, 2<sup>nd</sup> ed., Springer, Heidelberg, 2015. (b) A. Harriman, *Coord. Chem. Rev.* 28 (1979) 147.
- [2] V. Balzani, S. Campagna, *Topics in Current Chemistry*, 280, Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [3] J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.* 110 (2010) 2729.
- [4] V. Balzani, S. Campagna, *Topics in Current Chemistry*, 281, Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [5] (a) L. Pereira, *Organic Light Emitting Diodes. The Use of Rare Earth and Transition Metals*, CRC Press, Boca Raton, 2012. (b) H. Xu, R. Chen, Q. Sun, W. Lai, Q. Su, W. Huang, X. Lu, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 3259. (c) V. W. W. Yam, K. M. C. Wong, *Chem. Commun.* 47 (2011) 11579.
- [6] (a) Y. Yue, T. Grusenmeyer, Z. Ma, P. Zhang, R. H. Schmehl, D. N. Beratan, I. V. Rubtsov, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 10407. (b) V.W.W. Yam, K.K.W. Lo, *Chem. Soc. Rev.* 28 (1999) 323.
- [7] D. V. Scaltrito, D. W. Thompson, J. A. O'Callaghan, G. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* 28 (2000) 243.
- [8] (a) W. Holzer, A. Penzkofer, T. Tsuboi, *Chem. Phys.* 308 (2005) 93. (b) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 4. (c) K. Y. Zhang, S. Liu, Q. Zhao, F. Li, W. Huang, *Luminescent and Photoactive Transition Metal Complexes as Biomolecular Probes and Cellular Reagents*, Springer Verlag, Berlin, 2015. (d) J. A. G. Williams, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1783.
- [9] (a) M. S. Wrighton, D. L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 998. (b) K. S. Schanze, D. B. MacQueen, T. A. Perkins, L. A. Cabana, *Coord. Chem. Rev.* 122 (1993) 63. (c) R. J. Shaver, D. P. Rillema, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 4101. (d) L. A.

Sacksteder, A. P. Zipp, E. A. Brown, J. Streich, J. N. Demas, B. A. DeGraff, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4335.

[10] (a) J. A. G. Williams, S. Develay, D. L. Rochester, L. Murphy, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 2596. (b) J. Kalinowski, V. Fattori, M. Cocchi, J. A. G. Williams, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2401. (c) K.M. C. Wong, V. W. W. Yam, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 2477. (d) C. Bronner, O. S. Wenger, *Dalton Trans.* 40 (2011) 12409.

[11] (a) E. R. T. Tiekink, J.G. Kang, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 1627. (b) C. M. Che, S. W. Lai, *Applications and Future Directions in the Life Sciences*, Wiley-VCH, 2009.

[12] Q. C. Zhang, H. Xiao, X. Zhang, L. J. Xu, Z. N. Chen, *Coord. Chem. Rev.* 378 (2019) 121.

[13] (a) L. A. Büldt, O. S. Wenger, *Chem. Sci.* 8 (2017) 7359. (b) P. Chábera, Y. Liu, O. Prakash, E. Thyrhaug, A. El Nahhas, A. Honarfar, S. Essén, L.A. Fredin, T.C.B. Harlang, K.S. Kjær, K. Handrup, F. Ericson, H. Tatsuno, K. Morgan, J. Schnadt, L. Häggström, T. Ericsson, A. Sobkowiak, S. Lidin, P. Huang, S. Styring, J. Uhlig, J. Bendix, R. Lomoth, V. Sundström, P. Persson, K. Wärnmark, *Nature* 543 (2017) 695. (c) J. Chen, Q. Zhang, F. K. Zheng, Z. F. Liu, S. H. Wang, A. Q. Wu, G. C. Guo *Dalton Trans.* 44 (2015) 3289. (d) D. Hausmann, A. Kuzmanoski, C. Feldmann, *Dalton Trans.* 45 (2016) 6541.

[14] Y. Liu, S. C. Yiu, C. L. Ho, W. Y. Wong, *Coor. Chem. Rev.* 375 (2018) 514.

[15] R. D. Costa, E. Ortì., H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli, *Angew. Chem. Int.*, 51 (2012) 8178.

[16] F. Parmeggiani, A. Sacchetti, *J. Chem. Educ.* 89 (2012) 946.

[17] (a) A. Vogler, H. Kunkely, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7211. (b) K. R. Kyle, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5005. (c) K. R. Kyle, C. K. Ryu, J. A. Di Benedetto, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2954. (d) A. Døssing, C. K. Ryu, S. Kudo, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 5132. (e) F. De Angelis, S. Fantacci, A. Sgamellotti, E. Cariati, R. Ugo, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 10576. (f) P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chem. Rev.* 99 (1999) 3625.

- [18] K. Tsuge, Y. Chishina, H. Hashiguchi, Y. Sasaki, M. Kato, S. Ishizaka, N. Kitamura, *Coord. Chem. Rev.* 306 (2016) 636.
- [19] (a) R. A. Rader, D. R. McMillin, M. T. Buckner, T. G. Matthews, D. J. Casadonte, R. K. Lengel, S. B. Whittaker, L. M. Darmon, F. E. Lytle, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5906. (b) K. Kubiček, S. T. Veedu, D. Storozhuk, R. Kia, S. Techert, *Polyhedron* 124 (2017) 166. (c) C. Bizzarri, C. Strabler, J. Prock, B. Trettenbrein, M. Ruggenthaler, C. H. Yang, F. Polo, A. Iordache, P. Brüggele, L. De Cola, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 10944.
- [20] Q. Zhang, J. Ding, Y. Cheng, L. Wang, Z. Xie, X. Jing, F. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 2983.
- [21] (a) F. Liu, Y. Jin, B. Liu, R. Li, Y. Deng, W. Li, F. Jian, *Chin. J. Chem.* 30 (2012) 1069. (b) J. L. Chen, P. Song, J. Liao, H. R. Wen, R. Hong, Z. N. Chen, Y. Chi, *Inorg. Chem. Commun.* 13 (2010) 1057. (c) J. L. Chen, Z. H. Guo, H. G. Yu, L. H. He, S. J. Liu, H. R. Wen, J. Y. Wang, *Dalton Trans.* 45 (2016) 696.
- [22] L. Bergmann, C. Braun, M. Nieger, S. Bräse, *Dalton Trans.* 47 (2018) 608.
- [23] H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs: Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence*, Wiley-VHC, 2019.
- [24] (a) Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Adv. Mater.* 26 (2014) 7931. (b) G. Li, Z. Q. Zhu, Q. Chen, J. Li, *Organic Electronics* 69 (2019) 135. (c) R. Czerwieńiec, J. Yu, H. Yersin, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 8293. (d) M. J. Leitzl, F. R. Kühle, H. A. Mayer, L. Wesemann, H. Yersin, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 11823.
- [25] M. J. Leitzl, V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, H. Yersin, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 16032.
- [26] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1330.
- [27] A. V. Artem'ev, A. Yu. Baranov, M. I. Rakhmanova, S. F. Malysheva, D. G. Samsonenko, *New. J. Chem.* 44 (2020) 6916.

- [28] K. Xu, B.-L. Chen, R. Zhang, L. Liu, X.-X. Zhong, L. Wang, F.-Y. Li, G.-H. Li, K. A. Alarmy, F.-B. Li, W.-Y. Wong, H.-M. Qin, *Dalton Trans.* 49 (2020) 5859.
- [29] J.-J. Wang, C. Chen, W.-G. Chen, J.-S. Yao, J.-N. Yang, K.-H. Wang, Y.-C. Yin, M.-M. Yao, L.-Z. Feng, C. Ma, F.-J. Fan, H.-B. Yao, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 3686.
- [30] (a) R. Peng, M. Li, D. Li, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 1. (b) X. Q. Liang, H. P. Xiao, B. L. Liu, Y. Z. Li, J. L. Zuo, X. Z. You, *Polyhedron* 27 (2008) 2494. (c) J. Troyano, J. Perles, P. Amo-Ochoa, J. I. Martínez, M. Concepción Gimeno, V. Fernández-Moreira, F. Zamora, S. Delgado, *Chem. Eur. J.* 22 (2016) 18027.
- [31] L. P. Xue, J. J. Tao, *J. Clust. Sci.* 27 (2016) 1729.
- [32] E. Lucenti, E. Cariati, A. Previtali, D. Marinotto, A. Forni, V. Bold, V. Ch. Kravtsov, M. S. Fonari, S. Galli, L. Carlucci, *Cryst. Growth Des.* 19 (2019) 1567.
- [33] C. Bizzarri, E. Spuling, D. M. Knoll, D. Volz, S. Bräse, *Coord. Chem. Rev.* 373 (2018) 49.
- [34] (a) M. Bortoluzzi, J. Castro, M. Giroto, F. Enrichi, A. Vomiero, *Inorg. Chem. Commun.* 102 (2019) 141. (b) V. Ferraro, M. Bortoluzzi, J. Castro, A. Vomiero, S. You, *Inorg. Chem. Commun.* 116 (2020) 107894.
- [35] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, 4<sup>th</sup> ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 1996.
- [36] R. N. Keller, H. D. Wycoff, *Inorg. Synth.* 2 (1946) 1.
- [37] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.
- [38] (a) I. C. Gerber, J. G. Ángyán, *Chem. Phys. Lett.* 415 (2005) 100. (b) J. D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 6615. (c) Y. Minenkov, Å. Singstad, G. Occhipinti, V. R. Jensen, *Dalton Trans.* 41 (2012) 5526. (d) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297.
- [39] M. A. L. Marques, C. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, E. K. U. Gross, *Lecture Notes in Physics*, 706, Springer-Verlag, Berlin, 2006.

- [40] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [41] Bruker, APEX3, SMART, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2015.
- [42] (a) P. McArdle, K. Gilligan, D. Cunningham, R. Dark, M. Mahon, *CrystEngComm*, 6 (2004) 303. (b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* 71 (2015) 3.
- [43] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* 71 (2015) 3.
- [44] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* 41 (2008) 466.
- [45] A. P. Komin, M. Carmack, *J. Heterocycl. Chem.* 12 (1975) 829.
- [46] F. da Silva Miranda, A. M. Signori, J. Vincente, B. da Souza, J. P. Priebe, B. Szpoganicz, N. S. Gonçalves, A. Neves, *Tetrahedron*. 64 (2008) 5410.
- [47] Y. Liu, Y. Lu, M. Prashad, O. Repič, T. J. Blacklock, *Adv. Synth. Catal.* 347 (2005) 217.
- [48] D. A. Bashirov, T. S. Sukhikh, N. V. Kuratieva, E. A. Chulanova, I. V. Yushina, N. P. Gritsan, S. N. Konchenko, A. V. Zibarev, *RSC Adv.* 4 (2014) 28309.

- [49] M. D. Reddy, F. R. Fronczek, E. B. Watkins, *Org. Lett.* 18 (2016) 5620.
- [50] C. Bianchini, C. A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 924.
- [51] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* 28 (1990) 68.
- [52] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2367.
- [53] N. M. Slavachevskaya, I. A. Belen'kaya, N. S. Tsepova, E. I. Levocheskaya, I. I. Krasil'nikov, *Pharm. Chem. J.* 10 (1976) 327.
- [54] D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 1107.