



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale
in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

**Sintesi e caratterizzazione di complessi
luminescenti di centri metallici d^{10} con leganti
azoto- ed ossigeno-donatori**

Relatore

Prof. Marco Bortoluzzi

Correlatore

Dott.ssa Valentina Ferraro

Laureando

Filippo Baggio

Matricola 860113

Anno Accademico

2020 / 2021

Indice

Pagina

1. Introduzione	3
1.1 Luminescenza nei complessi di metalli di transizione	3
1.2 Luminescenza nei complessi di rame(I)	8
1.3 Luminescenza nei complessi di zinco(II)	12
1.4 Applicazioni dei complessi luminescenti di zinco(II)	20
1.5 Luminescenza dei derivati di zinco(II) allo stato solido	26
1.6 Scopo delle tesi	30
2. Parte sperimentale	32
2.1 Reagenti e solventi	32
2.2 Strumentazione	32
2.3 Calcoli computazionali	33
2.4 Sintesi dei leganti	34
2.4.1 Sintesi di 1,10-fenantrolin-5,6-dione, phen-dione	34
2.4.2 Sintesi di 4-nitro-2,1,3-benzotriadiazolo, BTD^{NO_2}	35
2.4.3 Sintesi di 4-ammino-2,1,3-benzotriadiazolo, BTD^{NH_2}	35
2.4.4 Sintesi di N,N-dimetil-4-ammino-2,1,3-benzotriadiazolo, $\text{BTD}^{\text{NMe}_2}$	36
2.4.5 Sintesi di trifenilfosfinossido, O=PPh_3	37
2.4.6 Sintesi di N,N,N',N'-tetrametil-P-indol-1-il diammine fosfonica, $\text{O=P(NMe}_2\text{)Ind}$	38
2.5 Sintesi di complessi precursori	39
2.5.1 Sintesi di CuCl	39
2.5.2 Sintesi di Zn(NCS)_2	39
2.6 Sintesi di complessi di rame(I)	40
2.6.1 Sintesi di $[\text{Cu(BZO)}_2(\text{PPh}_3)_2][\text{ClO}_4]$ e $[\text{Cu(BZF)}_2(\text{PPh}_3)_2][\text{ClO}_4]$	40
2.7 Sintesi di complessi di zinco(II)	41
2.7.1 Sintesi di $[\text{ZnX}_2(\text{phen-dione})]$ ($\text{X} = \text{Br, I}$) e $[\text{Zn(NCS)}_2(\text{phen-dione})]$	41
2.7.2 Sintesi di $[\text{ZnX}_2\text{L}_2]$ e $[\text{ZnX}_2(\text{L-L}')]^*$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$; $\text{L} = \text{BZO, BTZ, BTD}$; $\text{L-L}' = \text{BTD}^{\text{NMe}_2}$)	41
2.7.3 Sintesi di $[\text{Zn(NCS)}_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{BZO, BTZ}$)	44
2.7.4 Sintesi di $[\text{ZnX}_2(\text{O=PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$)	45
2.7.5 Sintesi di $[\text{Zn}(\text{O=PPh}_3)_2(\text{phen-dione})][\text{PF}_6]_2$	46
2.7.6 Sintesi di $[\text{ZnBr}(\text{O=PPh}_3)_2(\text{L})][\text{ClO}_4]$ ($\text{L} = \text{BZO, BTD}$) e $[\text{ZnBr}(\text{O=PPh}_3)_2(\text{BTZ})_2][\text{ClO}_4]$	47
2.7.7 Sintesi di $[\text{Zn}(\kappa^2\text{-OAc})_2(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{O=PPh}_3, \text{O=P(NMe}_2\text{)}_2\text{ind}$)	48
2.7.8 Sintesi di $[\text{Zn(NCS)}_2(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{O=PPh}_3, \text{O=P(NMe}_2\text{)}_2\text{ind}$)	49
2.7.9 Sintesi di $[\text{ZnBr}\{\text{O=P(NMe}_2\text{)}_2\text{ind}\}_2(\text{L})_2][\text{ClO}_4]$ ($\text{L} = \text{BZO, BTZ}$)	49
3. Risultati e discussione	51
3.1 Complessi di Cu(I)	51
3.2 Complessi di Zn(II)	56
4. Conclusioni	73
5. Bibliografia	74

1. Introduzione

1.1 Luminescenza nei complessi di metalli di transizione

In presenza di opportuni leganti i complessi di metalli appartenenti al blocco d e al blocco f possono esibire proprietà luminescenti dovute all'eccitazione degli elettroni presenti allo stato fondamentale, con coinvolgimento di specifici orbitali molecolari. Esistono due categorie di complessi luminescenti distinguibili a seconda che il fotone emesso provenga dal centro metallico o dai leganti coordinati.

I complessi di manganese(II) [1] e cromo(III) [2] appartengono alla prima tipologia, nonostante i leganti presenti nella sfera di coordinazione possano essere coinvolti in maniera indiretta nelle transizioni elettroniche. Nel caso del Cr(III) la transizione radiativa coinvolge comunemente lo stato fondamentale $^4A_2(^4F)$ e il livello $^2E(^2G)$. La forza del campo esercitato dai leganti influenza la separazione energetica tra gli stati eccitati $^2E(^2G)$ e $^4T_2(^4F)$, quest'ultimo associato ad una forte distorsione della geometria rispetto allo stato fondamentale [3]. Nel caso dei complessi di manganese(II) la geometria di coordinazione definisce la lunghezza d'onda del massimo di emissione: i composti tetraedrici emettono infatti nella regione del verde, mentre quelli ottaedrici nella regione dell'arancio-rosso. In base alla regola di selezione di Laporte la transizione $^4T_1(^4G) \rightarrow ^6A(^6S)$ è formalmente proibita per le specie ottaedriche, diversamente da quanto accade per i composti tetraedrici. L'incremento dell'interazione spin-orbita dovuto alla presenza di atomi pesanti nella sfera di coordinazione rilassa le regole di selezione, influenzando i tempi di vita.

Alla prima categoria appartengono anche i complessi luminescenti degli ioni trivalenti dei lantanidi, poiché le transizioni elettroniche interessano livelli spin-orbita relativi alla popolazione degli orbitali $4f$ [4]. Le particolari proprietà ottiche di questi derivati sono determinate dalla mancata partecipazione degli orbitali $4f$ alla formazione del legame con i leganti coordinati. Al contrario di ciò che avviene per i centri metallici del blocco d, le bande di assorbimento ed emissione non vengono allargate dalla struttura vibrazionale dei complessi e per questo motivo si osserva un'elevata purezza cromatica, la quale rende i

complessi luminescenti dei lantanidi molto interessanti per applicazioni tecnologiche. L'emissione è contraddistinta da tempi di vita che oscillano tipicamente tra i micro- e i millisecondi, essendo le transizioni $f-f$ proibite dalle regole di selezione di Laporte [5].

Al contrario, la luminescenza di complessi di metalli a configurazione d^6 , d^8 e d^{10} , come Re(I), Ru(II), Ir(III), Os(II), Au(I), Au(III), Pt(II) e Pt(IV), dipende fortemente dalla natura dei leganti coordinati [6]. I diversi tipi di trasferimenti di carica che coinvolgono il centro metallico e i leganti sono illustrati in Figura 1. Se il meccanismo implica la promozione di un elettrone da un orbitale d del metallo a un orbitale π^* del legante si parla di *metal to ligand charge transfer* (MLCT). Al contrario, se il trasferimento di carica avviene dal legante al centro metallico si tratta di una *ligand to metal charge transfer* o LMCT. Più raramente si possono verificare anche altri tipi di trasferimento di carica come *ligand to ligand charge transfer* (LLCT), *ligand to metal to metal charge transfer* (LMMCT), *metal to metal charge transfer* (MMCT) e *intralegand charge transfer* (ILCT) [7].

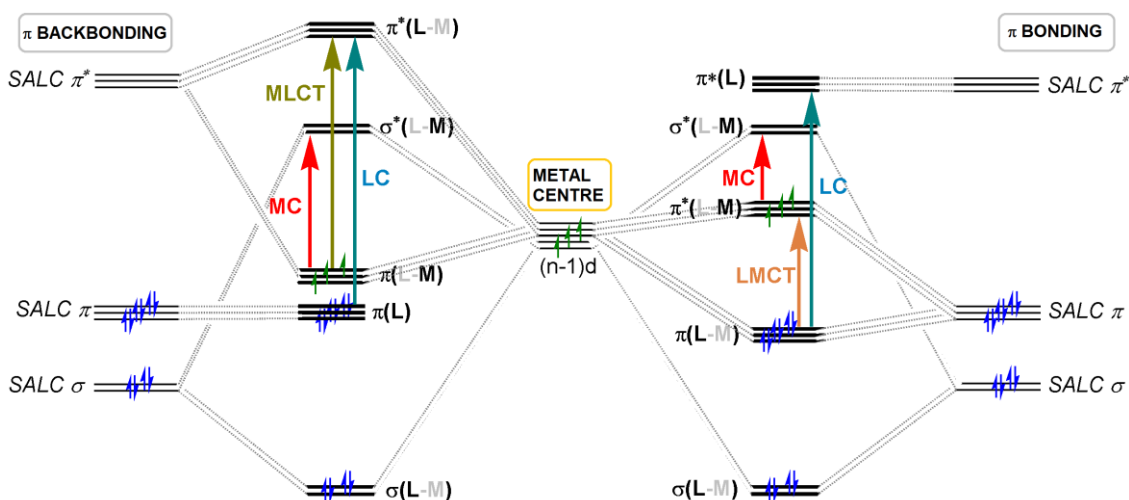


Figura 1. Schema degli orbitali molecolari per un generico complesso ottaedrico ML_6 e possibili transizioni elettroniche: MC in rosso, LMCT in arancione, MLCT in giallo ocra e LC in blu. SALC = *symmetry adapted linear combination*, combinazione lineare di orbitali dei leganti di opportuna simmetria.

In base alle regole di selezione, l'assorbimento di radiazione deve coinvolgere stati elettronici con la stessa molteplicità (es. singoletto \leftarrow singoletto). Il

decadimento elettronico dallo stato eccitato allo stato fondamentale avviene attraverso processi di decadimento non radiativi o di conversione interna, oppure radiativi, che includono i fenomeni di fluorescenza e fosforescenza. La prima ha tempi di vita di pochi nanosecondi, essendo un'emissione spontanea che coinvolge due stati elettronici con la stessa molteplicità di spin ($S_1 \rightarrow S_0$). Al contrario, la fosforescenza è un'emissione formalmente proibita poiché coinvolge stati elettronici con differente molteplicità. Il cambio di molteplicità del sistema avviene attraverso un processo non radiativo conosciuto come *intersystem crossing* ($S_1 \rightarrow T_1$) seguito da un decadimento radiativo ($T_1 \rightarrow S_0$). Ne consegue che i tempi di vita tipici di una fosforescenza sono maggiori rispetto a quelli della fluorescenza e sono normalmente compresi tra i micro- e i millisecondi [4]. Il processo di *intersystem crossing*, cioè il popolamento dello stato eccitato di tripletto T_1 per effetto della interazione spin-orbita, è favorito dagli atomi appartenenti alla seconda e terza serie di transizione. In Figura 2 sono rappresentate le possibili transizioni degli stati elettronici nei processi di assorbimento, emissione fluorescente e fosforescente.

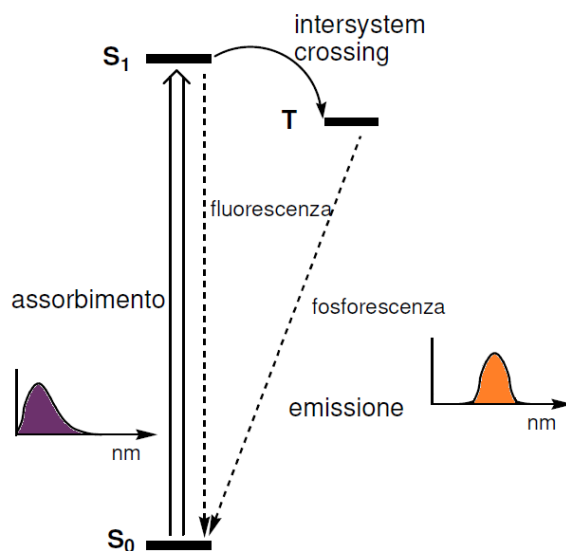


Figura 2. Assorbimento, fluorescenza, fosforescenza e meccanismo di *intersystem crossing*.

Più raramente, è possibile che dallo stato di tripletto T_1 avvenga un meccanismo di *reverse intersystem crossing* (RISC), che riporta il sistema nuovamente in stato singoletto S_1 con conseguente emissione da questo livello.

Questo fenomeno descrive una proprietà nota come *thermally activated delayed fluorescence* (TADF), in cui si osservano due meccanismi concomitanti, una fluorescenza promossa e una ritardata dovuta al RISC. Sono stati ampiamente studiati complessi di centri metallici d^8 e d^{10} , come Pt(II), Pd(II), Au(III), Cu(I) e Zn(II), che esibiscono queste caratteristiche e che risultano particolarmente importanti per applicazioni quali gli OLEDs (*organic light emitting diodes*) [8].

Tra i complessi luminescenti più studiati vi sono quelli di centri metallici con configurazione d^6 come rutenio(II) e osmio(II) combinati con leganti polidentati come la 2,2'-bipiridina (bpy). Il complesso $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ è noto per l'intensa emissione nel visibile con tempi di vita dell'ordine dei microsecondi, sia allo stato solido sia in soluzione [9]. Anche iridio(III) e renio(I) in presenza di leganti chelanti N-donatori come la 2-fenilpiridina e la 1,10-fenantrolina formano complessi ottaedrici luminescenti [10;11]. Con eterociclici aromatici polidentati e forti σ -donatori è possibile invece ottenere complessi luminescenti di platino(II) e oro(III) con geometria planare quadrata [12]. Per quanto riguarda oro(I) e argento(I) si ottengono complessi luminescenti con leganti S- e P-donatori [13]. Più recentemente, anche i complessi di platino(IV) sono stati studiati per le loro proprietà luminescenti, in particolare i derivati aventi formula generica $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{MeCl}]$ dove $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ è una 2-fenilpiridina deprotonata in posizione *orto* [14]. Complessi di platino(II) e iridio(III) come quelli citati vengono comunemente utilizzati nei livelli emittenti degli OLEDs. Infatti, grazie al forte accoppiamento spin-orbita è possibile popolare stati eccitati di tripletto determinando fosforescenze intense caratterizzate da alte rese quantiche e tempi di vita lunghi [15]. In Figura 3 sono riportati alcuni esempi dei complessi luminescenti sopra descritti.

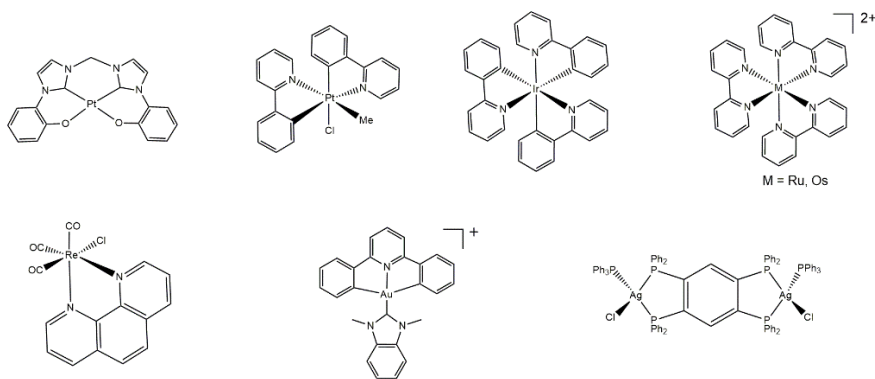


Figura 3. Esempi di complessi luminescenti della seconda e terza serie di transizione.

Oltre ai complessi luminescenti di platino(II) e iridio(II), anche i derivati degli ioni trivalenti dei lantanidi vengono ampiamente impiegati per applicazioni tecnologiche, ad esempio come materiali fotoattivi in sorgenti luminose di ultima generazione. Tuttavia, questi elementi sono costosi e poco abbondanti e il loro recupero è talvolta complicato dalla presenza di inquinanti quali il mercurio [16]. Negli ultimi anni è cresciuto lo studio nei confronti di derivati luminescenti della prima serie di transizione quali possibili sostituiti a minor impatto economico ed ambientale. Alcuni esempi di complessi luminescenti di cromo(III), ferro(III) e manganese(II) sono riportati in Figura 4 [17]. Complessi luminescenti di rame(I) e zinco(II) verranno invece descritti nel dettaglio in seguito.

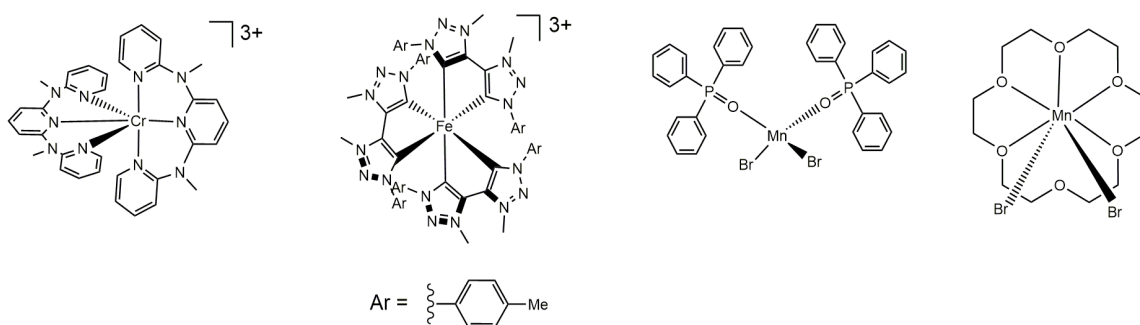


Figura 4. Complessi luminescenti a base di Cr(III), Fe(III) e Mn(II). Da sinistra a destra: $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ [ddpd = 2,6-bis(metil-2-piridinilammino)piridina], $[\text{Fe}(\text{btz})_3]^{3+}$ [btz = 3,3'-dimetil-1,1'-bis(p-tolil)-4,4'-bis(1,2,3-triazol-5-ilidene)], $[\text{MnBr}_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_2]$,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

1.2 Luminescenza nei complessi di rame(I)

Il rame ha configurazione elettronica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ e i principali stati di ossidazione sono Cu(I) (d^{10}) e Cu(II) (d^9). I corrispondenti complessi hanno numero di coordinazione compreso tra 2 e 4 nel primo caso e tra 4 e 6 nel secondo. Per quanto riguarda i complessi tetraordinati, la configurazione elettronica del centro metallico definisce se la geometria finale è tetraedrica oppure planare quadrata. Nei derivati di rame(I) la densità elettronica è distribuita in modo isotropo, essendo gli orbitali $3d$ interamente occupati. Di conseguenza, per minimizzare le repulsioni elettrostatiche i leganti coordinati si dispongono ai vertici di un tetraedro. Invece, per effetto Jahn-Teller i derivati di rame(II) presentano una geometria di coordinazione che può variare dal tetraedro distorto fino al planare quadrato. I complessi di rame(II) sono paramagnetici e normalmente caratterizzati da colorazioni blu-verdi poiché le transizioni $d-d$ del centro metallico determinano assorbimenti nel visibile e nel NIR (*near infrared*). Questi derivati non presentano particolari proprietà luminescenti dato che il passaggio dallo stato eccitato a quello fondamentale si verifica attraverso processi di decadimento non radiativo. Al contrario, oltre ad essere diamagnetici e privi di assorbimenti $d-d$, i composti di rame(I) possono risultare emettenti in presenza di opportuni leganti a causa di meccanismi di tipo MLCT. In questo caso i leganti coordinati influenzano tanto la lunghezza d'onda del massimo dell'emissione quanto i tempi di vita. Questa particolare versatilità dei complessi di rame(I) li rende particolarmente interessanti per applicazioni tecnologiche quali OLEDs e LECs (*light-emitting electrochemical cells*) [18].

Come illustrato in Figura 5, dopo aver assorbito un fotone, si verifica un trasferimento elettronico che tipicamente coinvolge gli orbitali di frontiera HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). Ne consegue che il centro metallico e i leganti risultano rispettivamente formalmente ossidati e ridotti. I leganti devono essere caratterizzati da sistema π -coniugati estesi per poter delocalizzare la densità di carica e quindi stabilizzare lo stato eccitato. Inoltre, l'ingombro sterico nella sfera di coordinazione deve essere tale da prevenire distorsioni allo stato eccitato verso

la geometria planare quadrata che provocherebbero il *quenching* dell'emissione.

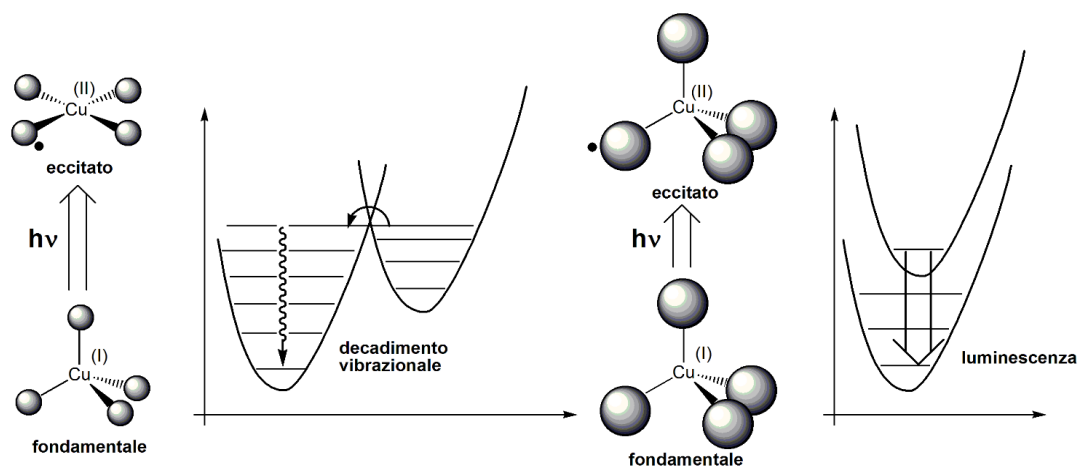


Figura 5. Influenza dell'ingombro sterico dei leganti sul decadimento radiativo e non radiativo nei complessi tetraedrici di rame(I).

Il complesso $[\text{Cu}_4(\mu^3\text{-I})_4(\text{py})_4]$ (py = piridina) riportato in Figura 6 è stato uno tra i primi derivati luminescenti di Cu(I) studiati e presenta delle proprietà riconducibili al fenomeno del termocromismo [19]. Altri *clusters* basati sul core $\{\text{Cu}_4\text{I}_4\}$, denominato "cubano", sono stati ottenuti attraverso la funzionalizzazione della piridina oppure sostituendo l'eterociclo con piperidina, picolina o chinolina, comportando la modifica delle lunghezze d'onda dei massimi di assorbimento ed emissione [20]. Sulla base del complesso $[\text{Cu}_4(\mu^3\text{-I})_4(\text{py})_4]$, sono stati ottenuti numerosi polimeri di coordinazione e MOFs (*metal organic frameworks*) luminescenti di rame(I). La rigidità tipica delle loro strutture consente di ottenere peculiari proprietà ottiche caratterizzate da elevate rese quantiche e lunghi tempi di vita. La presenza di molecole *guest* può inoltre modificare proprietà come lunghezza d'onda ed intensità dell'emissione. Se per interazione con uno specifico analita si verifica un cambiamento reversibile della luminescenza, questi composti possono essere applicati in campo sensoristico [21].

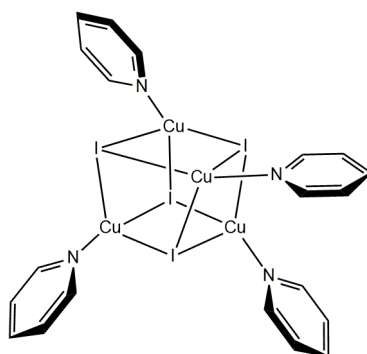


Figura 6. Struttura del complesso $[\text{Cu}_4(\mu^3\text{-I})_4(\text{py})_4]$.

I complessi di rame(I) possono essere generalmente distinti in base alla loro carica in cationici, neutri e anionici. Contrariamente alle prime due classi, i composti anionici di rame(I) non presentano proprietà luminescenti. Le proprietà fotofisiche dei derivati neutri e cationici di rame(I) possono invece essere modificate mediante l'introduzione di gruppi elettronattrattori (EWG) o elettrondonatori (EDG), oppure attraverso l'aumento dell'ingombro sterico e della coniugazione π [22]. I derivati omolettici $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ ed eterolettici $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$, con phen = 1,10-fenantrolina e $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ = trifenilfosfina o DPEphos (bis[2-(difenilfosfinofenil)fenil] etere) costituiscono un'importante famiglia di composti luminescenti di Cu(I) [23]. Il complesso $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ non è luminescente a temperatura ambiente, ma la presenza di sostituenti in posizione 2 e 9 nello scheletro della 1,10-fenantrolina permette di ottenere composti luminescenti aventi formula generica $[\text{Cu}(\text{phen}^{\text{R}2})_2]^+$. Il gruppo sostituito R influisce sulla posizione del massimo dell'emissione e sui tempi di vita dello stato eccitato. Complessi eterolettici derivanti dall'1,10-fenantrolina come quelli riportati in Figura 7 vengono ampiamente impiegati nella preparazione di OLEDs [24].

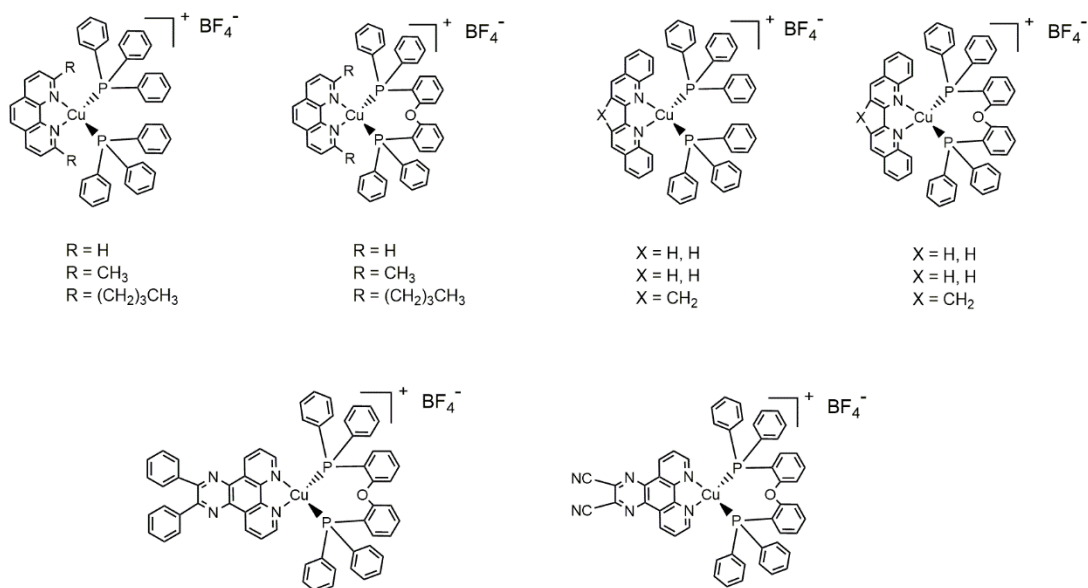


Figura 7. Complessi di Cu(I) con leganti fosfinici e chelanti azotati impiegati negli OLEDs.

L'imidazolo (Him) e i suoi derivati sono ulteriori leganti eterociclici aromatici impiegati per la sintesi di complessi luminescenti di rame(I). Un esempio è riportato dal complesso $[CuBr(PPh_3)_2(Him)]$, le cui proprietà emettenti dipendono, oltre che dagli orbitali dell'eterociclo, anche dal legame σ Cu-Br, sul quale è prevalentemente localizzato l'orbitale HOMO. Tra i derivati dell'imidazolo sono stati impiegati chelanti come la benzoimidazolilpiridina (PyrBimH), i cui complessi eterolettici di Cu(I) ottenuti in combinazione con fosfine come PPh_3 e DPEphos hanno mostrato emissioni nelle regioni del blu e del verde dovute a transizioni MLCT [25].

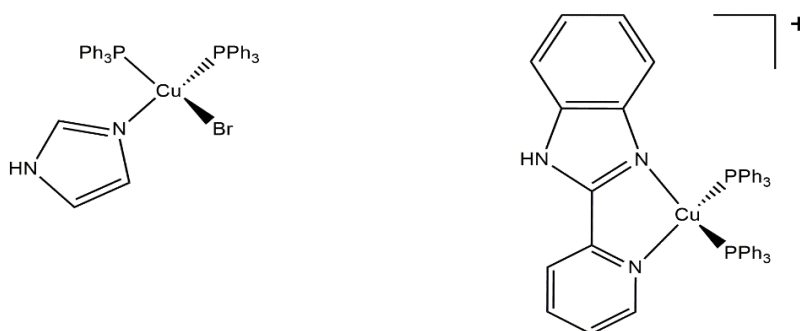


Figura 8. Complessi luminescenti di Cu(I) derivanti dall'imidazolo.

1.3 Luminescenza nei complessi di zinco(II)

Lo zinco ha configurazione elettronica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ e il principale stato di ossidazione è Zn(II) (d^{10}), mentre più raramente e in presenza di leganti fortemente ingombrati è osservabile anche lo Zn(I) . I complessi derivati da zinco(II) hanno numero di coordinazione compreso tra 4 e 6, mentre lo zinco(I) tende a formare specie binucleari. Il primo derivato di zinco(I) ottenuto è stato il decametilzincocene, riportato in Figura 9 [26]. Questo complesso organometallico di tipo *sandwich* si forma per sovrapposizione degli orbitali 4s dello zinco, mentre gli orbitali 4p interagiscono con gli orbitali dei leganti ciclopentadienilici [27].

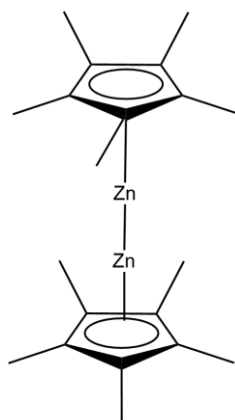


Figura 9. Complesso decametilzincocene $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]$. Cp^* = pentametilciclopentadienuro.

Avendo la *shell d* completamente riempita, lo zinco(II) appartiene agli elementi del *blocco d* ma non è considerato un metallo di transizione. Questo elemento ha infatti un comportamento molto più simile a cationi del gruppo 2, quali il magnesio(II). Tuttavia, diversamente da quest'ultimo tende a formare per lo più composti covalenti e complessi con leganti O-, N- e S-donatori, oltre che alogenuri e cianuro. I numeri di coordinazione compresi tra 4 e 6 permettono la formazione di composti a geometria tetraedrica, bipiramidale trigonale, piramidale a base quadrata e ottaedrica, come illustrato in Figura 10. Queste strutture possono essere modificate per effetto delle interazioni elettrostatiche e dall'ingombro sterico dei leganti [28].

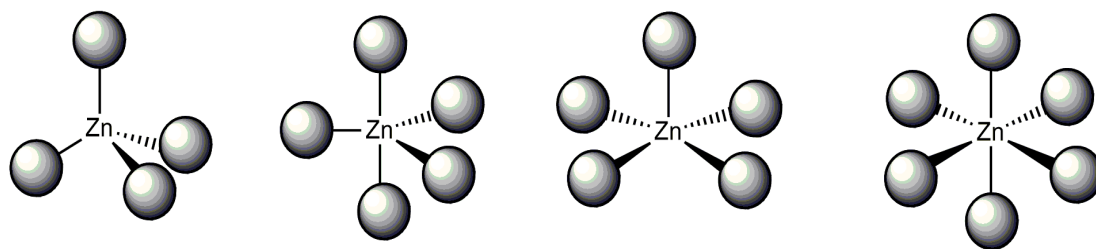


Figura 10. Geometria dei complessi di zinco(II).

Similmente ai derivati di magnesio(II), anche quelli di zinco(II) sono diamagnetici ed incolori, dato che in entrambi i casi si ha un termine spettroscopico S per lo stato fondamentale. La *shell d* piena non rende possibili transizioni *d-d* a carico del metallo. L'assenza di stati di ossidazione superiori a Zn(II) stabili sfavorisce inoltre transizioni di tipo MLCT. Possono avvenire invece transizioni LC e LLCT, oppure transizioni LMCT che coinvolgono gli orbitali *s* e *p* vuoti di Zn(II) e orbitali π dei leganti. Il centro metallico può partecipare a transizioni LMCT anche con orbitali σ^* di antilegame derivanti dalla sovrapposizione di orbitali *d* con SALC σ dei leganti, perciò gli stati eccitati a più bassa energia possono essere descritti in modo più accurato come un misto tra LMCT e LLCT [29]. Il complesso $[\text{Zn}(\text{pmbp})_2][\text{ClO}_4]_2$ (pmbp = 4,4'-difenil-6,6'-dimetil-2,2'-bipirimidina) riportato in Figura 11 rappresenta il primo derivato di zinco(II) caratterizzato da proprietà fotoluminescenti attribuibili a fosforescenza. A 77 K e in soluzione di metanolo il composto presenta un'emissione centrata a 428 nm con tempo di vita dell'ordine dei microsecondi, attribuita a transizioni nel sistema π dei leganti [30].

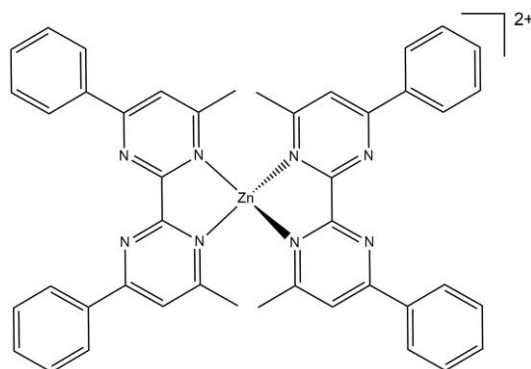


Figura 11. Complesso di zinco(II) con 4,4'-difenil-6,6'-dimetil-2,2'-bipirimidina (pmbp).

Nella maggior parte dei casi i complessi di zinco(II) manifestano proprietà fotoluminescenti attribuibili alla fluorescenza di eterocicli coordinati [31]. Tra i leganti più utilizzati ci sono basi di Schiff derivanti dalla salicilaldeide. Attraverso l'introduzione di opportuni gruppi elettron-attrattori o elettron-donatori possono essere modificate le proprietà ottiche dei complessi derivati [32]. Appartengono a questa categoria leganti tetradentati di tipo *salen*, ottenuti per condensazione tra salicilaldeidi e diammine [33]. Quando il ponte tra i gruppi imminici non è coniugato si verifica uno spostamento del massimo di emissione verso il blu (*blue-shift*), mentre quando è coniugato avviene invece un *red-shift* [34]. In leganti [N,O]-donatori come i derivati del 1-fenil-3-metil-4-formil-5 pirazolone riportati in Figura 12 il ponte diamminico non è coniugato e porta ad un relativamente elevato *gap* energetico tra gli orbitali di frontiera, con conseguente spostamento ipsocromico della fluorescenza [35].

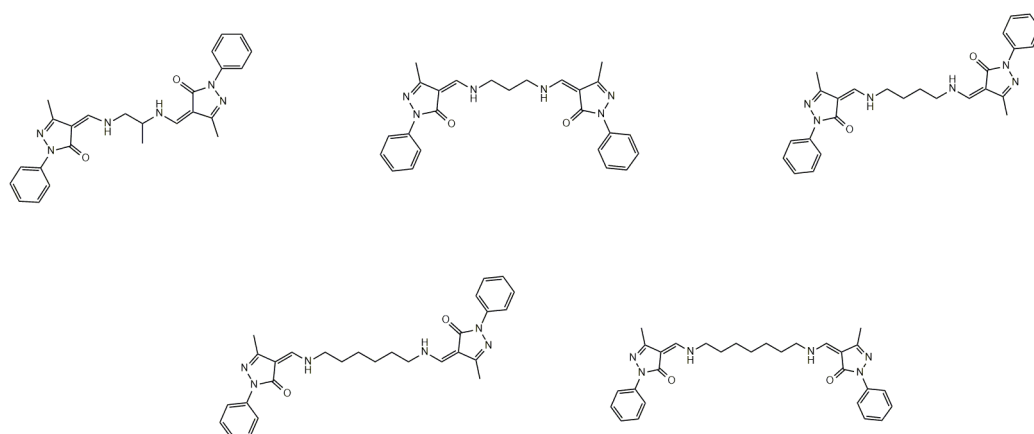


Figura 12. Basi di Schiff derivate dall'1-fenil-3-metil-4-formil-5 pirazolone.

Nel caso dei complessi di zinco con struttura piramidale a base quadrata riportati in Figura 13a, ottenuti per reazione con la base di Schiff tetradentata *N,N*-bis(2-piridinmetilen)-1,3-propandiammina, il massimo dell'emissione fluorescente in soluzioni di DMF/metanolo (1:10) risulta influenzato dal tipo di legante X coordinato al centro metallico e segue l'andamento $N_3^- > Cl^- > NCS^- > Br^- > I^-$. Il legante libero mostra un'emissione centrata a 300 nm che si sposta a 308 nm ($\lambda_{eccitazione} = 279$ nm) per effetto della coordinazione al centro metallico. Questo spostamento del massimo di emissione è accompagnato anche da un

notevole aumento dell'intensità della fluorescenza, come evidenziato in Figura 13b [36].

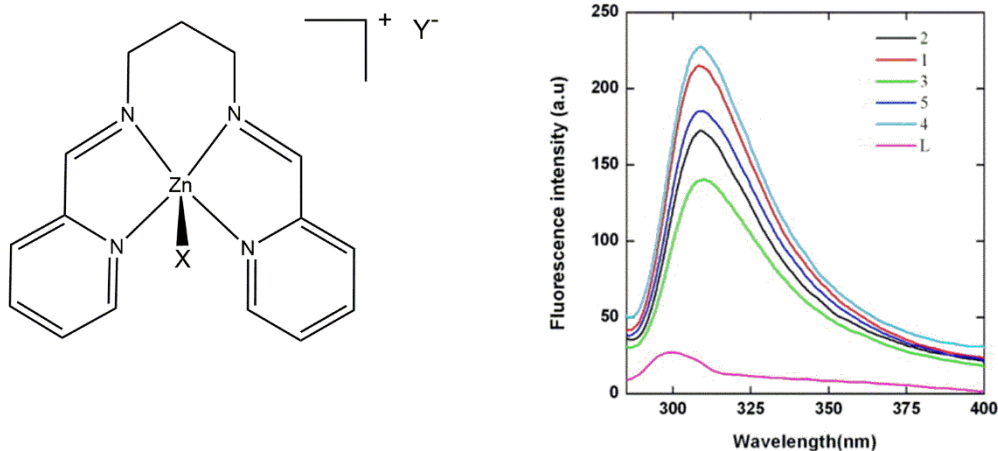


Figura 13. a) Complessi piramidali a base quadrata con formula generica $[ZnLX][Y]$ con $L = N,N$ -bis(2-piridinmetilen)-1,3-propandiammina, $X = Cl$ (1), Br (2), I (3), N_3 (4), NCS (5) e $Y = ClO_4$ (1-4), NCS (5). b) Spettri di emissione dei complessi e del legante libero.

Come anticipato, l'introduzione di gruppi elettron-donatori (EDG) altera le proprietà luminescenti. Ad esempio, si è osservato che in derivati di $Zn(II)$ della 4-fenil-2,2';6,2''-terpiridina (Figura 14) l'emissione passa da viola ad arancione-rosso all'aumentare del carattere σ -donatore del gruppo $-R$. Questo comportamento è stato spiegato attraverso misure elettrochimiche, che hanno mostrato che i complessi dove il gruppo $-R$ è un forte EDG hanno un basso potenziale di ossidazione e quindi un orbitale di frontiera HOMO energeticamente elevato [37].

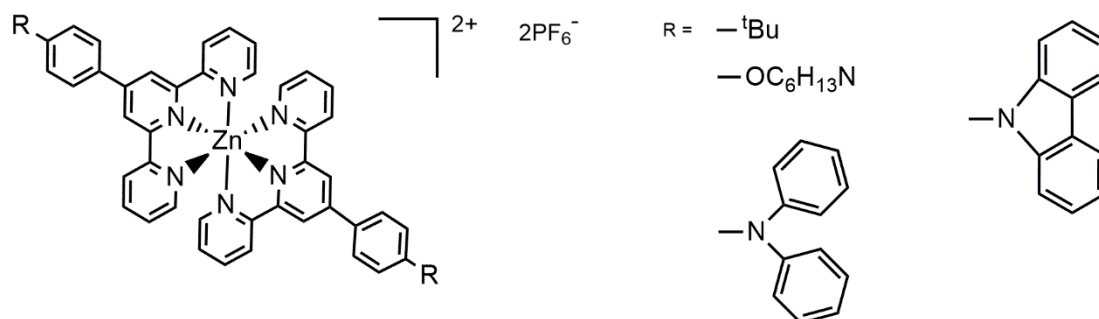


Figura 14. Complessi di zinco(II) con leganti derivati dalla 4-fenil-2,2';6,2''-terpiridina.

Alcuni leganti quando si coordinano al centro metallico possono portare alla formazione di composti caratterizzati da meccancromismo, ovvero con emissione modificabile in seguito all'applicazione di uno stimolo esterno, ad esempio una forza meccanica tipo *grinding*. Il complesso bis(salicilaldiminato)zinc(II) riportato in Figura 15a presenta un sistema π -coniugato molto esteso e esibisce proprietà attribuibili al meccancromismo caratterizzate da un *red-shift* pari a circa 100 nm dopo essere stato macinato [38]. Il processo è reversibile e si verifica anche se viene applicato uno stimolo di diversa natura, ad esempio l'esposizione a vapori di vari solventi (vapocromismo), come avviene per il complesso riportato in Figura 15b. Questo fenomeno può essere spiegato considerando il modo in cui la disposizione di molecole e complessi allo stato solido si modifica per effetto di interazioni intermolecolari π - π , legami idrogeno e deboli interazioni metallo-metallo.

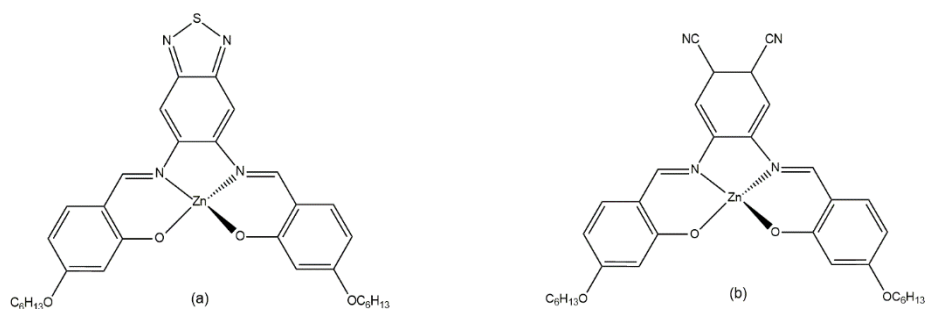


Figura 15. a) Complesso bis(salicilaldiminato) di zinco(II) con benzotriadiazolo a ponte. b) Complesso di zinco(II) con leganti derivati dalla condensazione di 4-(esilossi)-2-idrossibenzaldeide e 4,5-diamminoftalonitrile.

Il fenomeno del vapocromismo trova applicazione nel rilevamento dei composti organici volatili (VOCs). Un esempio è il complesso di $[Zn(bpy)(aba)_2]$ (Figura 16), dove bpy è la 2,2'-bipiridina e aba è il dimetilamminobenzoato, che manifesta vapocromismo per esposizione a vapori di nitrobenzene. Le molecole di solvente determinano forti interazioni C-H...O, insieme ad interazioni π - π tra il gruppo aba e le molecole di nitrobenzene. Un altro complesso di zinco(II) che manifesta vapocromismo in presenza di vapori di benzene e altri composti aromatici è $[Zn(phen)(aba)_2]$, dove phen è la 1,10-fenantrolina [39].

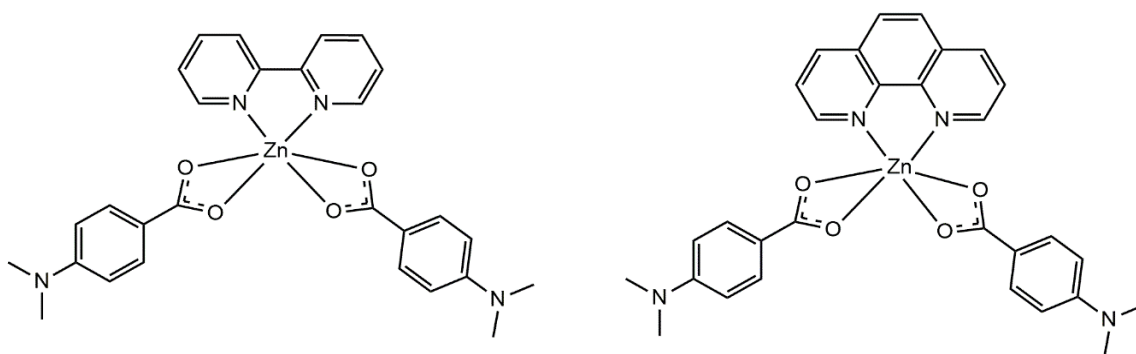


Figura 16. Complessi di $[Zn(bpy)(aba)_2]$ e $[Zn(phen)(aba)_2]$.

Un altro fenomeno che può modificare il massimo di emissione è l'acidocromismo. Diversamente dal legante libero, il salicilaldiminato-complesso di zinco(II) con sostituenti benzotiazoli riportato in Figura 17 subisce una modifica del massimo di emissione se esposto a vapori di HCl o di NH₃ a causa di reazioni gas-solido superficiali. Il composto allo stato solido è caratterizzato da un'emissione centrata nella regione del giallo a 588 nm, che si sposta di circa 90 nm nella regione del rosso per esposizione a vapori di acido cloridrico al 36%. L'esposizione ad una soluzione di ammoniaca al 25% provoca invece uno spostamento ipsocromico di circa 8 nm. Quando il complesso ZnL₂ viene sottoposto prima al trattamento con HCl e poi a quello con NH₃ il massimo dell'emissione si sposta in modo irreversibile nella regione dell'arancione-rosso, precisamente a 635 nm [40].

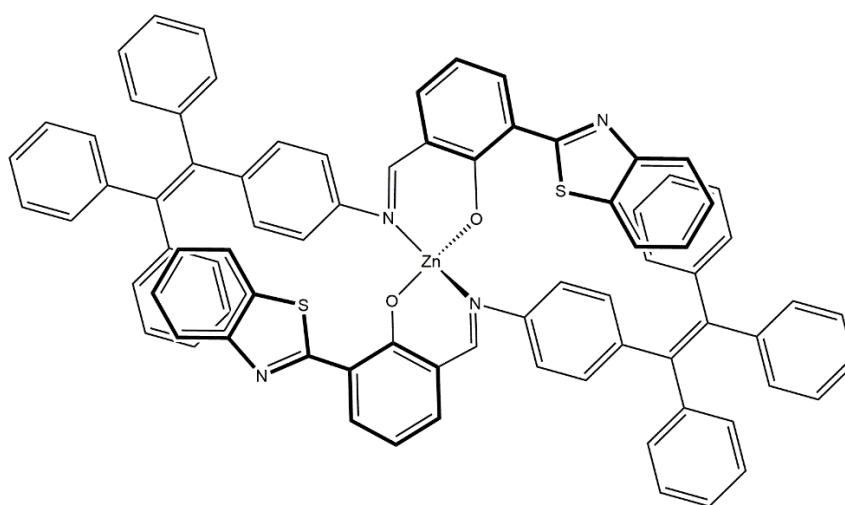


Figura 17. Complesso omolettico di Zn(II) con legante derivato dalla condensazione di 3-(2-benzotiazolil)-2-idrossibenzaldeide e 4-(1,2,2-trifeniletinil)benzenammina.

Un altro legante ampiamente studiato per la sintesi di complessi fluorescenti di zinco(II) è la 1,3-imidazo[1,5-a]piridina. I derivati di questo composto aromatico normalmente esibiscono emissioni centrate a 360 nm con rese quantiche comprese tra 15 e 21% in soluzioni di diclorometano e *Stokes shifts* compresi tra 80 e 140 nm. Gli alogeno-complessi riportati in Figura 18a e ottenuti con 1,3-imidazo[1,5-a]piridina 3-aryl sostituita manifestano un'intensa emissione nella regione del blu centrata tra 442 e 482 nm. Tuttavia, si osserva una diminuzione di resa quantica passando dal cloro allo iodio per effetto dell'interazione spin-orbita [41]. Recentemente sono stati ottenuti altri leganti per introduzione in posizione *para* della 1,3-imidazo[1,5-a]piridina di un gruppo elettrodonatore, $-CF_3$ o di uno elettronattrattore, $-tBu$ (Figura 18b). Rispetto ai leganti liberi è stata osservata un leggera estensione verso il rosso dello spettro di assorbimento e uno spostamento verso il blu delle bande di emissione, con conseguente riduzione dello *Stokes shift*. L'inatteso spostamento a lunghezze d'onda più brevi delle bande di emissione, particolarmente evidente per il legante con sostituente $-CF_3$, è stato attribuito al cambio di configurazione del legante (*trans* \rightarrow *cis*) causato dalla coordinazione a $ZnCl_2$ [42].

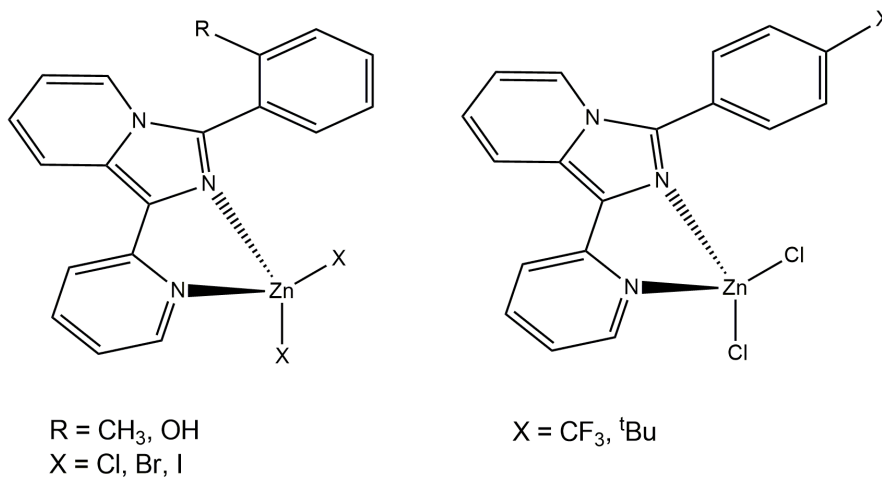
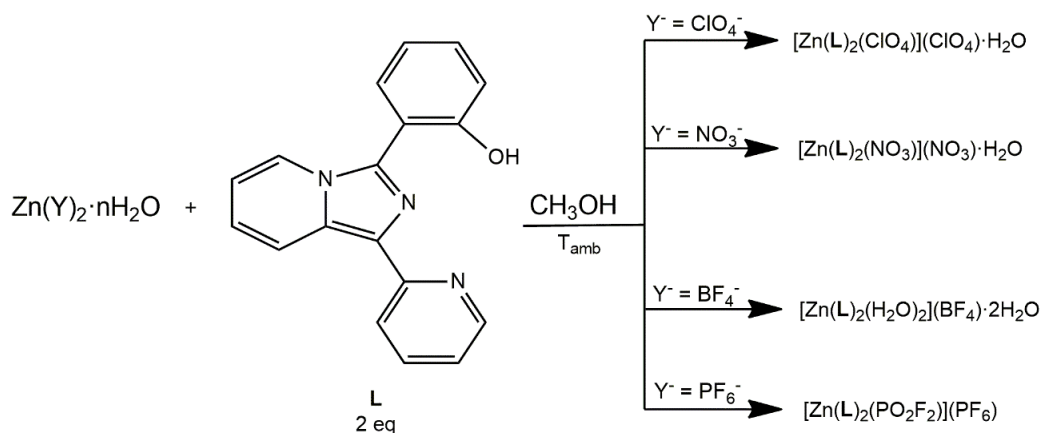


Figura 18. Complessi di zinco(II) derivati dalla 1,3-imidazo[1,5-a]piridina.

Un altro legante bidentato N-donatore derivato dalla 1,3-imidazo[1,5-a]piridina è il 2-(1-(piridin-2-il)imidazo[1,5-a]piridin-3-il)fenolo, che per reazione con sali idrati di Zn(II) (Schema 1) ha permesso di isolare complessi caratterizzati da

un'intensa emissione nella regione del blu-verde ($\lambda_{\text{max}} = 491\text{-}500\text{ nm}$), con rese quantiche comprese tra 9 e 16% [43].



Schema 1. Sintesi di complessi di Zn(II) con il legante 2-(1-(piridin-2-il)imidazo[1,5-a]piridin-3-il)fenolo.

Nel caso dei complessi omolettici con leganti derivati dall'imidazo[1,5-a]piridin-3-il)fenolo riportati in Figura 19 è stato osservato che l'introduzione di sostituenti in posizione *para* all'anello fenolico provoca delle modifiche tanto nel massimo quanto nell'intensità di emissione dei complessi. Il fenomeno è interpretato considerando che l'energia degli orbitali HOMO cresce all'aumentare della forza del gruppo elettrondonatore, provocando delle modifiche al *gap* HOMO-LUMO. Tanto più piccola è la differenza energetica tra gli orbitali di frontiera, tanto maggiore è la lunghezza d'onda del massimo di emissione [44].

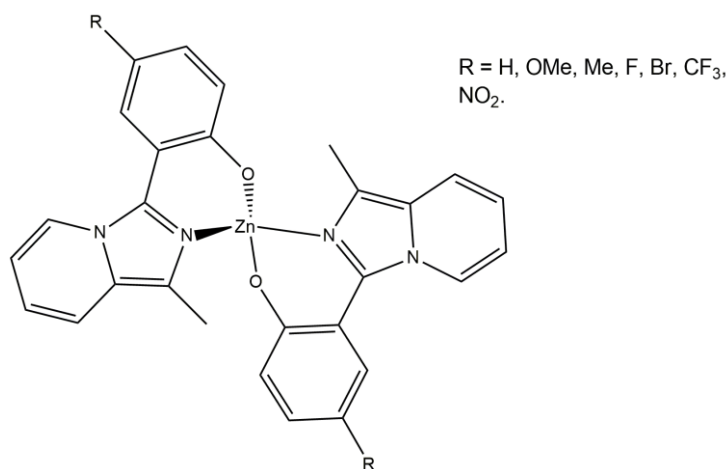


Figura 19. Complessi di zinco con leganti derivati dall'imidazo[1,5-a]pirid-3-il)fenolo.

La maggior parte dei complessi di zinco(II) descritti sopra presenta proprietà fotoluminescenti dovute alla transizione $S_1 \rightarrow S_0$. Un metodo per poter utilizzare gli eccitoni in stato di tripletto è tramite il *reverse intersystem crossing* (RISC), sfruttando il processo TADF precedentemente descritto. In Figura 20 sono riportati i primi complessi binucleari di zinco(II) che esibiscono proprietà attribuibili alla TADF. In entrambi i complessi il decadimento dell'emissione è una bi-esponenziale caratterizzata da due tempi di vita, uno dell'ordine dei nanosecondi e l'altro dei microsecondi. Il primo è associato ad una fluorescenza diretta, mentre il secondo diminuisce all'aumentare della temperatura tra 100 K e 300 K, come si osserva normalmente per i complessi che esibiscono TADF, in quanto il RISC $T_1 \rightarrow S_1$ risulta accelerato. Il tempo di vita fluorescente ritardato è stato misurato attorno a 2.0-2.5 μs ed è considerevolmente più basso rispetto ai composti TADF organici per la presenza di due centri di zinco(II), i quali favoriscono il processo di *reverse intersystem crossing* [45].

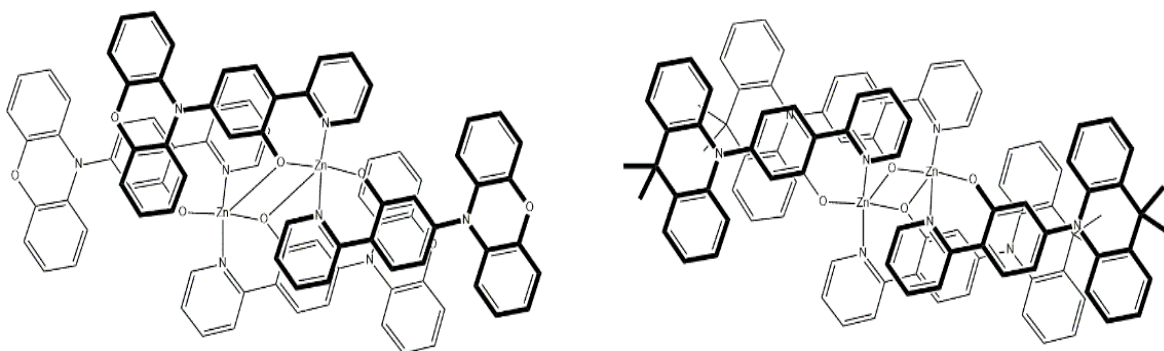


Figura 20. Complessi binucleari di Zn(II) che esibiscono TADF.

1.4 Applicazioni dei complessi luminescenti di zinco(II)

I complessi di zinco(II) si presentano come possibile alternativa rispetto ai complessi di iridio(III), platino(II) e osmio(III) per la produzione di *organic light-emitting diodes* (OLEDs) per via della loro bassa tossicità, maggiore abbondanza del centro metallico e quindi minor costo. Inoltre, le loro proprietà fotoluminescenti li rendono particolarmente interessanti come alternativa alle molecole organiche aromatiche, le quali si adoperano normalmente per

ottenere OLEDs con emissione centrata nella regione del blu, ma sono caratterizzate da scarsa durata e purezza cromatica.

Generalmente un OLED è formato da diversi strati compresi tra due elettrodi, catodo e anodo. I dispositivi possono essere progettati per emettere uno o più colori, o anche luce bianca, grazie al fenomeno dell'elettroluminescenza. La composizione di un OLED varia in base all'applicazione ma normalmente è costituito da un catodo, uno strato che trasporta gli elettroni (ETL), uno strato emettente (EML), uno strato che trasporta le lacune elettroniche (HTL), un anodo e un substrato vetroso o polimerico. Quando viene applicata una differenza di potenziale la corrente elettrica inizia a circolare tra catodo e anodo. Questo comporta che gli elettroni vengano direzionati nel ETL e successivamente nello strato emettente. Contemporaneamente gli elettroni sono attratti dall'anodo con formazione di lacune elettroniche nello HTL. Questo moto elettronico rende ETL ricco di cariche negative e HTL ricco di cariche positive. Infine, nello EML l'elettrone incontra una lacuna, forma uno stato neutro chiamato eccitone, che torna allo stato fondamentale trasferendo l'energia al materiale fotoattivo [46]. I materiali con cui sono costituiti gli elettrodi sono metalli, ossidi metallici e nanomateriali a base di carbonio. L'anodo più comune è formato da un ossido misto di indio e stagno (ITO), mentre il catodo è comunemente composto da alluminio o da metalli più elettropositivi. In Figura 21 è raffigurata la struttura di un tipico OLED a più strati.

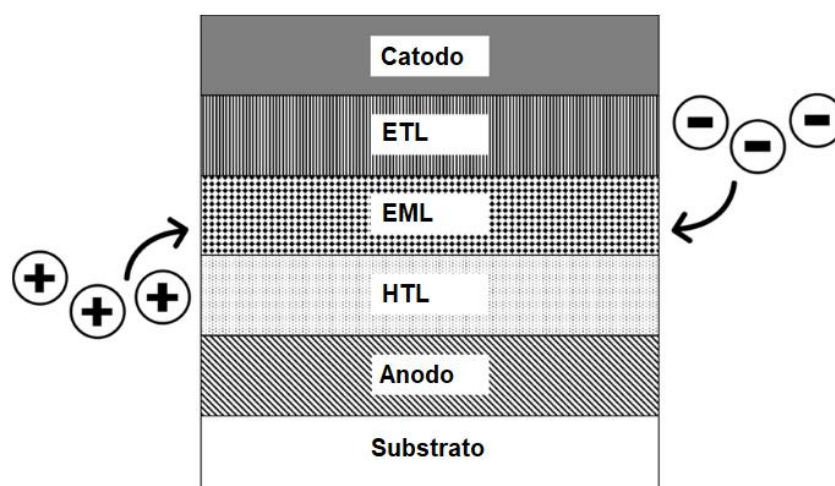


Figura 21. Composizione di un OLED.

Inizialmente i complessi luminescenti di zinco(II) sono stati utilizzati all'interno dello strato emittente. La preparazione di OLEDs bianchi (WOLEDs, *white organic light-emitting diodes*) ha destato grande interesse per via delle potenziali applicazioni nella retroilluminazione degli schermi LCD (*liquid crystal display*) e come candidati a sostituire le lampadine incandescenti a filamento di tungsteno. La prima tecnica adottata per la sintesi di WOLEDs consisteva nel disperdere pigmenti fluorescenti blu, rossi e verdi in una matrice di polivinilcarbazolo. In seguito, sono state introdotte diverse migliorie, come ad esempio un sistema a strati formato da due colori complementari. Quest'ultima strategia, già ampiamente impiegata per la preparazione di OLEDs fosforescenti, ha permesso di ottenere un WOLED ad elevata illuminanza accoppiando il pigmento arancione luminescente 4-(dicianometilene)-2-metil-6-(*p*-dimetil-amminostiril)-4*H*-pirano con il complesso fluorescente blu Zn(HPB)₂, dove HPB è il 2-(2-idrossifenil)benzoxazolato. Con un sistema a più strati costituito dalla combinazione di Zn(HPB)₂ e del complesso luminescente giallo Zn(HPB)(mq) (mq = 2-metil-8-idrossichinolina), entrambi riportati in Figura 22, è stato possibile ottenere un WOLED caratterizzato da una luce bianca molto pura con coordinate CIE $x = 0.29$ e $y = 0.38$. L'emissione bianca si avvicina a quella teorica localizzata a $x = y = 0.33$ nel diagramma CIE [47].

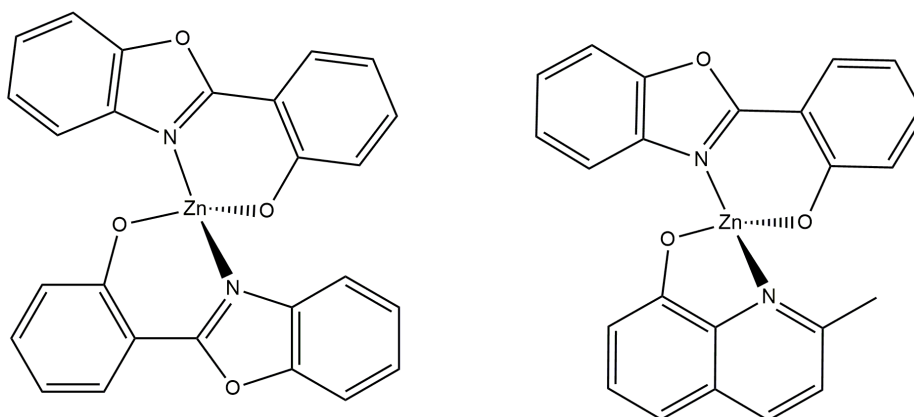


Figura 22. Complessi di zinco(II) utilizzati per ottenere WOLEDs.

Si possono ottenere WOLEDs anche attraverso il drogaggio dello strato emittente. Per esempio, la 4,4',4''-tris(*N*-carbazolil)trifenilammina (TCTA) è stata drogata con i complessi di zinco(II) formati da leganti di tipo salen riportati in

Figura 23 e caratterizzati da un'emissione fluorescente blu. Nel caso del composto in Figura 23c è stato possibile ottenere coordinate CIE prossime a quelle della luce bianca, pari a $x = 0.33$ e $y = 0.34$. In assenza di TCTA, i dispositivi ottenuti sono caratterizzati da emissione blu-azzurra o giallo chiaro nel caso del composto in Figura 23a [48].

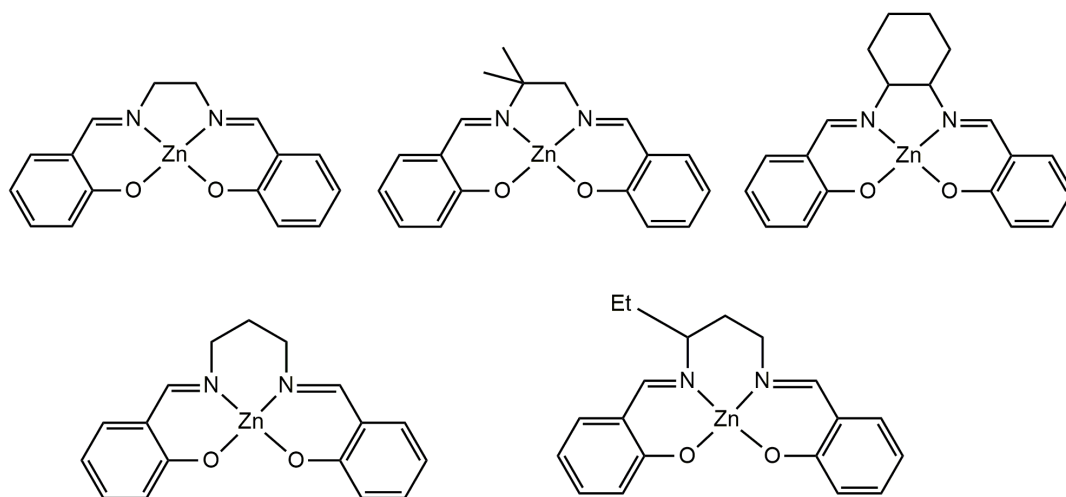


Figura 23. Complessi di zinco(II) con leganti di tipo salen utilizzati come dopanti.

Come già precedentemente evidenziato, i complessi di zinco(II) ottenuti con le basi di Schiff sono contraddistinti da un'intensa emissione nella regione del blu dovuta al frammento derivante dalla salicilaldeide. Questi composti sono inoltre caratterizzati da una buona capacità di trasporto elettronico, elevate rese quantiche fluorescenti, termostabilità e capacità di modificare l'emissione per funzionalizzazione del legante. Tutte queste proprietà li rendono potenziali candidati per essere utilizzati come strato emittente per la fabbricazione di OLEDs con emissione centrata nella regione del blu. Recentemente, il 4-acetilpirazolone si è rivelato una possibile alternativa alla salicilaldeide per la preparazione di complessi fluorescenti da applicare negli OLEDs. Per esempio, il complesso omolettico riportato in Figura 24 è stato impiegato per la preparazione di OLEDs caratterizzati da efficienza quantica esterna (EQE) compresa tra 2.1 e 3.3% [49].

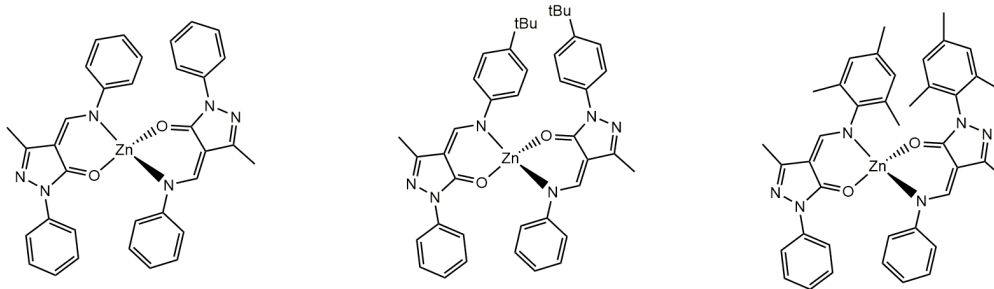


Figura 24. Complessi di zinco(II) basati sul 4-acetilpirazolo impiegati per la fabbricazione di OLEDs.

Grazie alla struttura rigida e alle migliori proprietà termiche, i complessi di zinco(II) sono stati studiati anche come *host* al posto delle matrici organiche utilizzate convenzionalmente. Il primo esempio riportato in letteratura riguarda l'utilizzo di $Zn(BTZ)_2$ (BTZ = bis-2-(idrossifenil)benzotiazolato, Figura 25a) come *host* per il 5,6,11,12-tetrafenilnaftacene (rubrene). La buona sovrapposizione presente tra lo spettro di emissione del materiale *host* e quello di assorbimento del rubrene favorisce fenomeni di trasferimento energetico di tipo Förster. Ad una concentrazione di dopante pari allo 0.05%, è stato possibile ottenere dispositivi con una doppia emissione, determinando emissione finale bianca con coordinate CIE $x = 0.33$ e $y = 0.34$. La medesima strategia *host-guest* è stata applicata utilizzando $Zn(PPM)_2$ e $Zn(PFPPM)_2$ (PPM = fenildipirrilmetene; PFPPM = pentafluorofenildipirrilmetene) come materiali *host* (Figura 25b-c). Impiegando il colorante fluorescente rosso 4-(dicianometilen)-2-*tert*-butil-6-(1,1,7,7-tetrametiljulolidil-9-enil)-4*H*-pirano come *guest* è stato possibile ottenere un dispositivo luminescente con $Zn(PPM)_2$. Invece, con $Zn(PFPPM)_2$ non è stata osservata alcuna luminescenza probabilmente a causa della minore sovrapposizione tra gli spettri di emissione ed assorbimento di *host* e *guest* [50].

I complessi di zinco(II) sono stati studiati anche come specie *host* per composti *guest* fosforescenti con lo scopo di ridurre il *quenching* da concentrazione, evitare transizioni di fase durante l'elettroluminescenza e innalzare la temperatura di transizione vetrosa. Per esempio, il derivato di Zn(II) del legante 2-idrossi-6-metossifenilbenzotiazolo riportato in Figura 25d è stato impiegato nello HTL in combinazione con $Ir(piq)_3$, dove *piq* è la base coniugata della 2-

fenil-isochinolina. In questo modo è stato possibile ottenere un OLED fosforescente rosso con prestazioni migliori in termini di EQE, che passa dal 12.6% utilizzando il 4,4'-bis(*N*-carbazoli)bifenile come *host* al 17.5% [51].

Similmente, anche complessi come bis(2-(oxazol-2-il)fenolato)zinco(II) ($ZnOx_2$) e bis(2-(1-metil-1*H*-imidazol-2-il)fenolato)zinco(II) ($ZnIm_2$) sono stati impiegati come specie *host* per ottenere OLEDs fosforescenti rispettivamente nel verde e nel blu (Figura 25e-f). Nel primo caso è stato adoperato $Ir(ppy)_3$ ($ppy = 2$ -fenilpiridina) come *guest*, mentre nel secondo caso è stato utilizzato bis[(4,6-difluorofenil)-piridin](picolinato)iridio(III), ottenendo EQE rispettivamente di 23.5 e 20.1% [52].

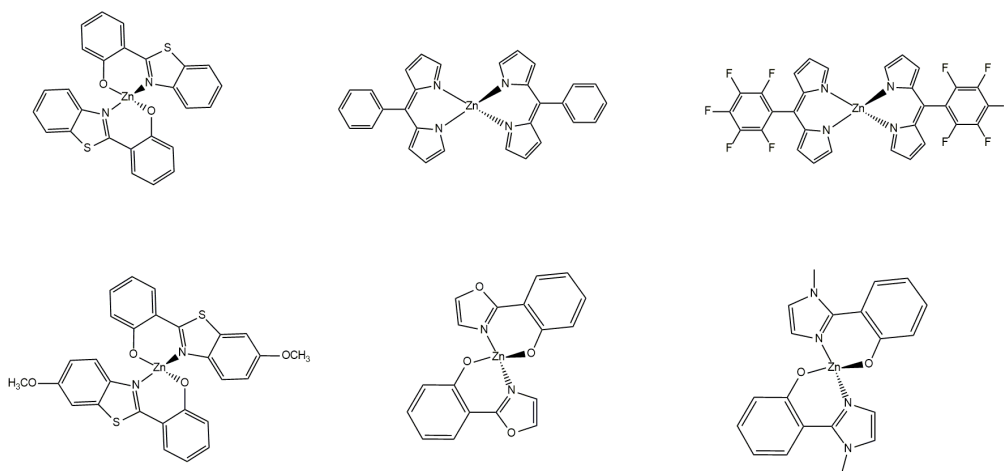


Figura 25. Complessi di zinco(II) utilizzati come specie *host*. Da sinistra a destra: a) $Zn(BTZ)_2$, b) $Zn(PPM)_2$, c) $Zn(PFPPM)_2$, d) $Zn(BTZ-6-OMe)_2$, e) $ZnOx_2$, f) $ZnIm_2$.

Infine, un'altra applicazione dei complessi di zinco(II) consiste nell'utilizzarli nello ETL, possedendo una maggiore capacità di trasportare gli elettroni rispetto a materiali convenzionalmente utilizzati di tipo Mq_3 , dove $M = Al, Ga$ o In e $q = 8$ -idrossichinolinato. Gli OLEDs composti da Znq_2 e $Zn(bq)_2$, dove $bq = 10$ -idrossibenzo[h]chinolinato, hanno dimostrato una efficienza 2.2 e 1.4 volte superiore rispetto a Alq_3 . Il dispositivo basato su Znq_2 ha inoltre mostrato coordinate CIE pari a $x = y = 0.15$, migliori in termini di purezza cromatica per l'elettroluminescenza blu. Confrontando Alq_3 con un dispositivo ottenuto utilizzando nello ETL $Zn(phen)q$ si è invece osservata una diminuzione del

voltaggio richiesto, suggerendo una migliore capacità di iniezione elettronica rispetto a Alq₃ [53].

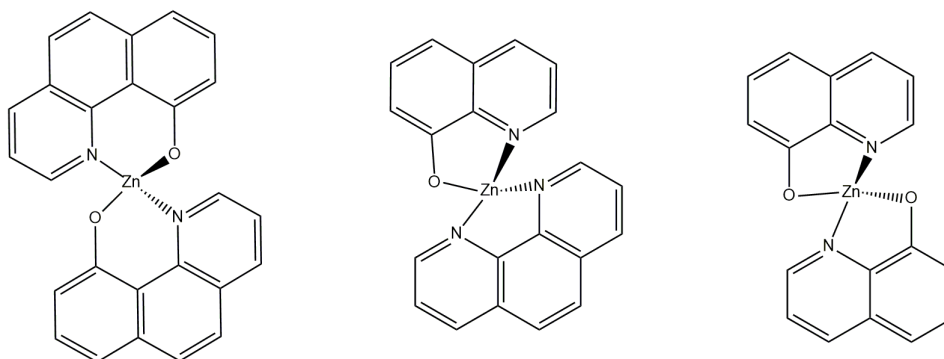


Figura 26. Complessi di zinco(II) utilizzati come ETL.

1.5 Luminescenza dei derivati di zinco(II) allo stato solido

Lo zinco(II) esibisce intense proprietà fotoluminescenti anche allo stato solido, per esempio quando si trova come solfuro. Infatti, ZnS in presenza di attivatori come rame, argento o manganese viene comunemente applicato per la preparazione di tubi catodici, schermi ai raggi X e prodotti caratterizzati da luminescenza persistente. Il drogaggio con argento determina un'emissione blu caratterizzata da tempi di vita corti per effetto della ricombinazione degli ioni argento(I) a livello interstiziale. Nel caso del rame l'emissione è invece più lunga e caratterizzata da due bande, la cui intensità dipende dalla composizione finale del cristallo. La prima si trova nella regione del verde ed è dovuta alla sostituzione dello zinco(II) con ioni rame(I), mentre la seconda è nel blu ed è dovuta ad una combinazione dello stesso fenomeno e di ioni rame(I) incorporati a livello interstiziale. Infine, nel caso del manganese(II) la banda è centrata nel giallo a causa della transizione ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ propria di questo centro metallico. Aumentando la concentrazione di ioni manganese(II) la banda si sposta nella regione dell'arancione per effetto delle interazioni tra gli ioni [54].

ZnS è stato anche ampiamente studiato nella sintesi di *quantum dots* (QDs), nanoparticelle formate da un materiale semiconduttore inglobato in una *shell* normalmente funzionalizzata con leganti organici. Quest'ultima ha lo scopo di migliorare l'efficienza della fotoluminescenza ed evitare la decomposizione dei

nanocristalli contenuti al suo interno [55]. Le dimensioni dei QDs mediamente sono comprese tra 1 e 10 nm e al variare di queste si osservano proprietà fotoluminescenti differenti. Questo aspetto è spiegabile grazie al confinamento quantico, un fenomeno che avviene quando il raggio del nanocristallo di semiconduttore diventa confrontabile con il *Bohr exciton radius*, cioè alla distanza media tra elettroni e lacune all'interno di un materiale. Al di sotto del *Bohr exciton radius* un materiale è considerato in regime di confinamento forte. Di conseguenza il *bandgap* aumenta al diminuire della dimensione del QD e si originano livelli energetici discreti agli estremi della banda di valenza e di conduzione. Anche la separazione tra questi livelli aumenta al diminuire delle dimensioni, comportando uno spostamento ipsocromico del massimo di emissione, come è osservabile in Figura 27 [56].

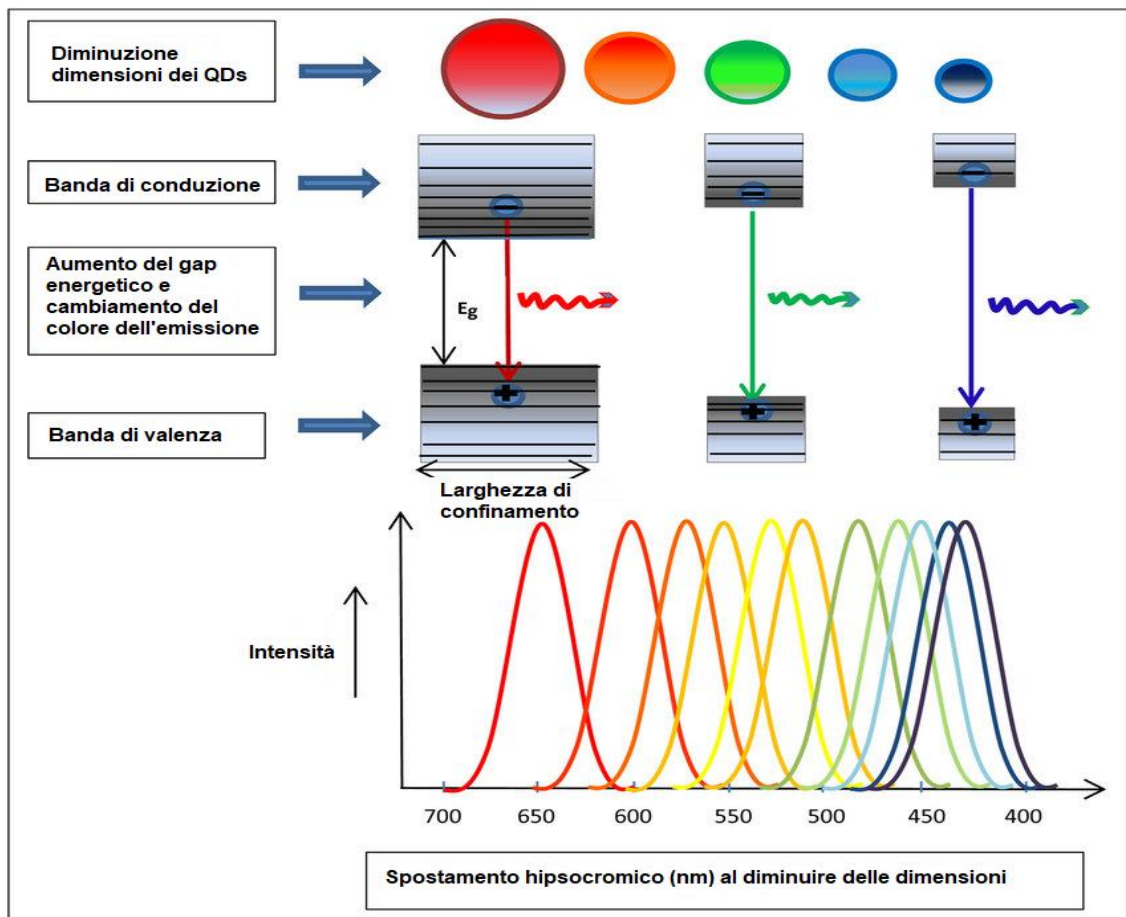


Figura 27. Effetti del confinamento quantico nei QDs.

La diretta dipendenza fra dimensioni e proprietà fotoluminescenti ha permesso ai *quantum dots* di suscitare interesse sia in campo industriale che accademico. Le ricerche condotte si concentrano principalmente su applicazioni nel campo della sensoristica, LEDs (*light-emitting diodes*) [57], laser, celle solari [58] e fotocatalisi [59]. Nello specifico è stato possibile ottenere QD-LEDs (*quantum-dot light-emitting diodes*) con un'efficienza quantica esterna (EQE) compresa tra 0.01% e 18%. L'elevata luminescenza e la possibilità di modificare il colore dell'emissione li ha resi particolarmente interessanti per display a film sottile e applicazioni per illuminazione allo stato solido [60]. Per esempio, utilizzando un *core* di ZnSe e una *shell* di ZnS è stato possibile ottenere un QD-LED con emissione centrata a 428 nm e EQE pari al 14.7% [61].

Oltre al solfuro di zinco(II), anche ZnSe, CdSe e CdS sono stati impiegati per la preparazione di QDs applicati nel campo di LEDs, laseristica e fotorivelatori. Diversamente da ZnS, CdSe e CdS, i *quantum dots* a base di selenuro di zinco(II) sono gli unici a presentare un'emissione blu-viola molto intensa e la loro scarsa tossicità li rende applicabili in ambito biologico, per esempio per studi *in vivo* [62]. La possibilità di accoppiare l'effetto dovuto al confinamento quantico con variazioni in termini di composizione dei QDs permettere di influenzare profondamente le proprietà fotoluminescenti. Questo tipo di approccio viene comunemente chiamato *bandgap engineering* [63] e ha permesso, per esempio, di modificare l'emissione dei QDs formati da un *core* di ZnSe con una doppia *shell* di ZnSeS e ZnS per aggiunta di ioni Te^{2-} nel *core*. Si è osservato uno spostamento batocromico del massimo di emissione, che passa da viola a blu, con una resa quantica del 30% per il QD con composizione ZnSe:0.04Te/ZnSeS/ZnS [64]. QDs a base di ZnSe trovano applicazione anche nel campo della fotosensoristica, dove al variare dell'intensità dell'emissione è possibile determinare la concentrazione di uno specifico analita. I QDs costituiti da un *core* di ZnSe e una *shell* di ZnO funzionalizzato con acido mercaptopropionico e successivamente drogato con ioni di Mn^{2+} mostrano nello spettro di emissione una banda molto intensa centrata nella regione dell'arancione a 580 nm e dovuta alla transizione ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ propria dello ione Mn^{2+} . In presenza di ioni di Pb^{2+} in acqua,

l'intensità della banda di emissione di Mn@ZnSe diminuisce all'aumentare della concentrazione, come è osservabile dallo spettro riportato in Figura 28 [65].

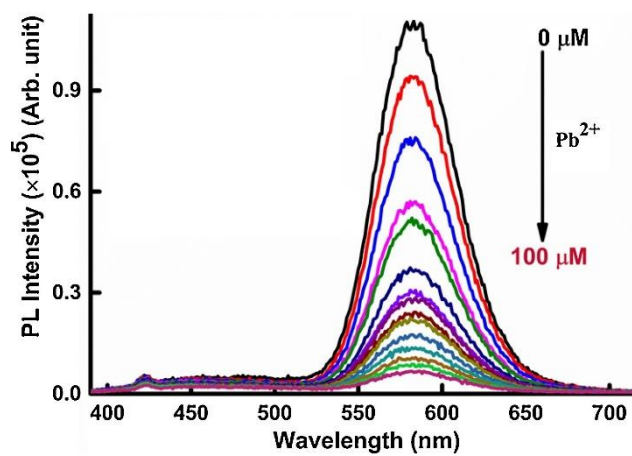


Figura 28. Effetto della variazione di concentrazione del Pb^{2+} sull'intensità di emissione.

1.6 Scopo delle tesi

Gli esempi riportati nei paragrafi precedenti hanno evidenziato l'impiego di leganti eterociclici aromatici a base di anelli piridinici e imidazolici per la preparazione di complessi luminescenti di Cu(I) e Zn(II). Minore attenzione è stata rivolta ad altri eterocicli quali 2,1,3-benzotriazolo (BTD), benzotriazolo (BTZ), 1,3-benzoxazolo (BZO), benzofurazano (BZF) e derivati dell'1,10-fenantrolina, quali l'1,10-fentrolin-5,6-dione (phen-dione) riportati in Figura 29. Lo scopo della tesi è la sintesi e caratterizzazione di nuovi complessi di centri metallici d^{10} con leganti mono- e bidentati a base di anelli eterociclici aromatici. Il gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto il tirocinio ha impiegato con successo eterocicli quali indazolo, benzotriazolo e 2,1,3-benzotriazolo (BTD) per la preparazione di complessi di nuovi complessi di Cu(I) caratterizzati da un'apprezzabile luminescenza [66].

Oltre ai leganti riportati sopra, leganti [O=P]-donatori sono stati impiegati per la sintesi di complessi eterolettici luminescenti di Zn(II). Questo tipo di leganti, in modo particolare fosfinossidi e diammidi arilfosfoniche, si sono rilevati particolarmente interessanti per la sintesi di complessi luminescenti di manganese(II) [67]. Le proprietà fotofisiche dei complessi saranno investigate sperimentalmente tramite spettroscopia di assorbimento UV-vis e misure di emissione (PL), eccitazione (PLE) e decadimento luminescente. I risultati saranno razionalizzati mediante calcoli DFT e misure elettrochimiche.

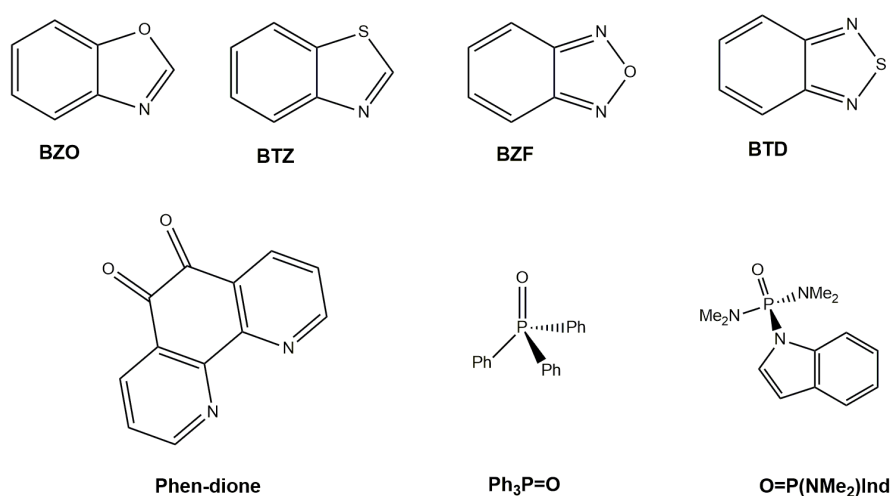


Figura 29. Leganti utilizzati durante lo svolgimento della tesi.

2. Parte sperimentale

2.1 Reagenti e solventi

Cloruro di rame(II), alogenuri di zinco(II), acetato di zinco(II) diidrato, 2,1,3-benzotiadiazolo (BTD), benzoxazolo (BZO), benzofurazano (BZF), benzotiazolo (BTZ) e tutti gli altri reagenti impiegati nelle sintesi sono prodotti Merck, impiegati senza ulteriori purificazioni. I solventi utilizzati per le reazioni condotte all'interno del glove box sono stati anidrificati seguendo procedure riportate in letteratura [68].

Informazioni sulla sicurezza: i sali perclorati contenenti metalli di transizione e i complessi derivati possono essere soggetti a rischio di esplosione.

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 cm^{-1} . Le misure sono state effettuate disperdendo i complessi in KBr. Nel caso di complessi particolarmente igroscopici i campioni sono stati preparati all'interno del glove box, mentre nel caso di prodotti oleosi sono state adoperate delle finestre in KBr.

Gli spettri di risonanza magnetica nucleare (NMR) a temperatura variabile sono stati registrati mediante l'impiego di spettrometri Bruker Avance operanti alle frequenze protoniche di 300.13 MHz e 400.13 MHz. I solventi impiegati sono CDCl_3 , acetone- d_6 o DMSO- d_6 . Gli spettri ^1H NMR sono riferiti alla frazione parzialmente non deuterata del solvente, a sua volta riferita al tetrametilsilano. Le risonanze degli spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR sono riferite ad una soluzione di H_3PO_4 all'85% in acqua.

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 [69]. Le misure elettrochimiche di voltammetria ciclica sono state eseguite con uno strumento eDAQ ET014-199 in acetonitrile, impiegando perclorato di litio come elettrolita di supporto. Come elettrodi lavoranti sono stati utilizzati elettrodi di platino (eDAQ ET075) o carbone vetroso (eDAQ ET074) con diametro pari a 1 mm. Il controelettrodo, del diametro di 1.6 mm, è composto da una lega Pt/Ti (eDAQ ET078). La coppia redox Fc/Fc⁺ è stata usata come standard interno e tutte le misurazioni sono state condotte a temperatura ambiente e sotto atmosfera di argon.

Gli spettri di assorbimento dei campioni sono stati registrati utilizzando uno strumento OceanOptics costituito da una lampada tungsteno/deuterio DH-2000-BAL accoppiato ad un detector UV-VIS-NIR, modello HR4000CG.

Gli spettri PL, PLE e i tempi di vita sono stati registrati su campioni solidi e a temperatura ambiente impiegando uno spettrometro Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3. Sono state adoperate cuvette Hellma Analytics in quarzo da 1 mm (modello 110-1-40), riempite all'interno del glove box per prevenire ogni possibile interazione dei campioni con l'umidità. 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-alto 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 TCSCP (*time correlated single photon counting*) in combinazione con sorgenti LED pulsate (Horiba NanoLed) centrate a 373 e 454 nm accoppiate ad opportuni filtri passa-basso.

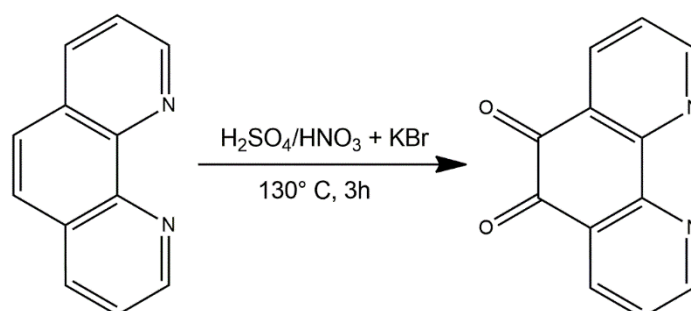
2.3 Calcoli computazionali

Le ottimizzazioni delle geometrie di leganti e complessi allo stato fondamentale sono state condotte adoperando il funzionale ibrido *range-separated* TPSSh in combinazione con i *basis sets* Alhrich's *split-valence* def2-TZVP e def2-SVP [70]. Gaussian 16 è stato adoperato come software di calcolo [71]. Si ringrazia il CINECA (Bologna) per la disponibilità di risorse hardware e software per il

calcolo scientifico, ottenute nell'ambito del progetto COLUMN21 (COpper LUMiNescence: *in silico* approach).

2.4 Sintesi dei leganti

2.4.1 Sintesi di 1,10-fenantrolin-5,6-dione, phen-dione

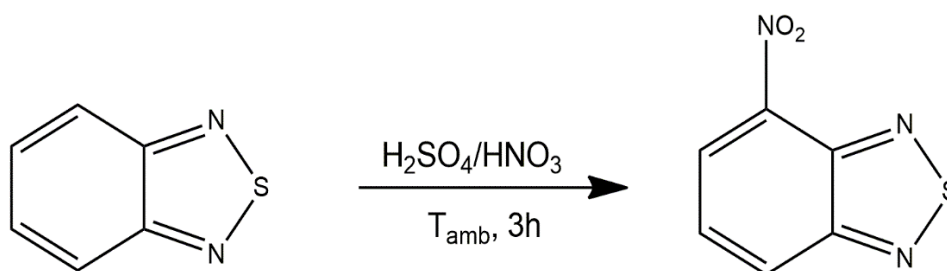


Schema 2. Sintesi di 1,10-fenantrolin-5,6-dione (phen-dione).

Il prodotto è stato ottenuto seguendo una procedura riportata in letteratura [72]. In un pallone da 500 mL si prepara una miscela costituita da 40 mL di H_2SO_4 al 98% e 20 mL di HNO_3 al 70%, che è stata rapidamente congelata a -196°C con un bagno di azoto liquido. Successivamente vengono aggiunti 3.965 g (22.0 mmol) di 1,10-fenantrolina anidra e 3.927 g (33.0 mmol) di KBr premiscelati.

Una volta ritornata a temperatura ambiente, la soluzione è stata riscaldata a 130°C per 3 ore sotto vigorosa agitazione. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, la miscela di reazione è stata neutralizzata con una soluzione acquosa di NaOH 10 M con conseguente precipitazione di un solido giallo che è stato filtrato su gooch, lavato con abbondante acqua distillata ed essiccato sotto vuoto. Ulteriore prodotto è stato recuperato dalla soluzione acquosa residua tramite estrazione con diclorometano. La frazione organica è stata anidrificata con Na_2SO_4 e successivamente il solvente è stato rimosso per evaporazione a pressione ridotta. Il prodotto grezzo viene purificato per ricristallizzazione in metanolo, ottenendo cristalli gialli, che vengono filtrati ed essiccati. I dati di caratterizzazione sono in accordo con quelli riportati per lo stesso prodotto da Denisova *et al.* Resa $\geq 96\%$

2.4.2 Sintesi di 4-nitro-2,1,3-benzotriazolo, BTD^{NO2}

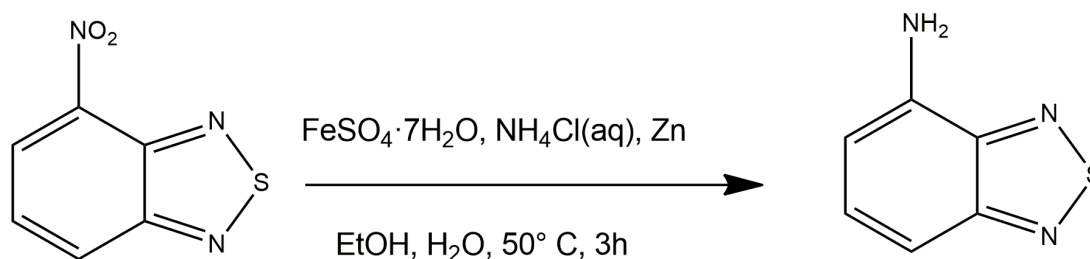


Schema 4. Sintesi di 4-nitro-2,1,3-benzotriazolo.

Il prodotto è stato ottenuto modificando un metodo riportato in letteratura [73]. In un pallone da 1 L vengono posti 36 mL di H₂SO₄ al 98% e 12 mL di HNO₃ al 70%.

Dopo aver congelato la miscela di reazione con azoto liquido si aggiungono 3.000 g (22.0 mmol) di 2,1,3-benzotriazolo. Si porta il sistema a temperatura ambiente e si mantiene la reazione sotto agitazione per tre ore. Il *work-up* viene eseguito dopo aver posto il pallone in un bagno a ghiaccio. Per neutralizzare la miscela solfonitrica si aggiungono molto lentamente 20 mL di acqua distillata e una soluzione contenente 18.000 g di NaOH in 30 mL di acqua a piccole aliquote nell'arco di un'ora. Infine, dopo aver rimosso il bagno a ghiaccio, a temperatura ambiente si aggiunge NaHCO₃ 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 Na₂SO₄, filtrata ed 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 [74]. Resa: 95%

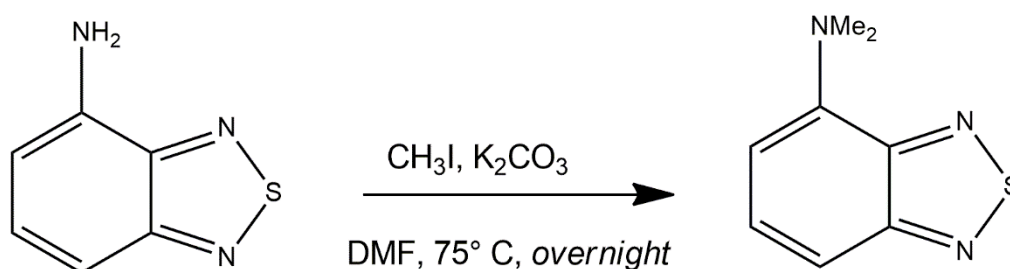
2.4.3 Sintesi di 4-ammino-2,1,3-benzotriazolo, BTD^{NH2}



Schema 5. Sintesi di 4-ammino-2,1,3-benzotriazolo.

La sintesi di questo legante viene condotta seguendo una procedura nota in letteratura [75]. 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 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 contenente circa 10 g di NH_4Cl . 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 NaHCO_3 . Successivamente la frazione organica viene anidrificata con Na_2SO_4 , filtrata e concentrata a piccolo volume a pressione ridotta. Per favorire la precipitazione del prodotto si aggiungono 10 mL di isoesano. Il solido che si separa viene filtrato su gooch, lavato con 2 aliquote da 15 mL di isoesano ed essiccato sotto vuoto. I dati di caratterizzazione sono in accordo con quelli riportati per lo stesso prodotto ottenuto con differenti processi sintetici [76]. Resa: 45%.

2.4.4 Sintesi di *N,N*-dimetil-4-ammino-2,1,3-benzotiadiazolo, $\text{BTD}^{\text{NMe}_2}$

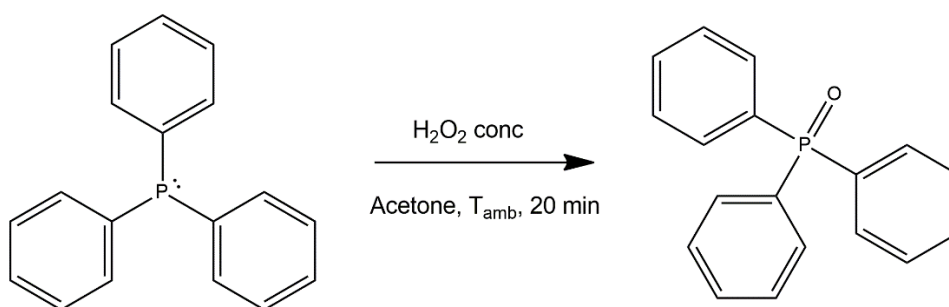


Schema 6. Sintesi di *N,N*-dimetil-4-ammino-2,1,3-benzotiadiazolo.

Il composto è stato preparato adattando una procedura nota in letteratura [77]. In un pallone da 100 mL munito di condensatore a bolle vengono sciolti 0.350 g di 4-ammino-2,1,3-benzotiadiazolo (2.3 mmol) in 15 mL di *N,N*-

dimetilformammide (DMF). Mantenendo il sistema sotto agitazione magnetica si aggiungono 3.179 g di K_2CO_3 (23.0 mmol) e 1.4 mL di CH_3I (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_2SO_4 , filtrata ed evaporata a pressione ridotta. Il prodotto viene purificato per dissoluzione in 30 mL di pentano. Dopo aver decantato la soluzione in uno Schlenk il solvente è stato allontanato in corrente di azoto per ottenere il prodotto finale come olio rosso-scuro. I dati di caratterizzazione sono in accordo con quelli riportati in *Chem. Proc.* Resa: 50%.

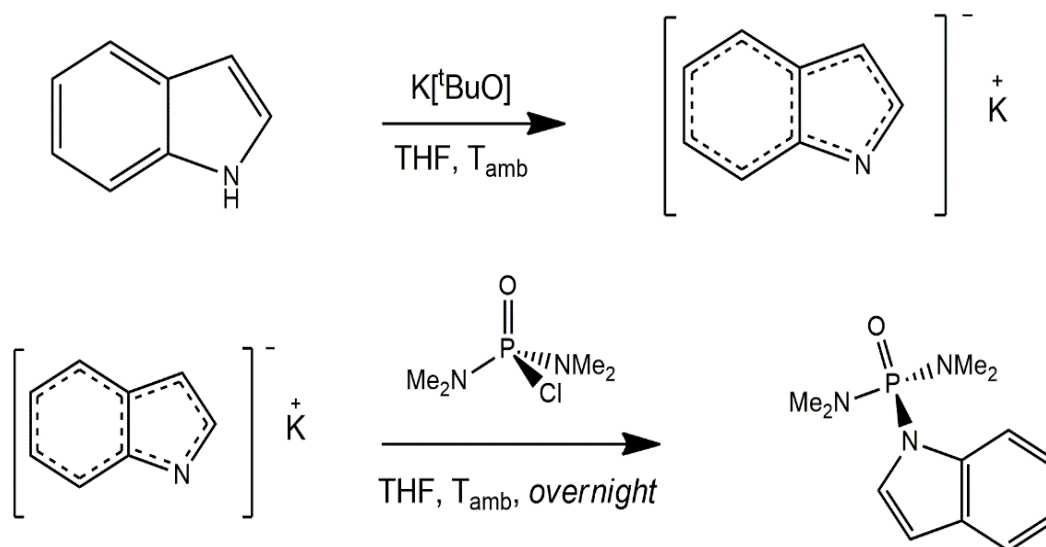
2.4.5 Sintesi di trifenilfosfinossido, $O=PPh_3$



Schema 7. Sintesi del trifenilfosfinossido.

In un pallone da 100 mL 2.000 g di trifenilfosfina (7.6 mmol) sono stati disciolti in 40 mL di acetone. Successivamente sono stati aggiunti 750 μL di una soluzione 1 M di H_2O_2 . Dopo venti minuti sono stati aggiunti circa 15 mL di acqua distillata ed è stato rimosso l'acetone mediante evaporazione a pressione ridotta. Il solido bianco che si separa è stato filtrato su gooch, lavato con acqua distillata (due aliquote da 15 mL) ed etanolo (5 mL) e asciugato sotto vuoto. Resa > 90%.

2.4.6 Sintesi di *N,N,N',N'*-tetrametil-*P*-indol-1-il diamide fosfonica, $O=P(NMe_2)Ind$

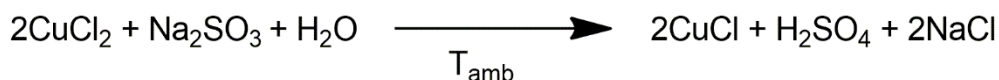


Schema 8. Sintesi di $O=P(NMe_2)Ind$.

La sintesi di questo legante è stata condotta all'interno di un glove box, utilizzando una procedura nota in letteratura [78, 67b]. In un pallone da 100 mL, 1.581 g (13.5 mmol) di indolo vengono sciolti in 20 mL di THF anidro e si aggiungono lentamente e sotto vigorosa agitazione 1.514 g (13.5 mmol) di *tert*-butossido di potassio $K[tBuO]$. In un secondo pallone si disciolgono 2.304 g (13.5 mmol) di cloruro *N,N,N',N'*-tetrametilfosforodiammidico in 20 mL di THF anidro e questa soluzione viene aggiunta lentamente alla prima. Dopo aver lasciato reagire *overnight*, il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta. Il prodotto ottenuto viene disciolto in diclorometano e centrifugato per eliminare il KCl sottoprodotto di reazione. Dopo aver eliminato il diclorometano per evaporazione a pressione ridotta, il prodotto viene precipitato con isoesano, filtrato su gooch, lavato con 2 aliquote da 15 mL di isoesano e asciugato sotto vuoto. Resa > 60%.

2.5 Sintesi di complessi precursori

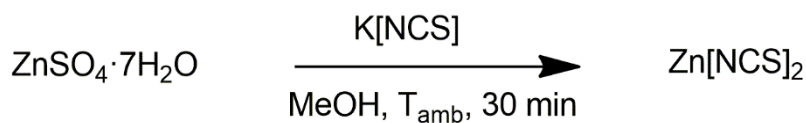
2.5.1 Sintesi di CuCl



Schema 9. Sintesi di CuCl.

Cloruro di rame(I) è stato sintetizzato seguendo una metodica nota in letteratura [79]. 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 H_2O . A temperatura ambiente e sotto agitazione è stata aggiunta lentamente una soluzione di 3.800 g di Na_2SO_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 del prodotto, il liquido surnatante viene decantato e il precipitato viene lavato con una soluzione diluita di acido solforico, facendo in modo che sia sempre coperto da una minima quantità di acido. CuCl viene 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. Resa quantitativa.

2.5.2 Sintesi di $\text{Zn}(\text{NCS})_2$



Schema 10. Sintesi di $\text{Zn}(\text{NCS})_2$.

Il composto è stato preparato utilizzando una procedura nota in letteratura [80]. In un pallone da 100 mL sono stati disciolti 1.000 g di $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (3.5 mmol) e 0.675 g tiocianato di potassio (7.0 mmol) in 15 mL di metanolo e sono stati mantenuti sotto vigorosa agitazione per 30 minuti a temperatura ambiente. Dopo aver filtrato K_2SO_4 precipitato, il solvente è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta e si ottiene il prodotto come solido bianco. I

dati di caratterizzazione sono in accordo con quelli riportati in letteratura [81]. Resa quantitativa.

2.6 Sintesi di complessi di rame(I)

2.6.1 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{BZO})_2(\text{PPh}_3)_2][\text{ClO}_4]$ e $[\text{Cu}(\text{BZF})_2(\text{PPh}_3)_2][\text{ClO}_4]$

Le sintesi di questi complessi sono state condotte in glove box. In un pallone a fondo piatto da 50 mL contenente una sospensione di CuCl (0.100 g, 1.0 mmol) in 30 mL di diclorometano anidro vengono aggiunti 0.530 g di trifenilfosfina (2.0 mmol) sotto vigorosa agitazione. Dopo circa un'ora vengono aggiunte 2.0 mmol di benzoxazolo o benzofurazano e la miscela di reazione viene lasciata sotto agitazione *overnight*. Successivamente vengono aggiunti 0.209 g di perclorato di argento (1.0 mmol). Dalla miscela di reazione si separa AgCl, che viene rimosso per centrifugazione. La soluzione di diclorometano viene evaporata a pressione ridotta, ottenendo un olio che viene disgregato con dietil etere. Il solido così ottenuto viene filtrato su gooch, lavato con dietil etere (due aliquote da 15 mL) e asciugato sotto vuoto. Resa > 60% in entrambi i casi.

Caratterizzazione di $[\text{Cu}(\text{BZO})_2(\text{PPh}_3)_2][\text{ClO}_4]$: ^1H NMR (CDCl_3 , 298 K) δ 8.56 (s, 2H, BZO-CH), 7.75-7.20 (m, br, 38H, BZO+PPh₃). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) δ -1.08 (FWHM = 400 Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 1514 m, 1478 m, 1454 m, 1432 m (ν_{arom}), 1094 s (ν_{ClO_4}). Λ_{M} (acetone, 298 K, MW 925.81 g mol^{-1}): 143 $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$. P.f. 130 °C (dec.). UV-VIS (CH_2Cl_2 , 298 K, nm): < 365, 257 (max), 275 (sh).

Caratterizzazione di $[\text{Cu}(\text{BZF})_2(\text{PPh}_3)_2][\text{ClO}_4]$: ^1H NMR (CDCl_3 , 298 K) δ 7.90-7.84 (m, 4H, BZF-H_{4,7}), 7.62-7.52 (m, br, 4H, BZF-H_{5,6}), 7.50-7.20 (m, br, 30H, PPh₃). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) δ -0.18 (FWHM = 180 Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 1478 m, 1434 m (ν_{arom}), 1094 s (ν_{ClO_4}). Λ_{M} (acetone, 298 K, MW 927.48 g mol^{-1}): 100 $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$. P.f. 145 °C (dec.). UV-VIS (CH_2Cl_2 , 298 K, nm): < 320, 248 (sh), 257 (max), 290.

2.7 Sintesi di complessi di zinco(II)

2.7.1 Sintesi di $[ZnX_2(\text{phen-dione})]$ ($X = \text{Br, I}$) e $[Zn(\text{NCS})_2(\text{phen-dione})]$

La sintesi di questi complessi è stata condotta all'interno di un glove box. In un pallone a fondo piatto da 50 mL munito di coda e ancoretta magnetica sono stati disciolti 0.5 mmol di ZnX_2 ($X = \text{Br, I}$) e 0.5 mmol di fenantrolindione in 15 mL di etanolo e 5 mL di diclorometano anidri. Il prodotto è stato filtrato su gooch, lavato con 5 mL di diclorometano per eliminare l'eventuale legante non reagito ed essiccato sotto vuoto. Resa > 60% in tutti i casi.

Caratterizzazione di $[ZnBr_2(\text{phen-dione})]$: $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 298 K) δ 8.82 (s, br, 2H, phen-dione) 8.62 (s, br, 2H, phen-dione), 7.89 (s, br, 2H, phen-dione). IR (KBr, cm^{-1}): 1695 s ($\nu_{\text{C=O}}$), 1575 s, 1475 s, 1425 s (ν_{arom}). Λ_M (DMSO, 298 K, 435.38 g mol^{-1}): 25 $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$. P.f. 170 °C (dec.). UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 430, 265 (max), 290 (sh).

Caratterizzazione di $[ZnI_2(\text{phen-dione})]$: $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 298 K) δ 8.76 (s, br, 2H, phen-dione) 8.57 (s, br, 2H, phen-dione), 8.02 (s, br, 2H, phen-dione). IR (KBr, cm^{-1}): 1695 s ($\nu_{\text{C=O}}$), 1575 s, 1475 s, 1426 s (ν_{arom}). Λ_M (DMSO, 298 K, 529.38 g mol^{-1}): 44 $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$. P.f. 188 °C (dec.). UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 440, 263 (max), 265 (sh), 300, 306 (sh).

Caratterizzazione di $[Zn(\text{NCS})_2(\text{phen-dione})]$: $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 323 K) δ 8.83 (m, br, 2H, phen-dione), 8.65 (m, br, 2H, phen-dione), 7.96 (m, br, 2H, phen-dione). IR (KBr, cm^{-1}): 2078 s ($\nu_{\text{C=N}}$), 1700 m ($\nu_{\text{C=O}}$), 1576 m, 1476 m, 1427 m (ν_{arom}). Λ_M (DMSO, 298 K, 399.75 g mol^{-1}): 50 $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$. P.f. > 230 °C. UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 399, 263 (max), 295, 307 (sh).

2.7.2 Sintesi di $[ZnX_2L_2]$ e $[ZnX_2(L-L')]$ ($X = \text{Cl, Br, I}$; $L = \text{BZO, BTZ, BTD}$; $L-L' = \text{BTD}^{\text{NMe}_2}$)

La sintesi di questi complessi è stata condotta all'interno di un glove box. In un pallone a fondo piatto da 50 mL munito di ancoretta magnetica sono stati

disciolti in 15 mL di etanolo anidro 0.5 mmol di ZnX_2 (X= Cl, Br, I) e 1.0 mmol di legante nel caso di BZO, BTZ e BTD o 0.5 mmol nel caso di L = BTD^{NMe_2} . La miscela è stata mantenuta sotto vigorosa agitazione *overnight* e successivamente il solvente è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta. Il prodotto è stato precipitato per aggiunta di 15 mL di isoiesano con i derivati di benzoxazolo e BTD^{NMe_2} e 15 mL di dietil etere nel caso di $[ZnX_2(BTZ)_2]$ e di $[ZnX_2(BTD)_2]$. Il solido così ottenuto è stato filtrato su gooch, lavato rispettivamente con isoiesano o dietil etere (2x15 mL) e asciugato sotto vuoto. Resa: 50% in tutti i casi.

Caratterizzazione di $[ZnCl_2(BZO)_2]$: 1H NMR (DMSO- d_6 , 298 K) δ 8.73 (s, 2H, BZO-CH), 7.85-7.70 (m, 4H, BZO- $H_{4,7}$), 7.49-7.35 (m, 4H, BZO- $H_{5,6}$). IR (KBr, cm^{-1}): 1514 m, 1478 m, 1454 m, 1432 m (ν_{arom}). P.f. 165 °C (dec.). UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 310, 273 (max), 297 (sh). PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione}$ = 350 nm, nm): 491 (FWHM = 5700 cm^{-1}). PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{emissione}$ = 480 nm, nm): < 470, 399 (max). τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione}$ = 373 nm, $\lambda_{emissione}$ = 500 nm, ns): 5.3.

Caratterizzazione di $[ZnBr_2(BZO)_2]$: 1H NMR (DMSO- d_6 , 298 K) δ 8.73 (s, 2H, BZO-CH), 7.85-7.70 (m, 4H, BZO- $H_{4,7}$), 7.50-7.34 (m, 4H, BZO- $H_{5,6}$). IR (KBr, cm^{-1}): 1514 m, 1478 m, 1454 m, 1432 m (ν_{arom}). P.f. 165 °C (dec.). UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 318, 273 (max), 296 (sh). PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione}$ = 350 nm, nm): 475 (FWHM = 4800 cm^{-1}). PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{emissione}$ = 480 nm, nm): < 450, 388 (max). τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione}$ = 373 nm, $\lambda_{emissione}$ = 500 nm, ns): 9.6.

Caratterizzazione di $[ZnI_2(BZO)_2]$: 1H NMR (DMSO- d_6 , 298 K) δ 8.72 (s, 2H, BZO-CH), 7.85-7.70 (m, 4H, BZO- $H_{4,7}$), 7.49-7.35 (m, 4H, BZO- $H_{5,6}$). IR (KBr, cm^{-1}): 1514 m, 1478 m, 1454 m, 1432 m (ν_{arom}). P.f. 173°C (dec.). UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 285, 271 (max), 278. PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione}$ = 350 nm, nm): 485, 570 (sh), 607 (max). PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{emissione}$ = 610 nm, nm): < 465, 340 (max), 410 (sh). τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione}$ = 373 nm, $\lambda_{emissione}$ = 560 nm, ns): 1.7. τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione}$ = 373 nm, $\lambda_{emissione}$ = 620 nm, ns): 1.0.

Caratterizzazione di [ZnCl₂(BTZ)₂]: ¹H NMR (DMSO-d₆, 298 K) δ 9.40 (s, 2H, BTZ-CH), 8.18 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, BTZ), 8.10 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.3 Hz, BTZ), 7.55 (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, BTZ), 7.50 (ddd, 2H, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, BTZ). IR (KBr, cm⁻¹): 1526 m, 1478 m, 1430 m (varom). P.f. > 230 °C (dec.). UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 310, 280 (sh), 286 (max), 295.

Caratterizzazione di [ZnBr₂(BTZ)₂]: ¹H NMR (DMSO-d₆, 298 K) δ 9.40 (s, 2H, BTZ-CH), 8.17 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, BTZ), 8.10 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, BTZ), 7.55 (dd, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz, BTZ); 7.49 (dd, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 7.8 Hz, BTZ). IR (KBr, cm⁻¹): 1468 m, 1456 m, 1418 m (varom). P.f. > 230 °C. UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 305, 262 (max), 285, 295.

Caratterizzazione di [ZnI₂(BTZ)₂]: ¹H NMR (DMSO-d₆, 298 K) δ 9.40 (s, 2H, BTZ), 8.18 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, BTZ), 8.10 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, BTZ), 7.56 (dd, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 8.1 Hz, BTZ); 7.50 (dd, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 7.8 Hz, BTZ). IR (KBr, cm⁻¹): 1564 m, 1469 m, 1455 m, 1416 m (varom). P.f. 191°C (dec.). UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 306, 262 (max), 286, 295.

Caratterizzazione di [ZnCl₂(BTD)₂]: ¹H NMR (acetone-d₆, 298 K) δ 8.14-8.04 (m, 4H, BTD-H_{4,7}), 7.79-7.70 (m, 4H, BTD-H_{5,6}). IR (KBr, cm⁻¹): 1526 m, 1478 m, 1431 m (varom). P.f. > 230 °C. UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 350, 301 (sh), 311, 312 (max).

Caratterizzazione di [ZnBr₂(BTD)₂]: ¹H NMR (acetone-d₆, 298 K) δ 8.13-8.06 (m, 4H, BTD-H_{4,7}), 7.78-7.71 (m, 4H, BTD-H_{5,6}). IR (KBr, cm⁻¹): 1602 m, 1527 m, 1479 m, 1432 m (varom). P.f. 206 °C (dec.). UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 360, 300 (sh), 307 (max), 310. PL (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 300 nm, nm): 434 (max). PLE (campione solido, T_{amb}, λ_{emissione} = 510 nm, nm): < 430, 396 (max). τ (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 373 nm, λ_{emissione} = 450 nm, ns): < 1.0.

Caratterizzazione di [ZnI₂(BTD)₂]: ¹H NMR (acetone-d₆, 298 K) δ 8.11-8.06 (m, 4H, BTD-H_{4,7}), 7.77-7.70 (m, 4H, BTD-H_{5,6}). IR (KBr, cm⁻¹): 1526 m, 1478 m,

1431 m (varom). P.f. > 211 °C (dec.). UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 360, 312 (max), 307, 302 (sh).

Caratterizzazione di [ZnCl₂(BTD^{NMe2})]: ¹H NMR (acetone-d₆, 298 K) δ 7.54 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 8.6 Hz, BTD-H₆), 7.40 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.6 Hz, BTD-H₇), 6.63 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, BTD-H₅), 3.31 (s, 6H, -CH₃). IR (KBr, cm⁻¹): 1615 s, 1582 s, 1550, 1504 (varom). P.f. 190 °C (dec.). UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 540, 265 (max), 303, 307, 315, 445.

Caratterizzazione di [ZnBr₂(BTD^{NMe2})]: ¹H NMR (acetone-d₆, 298 K) δ 7.53 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 8.7 Hz, BTD-H₆), 7.37 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, BTD-H₇), 6.63 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, BTD-H₅), 3.31 (s, 6H, -CH₃). IR (KBr, cm⁻¹): 1615 s, 1580 s, 1545, 1500 (varom). P.f. 183 °C (dec.). UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 555, 315 (max), 302, 307, 440.

Caratterizzazione di [ZnI₂(BTD^{NMe2})]: ¹H NMR (acetone-d₆, 298 K) δ 7.53 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 8.6 Hz, BTD-H₆), 7.38 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.6 Hz, BTD-H₇), 6.64 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, BTD-H₅), 3.31 (s, 6H, -CH₃). IR (KBr, cm⁻¹): 1622 m, 1584 m, 1546 m, 1496 m (varom). P.f. 135 °C (dec.). UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 565, 303 (max), 305, 307, 315.

2.7.3 Sintesi di [Zn(NCS)₂L₂] (L = BZO, BTZ)

La sintesi di questi complessi è stata condotta all'interno di un glove box, seguendo la stessa procedura riportata per [ZnX₂L₂] (X = Cl, Br, I) e impiegando 0.182 g di Zn(NCS)₂ (1.0 mmol) e 2.0 mmol di legante L. Il prodotto è stato ottenuto come solido bianco per aggiunta di 10 mL di dietil etere, filtrato su gooch ed essiccato sotto vuoto. Resa > 70% in entrambi i casi.

Caratterizzazione di [Zn(NCS)₂(BZO)₂]: ¹H NMR (acetone-d₆, 298 K) δ 8.93 (s, 2H, BZO), 7.92 (dd, 2H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, BZO), 7.84 (dd, 2H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, BZO), 7.59 (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, BZO), 7.55 (ddd, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, BZO). IR (KBr, cm⁻¹): 2103 s, 2083 s (ν_{C=N}), 1529 s, 1473 s, 1454 s (varom). ΔM

(acetone, 298 K, 427.63 g mol⁻¹): 25 ohm⁻¹mol⁻¹cm². P.f. 157 °C (dec.). UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 279, 271 (max), 264, 266, 278.

Caratterizzazione di [Zn(NCS)₂(BTZ)₂]: ¹H NMR (acetone-d₆, 298 K) δ 9.63 (s, 2H, BTZ-CH), 8.29 (dd, 2H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, BTZ), 8.24 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, BTZ), 7.71 (ddd, 2H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, BTZ), 7.65 (ddd, 2H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, BTZ). IR (KBr, cm⁻¹): 2100 s, 2067 s (ν_{C=N}), 1564 s, 1470 s, 1455 s, 1416 (ν_{arom}). Λ_M (acetone, 298 K, 461.39 g mol⁻¹): 95 ohm⁻¹mol⁻¹cm². P.f. 145°C (dec.). UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 299, 262 (max), 285, 295, 284 (sh).

2.7.4 Sintesi di [ZnX₂(O=PPh₃)₂] (X = Cl, Br, I)

La sintesi di questi complessi è stata condotta all'interno di un glove box. 1.0 mmol di ZnX₂ sono state disciolte in 20 mL di etanolo anidro e successivamente sono stati aggiunti 2.0 mmol di trifenilfosfinossido. La miscela di reazione è stata lasciata agitare *overnight* e successivamente il solvente è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta. Il prodotto è stato precipitato per aggiunta di 10 mL di dietil etere, filtrato su gooch, lavato con 2 aliquote da 15 mL di etere ed essiccato sotto vuoto. Resa > 60% in tutti i casi.

Caratterizzazione di [ZnCl₂(O=PPh₃)₂]: ¹H NMR (CDCl₃, 298 K) δ 7.72-7.61 (m, 12H, *o*-Ph), 7.56 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, *p*-Ph), 7.41 (m, br, 12H, *m*-Ph). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 298 K) δ 37.10 (FWHM = 66 Hz). IR (KBr, cm⁻¹): 1587 m, 1485 m, 1438 m (ν_{arom}), 1155 s (ν_{P=O}). P.f. > 230 °C. UV-VIS (CH₂Cl₂, 298 K, nm): < 285, 261, 266 (max), 274. PL (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 350 nm, nm): 399 (max), 510 (sh). PLE (campione solido, T_{amb}, λ_{emissione} = 400 nm, nm): < 350. τ (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 373 nm, λ_{emissione} = 410, ns): 5.8. τ (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 373 nm, λ_{emissione} = 520 nm, ns): 9.8.

Caratterizzazione di [ZnBr₂(O=PPh₃)₂]: ¹H NMR (CDCl₃, 298 K) δ 7.72-7.64 (m, 12H, *o*-Ph), 7.57 (m, 6H, *p*-Ph), 7.42 (m, br, 12H, *m*-Ph). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 298 K) δ 36.97 (FWHM = 67 Hz). IR (KBr, cm⁻¹): 1592 m, 1485 m, 1436 s (ν_{arom}), 1153 (ν_{P=O}). P.f. 218 °C (dec.). UV-VIS (CH₂Cl₂, 298 K, nm): < 280, 254

(sh), 261, 267 (max), 274. PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione} = 350$ nm, nm): 403 (max), 515 (sh). PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{emissione} = 520$ nm, nm): < 350, 296 (max). τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione} = 373$ nm, $\lambda_{emissione} = 450$ nm, ns): 6.4.

Caratterizzazione di $[ZnI_2(O=PPh_3)_2]$: 1H NMR ($CDCl_3$, 298 K) δ 7.75-7.63 (m, 12H, *o*-Ph), 7.56 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, *p*-Ph), 7.42 (m, br, 12H, *m*-Ph). $^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 298 K) δ 36.76 (FWHM = 26 Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 1590 m, 1485 m, 1436 m (ν_{arom}), 1150 s ($\nu_{P=O}$). P.f. 229 °C (dec.). UV-VIS (CH_2Cl_2 , 298 K, nm): < 290, 261, 267 (max), 273.

2.7.5 Sintesi di $[Zn(O=PPh_3)_2(\text{phen-dione})][PF_6]_2$

La sintesi di questo complesso è stata condotta all'interno di un glove box. In un pallone a fondo piatto da 50 mL munito di coda e ancoretta magnetica sono stati disciolti 0.150 g di $[ZnBr_2(O=PPh_3)_2]$ (0.2 mmol) e 0.065 g di $AgNO_3$ (0.4 mmol) in acetonitrile anidro. Dopo tre ore sono stati aggiunti 0.040 g di phen-dione (0.4 mmol) e la miscela è stata lasciata reagire *overnight*. Successivamente la soluzione è stata centrifugata per eliminare $AgBr$ e il solvente è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta. Per aggiunta di una soluzione contenente 0.045 g (2.0 mmol) di $[NH_4][PF_6]$ in 10 mL di etanolo anidro si è separato un solido bianco, che è stato filtrato su gooch, lavato con 2 aliquote da 15 mL di etere dietilico ed essiccato sotto vuoto. Resa: 60%.

Caratterizzazione di $[Zn(O=PPh_3)_2(\text{phen-dione})][PF_6]_2$: 1H NMR ($CDCl_3$, 298 K) δ 8.99 (d, 2H, $^3J_{HH} = 5.2$ Hz, H_2 -phen-dione), 8.73 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, H_4 -phen-dione), 8.02 (dd, 2H, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, $^3J_{HH} = 5.2$ Hz, H_3 -phen-dione), 7.66-7.58 (m, br, 18H, *p*- e *o*-Ph), 7.58-7.52 (m, br, 12H, *m*-Ph). $^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 298 K) δ 25.61 (FWHM = 4 Hz, $O=PPh_3$), -144.25 (sept, $^1J_{PF} = 710$ Hz, PF_6). IR (KBr, cm^{-1}): 1698 s ($\nu_{C=O}$), 1575 m, 1437 m, (ν_{arom}), 1148 m ($\nu_{P=O}$), 837 s (ν_{PF_6}). Δ_M (DMSO, 298 K, 1180.25 g mol^{-1}): 300 $ohm^{-1}mol^{-1}cm^2$. P.f. 125 °C (dec.). UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 417, 268, 272, 276 (sh), 300 (max), 308.

2.7.6 Sintesi di $[\text{ZnBr}(\text{O}=\text{PPh}_3)_2(\text{L})][\text{ClO}_4]$ (L = BZO, BTZ) e $[\text{ZnBr}(\text{O}=\text{PPh}_3)_2(\text{BTZ})_2][\text{ClO}_4]$

La sintesi di questi complessi è stata condotta all'interno di un glove box. In un pallone a fondo piatto da 50 mL munito di coda e ancorotta magnetica sono stati disciolti 0.100 g di $[\text{ZnBr}_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_2]$ (0.1 mmol) e 0.055 g di AgClO_4 (0.2 mmol) in 15 mL di CH_3CN anidro. Dopo tre ore sono state aggiunte 0.2 mmol dell'opportuno eterociclo L (L = BZO, BTZ) e la miscela è stata lasciata reagire *overnight*. La soluzione è stata centrifugata per rimuovere AgBr sottoprodotto di reazione e il solvente è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta. Il prodotto è stato ottenuto come solido bianco per aggiunta di 10 mL di dietil etere, filtrato su gooch, lavato con 2 aliquote da 10 mL di etere dietilico ed essiccato sotto vuoto. Resa > 60% in tutti i casi.

Caratterizzazione di $[\text{ZnBr}(\text{O}=\text{PPh}_3)_2(\text{BZO})][\text{ClO}_4]$: ^1H NMR (CDCl_3 , 323 K) δ 8.51 (s, br, 1H, BZO-CH), 7.99 (d, br, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, BZO- $\text{H}_{4,7}$), 7.77-7.44 (m, br, 32H, Ph+BZO- $\text{H}_{5,6}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) δ 41.80 (FWHM = 101 Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 1531 m, 1456 m, 1436 m (ν_{arom}), 1105 s (ν_{ClO_4}). Δ_M (acetone, 298 K, $921.34 \text{ g mol}^{-1}$): $150 \text{ ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$. P.f. 115 °C (dec.). UV-VIS (DMSO, 298 K, nm): < 285, 266 (max), 271, 277.

Caratterizzazione di $[\text{ZnBr}(\text{O}=\text{PPh}_3)_2(\text{BTD})][\text{ClO}_4]$: ^1H NMR (CDCl_3 , 313 K) δ 8.07-8.00 (m, 2H, BTD- $\text{H}_{4,7}$) 7.75-7.42 (m, br, 32H, Ph+BTD- $\text{H}_{5,6}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) δ 42.44 (FWHM = 34 Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 1528 m, 1458 m, 1430 m (ν_{arom}), 1122 s (ν_{ClO_4}). Δ_M (acetone, 298 K, $937.52 \text{ g mol}^{-1}$): $153 \text{ ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$. P.f. 163 °C (dec.). UV-VIS (CH_2Cl_2 , 298 K, nm): < 345, 261, 267, 274, 295 (sh), 299, 307 (max), 312. PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 300$ nm, nm): 452 (max). PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{emissione}} = 450$ nm, nm): < 400. τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 373$ nm, $\lambda_{\text{emissione}} = 520$ nm, ns): 6.9.

Caratterizzazione di $[\text{ZnBr}(\text{O}=\text{PPh}_3)_2(\text{BTZ})_2][\text{ClO}_4]$: ^1H NMR (CDCl_3 , 298 K) δ 9.36 (s, br, 2H, CH-BTZ), 8.27 (d, br, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, BTZ), 8.03 (d, br, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, BTZ), 7.68-7.49 (m, br, 20H, *p*-Ph+*o*-Ph+BTZ), 7.44 (m, br, 12H, *m*-Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) δ 40.73 (FWHM = 120 Hz). IR (KBr, cm^{-1}):

1485 m, 1456 m, 1439 m (ν_{arom}), 1089 m (ν_{ClO_4}). Λ_{M} (acetone, 298 K, 1039.69 g mol⁻¹): 150 ohm⁻¹mol⁻¹cm². P.f. 148 °C (dec.). UV-VIS (CH₂Cl₂, 298 K, nm) < 296, 261 (sh), 269 (max), 274. PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}}$ = 300 nm, nm): 399 (max). PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{emissione}}$ = 505 nm, nm): 365 max. τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}}$ = 373 nm, $\lambda_{\text{emissione}}$ = 450 nm, ns): 5.7.

2.7.7 Sintesi di [Zn(κ^2 -OAc)₂(L)₂] (L = O=PPh₃, O=P(NMe₂)₂ind)

La sintesi di questi complessi è stata condotta all'interno di un glove box, seguendo la stessa procedura riportata per [ZnX₂(O=PPh₃)₂] (X = Cl, Br, I) e impiegando 0.220 g di Zn(OAc)₂·2H₂O (1.0 mmol) e 2.0 mmol di legante L. Dopo aver allontanato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, il prodotto è stato precipitato per aggiunta di 10 mL di dietil etere, filtrato su gooch, lavato con 2 aliquote da 10 mL di etere ed essiccato sotto vuoto. Resa: 80%.

Caratterizzazione di [Zn(κ^2 -OAc)₂(O=PPh₃)₂]: ¹H NMR (CDCl₃, 298 K) δ 7.74-7.66 (m, 12H, *o*-Ph), 7.59 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, *p*-Ph), 7.50 (m, br, 12H, *m*-Ph), 2.07 (s, br, 6H, OAc). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 298 K) δ 30.57 (FWHM = 67 Hz). IR (KBr, cm⁻¹): 1550 s ($\nu_{\text{OAc, as}}$), 1439 ($\nu_{\text{OAc, s}}$), 1190 ($\nu_{\text{P=O}}$). P.f. 139 °C (dec.). UV-VIS (CH₂Cl₂, 298 K, nm): < 289, 261, 266 (max), 273. PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}}$ = 350 nm, nm): 409 (max), 455 (sh). PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{emissione}}$ = 520 nm, nm): < 450. τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}}$ = 373 nm, $\lambda_{\text{emissione}}$ = 410 nm, ns): 5.3.

Caratterizzazione di [Zn(κ^2 -OAc)₂{O=P(NMe₂)₂ind}]₂: ¹H NMR (CDCl₃, 298 K) δ 7.94 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ind), 7.61 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ind), 7.32-7.24 (m, br, 4H, ind), 7.21 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ind), 6.65 (m, 2H, ind), 2.74 (d, br, 12H, ³J_{PH} = 10.6 Hz, N-Me), 2.13 (s, br, 6H, OAc). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 298 K) δ 14.84 (FWHM = 14 Hz). IR (KBr, cm⁻¹): 1549 m ($\nu_{\text{OAc, as}}$), 1450 m, 1439 m ($\nu_{\text{OAc, s}}$), 1150 m ($\nu_{\text{P=O}}$). Λ_{M} (acetone, 298 K, 687.48 g mol⁻¹): 8 ohm⁻¹mol⁻¹cm². P.f. 113 °C (dec.). UV-VIS (CH₂Cl₂, 298 K, nm) < 275, 257 (max).

2.7.8 Sintesi di $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{O}=\text{PPh}_3, \text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}$)

La sintesi di questo complesso è stata condotta all'interno di un glove box, seguendo la stessa procedura riportata per $[\text{ZnX}_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) impiegando 0.182 g di $\text{Zn}(\text{NCS})_2$ (1.0 mmol) e 2.0 mmol di legante L. Dopo aver allontanato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, il prodotto è stato precipitato per aggiunta di 10 mL di dietil etere, filtrato su gooch, lavato con 2 aliquote da 10 mL di etere ed essiccato sotto vuoto. Nel caso di $[\text{Zn}(\text{NCS})_2\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2]$ il prodotto è stato tenuto come olio. Resa: 70% per $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_2]$ e 30% per $[\text{Zn}(\text{NCS})_2\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2]$.

Caratterizzazione di $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_2]$: ^1H NMR (CDCl_3 , 298 K) δ 7.70-7.46 (m, 30H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) δ 39.99 (FWHM = 27 Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 2094 s, 2075 s ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1120 m ($\nu_{\text{P}=\text{O}}$). Λ_{M} (acetone, 298 K, $745.39 \text{ g mol}^{-1}$): $44 \text{ ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$. P.f. 128 °C (dec.). UV-VIS (CH_2Cl_2 , 298 K, nm): < 320, 236 (max), 255 (sh), 261, 267, 274. PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 300 \text{ nm}$, nm): 403 (max). PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 430 \text{ nm}$, nm): 533 (max). PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{emissione}} = 600 \text{ nm}$, nm): < 550. τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 373 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 410 \text{ nm}$, ns): 9.0. τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 454 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 535 \text{ nm}$, ns): 11.6

Caratterizzazione di $[\text{Zn}(\text{NCS})_2\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2]$: ^1H NMR (CDCl_3 , 298 K) δ 7.69 (m, br, 2H, ind), 7.59 (m, 2H, ind), 7.19 (m, br, 4H, ind), 7.11 (m, br, 2H, ind), 6.67 (m, br, 2H, ind), 2.69 (d, br, 12H, $^3J_{\text{PH}} = 10.3 \text{ Hz}$, N-Me). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ 17.22 (FWHM = 32 Hz). IR (cm^{-1}): 2076 vs ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1527 s, 1481 s, 1472 s, 1449 s (ν_{arom}), 1160 s ($\nu_{\text{P}=\text{O}}$).

2.7.9 Sintesi di $[\text{ZnBr}\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2(\text{L})_2][\text{ClO}_4]$ ($\text{L} = \text{BZO}, \text{BTZ}$)

La sintesi di questi complessi è stata condotta all'interno di un glove box, seguendo la stessa procedura riportata al punto 2.7.6, utilizzando $[\text{ZnBr}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2]$ come reagente. Dopo aver centrifugato la soluzione, il solvente è stato evaporato a pressione ridotta e nel caso di $[\text{ZnBr}\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2(\text{BTZ})][\text{ClO}_4]$ il prodotto è stato precipitato per aggiunta di

10 mL di dietil etere. Invece, nel caso di $[\text{ZnBr}\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)\text{ind}\}_2(\text{BZO})][\text{ClO}_4]$ il prodotto è stato tenuto come olio. Resa: 70% per $[\text{ZnBr}\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)\text{ind}\}_2(\text{BTZ})_2][\text{ClO}_4]$ e 30% per $[\text{ZnBr}\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)\text{ind}\}_2(\text{BZO})_2][\text{ClO}_4]$.

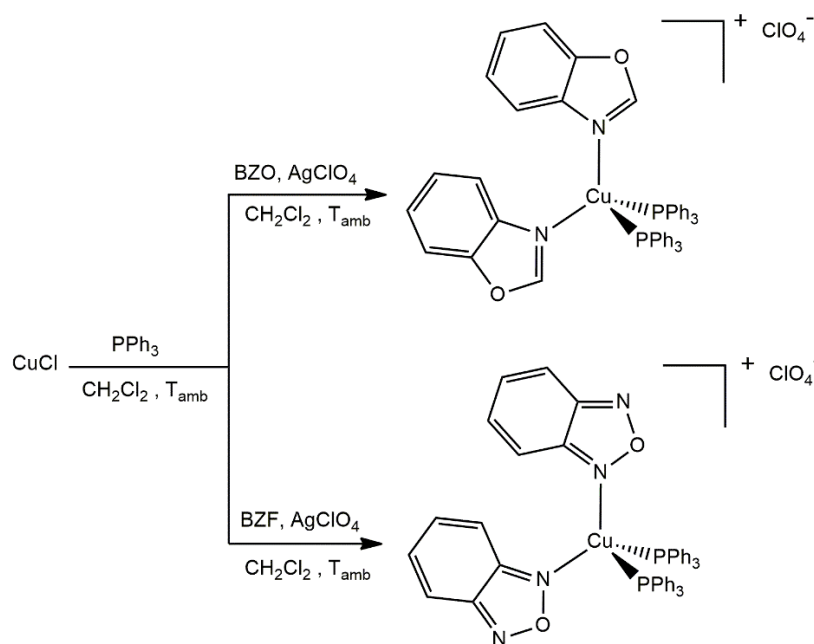
Caratterizzazione di $[\text{ZnBr}\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)\text{ind}\}_2(\text{BTZ})_2][\text{ClO}_4]$: ^1H NMR (CDCl_3 , 298 K) δ 9.33 (s, br, 2H, BTZ-CH), 8.16 (m, br 2H, ind), 7.99 (m, 2H, ind), 7.63 (m, br, 2H, ind), 7.59-7.48 (m, 3H, ind+BTZ), 7.25-7.10 (m, 3H, ind+BTZ), 6.66 (m, br, 2H, ind), 2.75 (s, br 12H, N-Me; 2.73 (d, 12H, $^3J_{\text{PH}} = 10.0$ Hz, N-Me a 313 K). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) δ 16.07 (FWHM = 65 Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 1526 m, 1448 m, (ν_{arom}), 1188 sh ($\nu_{\text{P=O}}$), 1142 (ν_{ClO_4}). Λ_{M} (acetone, 298 K, 1017.63 g mol^{-1}): 158 $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$. P.f. 60 °C (dec.). UV-VIS (CH_2Cl_2 , 298 K, nm) < 273, 255 (max). PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 300$ nm, nm): 460 (max). PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{emissione}} = 515$ nm, nm): < 475. τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 373$ nm, $\lambda_{\text{emissione}} = 460$ nm, ns): 8.1.

Caratterizzazione di $[\text{ZnBr}\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)\text{ind}\}_2(\text{BZO})_2][\text{ClO}_4]$: ^1H NMR (CDCl_3 , 298 K) δ 8.58 (s, br, 2H, BZO-CH), 7.80 (d, br, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, arom), 7.65 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, arom), 7.60 (d, br, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, arom), 7.56 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, arom), 7.47 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, arom), 7.38 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, arom), 7.20-7.09 (m, br, 6H, arom), 6.65 (m, br, 2H, ind), 2.71 (d, br, 12H, $^3J_{\text{PH}} = 8.8$ Hz, N-Me). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) δ 15.78 (FWHM = 102 Hz).

3. Risultati e discussione

3.1 Complessi di Cu(I)

L'attività di tirocinio è iniziata sintetizzando nuovi complessi eterolettici di Cu(I) con azoli N-donatori e fosfine nella sfera di coordinazione, data la apprezzabile fotoluminescenza recentemente mostrata da composti di questa tipologia con 2,1,3-benzotriadiazolo (BTD) o derivati del benzotriazolo legati a Cu(I) [66]. L'attenzione è ricaduta su due eterocicli non ancora investigati, il benzoxazolo (BZO) e il benzofurazano (BZF). Complessi aventi formula generale $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{PPh}_3)_2][\text{ClO}_4]$ (L = BZO, BZF) sono stati preparati per reazione di CuCl con trifenilfosfina, seguita da addizione *in situ* dell'opportuno eterociclo e di perclorato d'argento, come rappresentato nello Schema 11.



Schema 11. Sintesi dei complessi $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{PPh}_3)_2][\text{ClO}_4]$ (L = BZO, BZF).

I complessi in soluzione di acetone si comportano da elettroliti 1:1. Gli spettri infrarossi mostrano nella regione tra 1550 e 1400 cm^{-1} una serie di stiramenti attribuibili sia agli anelli aromatici della trifenilfosfina che agli eterocicli azotati. La presenza del perclorato è indicata dall'intenso stiramento a 1094 cm^{-1} . La conferma della presenza di una sfera di coordinazione mista è stata ottenuta dagli spettri NMR riportati in Figura 30. Per entrambi i composti sono

identificabili risonanze attribuibili agli eterocicli coordinati nella regione delle alte frequenze. Nel caso del derivato del benzoxazolo risulta particolarmente diagnostico il singoletto associato all'unico frammento CH del ciclo a cinque termini, che cade a 8.56 ppm in $[\text{Cu}(\text{BZO})_2(\text{PPh}_3)_2][\text{ClO}_4]$. Gli spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR mostrano per entrambe le specie un unico singoletto allargato, indicante comportamento flussionale in soluzione.

Per quanto non sia stato possibile isolare cristalli adatti alla diffrazione dei raggi X, un supporto alle strutture proposte è stato ottenuto attraverso simulazioni computazionali. Le geometrie ottimizzate dei due complessi sono in accordo con la formazione di specie tetraedriche leggermente distorte. Le distanze e gli angoli di legame calcolati riguardanti la prima sfera di coordinazione sono riportati nella didascalia di Figura 31.

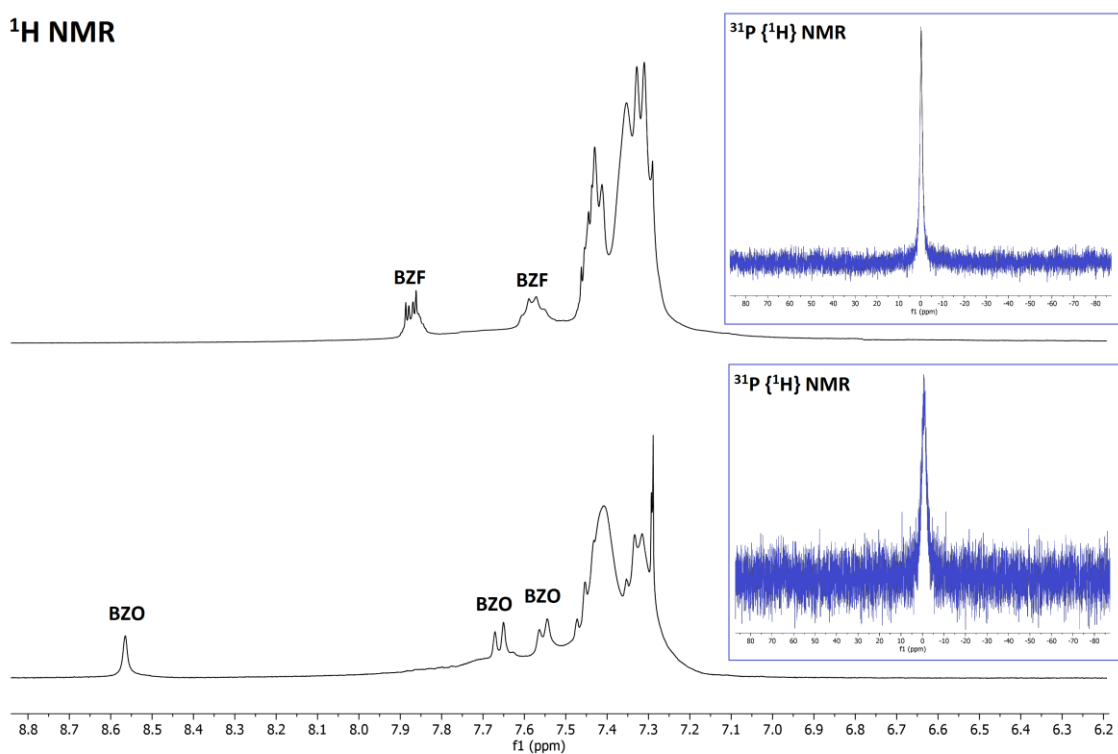


Figura 30. Spettri ^1H NMR e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR dei complessi $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{PPh}_3)_2][\text{ClO}_4]$ ($\text{L} = \text{BZO}, \text{BZF}$). CDCl_3 , 298 K.

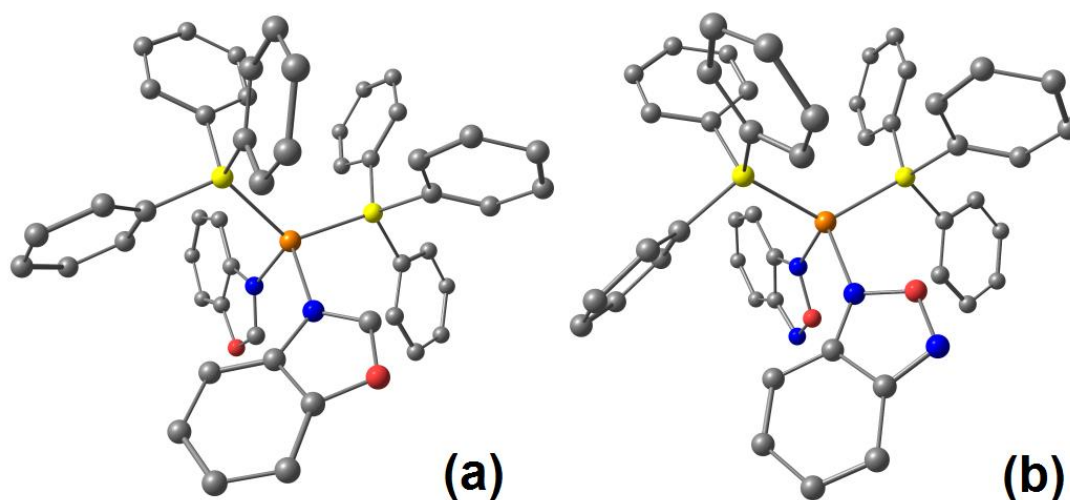


Figura 31. Strutture ottimizzate di $[\text{Cu}(\text{BZO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ **(a)** e $[\text{Cu}(\text{BZF})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ **(b)**. TPSSh/def2-SVP. Mappa di colori: Cu, arancione; P, giallo; O, rosso; N, blu; C, grigio. Gli atomi di idrogeno sono stati rimossi per chiarezza. Parametri geometrici selezionati per $[\text{Cu}(\text{BZO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ (Å e °): Cu-N, 2.115, 2.146; Cu-P, 2.336, 2.348; N-Cu-N, 101.5; P-Cu-P, 124.0; N-Cu-P, 106.3, 111.8, 104.9, 105.9. Parametri geometrici selezionati per $[\text{Cu}(\text{BZF})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ (Å e °): Cu-N, 2.085, 2.106; Cu-P, 2.328, 2.344; N-Cu-N, 99.0; P-Cu-P, 125.3; N-Cu-P, 107.9, 108.6, 106.3, 106.7.

Entrambi i composti assorbono radiazione nell'ultravioletto, ma non è stata osservata apprezzabile fotoluminescenza né allo stato solido, né in soluzione. Un comportamento simile è stato recentemente osservato per l'analogo complesso con benzotiazolo (BTZ) nella sfera di coordinazione ed è stato attribuito al potenziale di riduzione troppo negativo dell'eterociclo, in particolare se paragonato al benzotriadiazolo (BTD). Va inoltre notato che quest'ultimo eterociclo ha manifestato un comportamento diverso rispetto agli altri azoli qui considerati, dato che per reazione con un precursore di Cu(I) e trifenilfosfina è stato isolato un complesso tricoordinato con solo un BTD coordinato [66d].

Al fine di comprendere l'assenza di fotoluminescenza dei complessi $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{PPh}_3)_2][\text{ClO}_4]$ (L = BZO, BZF) sono state effettuate misure di voltammetria ciclica sui due eterocicli liberi, confrontate con i risultati ottenuti per BTZ. Come osservabile in Figura 32, i tre azoli sono caratterizzati da un processo di riduzione irreversibile, con valori confrontabili di potenziale vs Fc^+/Fc (-1.78 V per BTZ, -1.87 V per BZO e -1.86 V per BZF). Il cambiamento di eteroatomo da zolfo a ossigeno passando da BTZ a BZO ha quindi portato ad un leggero abbassamento del potenziale di riduzione, mentre il cambio di

struttura nel ciclo a cinque termini da BZO a BZF non ha comportato variazioni significative del principale processo di riduzione. I dati elettrochimici suggeriscono che l'assenza di fotoluminescenza sia ascrivibile alla difficile riduzione di BZO e BZF, che non rende possibili processi di tipo MLCT. A conferma di questa ipotesi, gli spettri di assorbimento dei complessi non mostrano transizioni nel vicino UV o nel visibile che possano essere attribuite a transizioni a trasferimento di carica, come osservabile per esempio nello spettro di assorbimento di $[\text{Cu}(\text{BZF})_2(\text{PPh}_3)_2][\text{ClO}_4]$ riportato nel riquadro di Figura 32.

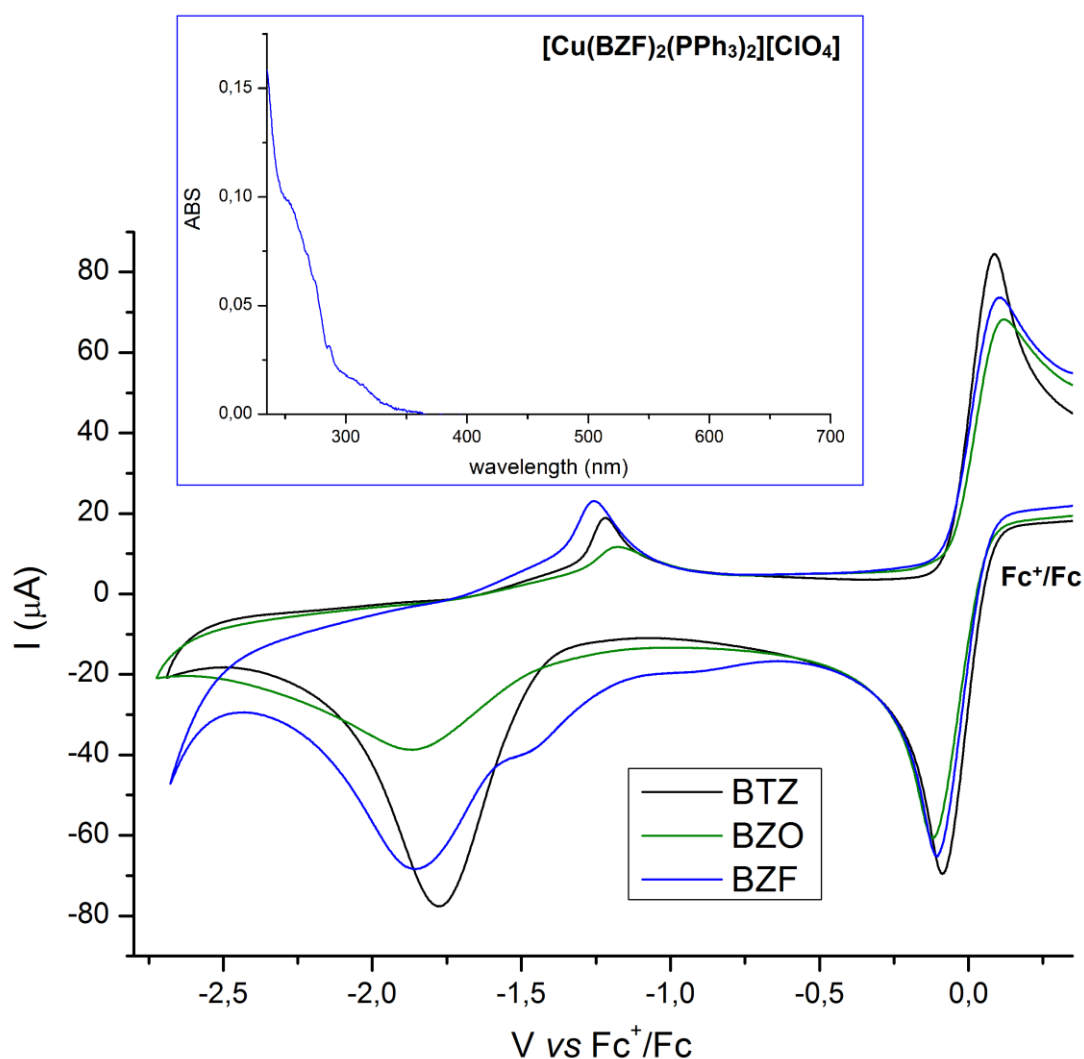


Figura 32. Voltammetrie cicliche di BTZ, BZO e BZF ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$, *glassy carbon*, ferrocene FC come standard interno). Riquadro: spettro di assorbimento di $[\text{Cu}(\text{BZF})_2(\text{PPh}_3)_2][\text{ClO}_4]$ 10^{-5} M in CH_2Cl_2 .

Un altro eterociclo azotato che è stato considerato nel tentativo di ottenere composti luminescenti di Cu(I) è l'1,10-fenantrolin-5,6-dione (phen-dione),

sintetizzato per ossidazione della 1,10-fenantrolina (phen). Composti eterolettici di Cu(I) aventi phen e suoi derivati in combinazione con fosfine nella sfera di coordinazione sono note specie fotoluminescenti di potenziale interesse tecnologico [82]. Gli approcci sintetici considerati sono stati la reazione di $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4][\text{BF}_4]$ con PPh_3 e phen-dione e la reazione di $[\text{Cu}(\kappa^2\text{-BH}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ con phen-dione in presenza di un acido per decomporre il boroidruro coordinato. Purtroppo in tutti i casi non è stato possibile isolare alcun complesso stabile di Cu(I), probabilmente a causa della riduzione di phen-dione ad opera di Cu(I). Tale ipotesi è stata confermata confrontando i voltammogrammi ciclici di phen-dione e phen, osservabili in Figura 33. Il primo processo di riduzione della fenantrolina avviene a $-2.09 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$, mentre nel caso del phen-dione il primo picco di riduzione è centrato a $-0.51 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$. La sostanziale differenza di potenziale tra i due processi, oltre 1.5 V , giustifica la mancata formazione di complessi di Cu(I) con phen-dione sulla base della capacità ossidante del legante, associata alla riduzione del frammento chinonico [83].

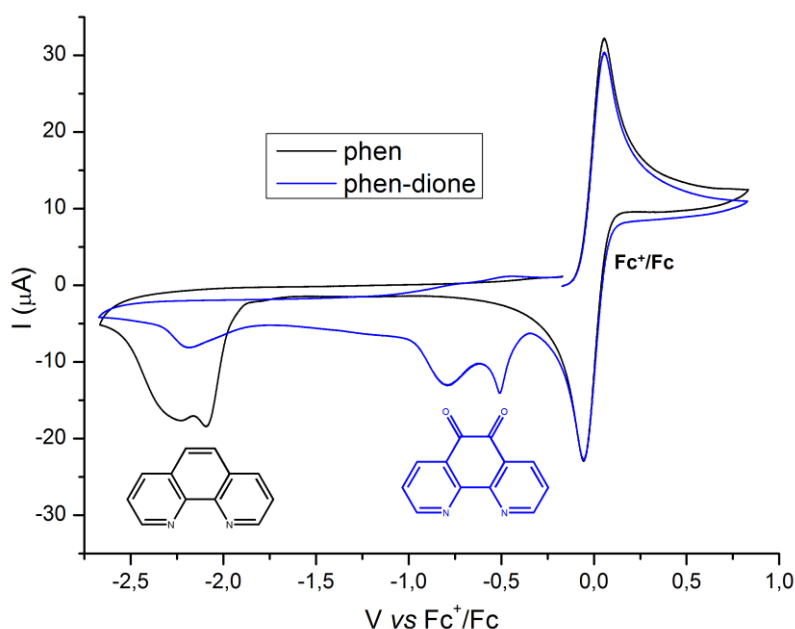
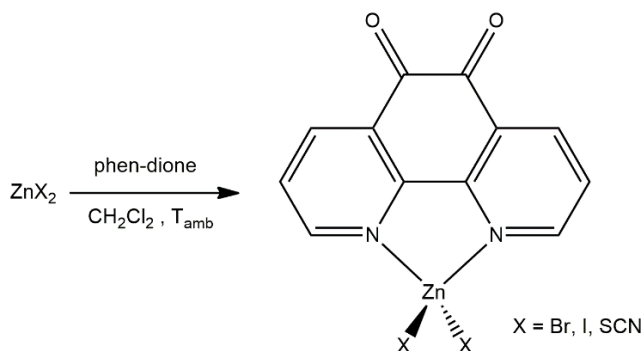


Figura 33. Voltammetrie cicliche di phen e phen-dione ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$, *glassy carbon*, ferrocene FC come standard interno).

3.2 Complessi di Zn(II)

Date le proprietà redox del legante phen-dione, l'attività di tirocinio è proseguita sintetizzando complessi contenenti questo legante con un centro metallico privo di capacità riducente, lo Zn(II). La reazione tra phen-dione e ZnX_2 ($X = Br, I, NCS$) ha portato alla formazione di complessi aventi formula generale $[ZnX_2(phen-dione)]$ (Schema 12).



Schema 12. Sintesi dei complessi $[ZnX_2(phen-dione)]$ ($X = Br, I, NCS$).

Gli spettri IR (Figura 34) mostrano intorno a 1700 cm^{-1} un intenso stiramento associato ai carbonili del frammento chinonico. Nel caso di $[Zn(NCS)_2(phen-dione)]$ è inoltre presente una banda a 2078 cm^{-1} dovuta allo stiramento $C\equiv N$ dei leganti tiocianato. Anche confrontando i diversi spettri IR non è stato però possibile identificare lo stiramento C-S nella regione intorno agli 800 cm^{-1} , probabilmente per via della debole intensità, il quale sarebbe diagnostico del modo di coordinazione del tiocianato [84]. Calcoli computazionali sui due possibili isomeri del complesso, $[Zn(\kappa^1-N-NCS)_2(phen-dione)]$ e $[Zn(\kappa^1-S-NCS)_2(phen-dione)]$, hanno indicato che la coordinazione via azoto del tiocianato è largamente favorita, essendo $[Zn(\kappa^1-N-NCS)_2(phen-dione)]$ più stabile di circa $15.7\text{ kcal mol}^{-1}$ rispetto a $[Zn(\kappa^1-S-NCS)_2(phen-dione)]$. Le strutture ottimizzate sono rappresentate in Figura 35. L'isomero più stabile ha geometria tetraedrica distorta, probabilmente a causa dell'angolo di legame relativamente stretto imposto dal legante phen-dione. La geometria ottimizzata è riconducibile al gruppo puntuale di simmetria C_{2v} .

Gli spettri 1H NMR, registrati in soluzione di $DMSO-d_6$ a causa della scarsa solubilità dei complessi nei comuni solventi organici, mostrano in tutti i casi solo

un set di risonanze allargate nella regione aromatica associato al legante phen-dione coordinato, i cui due denti risultano equivalenti sulla scala dei tempi NMR (Figura 36). Il comportamento flussionale è probabilmente associato all'interazione dei complessi con il solvente coordinante, come evidenziato dai valori non trascurabili di conducibilità ottenuti per soluzioni 10^{-3} M in DMSO, compresi tra 25 e 50 $\text{ohm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$.

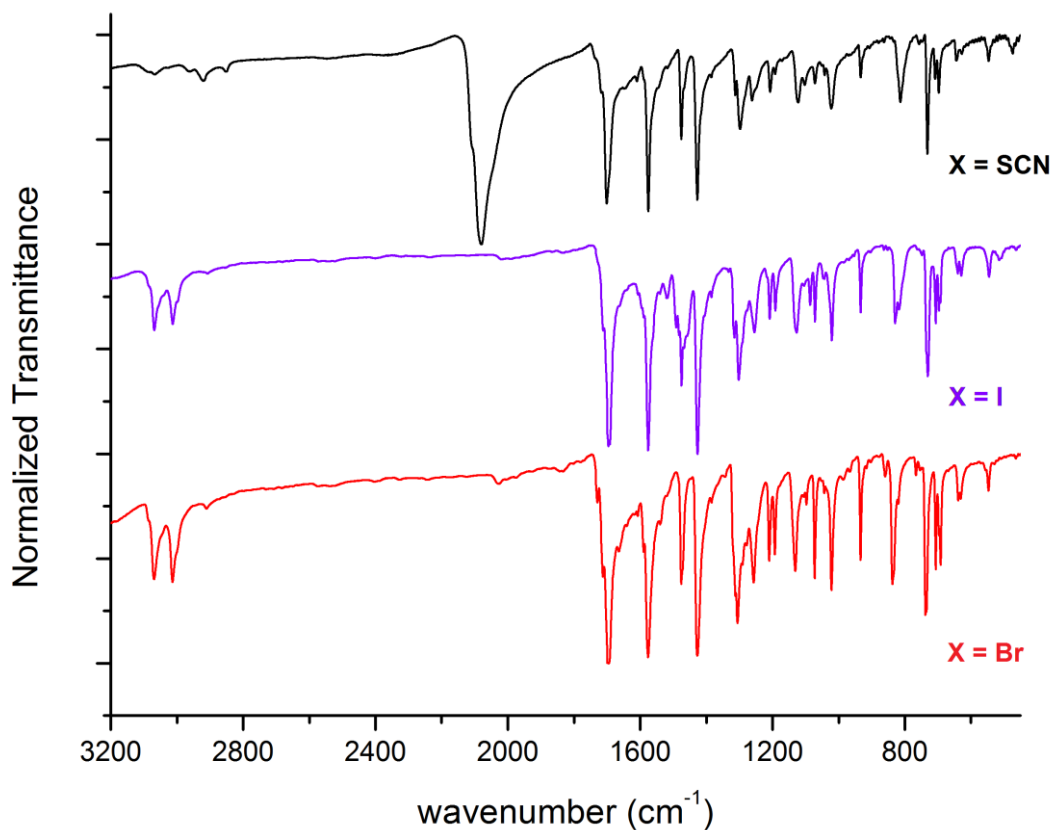


Figura 34. Spettri IR di $[\text{ZnX}_2(\text{phen-dione})]$ (X = Br, I, NCS).

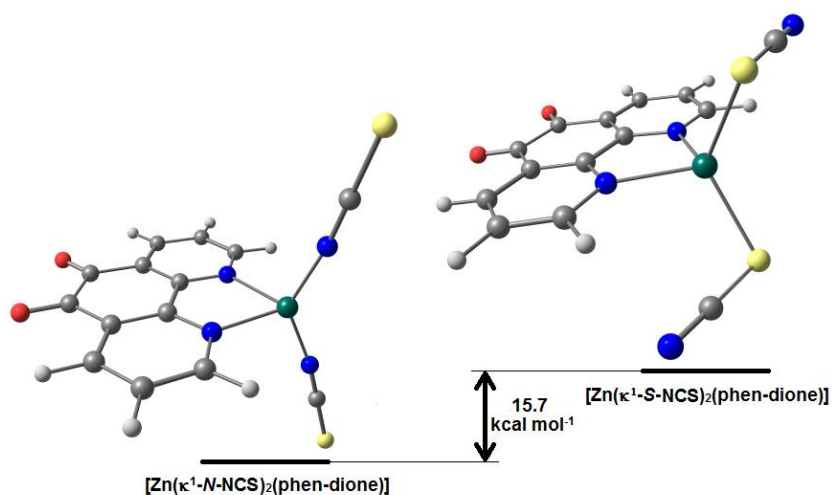


Figura 35. Strutture ottimizzate di $[\text{Zn}(\kappa^1\text{-N-NCS})_2(\text{phen-dione})]$ e $[\text{Zn}(\kappa^1\text{-S-NCS})_2(\text{phen-dione})]$. TPSSh/def2-SVP. Mappa di colori: Zn, verde; S, giallo chiaro; O, rosso; N, blu; C, grigio; H, bianco. Parametri geometrici selezionati per $[\text{Zn}(\kappa^1\text{-N-NCS})_2(\text{phen-dione})]$ (Å e °): Zn-N(phen-dione), 2.148, 2.148; Zn-N(NCS), 1.883, 1.883; N(phen-dione)-Zn-N(phen-dione), 77.8; N(NCS)-Zn-N(NCS), 134.0; N(phen-dione)-Zn-N(NCS), 107.7, 107.7, 107.7, 107.7.

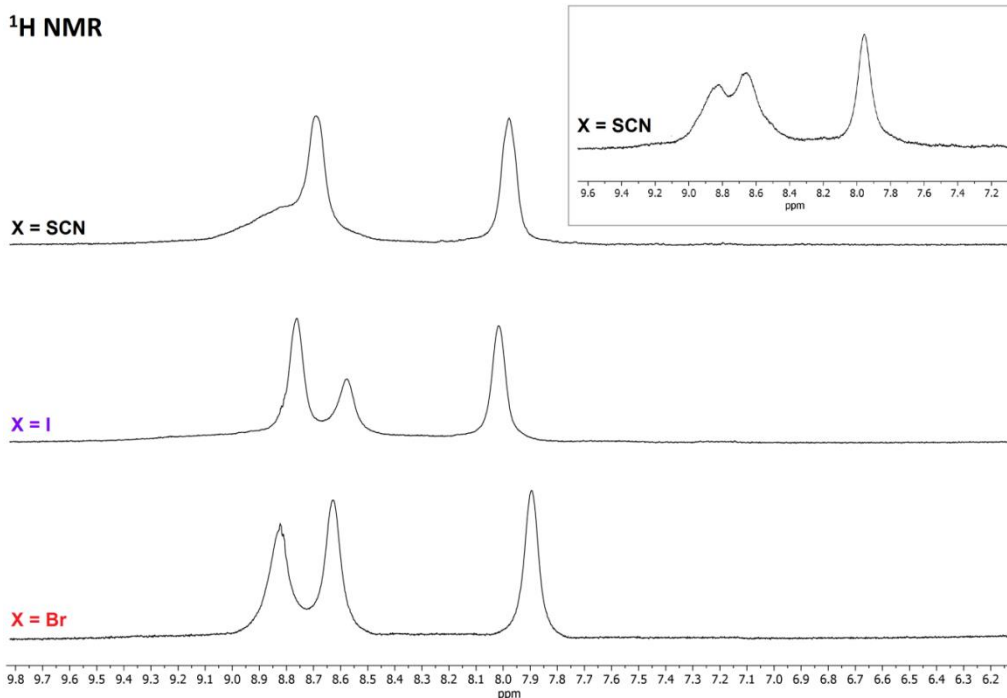
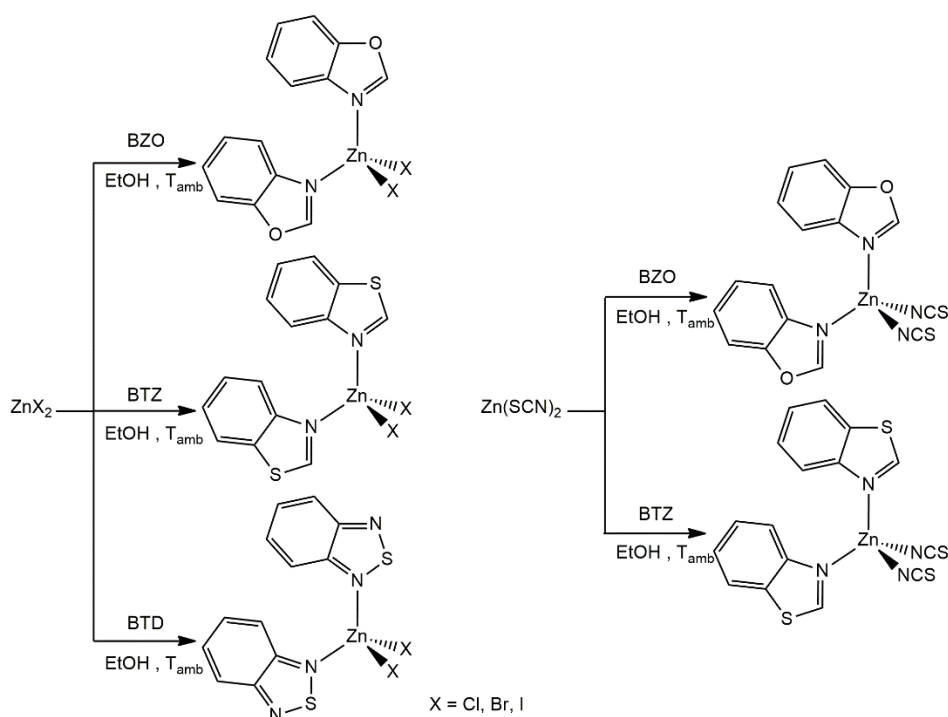


Figura 36. Spettri ¹H NMR di $[\text{ZnX}_2(\text{phen-dione})]$ (X = Br, I, NCS) in DMSO-d₆ a 298 K. Riquadro: spettro ¹H NMR di $[\text{Zn}(\kappa^1\text{-N-NCS})_2(\text{phen-dione})]$ in DMSO-d₆ a 323 K.

Pur essendo caratterizzati da apprezzabile assorbimento nella regione dell'ultravioletto, i complessi $[\text{ZnX}_2(\text{phen-dione})]$ non hanno purtroppo evidenziato alcuna apprezzabile fotoluminescenza. L'approccio sintetico a

partire da alogenuri e pseudoalogenuri anidri di Zn(II) è stato quindi esteso agli azoli descritti nel paragrafo precedente, ovvero BZO e BZF. Non essendo presenti dati in letteratura, sono stati inoltre considerati simili azoli con atomi di zolfo al posto di quelli di ossigeno, ovvero BTZ e BTD. Il benzofurazano BZF ha mostrato scarse capacità coordinanti nei confronti di ZnX_2 e non sono stati isolati composti stabili. Al contrario, complessi aventi formula generale $[ZnX_2L_2]$ ($X = Cl, Br, I$; $L = BZO, BTZ, BTD$) e $[Zn(NCS)_2L_2]$ ($L = BZO, BTZ$) sono stati ottenuti in condizioni di reazione blande per reazione dei precursori metallici con gli opportuni eterocicli (Schema 13).



Schema 13. Sintesi dei complessi $[ZnX_2L_2]$ ($X = Cl, Br, I$; $L = BZO, BTZ, BTD$) e $[Zn(NCS)_2L_2]$ ($L = BZO, BTZ$).

Gli spettri IR degli alogeno-complessi mostrano vibrazioni associate alla presenza degli eterocicli coordinati. Negli spettri dei composti $[Zn(NCS)_2L_2]$ sono inoltre presenti stiramenti tra 2100 e 2070 cm^{-1} dovuti ai gruppi $C\equiv N$ dei leganti tiocianato e nel caso di $L = BTZ$ sono distinguibili gli stiramenti asimmetrico e simmetrico attesi per una geometria pseudo-tetraedrica con due tiocianati coordinati (Figura 37). Come nel caso precedentemente descritto, il

modo di coordinazione del tiocianato è stato dedotto attraverso calcoli DFT, che hanno indicato che la coordinazione via azoto è largamente favorita (16.6 - 18.6 kcal mol⁻¹) rispetto a quella via zolfo. Le strutture ottimizzate degli isomeri più stabili sono riportate in Figura 37. Gli spettri ¹H NMR in soluzione di DMSO-d₆ o acetone-d₆ mostrano solo segnali degli eterocicli coordinati, che risultano equivalenti sulla scala dei tempi NMR. I valori di spostamento chimico sono scarsamente influenzati dalla natura dei leganti ancillari. Alcuni esempi di spettri ¹H NMR sono riportati in Figura 38.

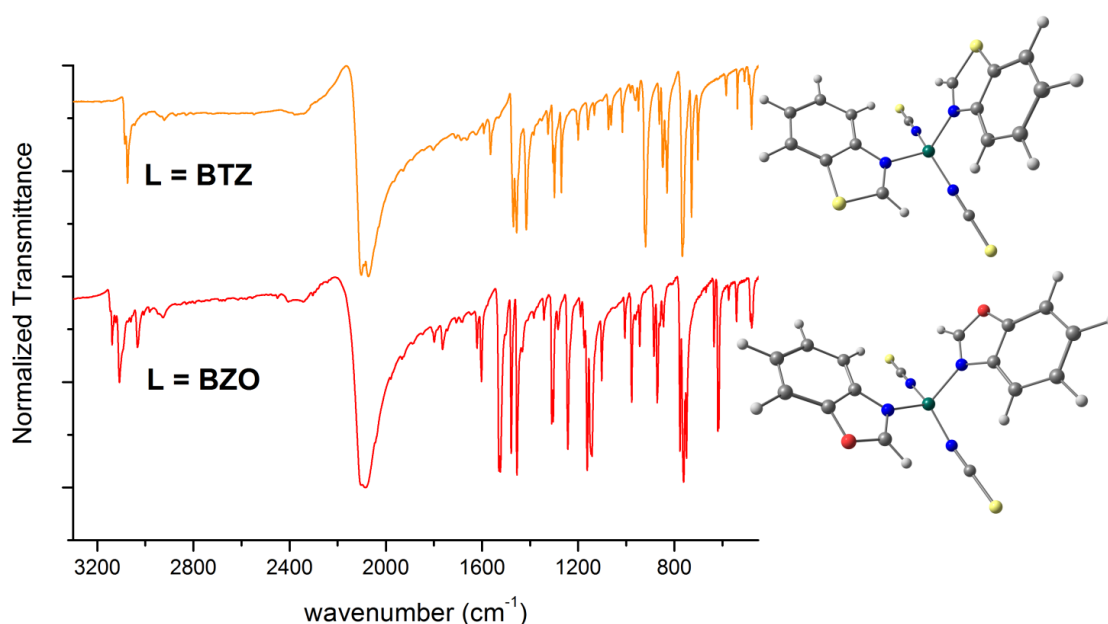


Figura 37. Spettri IR e strutture ottimizzate di $[\text{Zn}(\kappa^1\text{-N-NCS})_2(\text{L})_2]$ (L = BZO, BTZ). TPSSh/def2-SVP. Mappa di colori: Zn, verde; S, giallo chiaro; O, rosso; N, blu; C, grigio; H, bianco. Parametri geometrici selezionati per $[\text{Zn}(\kappa^1\text{-N-NCS})_2(\text{BZO})_2]$ (Å e °): Zn-N(BZO), 2.103, 2.013; Zn-N(NCS), 1.910, 1.912; N(BZO)-Zn-N(BZO), 105.7; N(NCS)-Zn-N(NCS), 136.8; N(BZO)-Zn-N(NCS), 98.8, 106.7, 99.4, 106.7. Parametri geometrici selezionati per $[\text{Zn}(\kappa^1\text{-N-NCS})_2(\text{BTZ})_2]$ (Å e °): Zn-N(BTZ), 2.115, 2.115; Zn-N(NCS), 1.913, 1.914; N(BTZ)-Zn-N(BTZ), 105.6; N(NCS)-Zn-N(NCS), 132.9; N(BTZ)-Zn-N(NCS), 99.5, 108.5, 99.5, 108.6.

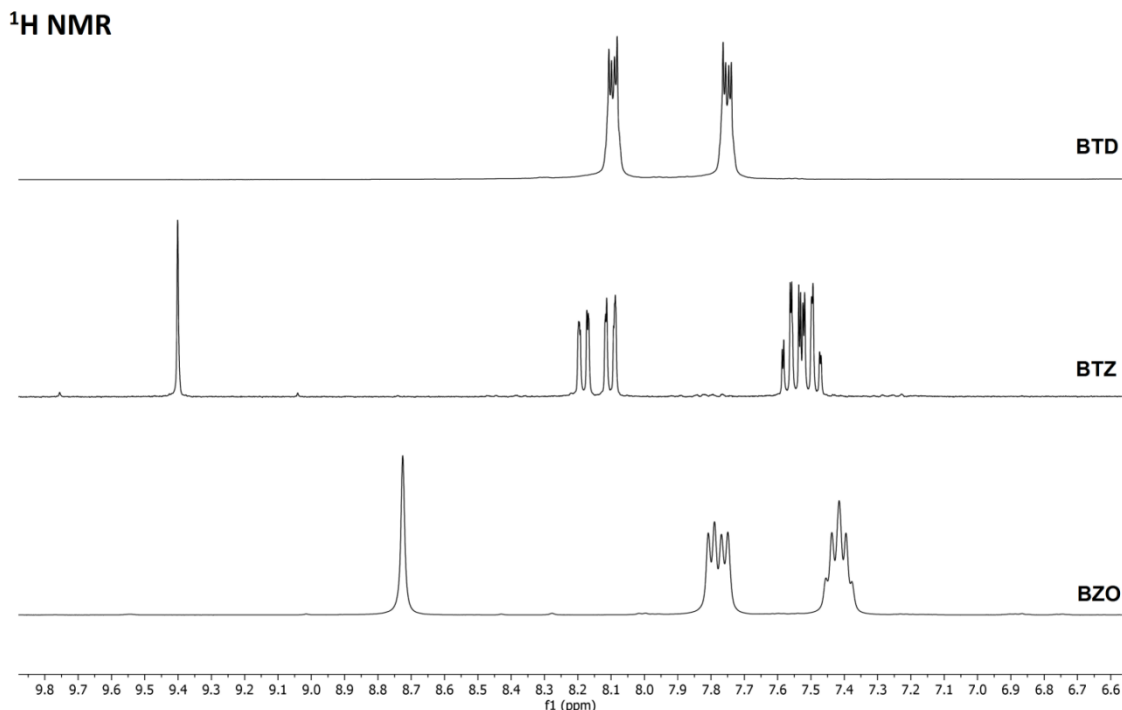


Figura 38. Spettri ¹H NMR e dei complessi [ZnCl₂(L)₂] (L = BZO, BTZ, BTD) a 298 K in DMSO-d₆ (L = BZO, BTZ) o acetone-d₆ (L = BTD).

Tutti i complessi hanno mostrato assorbimenti nella regione dell'ultravioletto attribuibili a transizioni nei sistemi π dei leganti coordinati. Gli alogenocomplessi con BZO nella sfera di coordinazione hanno mostrato inoltre apprezzabile fotoluminescenza nel visibile allo stato solido, diversamente dal tiocianato-complesso corrispondente. L'emissione piú intensa a parità di condizioni sperimentali è stata osservata per X = Br. Gli spettri PL e PLE sono riportati in Figura 39. Per quanto riguarda gli altri eterocicli, solo il complesso [ZnBr₂(BTD)₂] ha mostrato fotoluminescenza nel blu facilmente rilevabile (Figura 39). In tutti gli spettri di emissione dei complessi [ZnX₂(BZO)₂] è osservabile una banda centrata tra 475 e 491 nm. La scarsa dipendenza della lunghezza d'onda di emissione e i confrontabili spettri PLE fanno escludere che l'emissione sia associata a trasferimenti di carica tra alogenuri ed eterocicli o tra eterocicli e centro metallico. Appare ragionevole supporre che la banda nel blu sia dovuta a fluorescenza da parte di BZO coordinato, come suggerito anche dai brevi tempi di vita, dell'ordine di pochi nanosecondi. La curva di decadimento dell'emissione di [ZnBr₂(BZO)₂] è riportata come esempio in

Figura 40. Considerazioni analoghe possono essere fatte per l'emissione di $[\text{ZnBr}_2(\text{BTD})_2]$, che si differenzia dai derivati di BZO principalmente per il più contenuto *Stokes shift* (Figura 39). Va sottolineato che i leganti liberi non esibiscono apprezzabile fotoluminescenza. Nel caso di $[\text{ZnI}_2(\text{BZO})_2]$ si osserva la sovrapposizione di una seconda emissione, centrata a 607 nm, che potrebbe essere dovuta alla popolazione di uno stato di tripletto eccitato per *intersystem crossing*, favorito dall'elevata interazione spin-orbita causata dagli ioduri coordinati. Purtroppo non è stato possibile misurare il tempo di vita associato alla banda a minore energia a causa della sovrapposizione del primo decadimento e della relativamente bassa intensità dell'emissione complessiva.

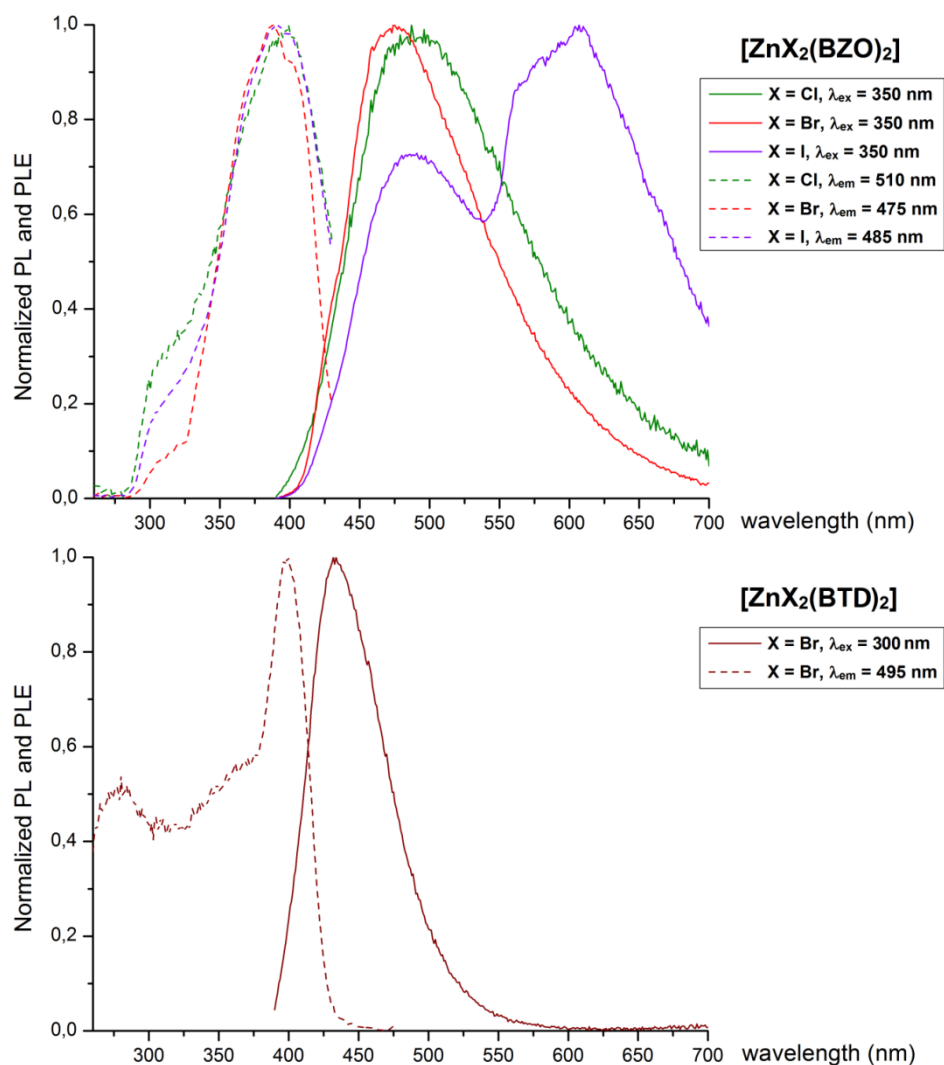


Figura 39. Spettri PL e PLE normalizzati di $[\text{ZnX}_2(\text{BZO})_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) e $[\text{ZnBr}_2(\text{BTD})_2]$. Campioni solidi, T_{amb} .

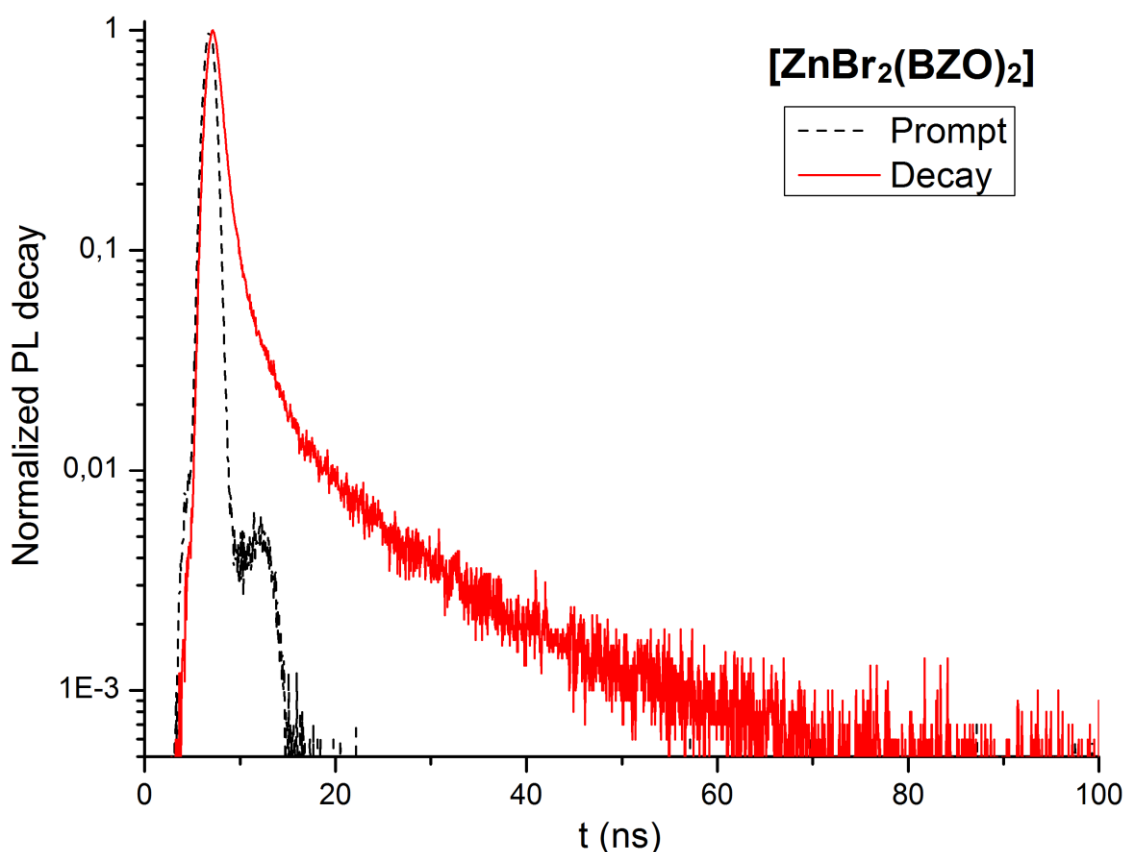
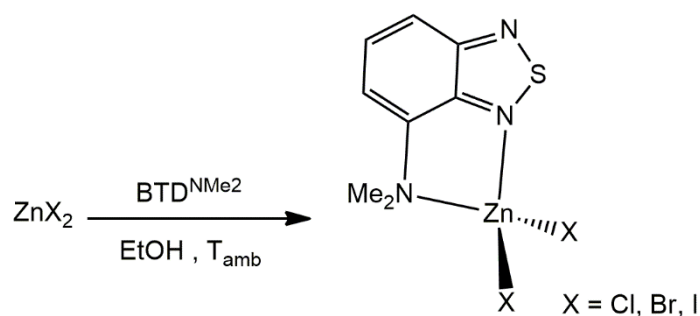


Figura 40. Grafico semilogaritmico del decadimento dell'emissione di [ZnBr₂(BZO)₂] (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 373 nm, λ_{emissione} = 500 nm).

Dati i risultati ottenuti con alcuni degli eterocicli oggetto della tesi, la sintesi di nuovi complessi di Zn(II) è stata estesa attraverso l'impiego di un benzotriadiazolo funzionalizzato con un ulteriore dente donatore, il legante *N,N*-dimetil-4-ammino-2,1,3-benzotriadiazolo (BTD^{NMe₂}). Il composto libero non è luminescente se puro, ma mostra notevole luminescenza se diluito in solvente organico o in matrice polimerica [77]. Complessi aventi formula generale [ZnX₂(BTD^{NMe₂})] (X = Cl, Br, I) sono stati ottenuti secondo quanto riportato in Schema 14. Gli spettri ¹H NMR mostrano in tutti i casi le risonanze attese per il legante BTD^{NMe₂} coordinato, ovvero tre segnali per gli atomi di non equivalenti dell'anello aromatico e un singoletto associato al gruppo NMe₂, come osservabile ad esempio in Figura 41 I complessi sono caratterizzati da elevato assorbimento nella regione del visibile (Figura 41), che però non è associata ad alcuna apprezzabile fotoluminescenza allo stato solido.



Schema 14. Sintesi dei complessi $[\text{ZnX}_2(\text{BTD}^{\text{NMe}_2})]$ (X = Cl, Br, I).

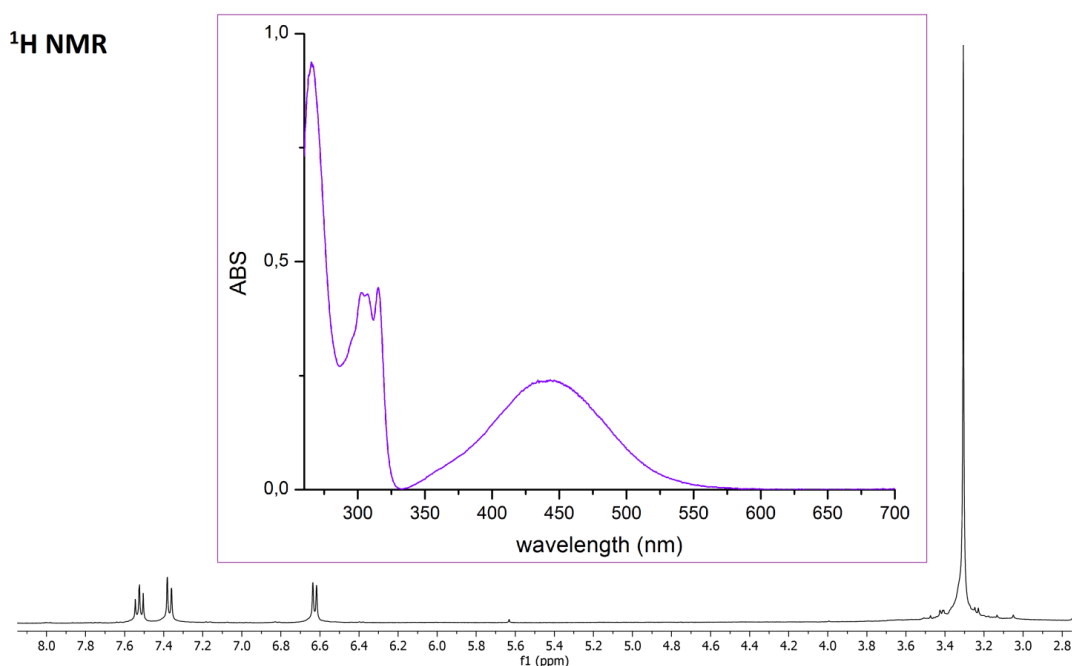
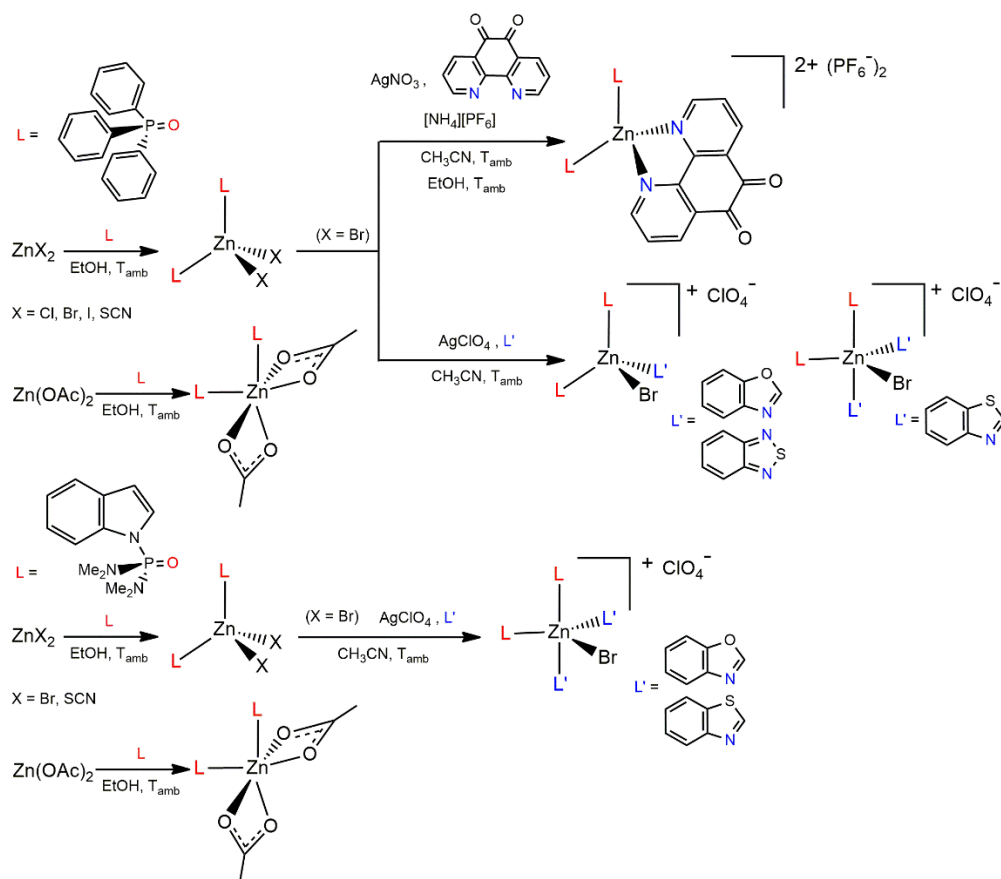


Figura 41. Spettro $^1\text{H NMR}$ (acetone- d_6 , 298 K) e spettro di assorbimento ($5 \cdot 10^{-5}$ M in DMSO, T_{amb}) di $[\text{ZnBr}_2(\text{BTD}^{\text{NMe}_2})]$.

Oltre ad alogenuri e pseudoalogenuri di Zn(II), sono stati considerati come precursori per la sintesi di nuove specie trifenilfosfinossido-complessi aventi formula generale $[\text{ZnX}_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_2]$ (X = Cl, Br, I) e il derivato fosforamidico $[\text{ZnBr}_2(\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind})_2]$. La reazione tra trifenilfosfinossido e ZnX_2 è nota da tempo [85], ma non sono presenti studi sulla fotoluminescenza dei prodotti. Al contrario, $[\text{ZnBr}_2(\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind})_2]$ ha recentemente rivelato apprezzabile fotoluminescenza nella regione del verde [86]. I leganti $\{\text{O}=\text{P}\}$ -donatori sono stati considerati anche in combinazione con $\text{Zn}(\text{NCS})_2$ e con l'acetato $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ulteriori composti sono stati ottenuti a partire dai bromo-

complessi per reazione con AgClO_4 e gli eterocicli precedentemente descritti (Schema 15), mentre non ha avuto successo l'approccio sintetico basato sulla reazione tra acetato-complessi e acidi di Brønsted.



Schema 15. Sintesi di $[\text{ZnX}_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$), $[\text{Zn}(\text{O}=\text{PPh}_3)_2(\text{phen-dione})][\text{PF}_6]_2$, $[\text{ZnBr}(\text{O}=\text{PPh}_3)_2(\text{L})][\text{ClO}_4]$ [$\text{L} = \text{BZO}, \text{BTZ}$], $[\text{ZnBr}(\text{O}=\text{PPh}_3)_2(\text{BTZ})_2][\text{ClO}_4]$, $[\text{Zn}(\kappa^2\text{-OAc})_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{ZnX}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{NCS}$), $[\text{ZnBr}\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2(\text{L})_2][\text{ClO}_4]$ [$\text{L} = \text{BZO}, \text{BTZ}$], $[\text{Zn}(\kappa^2\text{-OAc})_2\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2]$.

$[\text{ZnX}_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$) e $[\text{ZnX}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{NCS}$) presentano una singola risonanza nei rispettivi spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR. Gli spettri protonici dei trifenilfosfinossido-complessi mostrano esclusivamente risonanze nella regione aromatica. Negli spettri ^1H NMR dei derivati fosorammidici è invece osservabile un set di segnali relativi al frammento indolico ad alte frequenze ed un doppietto per accoppiamento con ^{31}P associato ai metili N-legati a valori inferiori di spostamento chimico. La presenza dei leganti $\{\text{O}=\text{P}\}$ -donatori è confermata dagli spettri IR, che nel caso dei tiocianato-complessi

mostrano anche gli stiramenti relativi ai legami C≡N. Calcoli DFT su $[\text{Zn}(\text{NCS})_2\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2]$ hanno indicato anche in questo caso che la coordinazione via azoto dei leganti tiocianato è energeticamente favorita. Le Figure 42-43 mostrano come esempi gli spettri NMR, IR e la struttura ottimizzata di $[\text{Zn}(\text{NCS})_2\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2]$.

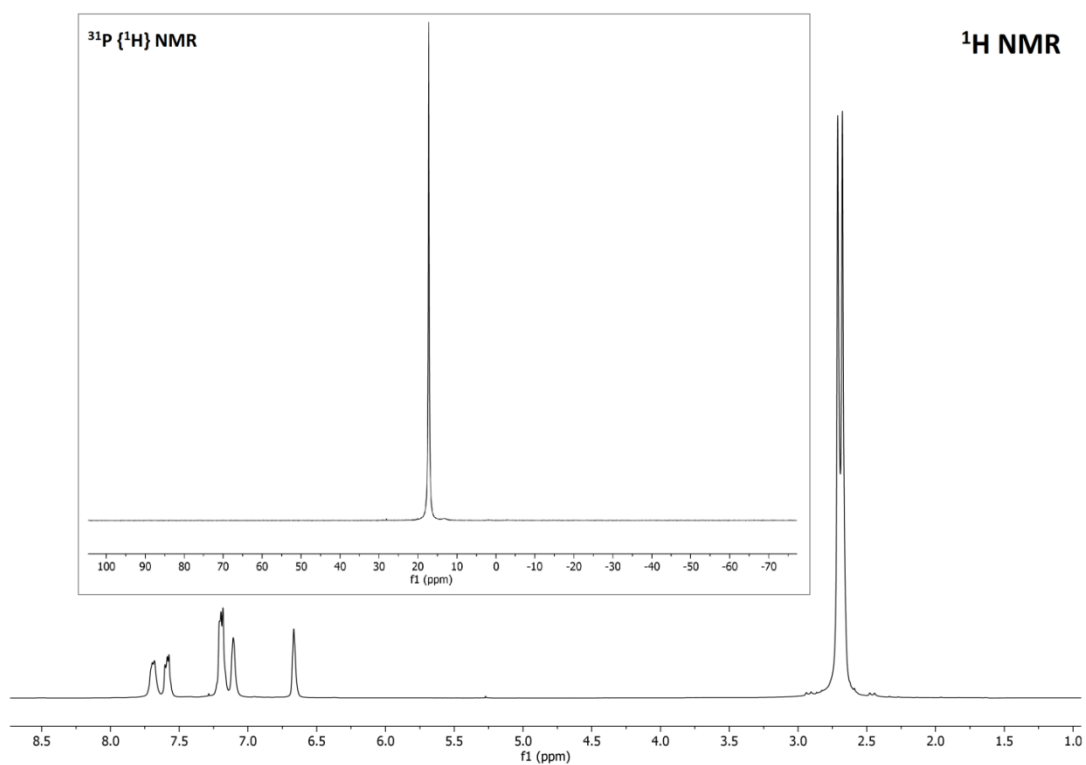


Figura 42. Spettri ^1H NMR e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR di $[\text{Zn}(\text{NCS})_2\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2]$. CDCl_3 , 298 K.

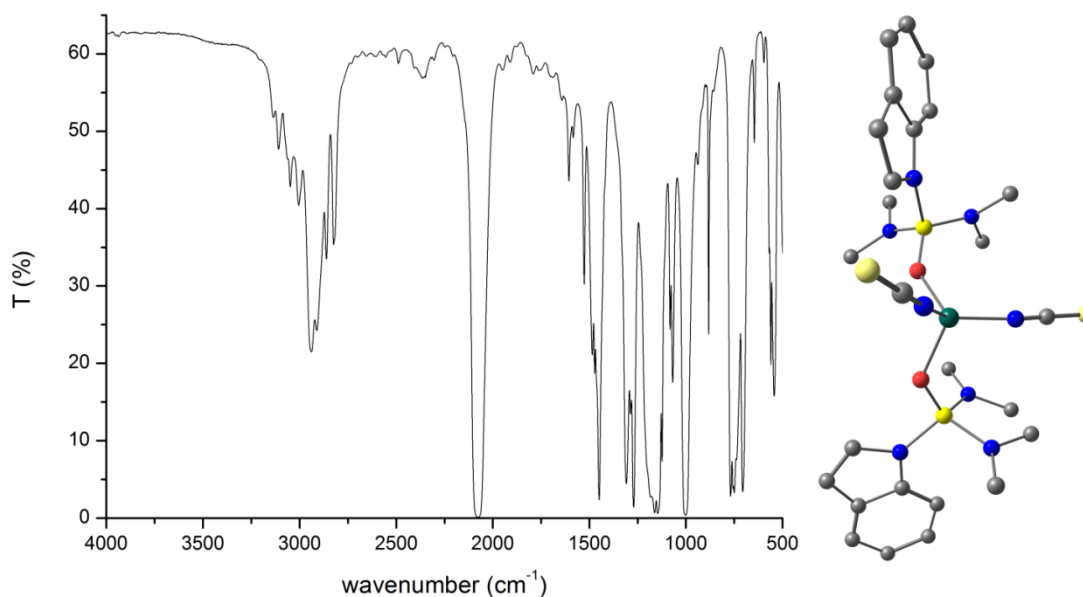


Figura 43. Spettro IR e struttura ottimizzata di $[\text{Zn}(\kappa^1\text{-N-NCS})_2\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2]$. TPSSh/def2-SVP. Mappa di colori: Zn, verde; S, giallo chiaro; P, giallo; O, rosso; N, blu; C, grigio. Gli atomi di idrogeno sono stati rimossi per chiarezza. Parametri geometrici selezionati per $[\text{Zn}(\kappa^1\text{-N-NCS})_2\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2]$ (Å e °): Zn-O, 2.005, 2.026; Zn-N, 1.899, 1.948; N-Zn-N, 127.2; O-Zn-O, 100.2; N-Zn-O, 109.0, 109.9, 103.4, 103.8.

Nel caso dei prodotti ottenuti impiegando acetato di Zn(II) come reagente, i dati di caratterizzazione confermano la coordinazione dei leganti {O=P}-donatori, ma gli spettri IR escludono la coordinazione κ^1 per gli ioni acetato (Figura 44). [84] Le formulazioni proposte sulla base dei dati sperimentali raccolti sono $[\text{Zn}(\kappa^2\text{-OAc})_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{Zn}(\kappa^2\text{-OAc})_2\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2]$, per quanto in questi casi sarebbe opportuna la diffrazione dei raggi X su cristallo singolo per escludere definitivamente la possibilità di composti polinucleari con leganti acetato a ponte.

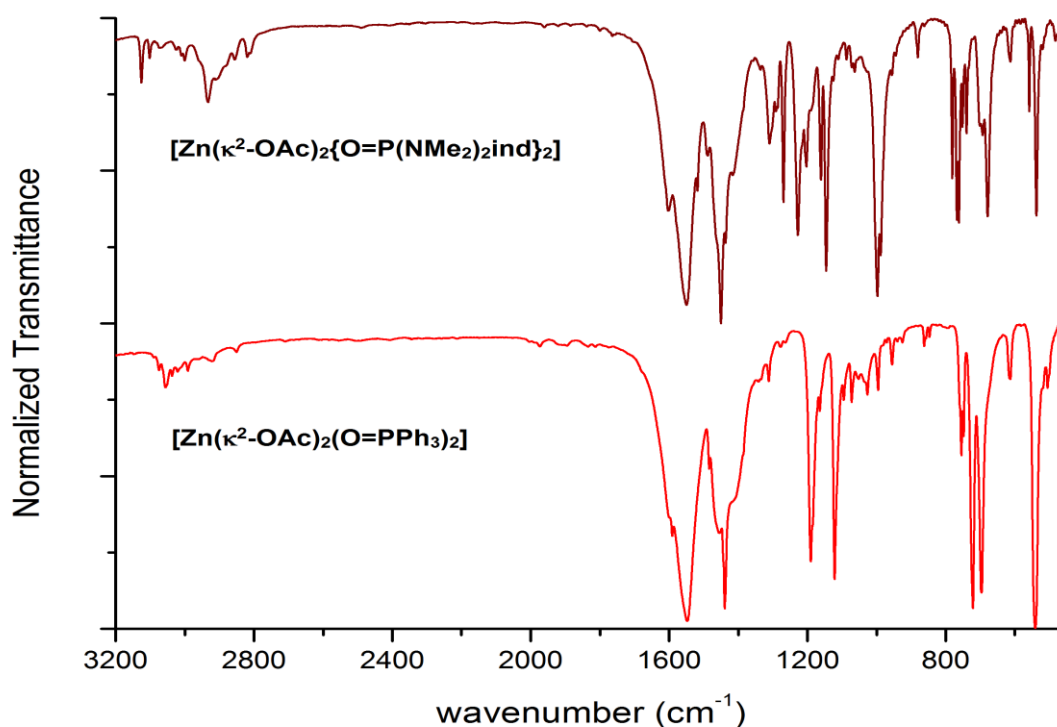


Figura 44. Spettri IR di $[\text{Zn}(\kappa^2\text{-OAc})_2(\text{O=PPh}_3)_2]$ e $[\text{Zn}(\kappa^2\text{-OAc})_2\{\text{O=P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2]$.

Tra tutti i complessi neutri sintetizzati, solo alcuni derivati alogenurici hanno mostrato apprezzabile fotoluminescenza nel visibile. Trascurando la descrizione di $[\text{ZnBr}_2\{\text{O=P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2]$, oggetto di uno studio precedente [86], gli spettri PL di $[\text{ZnCl}_2(\text{O=PPh}_3)_2]$ e $[\text{ZnBr}_2(\text{O=PPh}_3)_2]$ sono caratterizzati da una banda principale intorno a 400 nm, seguita da *shoulders* a lunghezze d'onda maggiori (Figura 45). Nel caso di $[\text{ZnCl}_2(\text{O=PPh}_3)_2]$ è stato possibile osservare una leggera variazione del tempo di vita dello stato eccitato spostando la lunghezza d'onda di emissione da 410 a 520 nm (Figura 45), pur restando nell'intervallo di pochi nanosecondi. I risultati suggeriscono la presenza di più livelli emettenti, ragionevolmente tra loro interconnessi. Passando $X = \text{Cl}$ a $X = \text{Br}$ il tempo di vita diventa indipendente dalla lunghezza d'onda di emissione, forse perché si instaura un rapido equilibrio dinamico tra gli stati eccitati. Lo iodo-complesso corrispondente non mostra luminescenza probabilmente a causa dell'elevato *intersystem crossing* associato all'alogenuro più pesante, in grado di popolare stati energetici a energia ancora minore grazie al cambio di molteplicità e conseguentemente più soggetti a decadimento non radiativo. Nel caso di

tiocianato e acetato come leganti ancillari le relativamente elevate frequenze di stiramento rendono probabilmente favorevole il decadimento vibrazionale.

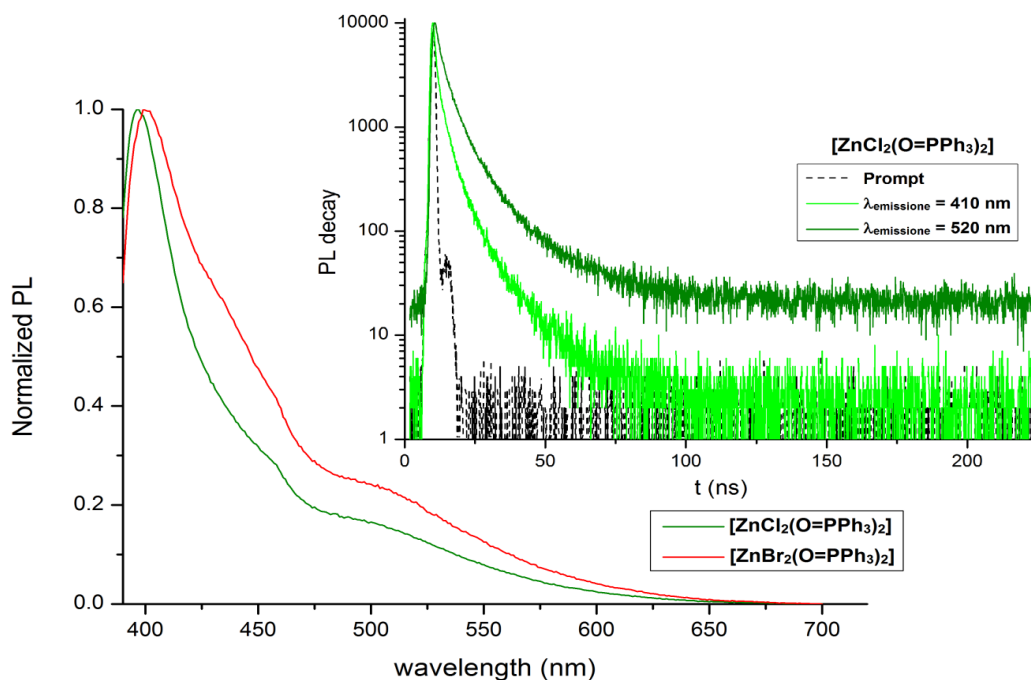


Figura 45. Spettri PL normalizzati $[\text{ZnCl}_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{ZnBr}_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_2]$ (campioni solidi, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 350 \text{ nm}$) e grafici semilogaritmici del decadimento dell'emissione di $[\text{ZnCl}_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_2]$ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 373 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 410 \text{ e } 500 \text{ nm}$).

I bromo-complessi sono stati impiegati per la preparazione di nuovi composti, utilizzando gli eterocicli azotati precedentemente descritti in combinazione con sali d'argento per labilizzare i legami Zn-Br. A partire da $[\text{ZnBr}_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_2]$ è stato ottenuto $[\text{Zn}(\text{O}=\text{PPh}_3)_2(\text{phen-dione})][\text{PF}_6]_2$ per sostituzione di entrambi gli atomi di bromo da parte del chelante azotato. La formazione di un complesso bis-cationico è stata confermata da misure di conducibilità. Una singola risonanza relativa ai fosfinossidi coordinati nello spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, tre segnali nella regione aromatica dello spettro ^1H NMR e gli stiramenti $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ e $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ a 1698 cm^{-1} e 1148 cm^{-1} nello spettro IR confermano la presenza dei leganti coordinati. Sfortunatamente il complesso non ha esibito alcuna luminescenza, analogamente agli altri derivati del phen-dione precedentemente descritti, di conseguenza non è stata estesa la sintesi al corrispondente derivato fosforamidico.

Nel caso degli eterocicli monodentati non è stato possibile rimuovere entrambi gli ioni bromuro dalla sfera di coordinazione di Zn(II) e le misure di conducibilità hanno indicato la formazione di elettroliti 1:1. La presenza di fosfinossidi o fosforammidi coordinate è stata indicata in tutti i casi dalle singole risonanze $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR e dai corrispondenti segnali protonici. Gli spettri ^1H NMR hanno inoltre mostrato i segnali relativi agli eterocicli azotati e sulla base delle integrazioni sono state proposte formulazioni associate ai numeri di coordinazione 4 e 5. In particolare, nel caso dei trifenilfosfinossido-complessi i dati sono in accordo con la coordinazione di un solo eterociclo BZO o BTZ, mentre appare più probabile la coordinazione di due eterocicli nel caso di BTZ. Questa differenza potrebbe essere ascrivibile alla maggiore σ -donazione del BTZ rispetto a BZO e BTZ, data della presenza di eteroatomi meno elettronegativi nel ciclo a cinque termini. Al contrario, i dati relativi a tutti i complessi fosforamidici isolati sono in linea con un numero di coordinazione pari a 5. Per quanto la maggior propensione all'espansione della sfera di coordinazione possa essere legata a fattori sterici, appare ragionevole proporre una minore σ -donazione della fosforammide rispetto al fosfinossido, la quale potrebbe rendere più favorevole la coordinazione di due eterocicli azotati. La flussionalità in soluzione, evidente dalla relativa larghezza delle risonanze $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, non permette di ottenere informazioni circa la disposizione dei leganti nelle sfere di coordinazione. Gli spettri ^1H NMR e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR di $[\text{ZnBr}(\text{O}=\text{PPh}_3)_2(\text{BTZ})_2][\text{ClO}_4]$ e $[\text{ZnBr}\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{ind}\}_2(\text{BTZ})_2][\text{ClO}_4]$ sono riportati a titolo di esempio in Figura 46.

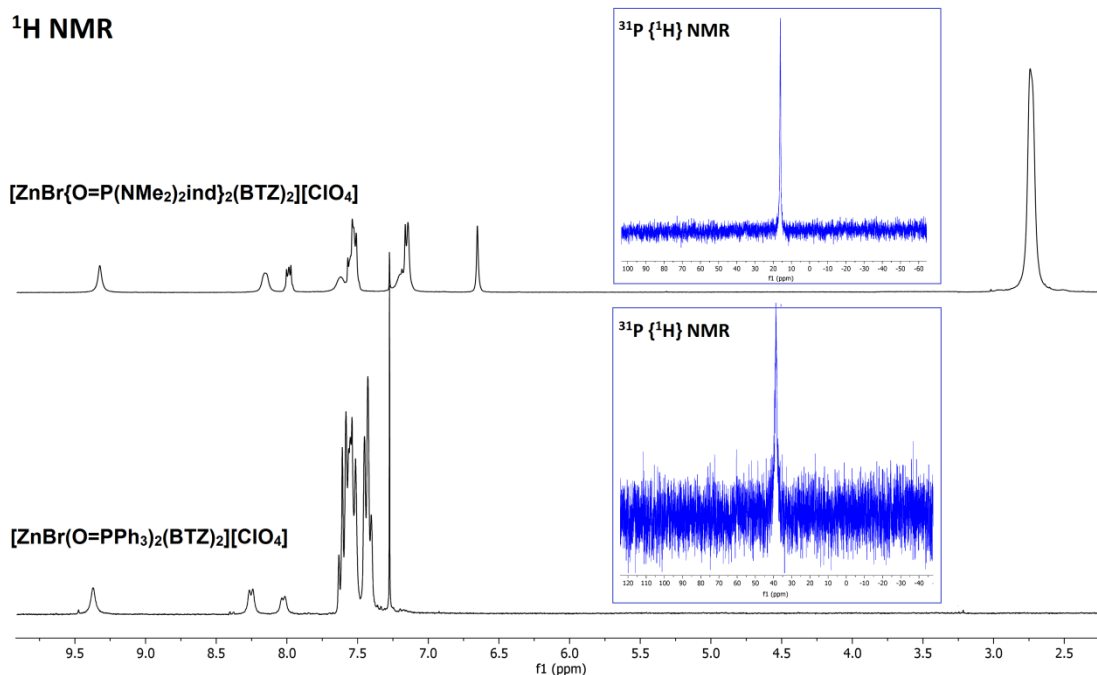


Figura 46. Spettri ¹H NMR e ³¹P{¹H} NMR dei complessi [ZnBr(O=PPh₃)₂(BTZ)₂][ClO₄] e [ZnBr{O=P(NMe₂)₂ind}₂(BTZ)₂][ClO₄]. CDCl₃, 298 K.

Nonostante l'impiego di precursori fotoluminescenti e di eterocicli come BZO, precedentemente impiegato con successo in alogenuro-complessi neutri di Zn(II), nella maggior parte dei casi i complessi cationici sintetizzati non hanno rivelato alcun comportamento luminescente degno di nota. Una possibile spiegazione è che la carica positiva complessiva alteri i livelli energetici degli stati eccitati dei leganti coordinati e sfavorisca percorsi di decadimento radiativo. [ZnBr{O=P(NMe₂)₂ind}₂(BTZ)₂][ClO₄] rappresenta una eccezione, poiché è apprezzabile una emissione con massimo a 460 nm e tempo di vita intorno a 8 ns (Figura 47). I dati in possesso non permettono però di associare con certezza la banda di emissione al benzotiazolo coordinato o al sostituente indolico legato all'atomo di fosforo. Il fatto che l'analogo complesso [ZnBr{O=P(NMe₂)₂ind}₂(BZO)₂][ClO₄] non mostri luminescenza fa comunque propendere per la prima ipotesi.

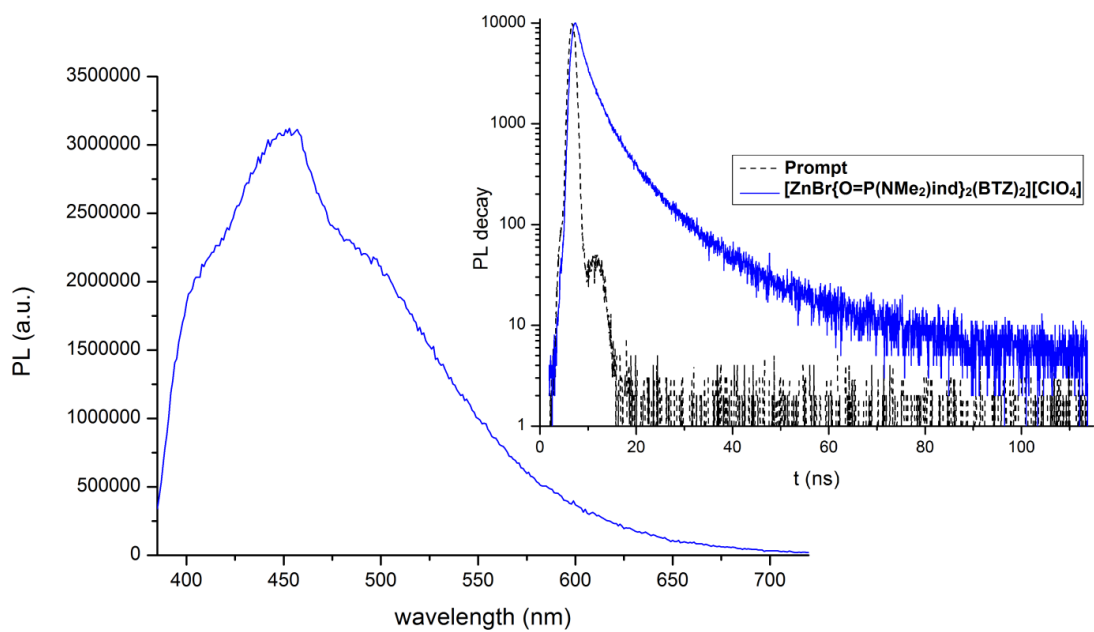


Figura 47. Spettro PL di $[\text{ZnBr}\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)\text{ind}\}_2(\text{BTZ})_2][\text{ClO}_4]$ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 300 \text{ nm}$) e grafico semilogaritmico del decadimento dell'emissione (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 373 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 410 \text{ nm}$).

4. Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati nuovi composti di Cu(I) e Zn(II) con diversi eterocicli azotati, in combinazione con leganti fosforo- ed ossigeno-donatori nella sfera di coordinazione. Gli studi sui derivati di Cu(I) hanno rivelato che, diversamente dal 2,1,3-benzotriadiazolo, eterocicli quali benzoxazolo, benzotiazolo e benzofurazano non sono adatti alla preparazione di derivati luminescenti, probabilmente a causa dell'eccessiva energia richiesta per la popolazione di stati MLCT. Al contrario, la facile riducibilità del fenantrolindione non ha permesso di isolare complessi stabili di Cu(I). Lo stesso legante non si è rivelato adatto nemmeno per la preparazione di derivati luminescenti di Zn(II), nonostante siano stati isolati e caratterizzati diversi complessi.

Per quanto concerne gli azoli considerati, specie caratterizzate da buona luminescenza sono state ottenute in particolare con il benzoxazolo e il benzotriadiazolo. In tutti i casi misure del tempo di vita hanno indicato natura fluorescente delle emissioni. Data l'assenza di apprezzabile luminescenza per gli eterocicli liberi, è possibile concludere che la fluorescenza osservata sia da attribuire ad una alterazione dei livelli energetici causata dalla coordinazione a Zn(II), in accordo con diverse osservazioni sperimentali su questa tipologia di complessi. Emissioni nella scala temporale dei nanosecondi sono state osservate anche per fosfinossido-complessi di Zn(II), ma la combinazione di azoli e leganti O-donatori basati su P(V) nello stesso complesso non ha portato all'ottenimento di specie luminescenti, con l'eccezione di $[\text{ZnBr}\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)\text{ind}\}_2(\text{BTZ})_2][\text{ClO}_4]$. La carica complessiva dei composti di coordinazione sembra giocare un ruolo importante, dato che quasi tutte le specie cationiche si sono rivelate non emissive. I diversi numeri di coordinazione attribuiti ai complessi sulla base dei dati sperimentali non permettono però di generalizzare il fenomeno. Per quanto riguarda i leganti ancillari, i migliori risultati si sono ottenuti in assenza di oscillatori ad alta energia e atomi pesanti in grado di favorire l'*intersystem crossing*.

5. Bibliografia

- [1] (a) M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*, 2nd ed., Springer, Heidelberg, 2015. (b) Y. Qin, P. She, X. Huang, W. Huang, Q. Zhao, *Coord. Chem. Rev.* 416 (2020) 213331.
- [2] O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 13522.
- [3] (a) M. Poncet, A. Benchohra, J. R. Jiménez, C. Piguet, *ChemPhotoChem.* 5 (2021) 880. (b) L. A. Büldt, O. S. Wenger, *Chem. Sci.* 8 (2017) 7359.
- [4] J. C. G. Bünzli, *Chem. Rev.* 110 (2010) 2729.
- [5] V. Balzani, S. Campagna, *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [6] (a) L. F. 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. Liu, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 3259. (c) V. W. W. Yam, K. M. C. Wong, *Chem. Commun.* 47 (2011) 11579.
- [7] (a) A. Vogler, H. Kunkely, *Luminescent metal complexes: diversity of excited states. Transition Metal and Rare Earth Compounds*, Springer, Berlin, 2001. (b) Y. Yue, T. Grusenmeyer, Z. Ma, P. Zhang, R. H. Schmehl, D. N. Beratan, I. V. Rubtsov, *J. Phys. Chem. A.* 118 (2014) 10407. (c) V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, *Chem. Soc. Rev.* 28 (1999) 323. (d) P. T. Chou, Y. Chi, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 380.
- [8] (a) H. Yersin, *Highly efficient OLEDs: Materials based on thermally activated delayed fluorescence*, Wiley-VHC, Hoboken, 2019. (b) K. Li, Y. Chen, J. Wang, C. Yang, *Coord. Chem. Rev.* 433 (2021) 213755.
- [9] D. V. Scaltrito, D. W. Thompson, J. A. O'Callaghan, G. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* 208 (2000) 243.
- [10] (a) W. Holzer, A. Penzkofer, T. Tsuboi, *Chem. Phys.* 308 (2005) 93. (b) M. Baldo, S. Lamansky, P. Burrows, M. Thompson, S. Forrest, *App. Phys. Lett.* 75 (1999) 4. (c) K. K. W. Lo, *Luminescent and photoactive transition metal complexes as biomolecular probes and cellular reagents*, Springer, Heidelberg, 2015. (d) J. G. Williams, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1783.
- [11] M. 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. Sacksteder, A. P. Zipp, E. A. Brown, J. Streich, J. N. Demas, B. A. DeGraff, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4335.

- [12] (a) J. G. Williams, S. Develay, D. L. Rochester, L. Murphy, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 2596. (b) J. Kalinowski, V. Fattori, M. Cocchi, J. 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. (e) K. Li, X. Guan, C. W. Ma, W. Lu, Y. Chen, C. M Che, *Chem. Commun.* 47 (2011) 9075.
- [13] (a) E. R. Tiekink, J. G. Kang, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 1627. (b) V. W. W. Yam, A. S. Y. Law, *Coord. Chem. Rev.* 414 (2020) 213298. (c) J. Chen, T. Teng, L. Kang, X. L. Chen, X. Y. Wu, R. Yu, C. Z. Lu, *Inorg. chem.* 55 (2016) 9528.
- [14] F. Juliá, D. Bautista, P. González-Herrero, *Chem. Commun.* 52 (2016) 1657.
- [15] (a) P. T. Chou, Y. Chi, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 380. (b) A. Buckley, *Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Materials, Devices and Applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2013. (c) W. C. Choy, W. K. Chan, Y. Yuan, *Adv. Mater.* 26 (2014) 5368. (d) X. Yang, G. Zhou, W. Y. Wong, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 8484. (e) W. P. To, Q. Wan, G. S. M. Tong, C. M. Che, *Trends Chem.* 2 (2020) 796. (f) Q. C. Zhang, H. Xiao, X. Zhang, L. J. Xu, Z. N. Chen, *Coord. Chem. Rev.* 378 (2019) 121.
- [16] K. Binnemans, P. T. Jones, *J. Rare Earths* 32 (2014) 195.
- [17] (a) O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 13522. (b) C. Bizzarri, E. Spuling, D. M. Knoll, D. Volz, S. Bräse, *Coord. Chem. Rev.* 373 (2018) 49. (c) Y. Qin, P. She, X. Huang, W. Huang, Q. Zhao, *Coord. Chem. Rev.* 416 (2020) 213331.
- [18] (a) Y. Liu, S. C. Yiu, C. L. Ho, W. Y. Wong, *Coord. Chem. Rev.* 375 (2018) 514. (b) R. D. Costa, E. Orti, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 8178.
- [19] F. Parmeggiani, A. Sacchetti, *J. Chem. Educ.* 89 (2012) 946.
- [20] (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, P. C. Ford, J. A. DiBenedetto, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2954. (d) A. Dossing, 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.
- [21] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1330.
- [22] Y. Cheng. L. Wang, Z. Xie, X. Jing, F. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 2983.
- [23] (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. Kubicěk, 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. Yang, F. Polo, A. Iordache, P. Brüggeller, L. De Cola, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 10944.
- [24] Y. Liu, S. C. Yiu, C. L. Ho, W. Y. Wong, *Coord. Chem. Rev.* 375 (2018) 514.
- [25] (a) F. Liu, Y. Jin, B. Liu, R. Li, Y. Deng, W. Li, F. Jian, *Chin. J. Chem.* 30 (2012) 1069. (b) L. Bergmann, C. Braun, M. Nieger, S. Bräse, *Dalton Trans.* 47 (2018) 608.
- [26] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* 305 (2004) 1136.
- [27] T. Li, S. Schulz, P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 3759.
- [28] (a) K. K. W. Lo, *Inorganic and organometallic transition metal complexes with biological molecules and living cells*, Academic Press, Cambridge, 2016. (b) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Elsevier, Oxford, 2012.
- [29] A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Commun.* 19 (2008) 2185.
- [30] Q. D. Liu, R. Wang, S. Wang, *Dalton Trans.* 14 (2004) 2073.
- [31] Y. Hai, J. J. Chen, P. Zhao, H. Lu, Y. Yu, P. Xu, J. L. Zhang, *Chem. Commun.* 47 (2011) 2435.
- [32] A. Guseva, V. Shul'gina, E. Bragaa, E. Zamniusa, G. Starovab, K. Lyssenkoc, I. Eremenkod, W. Linert, *J. Lumin.* 202 (2018) 370.
- [33] S. D. Bella, *Dalton Trans.* 50 (2021) 6050.
- [34] F. Dumur, E. Contal, G. Wantz, D. Gigmes, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014 (2014) 4186.
- [35] A. Gusev, V. Shul'gin, E. Braga, E. Zamnius, M. Kryukova, W. Linert, *Dyes Pigm.* 183 (2020) 108626.
- [36] M. Shyamal, A. Panja, A. Saha, *Polyhedron* 69 (2014) 141.
- [37] X. Chen, Q. Zhou, Y. Cheng, Y. Geng, D. Ma, Z. Xie, L. Wang, *J. Lumin.* 126 (2007) 81.
- [38] (a) X. Song, H. Yu, X. Yan, Y. Zhang, Y. Miao, K. Ye, Y. Wang, *Dalton Trans.* 47 (2018) 6146. (b) X. Yan, X. Song, X. Mu, Y. Wang, *New J. Chem.* 43 (2019) 15886.
- [39] X. Zhang, B. Li, Z. H. Chen, Z. N. Chen, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 11427.
- [40] H. W. Zheng, M. Wu, D. D. Yang, Q. F. Liang, J. B. Li, X. J. Zheng, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 11609.
- [41] G. A. Ardizzoia, S. Brenna, S. Durini, B. Therrien, M. Veronelli, *Eur. J. Inorg.*

Chem. 2014 (2014) 4310.

- [42] G. Volpi, E. Priola, C. Garino, A. Daolio, R. Rabezzana, P. Benzi, A. Giordana, E. Diana, R. Gobetto, *Inorganica Chim. Acta* 509 (2020) 119662.
- [43] G. A. Ardizzoia, S. Brenna, S. Durini, B. Therrien, *Polyhedron* 90 (2015) 214.
- [44] G. A. Ardizzoia, G. Colombo, B. Therrien, S. Brenna, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019 (2019) 1825.
- [45] J. Xiong, K. Li, T. Teng, X. Chang, Y. Wei, C. Wu, C. Yang, *Chem. Eur. J.* 26 (2020) 6887.
- [46] M. M Azrain, M. R. Mansor, S. H. S. M. Fadzullah, G. Omar, D. Sivakumar, L. M. Lim, M. N. A. Nordin, *Synth. Met.* 235 (2018) 160.
- [47] F. Dumur, *Synth. Met.* 195 (2014) 241.
- [48] F. Dumur, Layla Beouch, M. Tehfe, E. Contal, M. Lepeltier, G. Wantz, B. Graff, F. Goubard, C. R. Mayer, J. Lalevée, D. Gigmes, *Thin Solid Films* 564 (2014) 351.
- [49] A. N. Gusev, M. A. Kiskin, E. V. Braga, M. A. Kryukova, G. V. Baryshnikov, N. N. Karaush-Karmazin, V. A. Minaeva, B. F. Minaev, K. Ivaniuk, P. Stakhira, H. Ågren, W. Linert, *ACS Appl. Electron. Mater.* 3 (2021) 3436.
- [50] A. R. Hyun, S. K. Kim, I. N. Kang, J. W. Park, J. Y. Shin, O. K. Song, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 463 (2007) 33.
- [51] R. Wang, L. Deng, M. Fu, J. Cheng, J. Li, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 23454.
- [52] C. S. Oh, J. Y. Lee, *Dyes Pigm.* 99 (2013) 374.
- [53] (a) S. H. Jang, J. W. Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 471 (2007) 269-277. (b) F. Dumur, *Synth. Met.* 195 (2014) 241.
- [54] (a) T. Jüstel, S. Möller, H. Winkler, W. Adam, *Luminescent Materials, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2012. (b) P. F. Smet, I. Moreels, Z. Hens, D. Poelman, *Mater.* 3 (2010) 2834. (c) K. Sooklal, B. S. Cullum, S. M. Angel, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 4551.
- [55] (a) D. Vasudevan, R. R. Gaddam, A. Trinchi, I. Cole, *J. Alloys Compd.* 636 (2015) 395. (b) Y. Li, Y. Ding, Y. Zhang, Y. Qian, *J. Phys. Chem. Sol.* 60 (1999) 13.
- [56] F. T. Rabouw, C. de Mello Donega, *Top. Curr. Chem.* 374 (2016) 1.
- [57] (a) Q. Sun, Y. A. Wang, L. S. Li, D. Wang, T. Zhu, J. X, C. Yang, Y. Li. *Nat. Photon.* 1 (2007) 717. (b) Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, V. Bulović, *Nat. Photon.* 7 (2013) 13.
- [58] I. Mora-Sero, S. Giménez, F. Fabregat-Santiago, R. Gómez, Q. Shen, T. Toyoda, J. Bisquert, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1848.

- [59] S. Jagtap, P. Chopade, S. Tadepalli, A. Bhalerao, S. Gosavi, *Opto-Electron. Rev.* 27 (2019) 90.
- [60] Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, V. Bulović, *Nat. Phot.* 7, (2013) 13.
- [61] T. Ryowa, T. Ishida, Y. Sakakibara, K. Kitano, M. Ueda, M. Izumi, A. Miyanaga, *J. Soc. Inf. Disp.* 28 (2020) 401.
- [62] B. Feng, J. Cao, D. Han, H. Liang, S. Yang, X. Li, J. Yang, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27 (2014) 865.
- [63] C. Z. Ning, L. Dou, P. Yang, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 1.
- [64] Z. Bao, Z. F. Jiang, Q. Su, H. D. Chiu, H. Yang, S. Chen, R. S. Liu, *Nanoscale* 12 (2020) 11556.
- [65] V. Sharma, M. S. Mehata, *Mater. Res. Bull.* 134 (2021) 111121.
- [66] (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. (c) V. Ferraro, J. Castro, L. Agostinis, M. Bortoluzzi, *Transit. Met. Chem.* 46 (2021) 391. (d) M. Giroto, *Sintesi e caratterizzazione di complessi luminescenti di rame(I) con leganti a base di benzotriadiazolo*, Tesi di Laurea Magistrale in Chimica e Tecnologie Sostenibili, anno accademico 2019/2020.
- [67] (a) F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, U. M. Goodgame, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4690. (b) M. Bortoluzzi, J. Castro, A. Gobbo, V. Ferraro, L. Pietrobon, *Dalton Trans.* 49 (2020) 7525.
- [68] W. L. Armarego, *Purification of laboratory chemicals*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2017.
- [69] W. J Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.
- [70] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 12129.
- [71] 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. Cammini, 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.

[72] A. S. Denisova, M. B. Degtyareva, E. M. Dem'yanchuk, A. A. Simanova, Russ. J. Org. Chem. 41 (2005) 1690.

[73] A. P. Komin, M. Carmack, J. Heterocycl. Chem. 12 (1975) 829.

[74] F. da Silva Miranda, A. M. Signori, J. Vicente, B. de Souza, J. P. Priebe, B. Szpoganicz, A. Neves, Tetrahedron 64 (2008) 5410.

[75] Y. Liu, Y. Lu, M. Prashad, O. Repič, T. J Blacklock, Adv. Synth. Catal. 347 (2005) 217.

[76] 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.

[77] (a) M. D. Reddy, F. R. Fronczek, E. B. Watkins, Org. Lett. 18 (2016), 5620. (b) V. Ferraro, M. Giroto, M. Bortoluzzi, Chem. Proc. (2022, in press).

[78] B. G. Van den Bos, C. J. Schoot, M. J. Koopmann, J. Meltzer, Recl. Trav. Chim. (1961).

[79] R. N. Keller, H. D. Wrcoff, L. E. Marchi, Inorg. Synth. 2 (1946) 1.

[80] (a) M. Swiatkowski, R. Kuczynski, Acta Crystallogr. C Struct. Chem. 73 (2017) 1144. (b) L. A. Aslanov, V. M. Ionov, K. Kynev, Kristallografiya 21 (1976) 1198.

[81] W. Sun, N. Wu, W. Wang, L. Kong, J. Wu, S. Li, Y. Tian, Dyes Pigm. 133 (2016) 86.

[82] V. Ferraro, J. Castro, E. Trave, M. Bortoluzzi, J. Organomet. Chem. 957 (2022) 122171.

[83] T. S. Eckert, T. C. Bruice, J. A. Gainor, S. M. Weinreb, Proc. Natl. Acad. Sci. 79 (1982) 2533.

[84] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., Wiley, Chichester, 1986.

[85] (a) C. A. Kosky, J. P. Gayda, J. F. Gibson, S. F. Jones, D. J. Williams, Inorg. Chem. 21 (1982) 3173. (b) D. C. Batesky, M. J. Goldfogel, D. J. Weix, J. Org. Chem. 82 (2017) 9931. (c) J. P. Rose, R. A. Lalancette, J. A. Potenza, H. J. Schugar, Acta Cryst. B. 36 (1980) 2409. (d) X. Liu, G. Wang, Y. Dang, S. Zhang, H. Tian, Y. Ren, X. Tao, CrystEngComm 18 (2016) 1818. (e) L. Li, Z.-P. Wang, G.-R. Tian, X.-Y. Song, S.-X. Sun, J. Cryst. Growth 310 (2008) 1202.

[86] V. Ferraro, F. Baggio, J. Castro, M. Bortoluzzi, in preparazione.