



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

Corso di Laurea Magistrale in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

**Sintesi e caratterizzazione di nuovi complessi luminescenti  
con poli(pirazolil) fosfinossidi nella sfera di coordinazione**

**Relatore**

Ch. Prof. Marco Bortoluzzi

**Correlatrice**

Dott.ssa Valentina Ferraro

**Laureando**

Tommaso Degan (matricola 865025)

**Anno Accademico**

2021/2022





# INDICE

<b>1. Introduzione</b>	5
1.1 Luminescenza degli elementi del blocco d	5
1.1.1 Transizioni $d \rightarrow d$	5
1.1.2 Trasferimenti di carica metallo-legante e legante-metallo	7
1.1.3 Luminescenza nei complessi di Cu(I)	8
1.1.4 Luminescenza nei complessi di Zn(II)	11
1.2 Luminescenza degli elementi del blocco f	15
1.2.1 Struttura elettronica degli ioni lantanidi 3+	15
1.2.2 Luminescenza degli ioni della serie dei lantanidi	17
1.2.3 Effetto antenna per gli ioni $\text{Ln}^{3+}$	19
1.3 Chimica di coordinazione dei leganti polipirazolici	22
1.4 Scopo della tesi	24
<b>2. Parte sperimentale</b>	25
2.1 Reagenti e solventi	25
2.2 Strumentazione	25
2.3 Sintesi di precursori	27
2.3.1 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{BF}_4$	27
2.3.2 Sintesi di CuBr	27
2.3.3 Sintesi di $[\text{Ln}(\kappa^2\text{-NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (Ln = Eu, Gd, Tb)	28
2.4 Sintesi di leganti	29
2.4.1 Sintesi di $\text{OP}(\text{Me}^2\text{Pz})_3$	29
2.4.2 Sintesi di $\text{OP}(\text{Me}^2\text{Pz})_2\text{Ph}$	29

2.5 Sintesi di complessi di rame(I) da $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{BF}_4$	30
2.5.1 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$	30
2.5.2 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]\text{BF}_4$	31
2.5.3 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{PR}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$	32
2.5.4 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{CNAr})\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$ (Ar = 2,6-dimetilfenilisonitrile)	34
2.6 Sintesi di complessi di rame(I) da CuBr	35
2.6.1 Sintesi di $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$	35
2.6.2 Sintesi di $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]$	35
2.7 Sintesi di complessi di zinco(II) da alogenuri	36
2.7.1 Sintesi di $[\text{ZnX}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$ (X = Br, I)	36
2.7.2 Sintesi di $[\text{ZnX}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]$ (X = Br, I)	37
2.8 Sintesi di complessi di lantanidi(III) da nitrati idrati	38
2.8.1 Sintesi di $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$ (Ln = Eu, Gd, Tb)	38
2.8.2 Sintesi di $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$ (Ln = Eu, Gd, Tb)	40
2.9 Calcoli computazionali	41
<b>3. Risultati e discussione</b>	<b>43</b>
3.1 Sintesi e caratterizzazione dei leganti	43
3.2 Sintesi, caratterizzazione e fotoluminescenza dei complessi di Cu(I)	46
3.3 Sintesi, caratterizzazione e fotoluminescenza dei complessi di Zn(II)	60
3.4 Sintesi, caratterizzazione e fotoluminescenza dei complessi di Ln(III)	63
<b>4. Conclusioni</b>	<b>69</b>
<b>5. Bibliografia</b>	<b>71</b>

# 1. Introduzione

## 1.1 Luminescenza degli elementi del blocco d

I fenomeni di luminescenza legati ai derivati di elementi di transizione sono di crescente importanza per via delle molteplici applicazioni tecnologiche. Attualmente, composti luminescenti contenenti centri metallici del blocco d vengono utilizzati nei display e monitor di ultima generazione basati sulle varianti della tecnologia OLED (*organic light-emitting diode*), sempre più comuni in dispositivi di uso comune come cellulari e televisori. Altre applicazioni ne vedono un utilizzo in sensori, sonde, dispositivi per l'illuminazione e fibre ottiche. Alcuni esempi di composti luminescenti sono rappresentati in Figura 1.

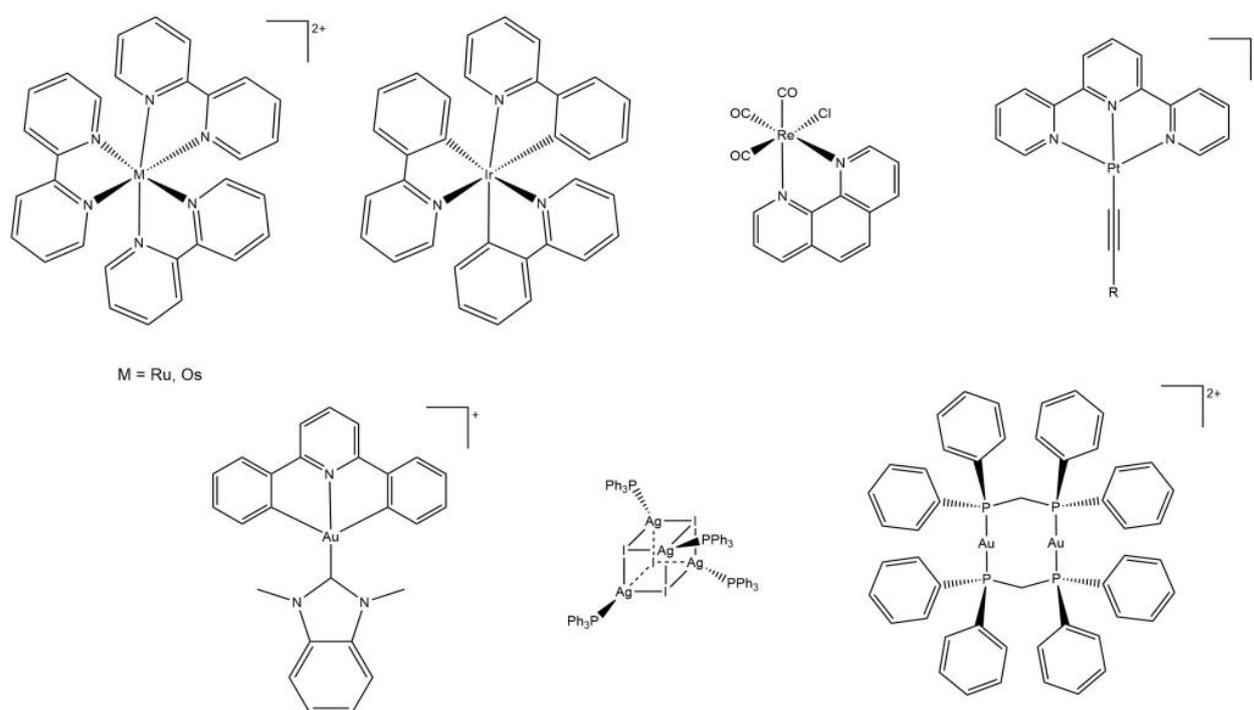


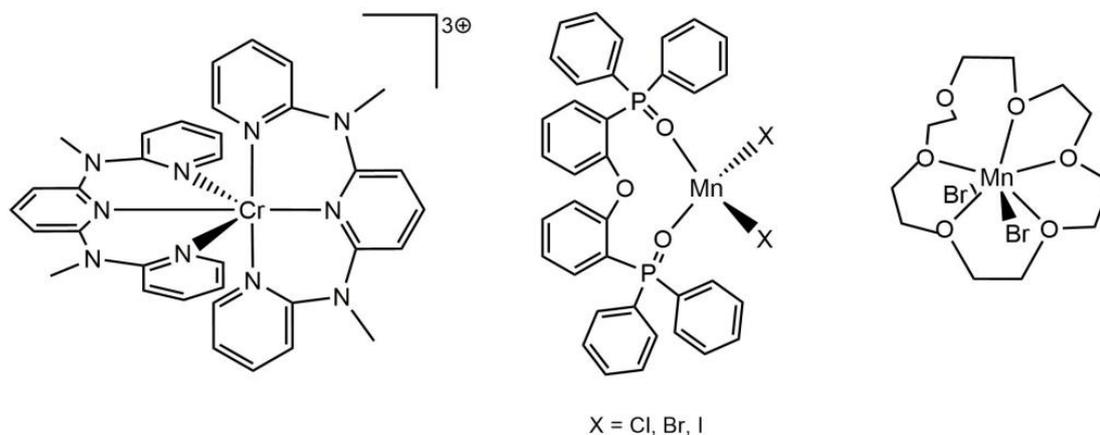
Figura 1. Esempi di complessi luminescenti di metalli di transizione.

La luminescenza dei derivati di metalli di transizione è generalizzabile secondo due schemi principali: l'emissione del fotone può derivare da una transizione coinvolgente il solo centro metallico, oppure può essere associata ad un importante contributo dei leganti coordinati.

### 1.1.1 Transizioni $d \rightarrow d$

Alla prima casistica sopra riportata appartengono per esempio due centri metallici della prima serie di transizione, manganese(II) [1-4] e cromo(III) [5-6]. Gli orbitali dei leganti nei corrispondenti complessi hanno un ruolo trascurabile nella costruzione della funzione d'onda

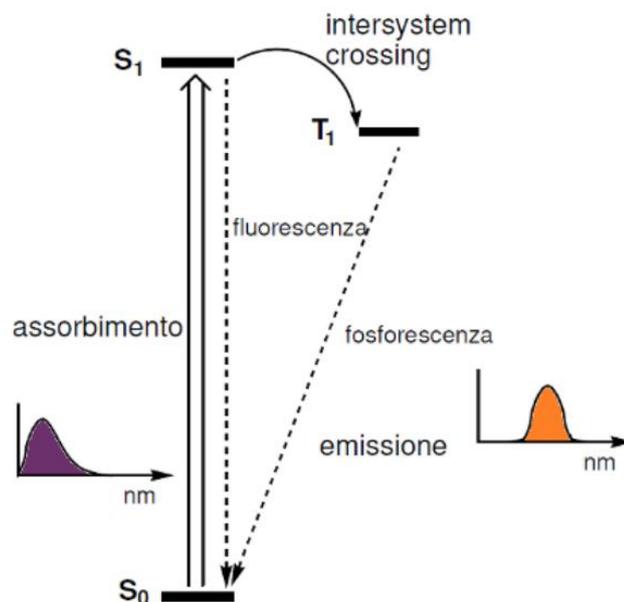
associata allo stato emittente, ma influenzano le energie degli orbitali d coinvolti nelle transizioni e conseguentemente le lunghezze d'onda di emissione. Transizioni di questo tipo sono chiamate MC (*metal centered*) e coinvolgono livello fondamentale e livelli eccitati del medesimo centro metallico.



**Figura 2.** Esempi di complessi fotoluminescenti di Mn(II) e Cr(III) con transizioni MC.

In presenza di orbitali d parzialmente occupati è possibile osservare transizioni  $d \rightarrow d$  specifiche per la configurazione elettronica considerata e in relazione alla separazione orbitalica causata dalla sfera di coordinazione. La descrizione delle transizioni si basa sulla definizione dei termini spettroscopici di stato fondamentale e stati eccitati per una determinata configurazione  $d^n$  e sulla loro separazione in livelli a diversa energia in presenza di un campo di leganti.

Le transizioni  $d \rightarrow d$  sono formalmente vietate in presenza di un intorno centrosimmetrico (regola di Laporte), per quanto le vibrazioni molecolari, l'effetto Jahn-Teller e l'asimmetria dei leganti coordinati contribuiscano a rendere possibili assorbimenti ed emissioni. I leganti coordinati possono inoltre contribuire alla popolazione degli stati eccitati attraverso assorbimento di radiazione e successivo trasferimento energetico. In geometrie non centrosimmetriche le transizioni sono solo formalmente  $d \rightarrow d$ , dato che contribuiscono alla costruzione dei livelli coinvolti anche altri orbitali del centro metallico con diversa parità. Un'altra regola di selezione vieterebbe il cambio di molteplicità, che però è possibile in presenza di elevati accoppiamenti spin-orbita, favoriti dalla presenza di atomi pesanti. Il fenomeno è generalmente chiamato *intersystem crossing* e un ritorno radiativo allo stato fondamentale con cambio di molteplicità è assimilabile ad un fenomeno di fosforescenza. Uno schema esemplificativo del fenomeno di *intersystem crossing* è illustrato in Figura 3.



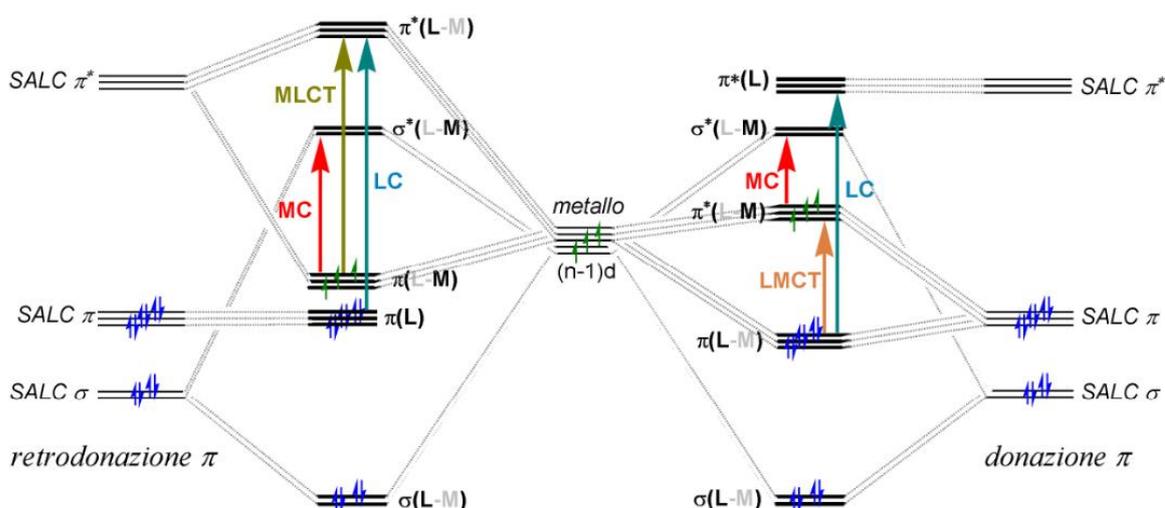
**Figura 3.** Schema esemplificativo del processo non radiativo di intersystem crossing ( $S_1 \rightarrow T_1$ ) seguito da un decadimento radiativo ( $T_1 \rightarrow S_0$ ).

I numeri atomici relativamente elevati dei centri metallici del blocco d, in particolare della seconda e terza serie di transizione, favoriscono l'*intersystem crossing* e conseguentemente emissioni aventi carattere di fosforescenza [7]. Il cambio di molteplicità influenza i tempi di vita, solitamente compresi tra i micro- e i millisecondi per la fosforescenza e tempi dell'ordine dei nanosecondi per la fluorescenza.

### 1.1.2 Trasferimenti di carica metallo-legante e legante-metallo

La seconda casistica per la luminescenza dei complessi del blocco d va separata in sottocategorie discriminate dal ruolo dei leganti. Le più comuni transizioni luminescenti sono MLCT (*metal to ligand charge transfer*) e LMCT (*ligand to metal charge transfer*) [8-9]. Nelle transizioni MLCT lo stato eccitato rilevante è associato al trasferimento di un elettrone da un orbitale molecolare centrato sul metallo (solitamente avente simmetria  $\pi$ ) ad un orbitale molecolare vuoto di un legante (usualmente di tipo  $\pi^*$ ). Un trasferimento elettronico di verso opposto, ovvero da orbitali occupati dei leganti ad orbitali vuoti del metallo, caratterizza gli stati eccitati di tipo LMCT. Le transizioni MLCT sono comuni per metalli in basso stato di ossidazione che per eccitazione subiscono una temporanea formale ossidazione e avvengono in presenza di leganti con orbitali vuoti ad energia relativamente bassa. Per quanto concerne la prima serie di transizione, un esempio di centro metallico in grado di dare transizioni MLCT

è Cu(I). Le transizioni LMCT sono al contrario comuni in presenza di leganti elettron-ricchi, in grado di cedere momentaneamente un elettrone ad un centro metallico in alto stato di ossidazione o comunque dotato di un discreto potere ossidante. Un esempio di centro metallico della prima serie di transizione è Fe(III) [10]. È possibile osservare assorbimenti ed emissioni anche nei casi in cui le energie relative degli orbitali del metallo e dei leganti coordinati non favoriscano meccanismi MLCT o LMCT, sia perché possono essere coinvolti esclusivamente orbitali di un singolo legante coordinato (transizioni LC, *ligand centered*) o perché avviene un trasferimento elettronico tra diversi leganti coordinati (LLCT, *ligand to ligand charge transfer*). Le transizioni MC, MLCT e LMCT e LC sono rappresentate in Figura 4 considerando il caso di geometria ottaedrica ideale.

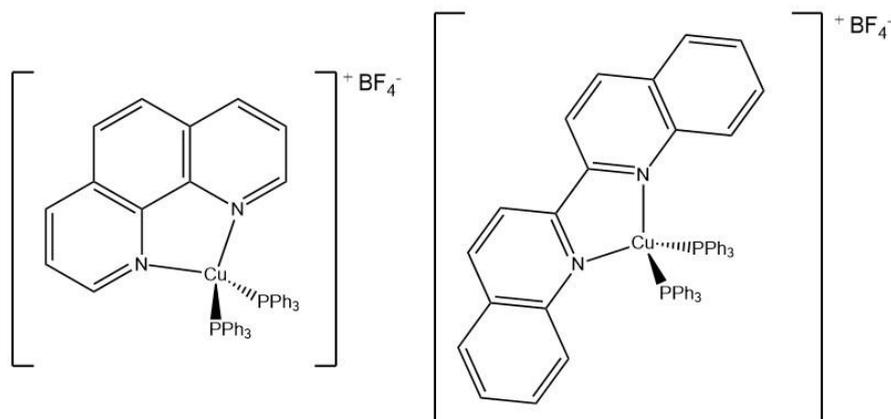


**Figura 4.** Diagramma degli orbitali molecolari di un complesso ottaedrico  $ML_6$  con le sue possibili transizioni MC (freccia rossa), MLCT (freccia verde), LMCT (freccia arancione) e LC (freccia azzurra).

### 1.1.3 Luminescenza nei complessi di Cu(I)

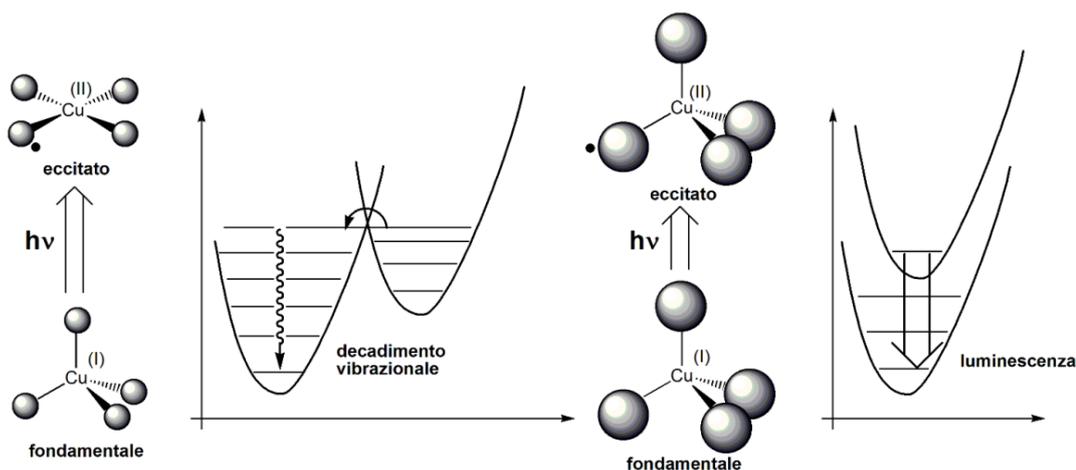
Gli stati di ossidazione più comuni nei complessi di rame sono (I) e (II), tuttavia solo Cu(I) è adatto per la sintesi di composti luminescenti. Il rame nello stato di ossidazione Cu(II) non permette la preparazione di complessi caratterizzati da emissione di fotoni a causa del rapido passaggio non radiativo tra stato eccitato e stato fondamentale. Quest'ultimo è dovuto alla configurazione elettronica  $d^9$  e al ridotto intervallo energetico tra gli orbitali d, facilmente saturabile dalle vibrazioni molecolari. In aggiunta, il decadimento non radiativo è favorito dalla distorsione geometrica dei complessi di Cu(II) in stato eccitato rispetto allo stato fondamentale. Viceversa Cu(I) è un ottimo centro luminescente in presenza di opportuni leganti in grado di promuovere transizioni di tipo MLCT. I leganti coordinati nei complessi

luminescenti di Cu(I) influenzano le lunghezze d'onda d'emissione e i tempi di vita, rendendo queste specie particolarmente interessanti per diverse applicazioni tecnologiche [11]. Alcuni esempi sono riportati in Figura 5.



**Figura 5.** Esempi di complessi fotoluminescenti di Cu(I) utilizzati negli OLED.

Generalmente il numero di coordinazione più comune per i complessi luminescenti di Cu(I) è 4 e i complessi hanno geometria tetraedrica. In un meccanismo di eccitazione di tipo MLCT il centro metallico formalmente si ossida a Cu(II) donando temporaneamente un elettrone presente nello HOMO (*highest occupied molecular orbital*) localizzato sul metallo al LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) centrato sui leganti. Il cambio di stato di ossidazione formale ha come conseguenza una diversa sfera di coordinazione di equilibrio, data la tendenza del Cu(II) a prediligere distorsioni tetragonali fino al limite della geometria planare quadrata. Il cambio di geometria associato al passaggio elettronico favorirebbe l'accoppiamento vibrazionale tra gli stati eccitato e fondamentale, promuovendo rilassamenti di tipo non radiativo (uno schema del fenomeno è rappresentato in Figura 6). Per ovviare a questo problema e massimizzare la luminescenza si utilizzano solitamente leganti particolarmente ingombranti in modo tale che la geometria di coordinazione non cambi significativamente, mantenendo la configurazione tetraedrica.

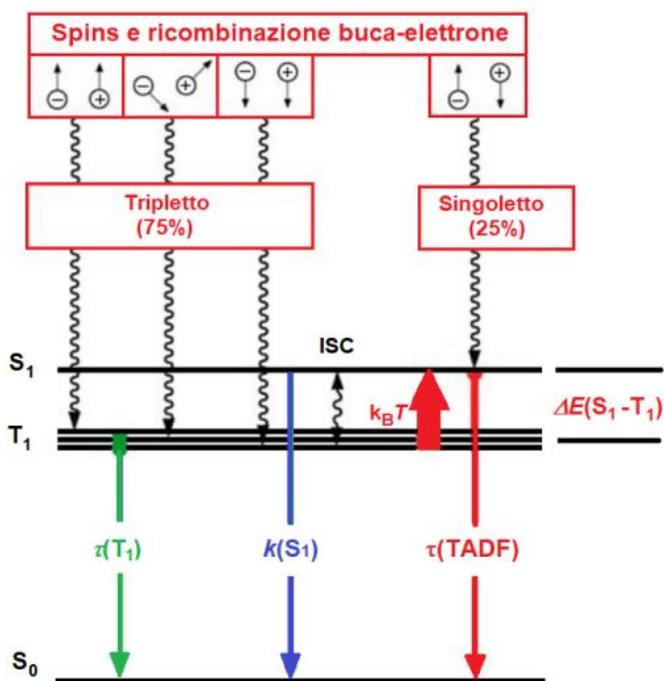


**Figura 6.** Transizioni tra stato eccitato e stato fondamentale coinvolte nelle transizioni MLCT in complessi tetraordinati di Cu(I). A sinistra lo stato eccitato ha geometria planare quadrata, a destra mantiene la geometria tetraedrica.

I complessi di Cu(I) luminescenti sono comunemente neutri o cationici. Complessi anionici non permettono in generale transizioni MLCT poiché i leganti coordinati sono eccessivamente elettrone-ricchi e non hanno orbitali ad energia sufficientemente bassa in grado di accettare elettroni dal Cu(I). L'influenza dei leganti sulle proprietà dei complessi non è limitata al ruolo dell'ingombro sterico. La luminescenza dei complessi neutri o cationici di Cu(I) può essere ampiamente modulata mediante l'introduzione di gruppi elettrondonatori o elettronattrattori, oppure aumentando la coniugazione  $\pi$  e permettendo così una maggiore delocalizzazione della carica derivante dalla formale riduzione [12].

Una proprietà particolarmente importante di molti complessi di Cu(I) è la possibilità di popolare stati eccitati di tripletto per *intersystem crossing*, nonostante l'elemento appartenga alla prima serie di transizione. Sono quindi possibili sia emissioni da livelli  $^1\text{MLCT}$  (stato di singoletto) che  $^3\text{MLCT}$  (stato di tripletto), con diverse velocità di decadimento [13]. È attendibile un processo radiativo molto più rapido a partire dallo stato  $^1\text{MLCT}$ , dato il mantenimento della molteplicità rispetto allo stato fondamentale. A causa della diversa localizzazione dei due elettroni spaiati nello stato  $^3\text{MLCT}$  (uno formalmente sul metallo, l'altro su un legante), l'energia di scambio corrispondente può essere contenuta, rendendo lo stato  $^3\text{MLCT}$  prossimo in energia a quello  $^1\text{MLCT}$ . In questi casi è possibile un *reverse intersystem crossing* da  $^3\text{MLCT}$  a  $^1\text{MLCT}$  e la luminescenza risultante è indicata con l'acronimo TADF (*thermally activated delayed fluorescence*). La definizione sottolinea il ruolo della temperatura nel determinare le popolazioni relative degli stati eccitati di tripletto e di singoletto.

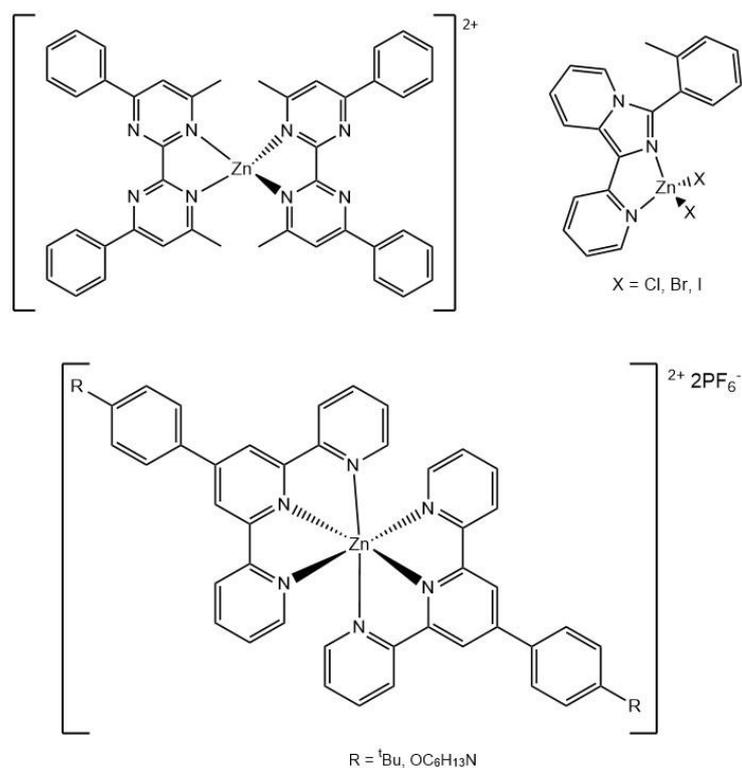
La possibilità di sfruttare sia livelli di singoletto che di tripletto per ottenere emissione luminescente rende il Cu(I) particolarmente interessante per la costruzione di dispositivi elettroluminescenti. Gli eccitoni prodotti dalla ricombinazione elettrone-lacuna in dispositivi quali gli OLED possono infatti essere in stato di singoletto (25%) o di tripletto (75%). Composti che vedano coinvolti sia stati di singoletto che di tripletto nei meccanismi di luminescenza hanno la massima efficienza teorica di conversione dell'energia in radiazione, diversamente dai fluorofori organici, in grado di convertire solo eccitoni in stato di singoletto. I vantaggi offerti da stati eccitati di tripletto popolati per *intersystem crossing* sono gli stessi che hanno reso centri della terza serie di transizione quali Pt(II) e Ir(III) particolarmente diffusi in dispositivi OLED [14]. Il meccanismo TADF, particolarmente investigato per il Cu(I), permette però di combinare i vantaggi associati agli stati di tripletto ad emissioni ad energia superiore, con la possibilità di efficiente elettroluminescenza anche per brevi lunghezze d'onda. Il fenomeno TADF è schematizzato in Figura 7.



**Figura 7.** Meccanismo del processo TADF, dove  $S_0$  è lo stato di singoletto fondamentale,  $S_1$  è uno stato di singoletto eccitato e  $T_1$  è lo stato di tripletto (con ISC = *intersystem crossing*).

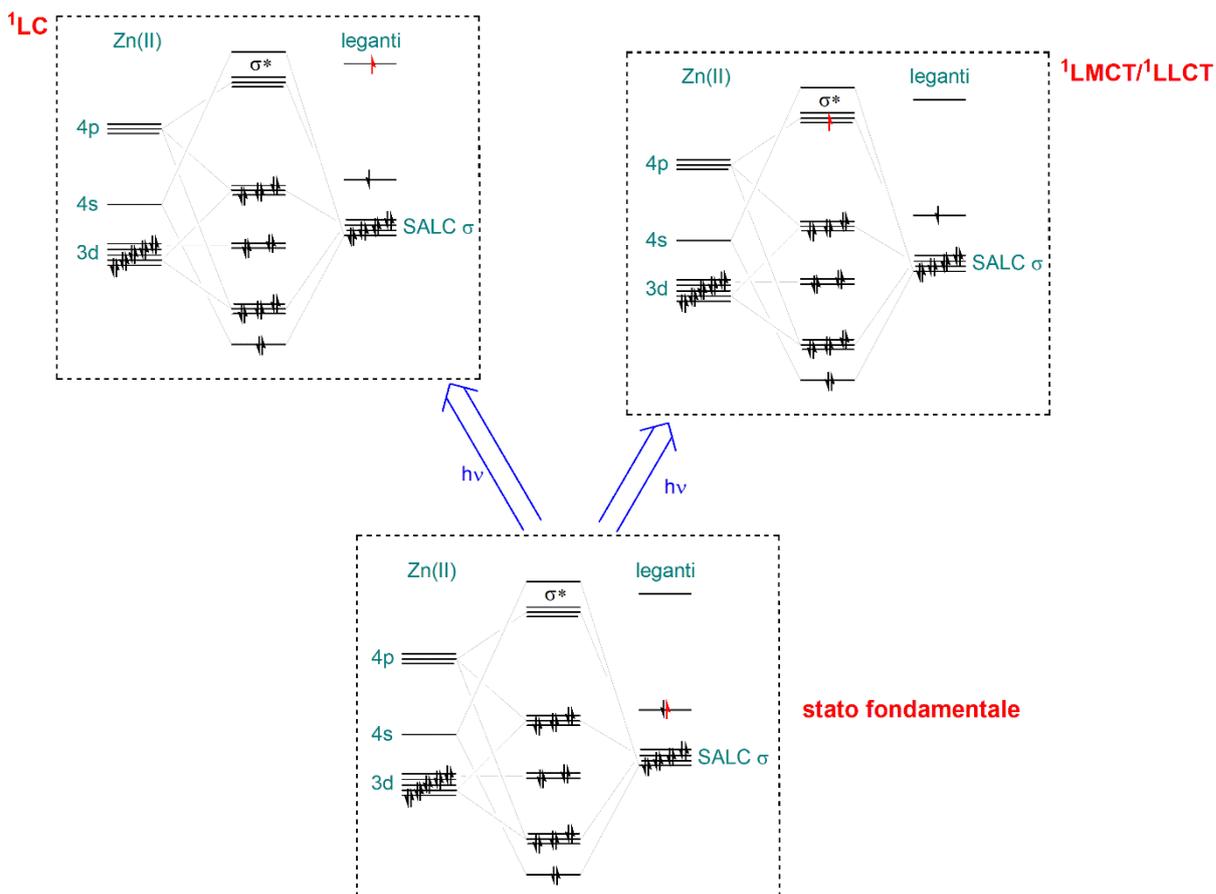
#### 1.1.4 Luminescenza nei complessi di Zn(II)

A differenza del rame, per il quale esiste un'abbondante chimica di coordinazione sia per lo stato di ossidazione (I) che (II), la chimica di coordinazione dello zinco è quasi totalmente incentrata sul suo principale numero di ossidazione, cioè (II).



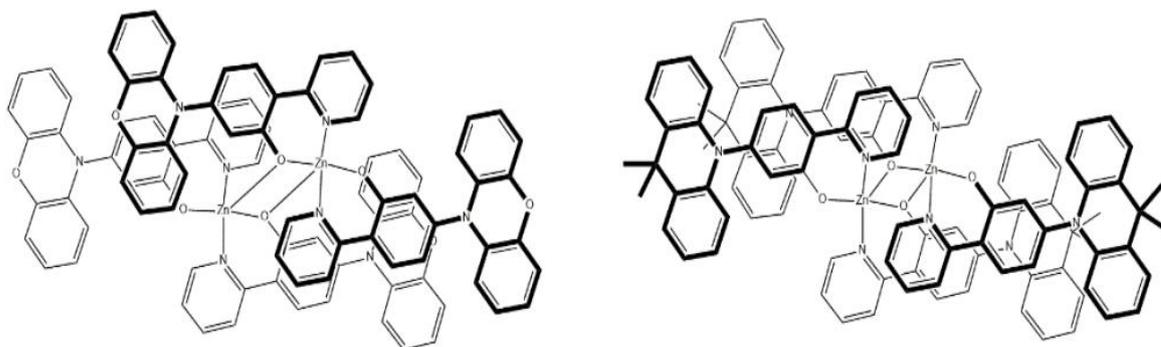
**Figura 8.** Esempi di complessi fotoluminescenti di Zn(II).

I complessi di Zn(II) non possono sfruttare meccanismi MLCT confrontabili con il Cu(I) poiché gli stati di ossidazione (III) o superiori sono difficilmente accessibili e, in generale, non sono stabili. Lo Zn(II) avendo la *shell* *d* piena non rende nemmeno possibili transizioni  $d \rightarrow d$  a carico del metallo. La tipologia di transizioni più comuni nei complessi fotoluminescenti di Zn(II) sono di tipo LC o LMCT, per le quali gli elettroni coinvolti nelle transizioni sono presenti allo stato fondamentale in un orbitale occupato del legante. Nelle transizioni LC l'orbitale di arrivo è a sua volta localizzato sul legante, ciò nonostante emissioni LC possono essere favorite in complessi di Zn(II) sia dall'irrigidimento molecolare causato dalla coordinazione e dalla conseguente riduzione del decadimento non radiativo, sia a causa dell'alterazione dei livelli energetici dovuta alla coordinazione ad un forte acido di Lewis. Nelle transizioni formalmente LMCT l'elettrone si sposta invece in un orbitale molecolare vuoto parzialmente centrato sul metallo, oltre che sui leganti coordinati. In particolare, orbitali  $\sigma^*$  dei complessi di Zn(II) con contributi di orbitali 3d e 4p del centro metallico possono essere popolati in seguito ad eccitazione se si trovano ad energia opportuna. La descrizione dello stato risultante, data la natura degli orbitali coinvolti, è una combinazione di LMCT e LLCT [15]. I fenomeni di luminescenza dei complessi di Zn(II) sono schematizzati in Figura 9, considerando geometria tetraedrica ideale.



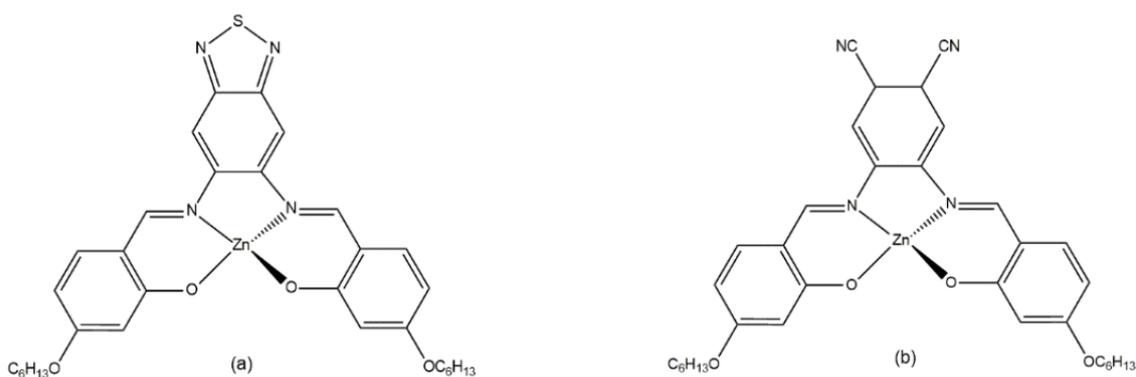
**Figura 9.** Schema degli orbitali molecolari di un complesso tetraedrico ZnL<sub>4</sub> con rappresentate le possibili transizioni <sup>1</sup>LC e <sup>1</sup>LMCT/<sup>1</sup>LLCT.

La maggior parte dei complessi di Zn(II), i cui numeri di coordinazione più comuni sono compresi tra 4 e 6, manifestano proprietà fotoluminescenti quando coordinati da eterocicli, in particolare fluorescenze legate agli eterocicli stessi [16-18]. Come nel caso del Cu(I), l'introduzione di gruppi elettrone-attrattori o elettrone-donatori influenza le proprietà ottiche [19]. Per quanto la maggior parte delle emissioni riportate per complessi di Zn(II) derivi da stati eccitati di singoletto, sono noti esempi di composti caratterizzati da fosforescenza, in particolare in presenza di atomi pesanti nella sfera di coordinazione in grado di favorire l'*intersystem crossing* [20]. La possibilità di avere stati eccitati con diverse molteplicità ad energia prossima ha permesso in casi selezionati di ottenere derivati di Zn(II) caratterizzati da TADF. I primi esempi di complessi luminescenti per meccanismo TADF sono riportati in Figura 10 [21].



**Figura 10.** Esempi di complessi binucleari di Zn(II) che esibiscono TADF.

Al di là degli impieghi di derivati di Zn(II) in sistemi di illuminazione, alcune peculiarità rendono selezionati complessi di interesse sensoristico. Ad esempio, una particolarità che accomuna alcuni complessi fotoluminescenti di Zn(II) è il meccancromismo, ovvero la variazione reversibile della banda di emissione in seguito all'applicazione di uno stimolo meccanico esterno come la macinazione. Sono stati osservati *red-shift* associati al meccancromismo fino a 100 nm [22-23]. La modifica delle emissioni deriva dall'alterazione di interazioni intermolecolari quali ad esempio  $\pi$ - $\pi$  *stacking* e legami idrogeno, presenti tra le molecole allo stato solido. Un'altra proprietà di potenziale interesse è il vapocromismo, ovvero la variazione dell'emissione a seguito dell'esposizione a vapori di solventi, che rende alcuni composti di Zn(II) applicabili nella rilevazione di composti organici volatili (VOC) [24].



**Figura 11.** Esempi di complessi di Zn(II) soggetti a meccancromismo (a) e vapocromismo (b).

Un fenomeno più raro osservato per complessi fotoluminescenti di Zn(II) è l'acidocromismo, ovvero la variazione reversibile del massimo di emissione per esposizione a vapori acidi o basici [25].

## 1.2 Luminescenza degli elementi del blocco f

### 1.2.1 Struttura elettronica degli ioni lantanidi 3+

Sebbene alcuni lantanidi possano raggiungere stati di ossidazione 2+ o 4+ più o meno stabili, lo stato di ossidazione più comune per tutti questi elementi è il trivalente e dunque la quasi totalità della loro chimica riguarda questo numero di ossidazione [26-27]. Ad esclusione di lantanio e lutezio, tutti gli ioni trivalenti dei lantanidi posseggono orbitali 4f parzialmente occupati. In questi ioni, generalmente indicati come  $\text{Ln}^{3+}$ , l'interazione con il campo cristallino e quindi con i leganti è trascurabile. I sette orbitali 4f possono essere considerati degeneri e la configurazione elettronica del centro metallico non è significativamente alterata dalla natura o dal numero di sostituenti presenti nella sfera di coordinazione.

La configurazione elettronica  $4f^n$ , a differenza dei metalli della prima serie di transizione, è fortemente dominata dall'interazione spin-orbita ( $V$ ), data la presenza di numeri atomici elevati ( $Z$ ) e raggi nucleo-elettroni 4f ( $r$ ) brevi.

$$V \propto \frac{Z}{r^3} LS$$

Le energie in gioco derivanti dall'interazione spin-orbita sono del tutto paragonabili ai salti energetici presenti per gli elementi del blocco d come conseguenza del campo dei leganti.

Per descrivere la configurazione elettronica di un lantanide non sono sufficienti i numeri quantici  $S$  e  $L$  come per il blocco d, ma bisogna introdurre il numero quantico  $J$ , relativo all'interazione spin-orbita e rappresentante il momento angolare totale, che possiede valori con salto unitario di:

$$J = |L + S|, \dots, |L - S|$$

Introducendo il numero quantico  $J$  le prime due regole di Hund non sono sufficienti per determinare lo stato fondamentale della funzione polielettronica e serve introdurre la terza regola: per configurazioni  $4f^n$  con  $n \leq 7$ ,  $J$  per lo stato fondamentale ha il valore più basso; per configurazioni  $4f^n$  con  $n > 7$ ,  $J$  per lo stato fondamentale ha il valore più alto. Le tre regole di Hund si applicano per lo stato fondamentale, tuttavia gli stati eccitati sono stati calcolati e riportati in un diagramma di applicazione universale per i complessi degli ioni  $\text{Ln}^{3+}$ , noto come diagramma di Dieke (Figura 12).

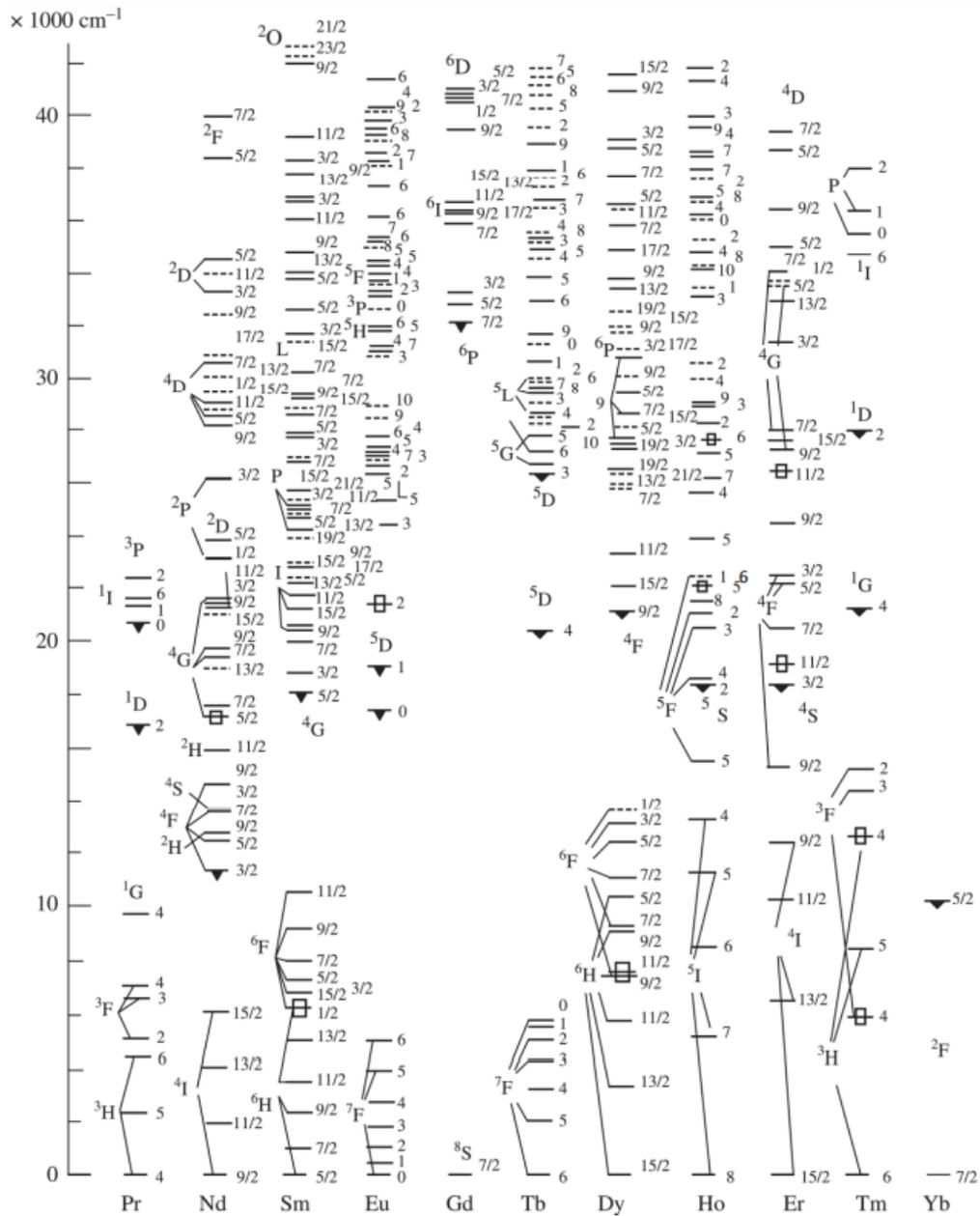
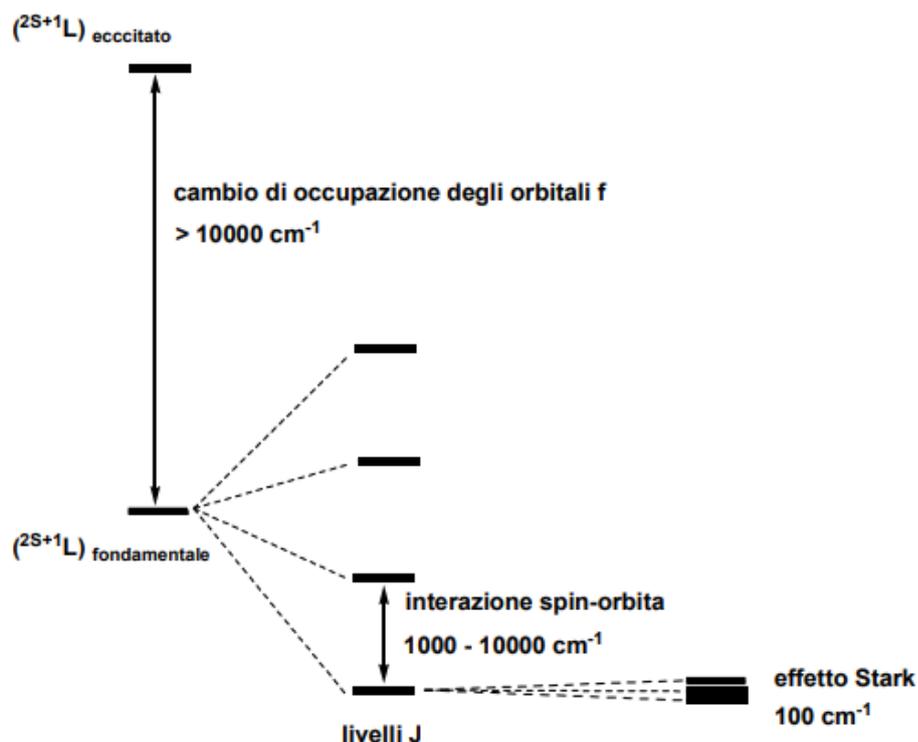


Figura 12. Diagramma di Dieke per ioni  $\text{Ln}^{3+}$ .

Per i lantanidi  $3+$  il cambio di orbita (legato ai numeri quantici  $S$  e  $L$ ) e il cambio di  $J$  hanno energie confrontabili, per questo nel diagramma di Dieke si possono intersecare stati con differenti molteplicità. Il cambio di  $S$  e  $L$  è nell'ordine dei  $10000 \text{ cm}^{-1}$ , mentre il cambio di  $J$  è nell'ordine dei  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . In realtà anche per gli ioni  $\text{Ln}^{3+}$  l'influenza dei leganti può portare alla separazione di un livello energetico, caratterizzato da un insieme di numeri quantici  $S$ ,  $L$  e  $J$ , in un insieme di sottolivelli distinti dal numero quantico  $m_j$ , i cui valori possibili sono compresi tra  $+J$  e  $-J$  con salto unitario. Questo effetto è noto come effetto Stark ed è caratterizzato da separazioni di bassa entità, dell'ordine delle centinaia di  $\text{cm}^{-1}$  (il confronto tra le separazioni energetiche è illustrato in Figura 13).



**Figura 13.** Confronto tra le separazioni energetiche derivate dall'effetto Stark, dall'interazione spin-orbita e dal cambio di occupazione degli orbitali 4f.

### 1.2.2 Luminescenza degli ioni della serie dei lantanidi

Rispetto ai metalli di transizione, i fenomeni di luminescenza degli ioni  $\text{Ln}^{3+}$  non dipendono fortemente dal campo cristallino, che porta esclusivamente ad una variazione dell'intensità relativa delle bande di emissione e all'effetto Stark [28-29]. Ciò implica che le frequenze di assorbimento ed emissione dei salti  $f \rightarrow f$  variano di pochi nanometri tra i vari complessi di un lantanide, dunque le transizioni  $f \rightarrow f$  rappresentate nel diagramma di Dieke corrispondono a bande strette, quasi *atom-like* [30]. Inoltre, le transizioni di questo tipo non hanno cambio di parità violando la regola di Laporte, conseguentemente hanno coefficienti di estinzione molare molto bassi (circa  $10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) e portano a stati eccitati caratterizzati da tempi di vita radiativi dell'ordine dei millisecondi.

La regola di Laporte consentirebbe transizioni  $f \rightarrow d$ , tuttavia l'energia che separa gli orbitali 4f dai 5d è solitamente elevata e corrisponde a transizioni nel lontano ultravioletto. L'unica eccezione è costituita dallo ione  $\text{Ce}^{3+}$ , per il quale l'energia che separa gli orbitali 4f e 5d è inferiore rispetto agli altri lantanidi. La diversità di  $\text{Ce}^{3+}$  ha importanti fini pratici quando viene inserito in opportuni complessi o materiali. Ad esempio,  $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$  (granato di ittrio e alluminio

drogato con ioni di cerio trivalente) è utilizzato nei LED blu come rivestimento, dato che questo composto assorbe nel blu ed emette nel giallo e permette la costruzione di LED con emissione complessiva bianca [31-32].

I lantanidi diversi da cerio posseggono importanti proprietà di luminescenza associate a transizioni  $f \rightarrow f$ . I loro derivati non vengono chiamati fluorescenti o fosforescenti, ma più in generale luminescenti, dato che le emissioni sono associate al cambio dei numeri quantici S, L e J. Per molti ioni  $\text{Ln}^{3+}$  le principali emissioni cadono nell'intervallo del visibile, nel NIR, o sia nel NIR che nel visibile. Le lunghezze d'onda delle principali transizioni tra i 200 e i 1000 nm degli ioni  $\text{Ln}^{3+}$  sono visibili in Figura 14.

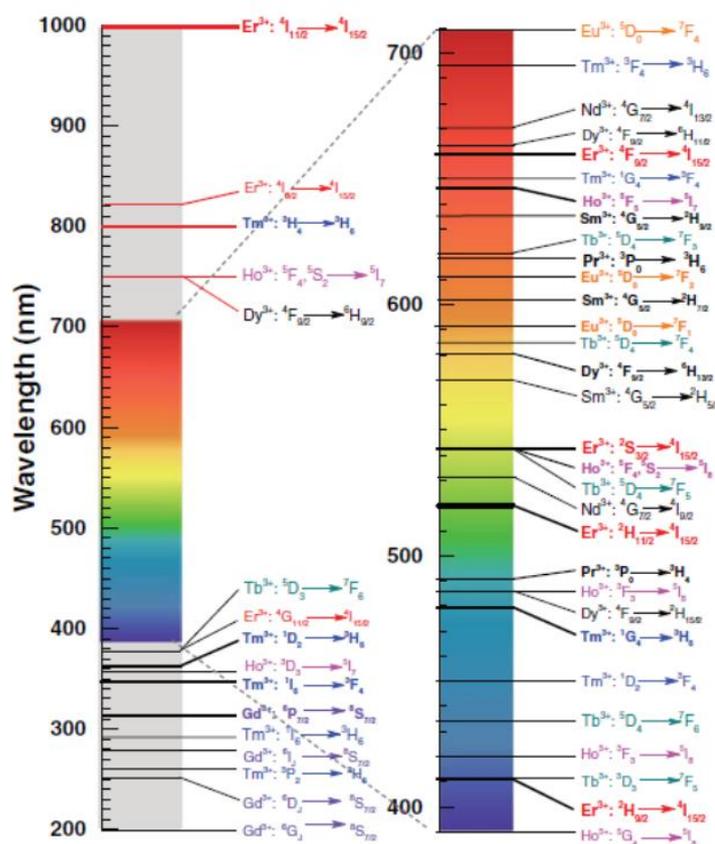


Figura 14. Lunghezze d'onda delle transizioni tra i 200 e i 1000 nm degli ioni  $\text{Ln}^{3+}$ .

Oltre ad avere una casistica ridotta per via dei pochi ioni  $\text{Ln}^{2+}$  stabili, la luminescenza degli ioni divalenti è decisamente differente rispetto a quelli trivalenti. Questi ioni posseggono orbitali 4f più espansi a causa della minor carica nucleare efficace e quindi vi è una maggiore influenza del campo cristallino, oltre che una minore separazione energetica tra gli orbitali 4f e 5d. Le transizioni  $4f^n \rightarrow 5d^1 4f^{n-1}$  portano a bande allargate e sono permesse dalle regole di selezione poiché vi è cambio di parità ma non cambio di molteplicità. La lunghezza d'onda di emissione

dipende dalla sfera di coordinazione. Leganti *hard* aumentano la carica nucleare efficace e l'avvicinamento degli elettroni al nucleo aumenta la separazione tra orbitali 5d e 4f, con conseguente *blue-shift*. Viceversa, leganti *soft* diminuiscono la carica nucleare efficace per via del maggiore carattere covalente, avvicinando energeticamente gli orbitali 5d e 4f e portando ad un *red-shift* dell'emissione.

### 1.2.3 Effetto antenna per gli ioni $\text{Ln}^{3+}$

Diversamente dagli ioni  $\text{Ln}^{2+}$ , i cui assorbimenti non violano alcuna regola di selezione, gli ioni  $\text{Ln}^{3+}$  richiedono meccanismi ausiliari per essere portati con buona efficienza allo stato eccitato. Nell'ambito della fotoluminescenza si sfrutta l'assorbimento dei leganti o di una matrice per eccitare gli ioni  $\text{Ln}^{3+}$  attraverso un insieme di meccanismi generalmente indicato come effetto antenna. Il percorso attraverso il quale avviene l'eccitazione e il successivo rilassamento del centro metallico  $\text{Ln}^{3+}$  è illustrato nel diagramma di Jablonski in Figura 15.

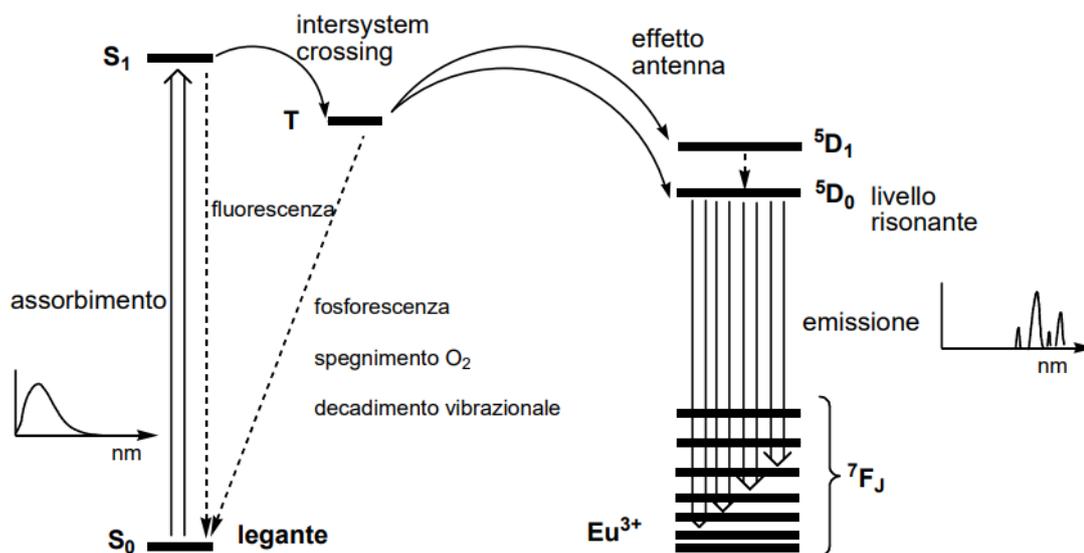
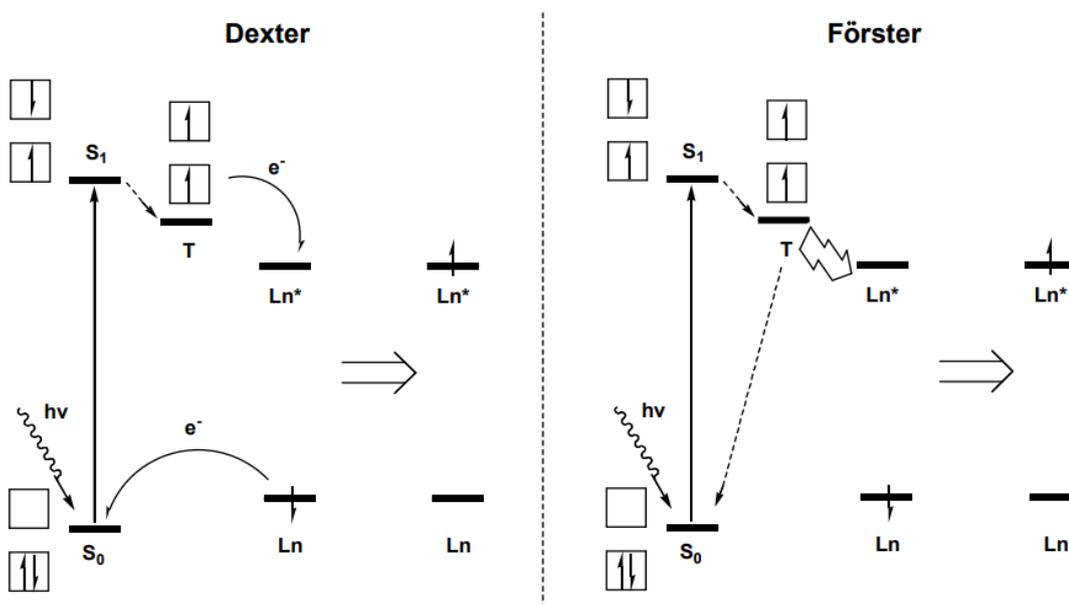


Figura 15. Esempio di diagramma di Jablonski per lo ione  $\text{Eu}^{3+}$  con i livelli  $^7F_J$ ,  $^5D_1$  e  $^5D_0$ .

Dal diagramma è possibile osservare che i leganti vengono portati ad uno stato eccitato con conservazione di molteplicità per assorbimento di fotoni. Per via della prossimità del legante allo ione lantanide, che favorisce le interazioni spin-orbita, lo stato eccitato dei leganti subisce un *intersystem crossing* a uno stato di tripletto. Il quanto di energia si sposta successivamente (effetto antenna) ai livelli eccitati dello ione lantanide, il quale infine rilassa allo stato fondamentale mediante emissione. Lo stato eccitato di singoletto dei leganti può subire fenomeni di fluorescenza ed essere riportato allo stato fondamentale, così come lo stato di

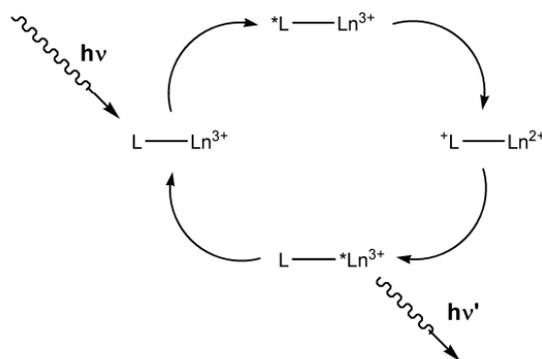
tripletto può tornare allo stato fondamentale mediante fosforescenza, decadimento vibrazionale o spegnimento con O<sub>2</sub> (anch'esso in stato di tripletto).

Sono stati proposti due meccanismi con i quali avviene il trasferimento energetico tra antenna e lantanide, entrambi dipendenti fortemente dalla distanza media tra i due. Il meccanismo di Förster [33], anche noto come dipolare-dipolare, prevede una dipendenza del trasferimento energetico proporzionale ad un fattore  $d^{-6}$ , dove  $d$  è la distanza antenna-lantanide. In questo meccanismo l'energia assorbita dall'antenna viene trasferita al centro metallico senza scambio di elettroni. Il meccanismo di Dexter [34], anche noto come *double exchange*, implica invece uno scambio elettronico tra antenna e lantanide ed è proporzionale a  $e^{-d}$ . Schemi semplificati dei due meccanismi sono illustrati in Figura 16.



**Figura 16.** Schemi per i meccanismi di trasferimento energetico. Il meccanismo di Dexter è a sinistra, il meccanismo di Förster è a destra.

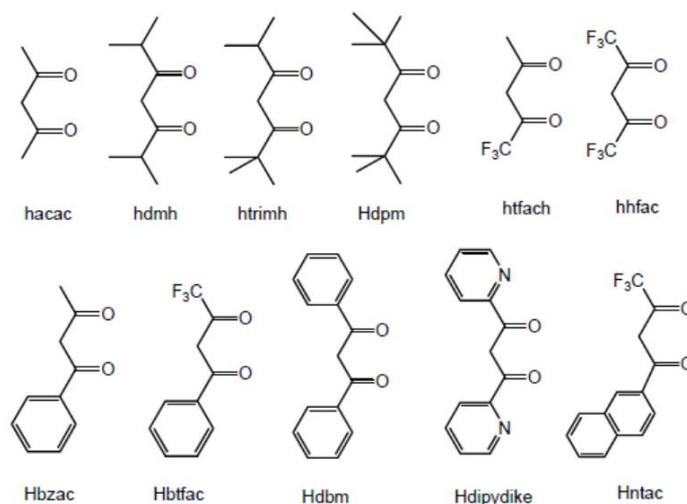
Per i lantanidi per cui sia accessibile lo stato divalente è possibile un ulteriore meccanismo, simile al percorso di Dexter e ai trasferimenti di carica LMCT proposti per i metalli di transizione, chiamato meccanismo a redox interna, illustrato in Figura 17. L'assorbimento di radiazione avviene da parte del legante che viene portato ad uno stato eccitato. Da questo stato vi è un trasferimento di carica tra legante e ione Ln<sup>3+</sup>, che quindi va a ridursi temporaneamente a Ln<sup>2+</sup>. Il lantanide ridotto restituisce successivamente l'elettrone ai leganti, ma rimane in stato eccitato e può emettere un fotone associato ad una transizione  $f \rightarrow f$ .



**Figura 17.** Meccanismo a redox interna per il trasferimento energetico antenna-lantanide.

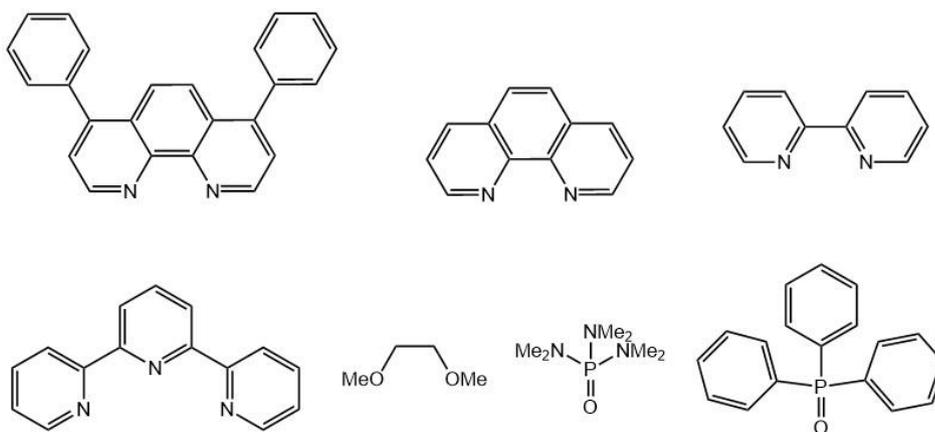
Per comprendere l'efficienza relativa di derivati luminescenti di diversi ioni lantanidi bisogna tenere conto dell'*energy gap law*. Minore è la differenza di energia tra il livello emittente dello ione  $\text{Ln}^{3+}$  e il livello spin-orbita a energia immediatamente più bassa, maggiore è la probabilità che ci sia spegnimento vibrazionale. Ciò spiega per esempio perché composti analoghi di  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  abbiano una resa quantica di luminescenza molto differente nonostante i livelli risonanti  $^4\text{G}_{5/2}$  ( $\text{Sm}^{3+}$ ) e  $^5\text{D}_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) abbiano energia confrontabile. Nello specifico, lo ione  $\text{Sm}^{3+}$  presenta un insieme di stati  $^6\text{F}_j$  al di sotto del livello  $^4\text{G}_{5/2}$ , visibili nel diagramma di Dieke in Figura 12, che favoriscono il rilassamento vibrazionale.

Tra i leganti-antenna più utilizzati in chimica di coordinazione degli ioni trivalenti dei lantanidi vanno ricordati i  $\beta$ -dichetonati, in grado di dare luminescenza al complesso grazie alla coniugazione  $\pi$  [35]. Le proprietà di questi leganti sono facilmente modulabili modificando i sostituenti sui gruppi carbonilici, che possono essere gruppi alchilici, aromatici, fluorurati o etero-aromatici.



**Figura 18.** Esempi di comuni  $\beta$ -dichetonati utilizzati per la sintesi di  $\beta$ -dichetonato complessi di  $\text{Ln}^{3+}$ .

I  $\beta$ -dichetonato complessi di lantanidi hanno formula minima  $[\text{Ln}(\beta\text{-dichetonato})_3]$  o  $[\text{Ln}(\beta\text{-dichetonato})_4]^-$ . I complessi anionici hanno numero di coordinazione 8 e sono coordinativamente saturi, mentre le specie  $[\text{Ln}(\beta\text{-dichetonato})_3]$  sono insature e quindi in grado di accogliere altri leganti che possono modulare le proprietà di luminescenza. Esempi di basi di Lewis comunemente impiegate in combinazione con complessi insaturi di  $\beta$ -dichetonati sono derivati di fenantrolina e polipiridine, eteri polidentati, fosfinossidi e solfosidi (Figura 19).



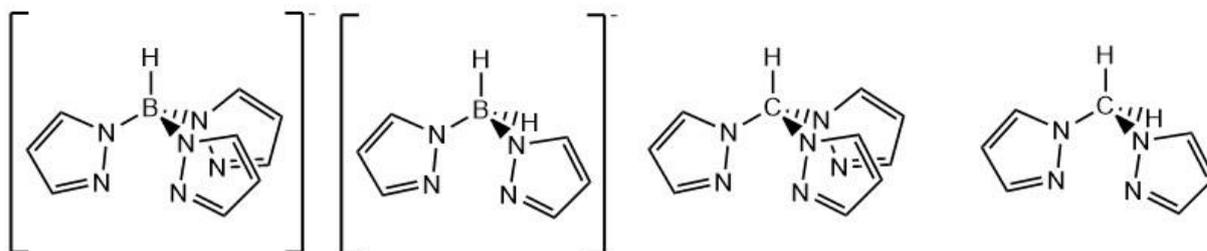
**Figura 19.** Esempi di leganti utilizzati in combinazione con i  $\beta$ -dichetonati in complessi di  $\text{Ln}^{3+}$ .

### 1.3 Chimica di coordinazione dei leganti polipirazolici

Una famiglia di leganti particolarmente versatili in chimica di coordinazione è costituita da derivati polipirazolici. Gli esempi più noti sono i composti anionici bis(pirazolil)borato e tris(pirazolil)borato (Figura 20), appartenenti alla categoria degli “scorpionati”, inizialmente sintetizzati da Trofimenko [36]. Gli studi di Trofimenko sono stati seguiti da un numero enorme di articoli riguardanti la chimica di coordinazione di questi leganti nei confronti di centri metallici dei blocchi d ed f. La variabile denticità e i diversi modi di coordinazione esibiti dagli scorpionati sono alla base dell’interesse nei confronti di queste specie. La possibilità di modulare le proprietà elettroniche e steriche sostituendo gli eterocicli pirazolici con specie caratterizzate da diverse funzionalizzazioni ha dato un ulteriore impulso allo studio di questi composti, i quali hanno trovato impiego in svariati ambiti. La formazione di legami tra eterocicli di diversa natura e l’atomo centrale ha portato all’isolamento di composti definiti “eteroscorpionati” [37].

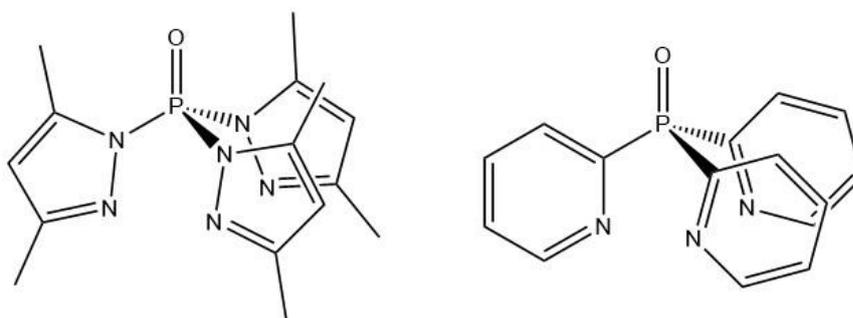
La sostituzione dei pirazoli con altri eterocicli, a volte caratterizzati da atomi donatori diversi dall’azoto, non è l’unico approccio per ampliare le possibilità offerte da questa tipologia di

leganti polidentati. I frammenti  $\{BR\}$  e  $\{BR_2\}$  che fungono da ponte nei comuni scorpionati possono essere rimpiazzati, ad esempio da ponti metinici e metilenici. Il bis(pirazolil)metano e il tris(pirazolil)metano sono i capostipiti di leganti polidentati neutri, generalmente indicati come poli(pirazolil)alcani, strettamente in relazione con i corrispondenti scorpionati a base di boro, ma caratterizzati da diverse proprietà (Figura 20) [38-39].



**Figura 20.** Da sinistra a destra: tris(pirazolil)borato, bis(pirazolil)borato, tris(pirazolil)metano e bis(pirazolil)metano.

Un ulteriore frammento in grado di fungere da ponte tra eterocicli azotati è  $\{P=O\}$ . La chimica di coordinazione del legante tris(3,5-dimetilpirazolil)fosfinossido (Figura 21) è stata inizialmente investigata considerando Mo(II) come centro metallico [40] e successivamente estesa ad altri centri, come Cu(I) [41]. La formale sostituzione degli eterocicli pirazolici con piridine ha portato alla sintesi di leganti come il tris(2-piridil)fosfinossido (Figura 21), recentemente impiegato nella preparazione di complessi luminescenti di Ag(I) [42] e Re(I) [43].



**Figura 21.** Tris(3,5-dimetilpirazolil)fosfinossido (a sinistra) e tris(2-piridil)fosfinossido (a destra).

Va sottolineato che l'introduzione del frammento  $\{P=O\}$  è di potenziale interesse per la preparazione di composti luminescenti, dato che i fosfinossidi sono sempre più studiati per via delle loro proprietà fotofisiche, basate su meccanismi di fluorescenza, fosforescenza o TADF in funzione dalle proprietà elettroniche e steriche dei sostituenti all'atomo di fosforo [44-46].

## 1.4 Scopo della tesi

Il gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto il tirocinio è interessato alla sintesi di complessi di elementi di transizione e della serie dei lantanidi con poli(pirazolil)alcani e scorpionati nella sfera di coordinazione [47-48]. Dato il crescente interesse verso leganti contenenti il frammento {P=O} per la preparazione di complessi luminescenti, la tesi è focalizzata sulla sintesi di fosfinossidi polipirazolici che presentino due o tre eterocicli azotati e siano in grado di promuovere fenomeni di luminescenza. Lo scopo della tesi è la sintesi e la caratterizzazione di nuovi complessi luminescenti di centri del blocco d, nello specifico Cu(I) e Zn(II), e della serie dei lantanidi, con particolare attenzione verso Eu(III) e Tb(III). La comprensione della natura delle emissioni dei nuovi composti sintetizzati, da effettuare mediante indagini spettroscopiche ed elettrochimiche e da razionalizzare attraverso calcoli computazionali, rappresenta un ulteriore obiettivo della tesi.

## 2. Parte sperimentale

### 2.1 Reagenti e solventi

Tutti i reagenti e solventi impiegati nelle sintesi di laboratorio sono prodotti *Sigma Aldrich*<sup>®</sup> (*Merck*<sup>®</sup>), *Carlo Erba*<sup>®</sup>, *ChemPur*<sup>®</sup> o *TCI Chemicals*<sup>®</sup>. I solventi utilizzati per le reazioni condotte all'interno del glove-box sono stati anidrificati seguendo procedure riportate in letteratura [49].

### 2.2 Strumentazione

Le reazioni in atmosfera di azoto sono state condotte all'interno di un glove-box *MBraun*<sup>®</sup> *Labstar MB200B* equipaggiato per attività di sintesi inorganica, dotato di controllo automatico della pressione e di sistema di assorbimento di umidità e vapori di solventi.

Gli spettri NMR sono stati registrati a temperatura ambiente impiegando spettrometri *Bruker*<sup>®</sup> *Avance* operanti rispettivamente alle frequenze protoniche di 300.13 MHz e 400.13 MHz. Gli spostamenti chimici <sup>1</sup>H NMR sono stati riferiti alla frazione parzialmente non deuterata del solvente utilizzato (CDCl<sub>3</sub>), a sua volta riferita al tetrametilsilano. Gli spostamenti chimici <sup>31</sup>P NMR sono stati riferiti a H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% in acqua.

Gli spettri FTIR (4000 – 400 cm<sup>-1</sup>) sono stati registrati a temperatura ambiente impiegando uno spettrofotometro *Perkin-Elmer*<sup>®</sup> *SpectrumOne*. I prodotti sono stati depositati sopra pastiglie di KBr sciogliendoli in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in glove-box. Dopo evaporazione del solvente le pastiglie sono state inserite in un portacampioni a tenuta stagna.

Gli spettri UV-Vis (235 – 700 nm) sono stati registrati impiegando uno spettrofotometro *YOKE*<sup>®</sup> *6000S* a temperatura ambiente utilizzando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> come solvente.

Gli spettri di emissione (PL) ed eccitazione (PLE) e i tempi di vita ( $\tau$ ) sono stati registrati a temperatura ambiente impiegando uno spettrofluorimetro *Horiba Jobin Yvon*<sup>®</sup> *Fluorolog-3*. Lo strumento è equipaggiato con una lampada allo xenon come sorgente di eccitazione continua e la lunghezza d'onda viene selezionata grazie a un monocromatore di tipo Czerny-Turner. Opportuni filtri passa-basso sono stati posizionati di fronte al sistema di acquisizione per evitare fenomeni di secondo ordine. Il detector è composto da un monocromatore a singolo reticolo *iHR320* accoppiato ad un tubo fotomoltiplicatore *Hamamatsu*<sup>®</sup> *R928*. Per la

registrazione dei tempi di vita è stata impiegata la tecnica *multichannel scaling* (MCS) in combinazione con sorgenti LED pulsante (*Horiba® SpectraLED*).

I punti di fusione (P.F.) sono stati registrati con uno strumento *FALC® 360 D* equipaggiato con una videocamera.

Le misure di conducibilità molare ( $\Lambda_M$ ) sono state effettuate a temperatura ambiente in acetone impiegando un conduttimetro *Radiometer Copenhagen® CDM 83* e interpretate sulla base dei dati di letteratura [50].

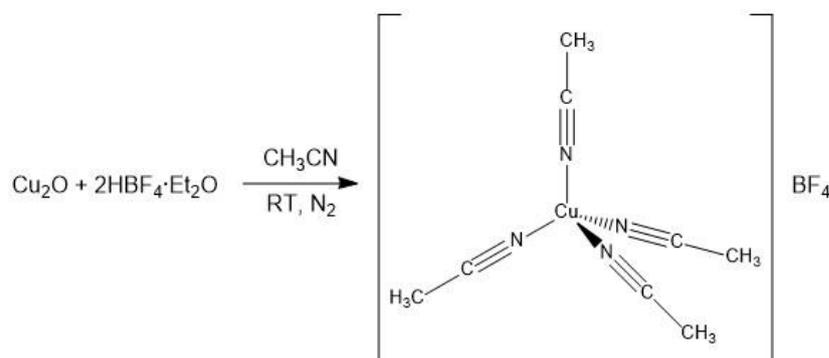
Le misure elettrochimiche di voltammetria ciclica sono state effettuate a temperatura ambiente in atmosfera di argon con uno strumento *eDAQ® ET014-199* utilizzando come solvente acetone, come elettrolita di supporto perclorato di litio e come standard interno la coppia ferrocene/ferrocinio. Come elettrodo lavorante è stato utilizzato un elettrodo a carbone vetroso (*eDAQ® ET074*) con diametro pari a 1 mm. Come contro-elettrodo è stato utilizzato un elettrodo composto da una lega Pt/Ti (*eDAQ® ET078*) con diametro pari a 1.6 mm. Come elettrodo di riferimento è stato utilizzato un filamento di platino.

Le misure di suscettività magnetica sono state effettuate a temperatura ambiente utilizzando campioni solidi con una bilancia magnetica *Sherwood Scientific Ltd® MK1* e corrette con il contributo diamagnetico mediante le costanti di Pascal tabulate [51].

Le misure di resa quantica sono state effettuate a temperatura ambiente utilizzando uno spettrometro *OceanOptics® HR4000CG UV-NIR*, accoppiato per mezzo di una fibra ottica a una sfera integratrice connessa ad una sorgente *OceanOptics® LED* centrata a 365 nm. Come bianco è stato utilizzato  $\text{BaSO}_4$  e come standard il complesso  $\text{MnBr}_2(\text{OPPh}_3)_2$  (resa quantica del 23%) [52].

## 2.3 Sintesi di precursori

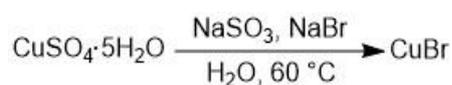
### 2.3.1 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{BF}_4$



**Schema 1.** Sintesi di  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{BF}_4$ .

La sintesi del complesso  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{BF}_4$  è stata condotta in glove-box a temperatura ambiente seguendo una metodica riportata in letteratura [53]. Ad una sospensione di 1.002 g di  $\text{Cu}_2\text{O}$  (7 mmol) in 40 mL di acetonitrile a sono stati aggiunti goccia a goccia 2.429 g (15 mmol) di  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . L'evoluzione della reazione è indicata dalla dissoluzione di  $\text{Cu}_2\text{O}$ , solido rosso. Al termine della dissoluzione l'acetonitrile è stato rimosso per evaporazione a pressione ridotta. Il precipitato rimasto è stato sciolto in diclorometano e i sottoprodotti sono stati rimossi mediante centrifugazione. Il solvente è stato evaporato a pressione ridotta e il solido residuo è stato triturato con etere etilico, filtrato, asciugato e conservato in glove-box. La resa è stata del 60%.

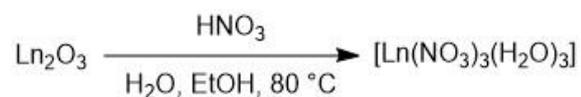
### 2.3.2 Sintesi di CuBr



**Schema 2.** Sintesi di CuBr.

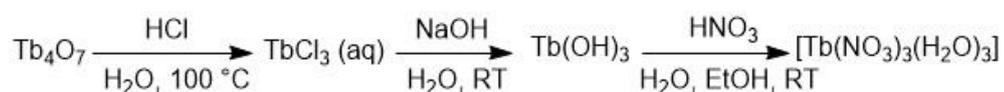
La sintesi di CuBr è stata condotta aggiungendo goccia a goccia 2.100 g (16.67 mmol) di  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in 3.5 mL di acqua ad una soluzione contenente 5.293 g (21.20 mmol) di  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e 5.195 g (50.49 mmol) di NaBr in 30 mL di acqua. La soluzione è stata scaldata a  $60^\circ\text{C}$  per 15 minuti e mantenuta in agitazione. Successivamente la soluzione è stata raffreddata a temperatura ambiente. Dopo un'ora il surnatante è stato eliminato e il CuBr è stato raccolto come precipitato bianco. Il solido è stato lavato con acqua, asciugato e conservato in glove-box. La resa è stata del 90%.

### 2.3.3 Sintesi di $[\text{Ln}(\kappa^2\text{-NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (Ln = Eu, Gd, Tb)



**Schema 3.** Sintesi di  $[\text{Ln}(\kappa^2\text{-NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  (Ln = Eu, Gd).

I nitrato-complessi di Eu e Gd sono stati preparati ponendo a reagire 5.68 mmol di  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln = Eu, Gd) in circa 3 mL di acqua con 2.4 mL di  $\text{HNO}_3$  (65% in acqua, 34.10 mmol). La miscela di reazione è stata scaldata a 80 °C finché non è diventata limpida. Successivamente l'acqua è stata rimossa per evaporazione a pressione ridotta e sono stati aggiunti 30 mL di etanolo. La soluzione è stata evaporata nuovamente fino a completa rimozione del solvente. Il prodotto residuo è stato riscaldato a 120 °C sottovuoto in presenza di  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  per una notte. La resa è stata maggiore del 95% in entrambi i casi.



**Schema 4.** Sintesi di  $[\text{Tb}(\kappa^2\text{-NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

Il nitrato-complesso di Tb è stato preparato ponendo a reagire 1.0 g di  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (1.34 mmol) in 15 mL di soluzione acquosa di HCl al 37%. La miscela di reazione è stata riscaldata all'ebollizione all'aria lasciando che si concentrasse progressivamente. Il volume totale di soluzione è stato mantenuto intorno a 15-20 mL per successive aggiunte di acqua deionizzata finché non si è osservato l'ottenimento di una soluzione limpida. La soluzione è stata evaporata a caldo fino ad un volume pari a circa 5 mL e sono stati aggiunti 10 mL di acqua. Una soluzione contenente 2.14 g (53.50 mmol) di NaOH in 15 mL di acqua è stata aggiunta goccia a goccia. L'idrossido di Tb separatosi dalla soluzione è stato raccolto per filtrazione, lavato con acqua, sospeso in 10 mL di acqua e posto a reagire con 1.2 mL di  $\text{HNO}_3$  (65% in acqua, 16.08 mmol). La soluzione limpida così ottenuta è stata trattata analogamente ai derivati di Eu e Gd descritti precedentemente. La resa è stata del 96%.

## 2.4 Sintesi di leganti

### 2.4.1 Sintesi di OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub>

La sintesi del legante OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub> è stata condotta in glove-box modificando una metodica riportata in letteratura [41]. Sono stati aggiunti goccia a goccia 4.553 g (45 mmol) di trietilammina NEt<sub>3</sub> ad una soluzione contenente 4.326 g (45 mmol) di 3,5-dimetilpirazolo in 30 mL di THF, posta all'interno di un reattore incamiciato. La temperatura è stata quindi abbassata fino a -30 °C per mezzo di una corrente di azoto freddo nella camicia del reattore. In seguito sono stati aggiunti goccia a goccia 2.300 g (15 mmol) di P(O)Cl<sub>3</sub> e si è osservata l'immediata formazione del sale [Et<sub>3</sub>NH]Cl, insolubile in THF. Al termine dell'aggiunta la soluzione è stata riportata a temperatura ambiente e mantenuta sotto agitazione per 18 ore. Il sale d'ammonio è stato filtrato e successivamente la soluzione è stata evaporata a pressione ridotta. Il precipitato è stato sciolto nel minimo volume di toluene ed è stato aggiunto isoesano goccia a goccia fino alla precipitazione del legante come precipitato bianco, che è stato filtrato, asciugato e conservato in glove-box. La resa è stata del 48%. I dati di caratterizzazione (IR, NMR) sono in accordo con quanto riportato in letteratura.

*Caratterizzazione di OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub>*

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ: 6.01 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 3.8 Hz, CH), 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ: -10.75 (s, P=O).

IR (298 K, cm<sup>-1</sup>): 3109-2909 ν<sub>C-H</sub>, 1579 ν<sub>C=C</sub>, 1410 ν<sub>C=N</sub>, 1289 ν<sub>C-N</sub>, 1180 ν<sub>P=O</sub>.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, nm): <250.

P.F.: 92 °C.

### 2.4.2 Sintesi di OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>2</sub>Ph

La sintesi del legante OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>2</sub>Ph è stata condotta in glove-box seguendo la metodica riportata per OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub>, utilizzando 3.036 g (30 mmol) di NEt<sub>3</sub>, 2.884 g (30 mmol) di 3,5-dimetilpirazolo e 2.925 g (15 mmol) di P(O)PhCl<sub>2</sub>. La procedura di separazione e purificazione è analoga a quanto precedentemente descritto. Il legante è stato isolato come precipitato bianco con resa del 45%.

*Caratterizzazione di OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>2</sub>Ph*

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ: 7.92 (m, 2H, Ph), 7.63 (m, 1H, Ph), 7.51 (m, 2H, Ph), 5.99 (d, 2H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2.6 Hz, CH), 2.35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ: 13.71 (s, P=O).

IR (298 K, cm<sup>-1</sup>): 3140-2860 ν<sub>C-H</sub>, 1571 ν<sub>C=C</sub>, 1438 ν<sub>C=N</sub>, 1302-1260 ν<sub>C-N</sub>, 1139 ν<sub>P=O</sub>.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, nm): 275, 268, 262, <250.

P.F.: 75 °C.

## 2.5 Sintesi di complessi di rame(I) da [Cu(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub>

### 2.5.1 Sintesi di [Cu(NCCH<sub>3</sub>){OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub>}]BF<sub>4</sub>

La sintesi del complesso [Cu(NCCH<sub>3</sub>){OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub>}]BF<sub>4</sub> è stata condotta in glove-box a temperatura ambiente modificando una metodica riportata in letteratura per la sintesi di [Cu(NCCH<sub>3</sub>){OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub>}]PF<sub>6</sub> [41]. Sono stati aggiunti goccia a goccia 0.166 g (0.5 mmol) di OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub> in 2 mL di diclorometano ad una soluzione contenente 0.157 g (0.5 mmol) di [Cu(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> in 20 mL di diclorometano. Al termine dell'aggiunta la soluzione è stata mantenuta in agitazione per 4 ore. La soluzione è stata successivamente evaporata a pressione ridotta. Il precipitato bianco è stato triturato con etere etilico, filtrato, asciugato e conservato in glove-box. La resa è stata del 79%. I dati di caratterizzazione (IR, NMR) sono in accordo con quanto riportato in letteratura per il prodotto con PF<sub>6</sub><sup>-</sup> come controione.

*Caratterizzazione di [Cu(NCCH<sub>3</sub>){OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub>}]BF<sub>4</sub>*

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ: 6.13 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 5.1 Hz, CH), 2.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 1H, NCCH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ: -19.69 (s, P=O).

IR (298 K, cm<sup>-1</sup>): 3150-2940 ν<sub>C-H</sub>, 1573 ν<sub>C=C</sub>, 1410 ν<sub>C=N</sub>, 1275 ν<sub>C-N</sub>, 1154 ν<sub>P=O</sub>, 1059-1033 ν<sub>BF<sub>4</sub></sub>.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, nm): <370 (295 sh).

P.F.: 130 °C.

Λ<sub>M</sub> (acetone, 298 K, ohm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>): 160.

### 2.5.2 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]\text{BF}_4$

La sintesi del complesso  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]\text{BF}_4$  è stata condotta analogamente a quanto descritto per  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$ , utilizzando 0.157 g (0.5 mmol) di  $\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}$  e 0.157 g (0.5 mmol) di  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{BF}_4$ . La resa è stata del 58%.

*Caratterizzazione di  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]\text{BF}_4$*

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$ : 7.84 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, Ph), 7.65 (m, 2H, Ph), 7.22 (dd, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 15.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, Ph), 6.23 (d, 2H,  $^4J_{\text{PH}} = 2.0$  Hz, CH), 2.73 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.37 (s, 6H,  $\text{NCCH}_3$ ), 2.34 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$ : 14.01 (s, P=O).

IR (298 K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3148-2931  $\nu_{\text{C-H}}$ , 1572  $\nu_{\text{C=C}}$ , 1440  $\nu_{\text{C=N}}$ , 1276-1261  $\nu_{\text{C-N}}$ , 1150  $\nu_{\text{P=O}}$ , 1066-1034  $\nu_{\text{BF}_4}$ .

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, nm): <350 (300 sh).

P.F.: 100 °C.

PL (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 350$  nm, nm): 534 (FWHM 4100  $\text{cm}^{-1}$ ).

PLE (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{emissione}} = 520$  nm, nm): <390 (max 339).

$\tau$  (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 290$  nm,  $\lambda_{\text{emissione}} = 530$  nm,  $\mu\text{s}$ ): 101.

$\Lambda_{\text{M}}$  (acetone, 298 K,  $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$ ): 147.

Q.Y. (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 310$  nm): 14%.

### 2.5.3 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{PR}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$

La sintesi dei complessi  $[\text{Cu}(\text{PR}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  è stata condotta in glove-box a temperatura ambiente aggiungendo goccia a goccia 0.5 mmol di  $\text{PR}_3$  (R = fenil, 4-clorofenil, 4-metossifenil, 2-metilfenil, 2-furil) in 2 mL di diclorometano ad una soluzione di 0.5 mmol di  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  in 20 mL di diclorometano. Al termine dell'aggiunta la soluzione è stata mantenuta in agitazione per 4 ore. La soluzione è stata evaporata a pressione ridotta. Il precipitato bianco è stato triturato con etere etilico, filtrato, asciugato e conservato in glove-box. Le rese sono state tutte superiori al 72%.

Caratterizzazione di  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$ : 7.60-7.34 (m, 5H, Ph), 6.22 (d, 1H,  $^4J_{\text{PH}} = 5.1$  Hz, CH), 2.68 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.80 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$ : 7.14 (s,  $\text{PPh}_3$ ), -20.12 (s,  $\text{P}=\text{O}$ ).

IR (298 K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3115-2853  $\nu_{\text{C-H}}$ , 1578  $\nu_{\text{C=C}}$ , 1436  $\nu_{\text{C=N}}$ , 1324-1278  $\nu_{\text{C-N}}$ , 1181  $\nu_{\text{P=O}}$ , 1084-1059  $\nu_{\text{BF}_4}$ .

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, nm): <315 (280 sh).

P.F.: 130 °C.

PL (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 327$  nm, nm): 530 (FWHM 5000  $\text{cm}^{-1}$ ).

PLE (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{emissione}} = 526$  nm, nm): <380 (max 326).

$\tau$  (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 290$  nm,  $\lambda_{\text{emissione}} = 530$  nm,  $\mu\text{s}$ ): 39.

$\Lambda_{\text{M}}$  (acetone, 298 K,  $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$ ): 147.

Q.Y. (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 310$  nm): 18%.

Caratterizzazione di  $[\text{Cu}\{\text{P}(\text{p-Cl-Ph})_3\}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$ : 7.52-7.34 (m, 4H, Ph), 6.22 (d, 1H,  $^4J_{\text{PH}} = 5.2$  Hz, CH), 2.67 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.82 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$ : 5.21 (s,  $\text{P}(\text{p-Cl-Ph})_3$ ), -19.10 (s,  $\text{P}=\text{O}$ ).

IR (298 K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3156-2932  $\nu_{\text{C-H}}$ , 1578  $\nu_{\text{C=C}}$ , 1480  $\nu_{\text{C=N}}$ , 1316-1278  $\nu_{\text{C-N}}$ , 1181  $\nu_{\text{P=O}}$ , 1082-1059  $\nu_{\text{BF}_4}$ .

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, nm): <320 (265 sh).

P.F.: 100 °C.

PL (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 330$  nm, nm): 393, 501 (FWHM 4600  $\text{cm}^{-1}$ ).

PLE (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{emissione}} = 510$  nm, nm): <450 (max 354).

$\tau$  (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 290$  nm,  $\lambda_{\text{emissione}} = 500$  nm,  $\mu\text{s}$ ): <5.

$\Lambda_{\text{M}}$  (acetone, 298 K,  $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$ ): 155.

**Q.Y.** (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 310$  nm): 12%.

Caratterizzazione di  $[Cu\{P(p\text{-OMe-Ph})_3\}\{OP^{(Me_2Pz)}_3\}]BF_4$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 298 K)  $\delta$ : 7.41 (dd, 2H,  $^3J_{PH} = 10.6$  Hz,  $^3J_{HH} = 8.5$  Hz, Ph), 6.97 (d, 2H  $^3J_{HH} = 8.5$  Hz, Ph), 6.21 (d, 1H,  $^4J_{PH} = 5.2$  Hz, CH), 3.86 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 2.69 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.87 (s, 3H,  $CH_3$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 298 K)  $\delta$ : 2.24 (s,  $P(p\text{-OMe-Ph})_3$ ), -20.00 (s,  $P=O$ ).

IR (298 K,  $cm^{-1}$ ): 3156-2840  $\nu_{C-H}$ , 1593  $\nu_{C=C}$ , 1499  $\nu_{C=N}$ , 1315-1253  $\nu_{C-N}$ , 1179  $\nu_{P=O}$ , 1099-1028  $\nu_{BF_4}$ .

UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ , 298 K, nm): <320 (275 sh).

P.F.: 120 °C.

PL (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 350$  nm, nm): 502 (FWHM 5300  $cm^{-1}$ ).

PLE (campione solido, 298 K,  $\lambda_{emissione} = 510$  nm, nm): 450, <410 (max 345).

$\tau$  (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 265$  nm,  $\lambda_{emissione} = 500$  nm,  $\mu s$ ): <5.

$\Lambda_M$  (acetone, 298 K,  $ohm^{-1}mol^{-1}cm^2$ ): 145.

**Q.Y.** (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 310$  nm): 12%.

Caratterizzazione di  $[Cu\{P(2\text{-fural})_3\}\{OP^{(Me_2Pz)}_3\}]BF_4$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 298 K)  $\delta$ : 7.76 (s, 1H, H-fural), 6.96 (s, 1H, H-fural), 6.56 (s, 1H, H-fural), 6.24 (d, 1H,  $^4J_{PH} = 5.2$  Hz, CH), 2.68 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.04 (s, 3H,  $CH_3$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 298 K)  $\delta$ : -20.56 (s,  $P=O$ ), -56.07 (s,  $P(2\text{-fural})_3$ ).

IR (298 K,  $cm^{-1}$ ): 3148-2868  $\nu_{C-H}$ , 1572  $\nu_{C=C}$ , 1445  $\nu_{C=N}$ , 1277  $\nu_{C-N}$ , 1173  $\nu_{P=O}$ , 1059-1035  $\nu_{BF_4}$ .

UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ , 298 K, nm): <320.

P.F.: 125 °C.

PL (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 360$  nm, nm): debole, max 468.

PLE (campione solido, 298 K,  $\lambda_{emissione} = 510$  nm, nm): max 420.

$\Lambda_M$  (acetone, 298 K,  $ohm^{-1}mol^{-1}cm^2$ ): 155.

Caratterizzazione di  $[\text{Cu}\{\text{P}(\text{o-Me-Ph})_3\}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$ : 7.48 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, Ph), 7.37 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz, Ph), 7.21 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, Ph), 6.81 (m, br, 1H, Ph), 6.21 (d, 1H,  $^4J_{\text{PH}} = 4.5$  Hz, CH), 2.56 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.41 (s, 3H, o- $\text{CH}_3$ ), 1.63 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$ : -16.43 (s,  $\text{P}(\text{o-Me-Ph})_3$ ), -18.27 (s,  $\text{P}=\text{O}$ ).

IR (298 K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3157-2860  $\nu_{\text{C-H}}$ , 1578  $\nu_{\text{C=C}}$ , 1467  $\nu_{\text{C=N}}$ , 1313-1281  $\nu_{\text{C-N}}$ , 1184  $\nu_{\text{P=O}}$ , 1061-1035  $\nu_{\text{BF}_4}$ .

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, nm): <320 (265 sh).

P.F.: 125 °C.

PL (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 360$  nm, nm): debole, max 490.

PLE (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{emissione}} = 510$  nm, nm): <390.

$\Lambda_{\text{M}}$  (acetone, 298 K,  $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$ ): 154.

#### 2.5.4 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{CNAr})\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$ (Ar = 2,6-dimetilfenilisonitrile)

La sintesi del complesso  $[\text{Cu}(\text{CNAr})\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  (CNAr = 2,6-dimetilfenilisonitrile) è stata condotta analogamente a quanto descritto per  $[\text{Cu}(\text{PR}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$ , utilizzando 0.066 g (0.5 mmol) di 2,6-dimetilfenilisonitrile e 0.262 g (0.5 mmol) di  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$ . La resa è stata del 42%.

Caratterizzazione di  $[\text{Cu}(\text{CNAr})\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$ : 7.33 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, Ph), 7.20 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, Ph), 6.28 (d, 3H,  $^4J_{\text{PH}} = 5.2$  Hz, CH), 2.64 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 2.48 (s, 6H, o- $\text{CH}_3$ ), 2.45 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K)  $\delta$ : -20.61 (s,  $\text{P}=\text{O}$ ).

IR (298 K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3150-2850  $\nu_{\text{C-H}}$ , 2151  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ , 1572  $\nu_{\text{C=C}}$ , 1411  $\nu_{\text{C=N}}$ , 1276  $\nu_{\text{C-N}}$ , 1179  $\nu_{\text{P=O}}$ , 1060-1034  $\nu_{\text{BF}_4}$ .

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, nm): 289, <325 (255 sh).

P.F.: 145 °C.

$\Lambda_{\text{M}}$  (acetone, 298 K,  $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$ ): 155.

## 2.6 Sintesi di complessi di rame(I) da CuBr

### 2.6.1 Sintesi di [CuBr{OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub>}]

La sintesi del complesso [CuBr{OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub>}] è stata condotta in glove-box a temperatura ambiente aggiungendo 0.166 g (0.5 mmol) di OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub> in 2 mL di diclorometano ad una dispersione di 0.072 g (0.5 mmol) di CuBr in 20 mL di diclorometano. L'evoluzione della reazione è indicata dalla dissoluzione di CuBr. Al termine dell'aggiunta la soluzione è stata mantenuta in agitazione per 4 ore e successivamente evaporata a pressione ridotta. Il precipitato bianco è stato triturato con etere etilico, filtrato, asciugato e conservato in glove-box. La resa è stata del 71%.

*Caratterizzazione di [CuBr{OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub>}]*

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ: 6.05 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 4.8 Hz, CH), 2.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ: -16.91 (s, P=O).

IR (298 K, cm<sup>-1</sup>): 3142-2860 ν<sub>C-H</sub>, 1572 ν<sub>C=C</sub>, 1408 ν<sub>C=N</sub>, 1276 ν<sub>C-N</sub>, 1168 ν<sub>P=O</sub>.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, nm): 316, 263, <300.

P.F.: 140 °C.

Λ<sub>M</sub> (acetone, 298 K, ohm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>): 26.

### 2.6.2 Sintesi di [CuBr{OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>2</sub>Ph}]

La sintesi del complesso [CuBr{OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>2</sub>Ph}] è stata condotta analogamente a quanto descritto per [CuBr{OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub>}], utilizzando 0.157 g (0.5 mmol) di OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>2</sub>Ph e 0.072 g (0.5 mmol) di CuBr. La resa è stata del 65%.

*Caratterizzazione di [CuBr{OP(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>2</sub>Ph}]*

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ: 7.70 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, Ph), 7.53 (m, 2H, Ph), 7.27 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 15.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, Ph), 6.15 (d, 2H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2.3 Hz, CH), 2.71 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ: 14.75 (s, P=O).

IR (298 K, cm<sup>-1</sup>): 3139-2868 ν<sub>C-H</sub>, 1570 ν<sub>C=C</sub>, 1437 ν<sub>C=N</sub>, 1278 ν<sub>C-N</sub>, 1165 ν<sub>P=O</sub>.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, nm): 260, <375.

**P.F.:** 90 °C.

**PL** (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 350$  nm, nm): 608 (FWHM 4200  $cm^{-1}$ ).

**PLE** (campione solido, 298 K,  $\lambda_{emissione} = 610$  nm, nm): <405 (max 333).

$\tau$  (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 265$  nm,  $\lambda_{emissione} = 600$  nm,  $\mu s$ ): 215.

$\Lambda_M$  (acetone, 298 K,  $ohm^{-1}mol^{-1}cm^2$ ): 21.

**Q.Y.** (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 310$  nm): 41%.

## 2.7 Sintesi di complessi di zinco(II) da alogenuri

### 2.7.1 Sintesi di $[ZnX_2\{OP^{(Me_2)Pz}_3\}]$ (X = Br, I)

La sintesi dei complessi  $[ZnX_2\{OP^{(Me_2)Pz}_3\}]$  (X = Br, I) è stata condotta in glove-box a temperatura ambiente aggiungendo 0.166 g (0.5 mmol) di  $OP^{(Me_2)Pz}_3$  in 2 mL di acetonitrile ad una soluzione di 0.5 mmol di  $ZnX_2$  (X = Br, I) in 20 mL di acetonitrile. Al termine dell'aggiunta la soluzione è stata mantenuta in agitazione per 4 ore. La soluzione è stata evaporata a pressione ridotta. Il precipitato bianco è stato tritato con etere etilico, filtrato, asciugato e conservato in glove-box. Le rese sono tutte superiori al 78%.

*Caratterizzazione di  $[ZnBr_2\{OP^{(Me_2)Pz}_3\}]$*

**$^1H$  NMR** ( $CDCl_3$ , 298 K)  $\delta$ : 6.22 (d, 1H,  $^4J_{PH} = 3.3$  Hz, CH), 2.49 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.39 (s, 3H,  $CH_3$ ).

**$^{31}P\{^1H\}$  NMR** ( $CDCl_3$ , 298 K)  $\delta$ : -16.35 (s,  $P=O$ ).

**IR** (298 K,  $cm^{-1}$ ): 3140-2850  $\nu_{C-H}$ , 1575  $\nu_{C=C}$ , 1465  $\nu_{C=N}$ , 1315-1279  $\nu_{C-N}$ , 1180  $\nu_{P=O}$ .

**UV-Vis** ( $CH_2Cl_2$ , 298 K, nm): <315 (270 sh).

**P.F.:** 125 °C.

**PL** (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 275$  nm, nm): debole, 350, 485.

**PLE** (campione solido, 298 K,  $\lambda_{emissione} = 488$  nm, nm): <325 (max 285).

$\tau$  (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 265$  nm,  $\lambda_{emissione} = 488$  nm,  $\mu s$ ): <5.

$\Lambda_M$  (acetone, 298 K,  $ohm^{-1}mol^{-1}cm^2$ ): 49.

**Q.Y.** (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 310$  nm): 12%.

Caratterizzazione di  $[ZnI_2\{OP^{(Me_2Pz)}_3\}]$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 298 K)  $\delta$ : 6.21 (d, 1H,  $^4J_{PH} = 3.8$  Hz, CH), 2.51 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.40 (s, 3H,  $CH_3$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 298 K)  $\delta$ : -16.16 (s,  $P=O$ ).

IR (298 K,  $cm^{-1}$ ): 3143-2860  $\nu_{C-H}$ , 1575  $\nu_{C=C}$ , 1467  $\nu_{C=N}$ , 1314-1279  $\nu_{C-N}$ , 1179  $\nu_{P=O}$ .

UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ , 298 K, nm): 364, 293, <300.

P.F.: 110 °C.

PL (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 300$  nm, nm): debole, max 492.

PLE (campione solido, 298 K,  $\lambda_{emissione} = 500$  nm, nm): <370.

$\Lambda_M$  (acetone, 298 K,  $ohm^{-1}mol^{-1}cm^2$ ): 49.

Q.Y. (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 310$  nm): 10%.

### 2.7.2 Sintesi di $[ZnX_2\{OP^{(Me_2Pz)}_2Ph\}]$ (X = Br, I)

La sintesi del complesso  $[ZnX_2\{OP^{(Me_2Pz)}_2Ph\}]$  (X = Br, I) è stata condotta analogamente a quanto descritto per  $[ZnX_2\{OP^{(Me_2Pz)}_3\}]$  (X = Br, I), utilizzando 0.157 g (0.5 mmol) di  $OP^{(Me_2Pz)}_2Ph$  e 0.5 mmol di  $ZnX_2$ . Le rese sono state tutte superiori al 79%.

Caratterizzazione di  $[ZnBr_2\{OP^{(Me_2Pz)}_2Ph\}]$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 298 K)  $\delta$ : 7.70 (t, 1H,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, Ph), 7.51 (m, 2H, Ph), 7.00 (dd, 2H,  $^3J_{PH} = 16.0$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.8$  Hz, Ph), 6.33 (d, 2H,  $^4J_{PH} = 2.3$  Hz, CH), 2.80 (s, 6H,  $CH_3$ ), 2.66 (s, 6H,  $CH_3$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 298 K)  $\delta$ : 13.78 (s,  $P=O$ ).

IR (298 K,  $cm^{-1}$ ): 3136-2858  $\nu_{C-H}$ , 1569  $\nu_{C=C}$ , 1439  $\nu_{C=N}$ , 1284  $\nu_{C-N}$ , 1172  $\nu_{P=O}$ .

UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ , 298 K, nm): 272, 267, 260, <290.

P.F.: 165 °C.

$\Lambda_M$  (acetone, 298 K,  $ohm^{-1}mol^{-1}cm^2$ ): 9.

*Caratterizzazione di [ZnI<sub>2</sub>{OP<sup>(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>2</sub>Ph}]</sup>*

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ: 7.69 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, Ph), 7.51 (m, 2H, Ph), 6.93 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, Ph), 6.33 (d, 2H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 1.7 Hz, CH), 2.81 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.69 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) δ: 13.91 (s, P=O).

IR (298 K, cm<sup>-1</sup>): 3138-2856 ν<sub>C-H</sub>, 1570 ν<sub>C=C</sub>, 1438 ν<sub>C=N</sub>, 1284 ν<sub>C-N</sub>, 1172 ν<sub>P=O</sub>.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, nm): 364, 272, 266, <320 (295 sh).

P.F.: 85 °C.

Λ<sub>M</sub> (acetone, 298 K, ohm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>): 10.

## 2.8 Sintesi di complessi di lantanidi(III) da nitrati idrati

### 2.8.1 Sintesi di [Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>{OP<sup>(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub>}] (Ln = Eu, Gd, Tb)</sup>

La sintesi dei complessi [Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>{OP<sup>(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub>}] (Ln = Eu, Gd, Tb) è stata condotta in glove-box a temperatura ambiente aggiungendo 0.166 g (0.5 mmol) di OP<sup>(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub> in 2 mL di THF ad una soluzione di 0.5 mmol di [Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (Ln = Eu, Gd, Tb) in 20 mL di THF. Al termine dell'aggiunta la soluzione è stata mantenuta in agitazione per 18 ore. La soluzione è stata evaporata a pressione ridotta. Il precipitato bianco è stato triturato con etere etilico, asciugato e conservato in glove-box. Le rese sono state tutte superiori al 67%.</sup></sup>

*Caratterizzazione di [Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>{OP<sup>(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub>}]</sup>*

IR (298 K, cm<sup>-1</sup>): 3153-2869 ν<sub>C-H</sub>, 1582 ν<sub>C=C</sub>, 1410 ν<sub>C=N</sub>, 1501 ν<sub>NO<sub>3</sub></sub>, 1284 ν<sub>NO<sub>3</sub></sub>, 1182 ν<sub>P=O</sub>.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, nm): <400 (275 sh).

P.F.: 110 °C.

PL (campione solido, 298 K, λ<sub>eccitazione</sub> = 265 nm, nm): 579 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub> (0.7%), 592 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> (10.0%), 616 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (67.0%), 650 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub> (3.1%), 678-707 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> (19.2%).

PLE (campione solido, 298 K, λ<sub>emissione</sub> = 615 nm, nm): <350 leganti, 361 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>←<sup>7</sup>F<sub>0</sub>, 366 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>←<sup>7</sup>F<sub>1</sub>, 394 <sup>5</sup>L<sub>6</sub>←<sup>7</sup>F<sub>0</sub>, 416 <sup>5</sup>D<sub>3</sub>←<sup>7</sup>F<sub>1</sub>, 464 <sup>5</sup>D<sub>2</sub>←<sup>7</sup>F<sub>0</sub>, 525 <sup>5</sup>D<sub>1</sub>←<sup>7</sup>F<sub>0</sub>.

τ (campione solido, 298 K, λ<sub>eccitazione</sub> = 265 nm, λ<sub>emissione</sub> = 615 nm, μs): 1101.

Λ<sub>M</sub> (acetone, 298 K, ohm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>): 41.

$Q_{Ln}^L$  (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 365$  nm): 5%,  $Q_{Ln}^{Ln}$ : 54%.

$\mu_{corr}$  (298 K, B.M.): 3.74.

Caratterizzazione di  $[Gd(NO_3)_3\{OP(Me_2Pz)_3\}]$

IR (298 K,  $cm^{-1}$ ): 3150-2860  $\nu_{C-H}$ , 1576  $\nu_{C=C}$ , 1419  $\nu_{C=N}$ , 1499  $\nu_{NO_3}$ , 1289  $\nu_{NO_3}$ , 1176  $\nu_{P=O}$ .

UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ , 298 K, nm): <300.

P.F.: 75 °C.

PL (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 360$  nm, nm): debole, 506.

$\Lambda_M$  (acetone, 298 K,  $ohm^{-1}mol^{-1}cm^2$ ): 43.

$\mu_{corr}$  (298 K, B.M.): 8.14.

Caratterizzazione di  $[Tb(NO_3)_3\{OP(Me_2Pz)_3\}]$

IR (298 K,  $cm^{-1}$ ): 3151-2873  $\nu_{C-H}$ , 1577  $\nu_{C=C}$ , 1410  $\nu_{C=N}$ , 1507  $\nu_{NO_3}$ , 1294  $\nu_{NO_3}$ , 1181  $\nu_{P=O}$ .

UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ , 298 K, nm): 272, <250.

P.F.: 75 °C.

PL (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 300$  nm, nm): 489  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  (15.3%), 544  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (59.5%), 585  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  (12.0%), 621  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  (8.4%), 650  $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$  (3.2%), 662-700  $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$  (1.6%).

PLE (campione solido, 298 K,  $\lambda_{emissione} = 544$  nm, nm): <335 leganti, 333-390 eccitazione  $Tb^{3+}$ .

$\tau$  (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 265$  nm,  $\lambda_{emissione} = 544$  nm,  $\mu s$ ): 1381.

$\Lambda_M$  (acetone, 298 K,  $ohm^{-1}mol^{-1}cm^2$ ): 45.

$Q_{Ln}^L$  (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 365$  nm): 7%,  $Q_{Ln}^{Ln}$ : 29%.

$\mu_{corr}$  (298 K, B.M.): 9.26.

### 2.8.2 Sintesi di $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$ (Ln = Eu, Gd, Tb)

La sintesi dei complessi  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$  (Ln = Eu, Gd, Tb) è stata condotta analogamente a quanto descritto per  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  (Ln = Eu, Gd, Tb), utilizzando 1.0 mmol di  $\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}$  e 0.5 mmol di  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  (Ln = Eu, Gd, Tb). Le rese sono state tutte superiori al 69%.

*Caratterizzazione di  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$*

**IR** (298 K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3148-2854  $\nu_{\text{C-H}}$ , 1608  $\nu_{\text{C=C}}$ , 1410  $\nu_{\text{C=N}}$ , 1487  $\nu_{\text{NO}_3}$ , 1300  $\nu_{\text{NO}_3}$ , 1150  $\nu_{\text{P=O}}$ .

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, nm): 299, 271, 265, 259, 253, <250.

**P.F.:** 115 °C.

**PL** (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 300$  nm, nm): 579  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  (1.9%), 592  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (12.6%), 614 sh, 617  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (62.3%), 653  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  (4.0%), 680-710  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (19.2%).

**PLE** (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{emissione}} = 617$  nm, nm): <350 leganti, 394  $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ , 465  $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ .

$\tau$  (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 265$  nm,  $\lambda_{\text{emissione}} = 617$  nm,  $\mu\text{s}$ ): 1699.

$\Lambda_{\text{M}}$  (acetone, 298 K,  $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$ ): 26.

$Q_{\text{Ln}}^{\text{I}}$  (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 365$  nm): 4%.  $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ : 67%.

$\mu_{\text{corr}}$  (298 K, B.M.): 4.54.

*Caratterizzazione di  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$*

**IR** (298 K,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3148-2854  $\nu_{\text{C-H}}$ , 1608  $\nu_{\text{C=C}}$ , 1440  $\nu_{\text{C=N}}$ , 1487  $\nu_{\text{NO}_3}$ , 1298  $\nu_{\text{NO}_3}$ , 1149  $\nu_{\text{P=O}}$ .

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, nm): 271, 265, 259, 254, <340.

**P.F.:** 75 °C.

**PL** (campione solido, 298 K,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 360$  nm, nm): debole, 444.

$\Lambda_{\text{M}}$  (acetone, 298 K,  $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$ ): 30.

$\mu_{\text{corr}}$  (298 K, B.M.): 8.20.

Caratterizzazione di  $[Tb(NO_3)_3\{OP^{Me_2Pz}_2Ph\}_2]$

IR (298 K,  $cm^{-1}$ ): 3148-2854  $\nu_{C-H}$ , 1608  $\nu_{C=C}$ , 1439  $\nu_{C=N}$ , 1489  $\nu_{NO_3}$ , 1291  $\nu_{NO_3}$ , 1145  $\nu_{P=O}$ .

UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ , 298 K, nm): 294, 271, 265, 259 (253 sh), <320.

P.F.: 90 °C.

PL (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 300$  nm, nm): 489, 493  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  (16.9%), 543  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (58.7%), 582, 590  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  (12.1%), 621  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  (8.6%), 651  $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$  (2.4%), 663-700  $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$  (1.3%).

PLE (campione solido, 298 K,  $\lambda_{emissione} = 543$  nm, nm): <335 leganti, 346-385 eccitazione  $Tb^{3+}$ .

$\tau$  (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 265$  nm,  $\lambda_{emissione} = 543$  nm,  $\mu s$ ): 2077.

$\Lambda_M$  (acetone, 298 K,  $ohm^{-1}mol^{-1}cm^2$ ): 33.

$Q_{Ln}^L$  (campione solido, 298 K,  $\lambda_{eccitazione} = 365$  nm): 8%,  $Q_{Ln}^{Ln}$ : 44%.

$\mu_{corr}$  (298 K, B.M.): 10.56.

## 2.9 Calcoli computazionali

Le ottimizzazioni computazionali delle geometrie dei complessi allo stato fondamentale sono state condotte senza vincoli di simmetria, utilizzando il funzionale GGA ibrido EDF2 [54] in combinazione con il *basis set split valence* polarizzato 6-31G(d,p) [55]. Lo stesso metodo è stato impiegato per le simulazioni IR. I calcoli sono stati effettuati impiegando il software Spartan '16 (Wavefunction Inc.®, USA).

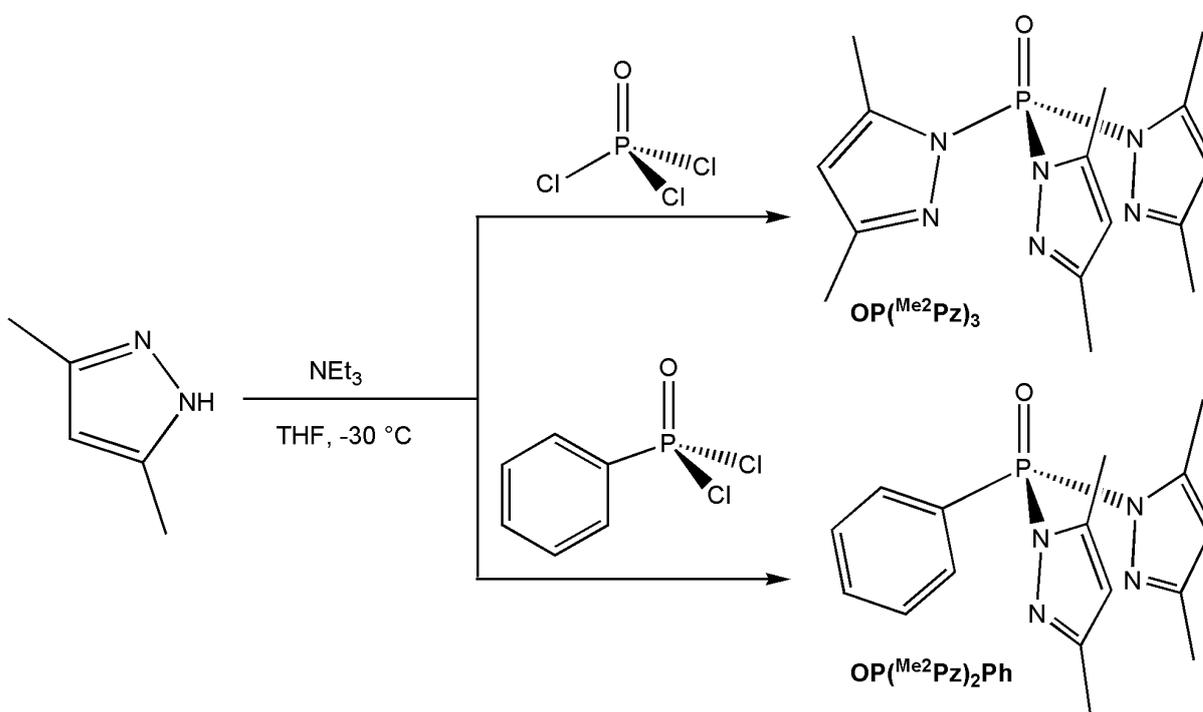


### 3. Risultati e discussione

#### 3.1 Sintesi e caratterizzazione dei leganti

Il legante tris(3,5-dimetilpirazolil)fosfinossido,  $OP^{(Me_2Pz)}_3$ , è stato sintetizzato a partire da ossicloruro di fosforo  $P(O)Cl_3$ , 3,5-dimetilpirazolo e trietilammina sulla base di un approccio riportato in letteratura [41]. La sostituzione del reagente con dicloruro fenilfosfonico  $P(O)Cl_2Ph$ , mantenendo le stesse condizioni sperimentali, ha portato all'isolamento del nuovo derivato bis(3,5-dimetilpirazolil)fenilfosfinossido,  $OP^{(Me_2Pz)}_2Ph$ . Le reazioni che hanno portato alla sintesi di  $OP^{(Me_2Pz)}_3$  e  $OP^{(Me_2Pz)}_2Ph$  sono riassunte nello Schema 5.

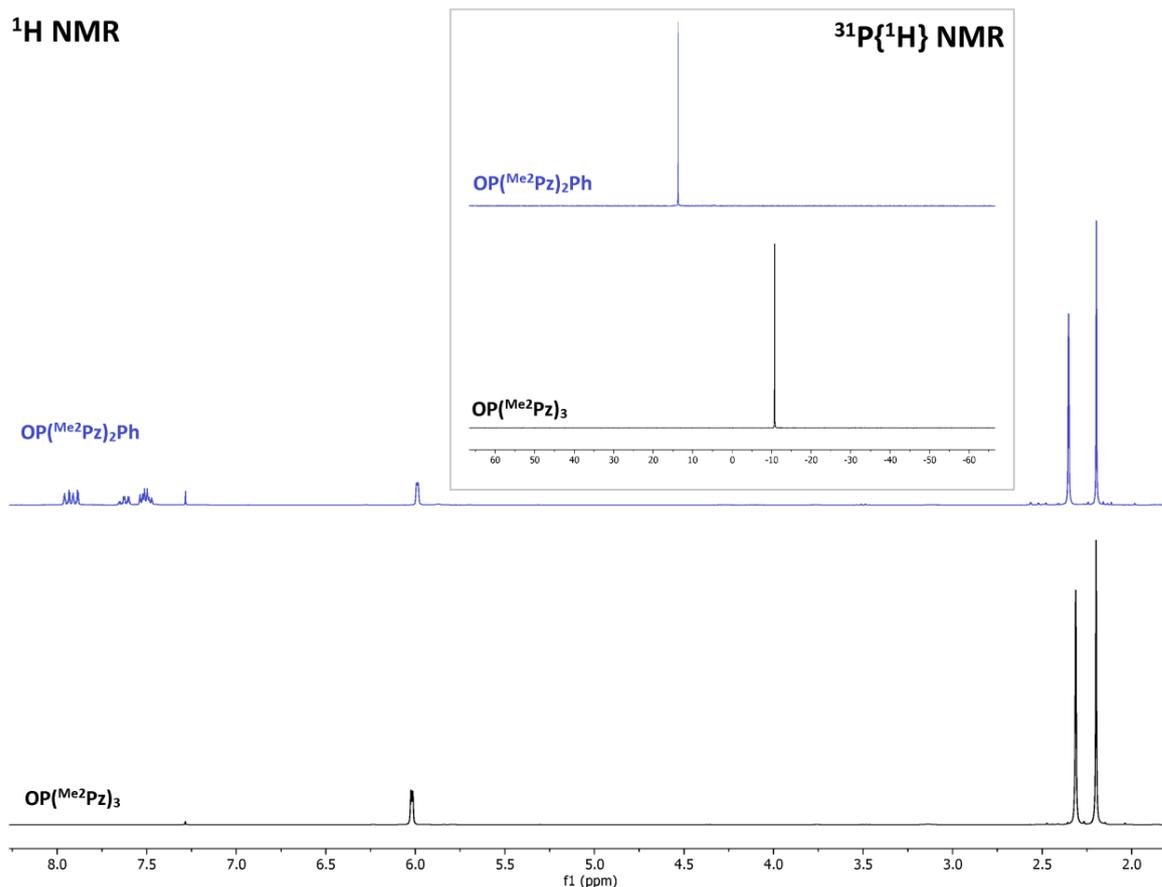
Entrambe le specie si sono rivelate estremamente sensibili nei confronti dell'idrolisi, quindi particolari attenzioni (solventi anidri, atmosfera inerte) sono state necessarie sia per la loro sintesi, sia per il loro successivo impiego come leganti in composti di coordinazione.



Schema 5. Sintesi di  $OP^{(Me_2Pz)}_3$  e  $OP^{(Me_2Pz)}_2Ph$ .

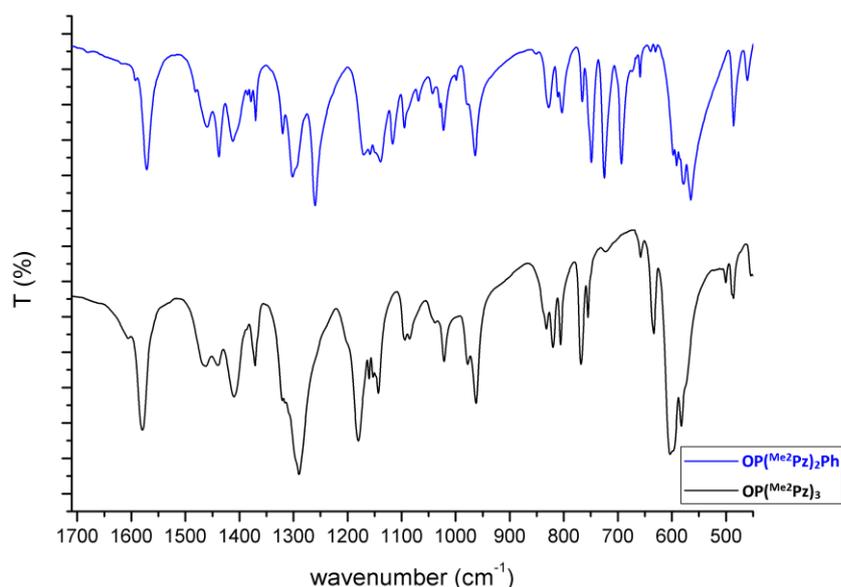
Lo spettro  $^1H$  NMR di  $OP^{(Me_2Pz)}_3$  mostra, in accordo con i dati riportati in letteratura, due singoletti nella regione alifatica dovuti ai due sostituenti metilici non equivalenti degli anelli pirazolici e un doppietto a 6.01 ppm associato all'atomo di idrogeno dell'eterociclo, con costante di accoppiamento  $^4J_{PH}$  pari a 3.8 Hz. Risonanze simili sono state osservate anche per  $OP^{(Me_2Pz)}_2Ph$ , con la sovrapposizione di segnali associati al sostituyente fenilico tra 8.0 e 7.5

ppm. La costante di accoppiamento  $^4J_{PH}$  tra atomo di fosforo e idrogeno in posizione 4 del pirazolo è minore in  $OP^{(Me_2Pz)_2}Ph$  rispetto a  $OP^{(Me_2Pz)_3}$ , pari a 2.6 Hz. La formale sostituzione di un eterociclo pirazolico elettron-attrattore con un anello fenilico passando da  $OP^{(Me_2Pz)_3}$  a  $OP^{(Me_2Pz)_2}Ph$  ha conseguenze importanti sul valore di spostamento chimico dell'atomo di fosforo, che è pari a -10.75 ppm in  $OP^{(Me_2Pz)_3}$  e a 13.71 ppm in  $OP^{(Me_2Pz)_2}Ph$ . Gli spettri  $^1H$  NMR e  $^{31}P\{^1H\}$  NMR dei due leganti sono sovrapposti per chiarezza in Figura 22.



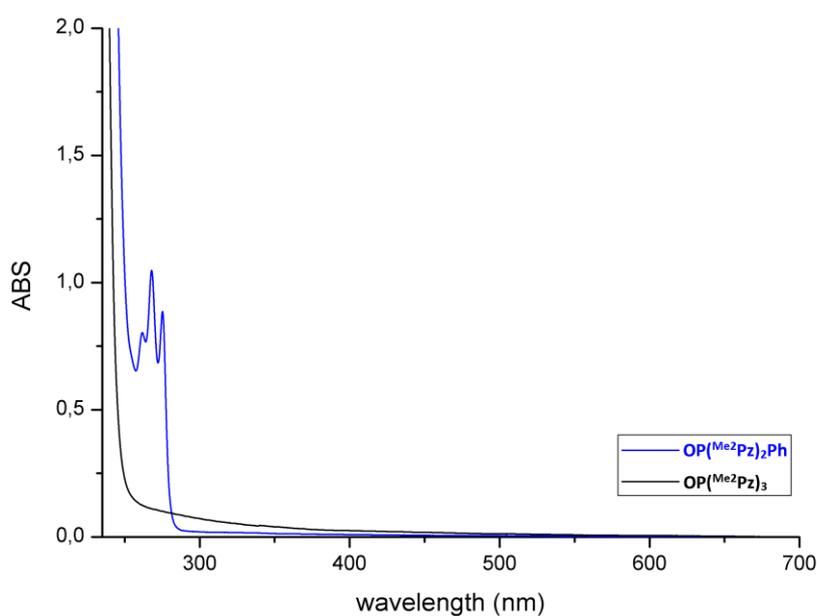
**Figura 22.** Spettri  $^1H$  NMR di  $OP^{(Me_2Pz)_3}$  e  $OP^{(Me_2Pz)_2}Ph$ . Riquadro: spettri  $^{31}P\{^1H\}$  NMR.  $CDCl_3$ , 298 K.

La presenza dei frammenti  $\{P=O\}$  in entrambi i leganti è stata confermata dagli stiramenti  $\nu_{P=O}$  negli spettri IR tra  $1180$  e  $1139\text{ cm}^{-1}$  (Figura 23). L'assegnazione delle bande IR è stata agevolata dalla simulazione computazionale degli spettri. Il numero d'onda più elevato è stato osservato per  $OP^{(Me_2Pz)_3}$ , probabilmente perché la presenza di un atomo di fosforo più elettron-povero per via dei legami con tre atomi di azoto ha comportato un rafforzamento del doppio legame  $O=P$ .



**Figura 23.** Porzione degli spettri IR di  $OP(Me_2Pz)_3$  e  $OP(Me_2Pz)_2Ph$ .

La caratterizzazione dei leganti è stata completata registrando gli spettri UV-VIS, con l'obiettivo di investigare successivamente le proprietà fotofisiche dei corrispondenti composti di coordinazione. Come attendibile considerando il basso grado di delocalizzazione elettronica, gli assorbimenti di radiazione sono limitati alla regione dell'ultravioletto (Figura 24).  $OP(Me_2Pz)_3$  presenta una banda allargata a lunghezze d'onda inferiori a 400 nm, la quale si sovrappone ad un assorbimento più intenso osservabile a lunghezze d'onda inferiori a 265 nm. Quest'ultima transizione è presente anche nello spettro UV-VIS di  $OP(Me_2Pz)_2Ph$ , sovrapposta ad un insieme di bande associate al sostituente fenilico tra 257 e 286 nm.



**Figura 24.** Spettri UV-VIS di  $OP(Me_2Pz)_3$  e  $OP(Me_2Pz)_2Ph$  ( $CH_2Cl_2$ ,  $10^{-3}$  M).

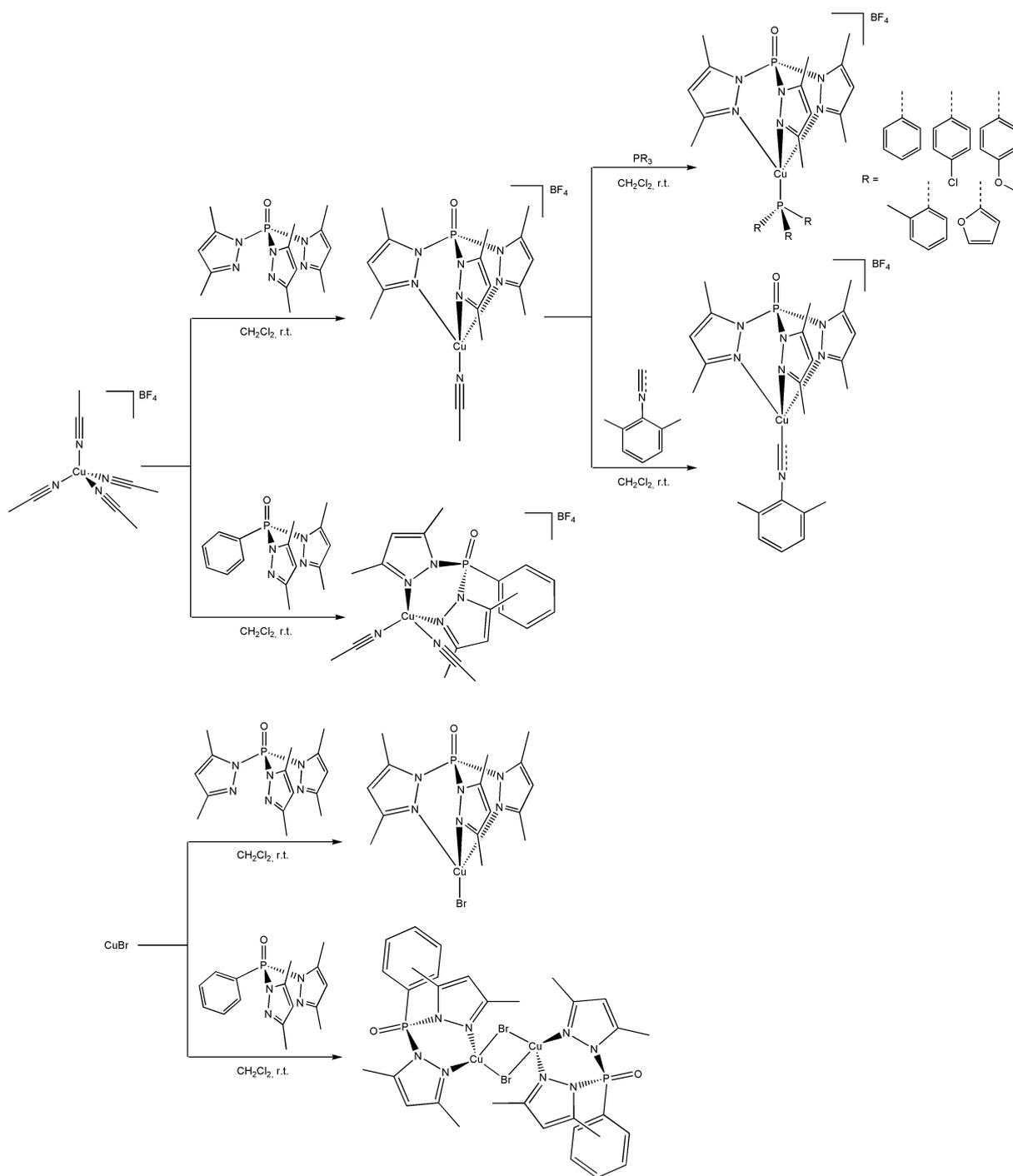
### 3.2 Sintesi, caratterizzazione e fotoluminescenza dei complessi di Cu(I)

Composti di coordinazione di Cu(I) aventi  $OP^{(Me_2Pz)_3}$  e  $OP^{(Me_2Pz)_2Ph}$  nella sfera di coordinazione sono stati preparati impiegando  $[Cu(NCCH_3)_4]BF_4$  e CuBr come precursori (Schema 6). Ulteriori tentativi di sintesi a partire da CuI si sono rivelati infruttuosi.

La formazione del catione  $[Cu(NCCH_3)\{OP^{(Me_2Pz)_3}\}]^+$  per reazione tra  $[Cu(NCCH_3)_4]^+$  e  $OP^{(Me_2Pz)_3}$  è già nota in letteratura, per quanto il complesso sia stato isolato in passato con un differente controione [41]. La successiva sostituzione della molecola di acetonitrile coordinata con trifenilfosfina è stata estesa con successo ad altri leganti monodentati fosforo-donatori, in particolare tri(4-clorofenil)fosfina, tri(4-metossifenil)fosfina, tri(2-tolil)fosfina e tri(2-furil)fosfina. Per reazione tra  $[Cu(NCCH_3)\{OP^{(Me_2Pz)_3}\}]^+$  e 2,6-dimetilfenilisonitrile CNAr è stato inoltre ottenuto il corrispondente derivato isonitrilico  $[Cu(CNAr)\{OP^{(Me_2Pz)_3}\}]BF_4$ .

$[Cu(NCCH_3)_4]BF_4$  è stato fatto reagire anche con il legante bidentato  $OP^{(Me_2Pz)_2Ph}$  in rapporto 1:1, con formazione del complesso bis-acetonitrilico  $[Cu(NCCH_3)_2\{OP^{(Me_2Pz)_2Ph}\}]BF_4$ . Successive reazioni con fosfine e isonitrili hanno purtroppo portato alla formazione di miscele di prodotti, così come i tentativi di ottenere il complesso omolettico  $[Cu\{OP^{(Me_2Pz)_2Ph}\}_2]BF_4$  aumentando il rapporto legante:precursore.

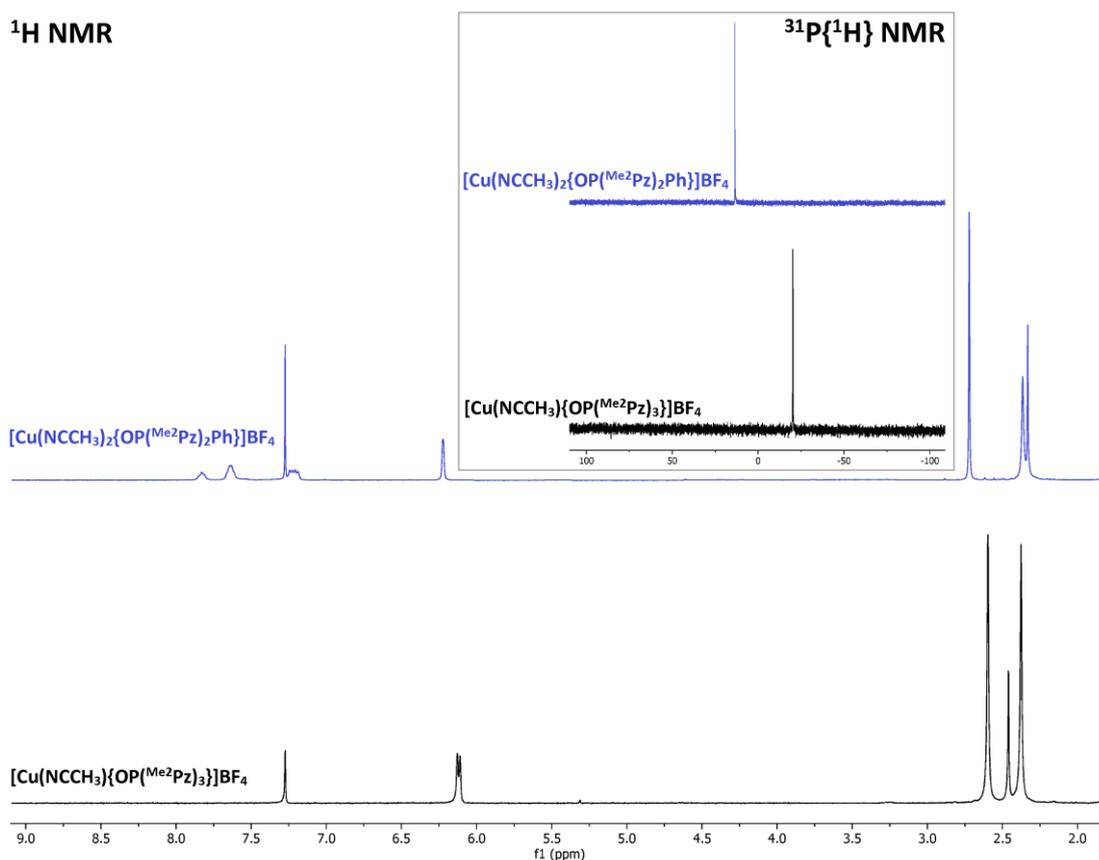
Entrambi i leganti considerati hanno reagito in condizioni blande con CuBr, portando alla formazione di complessi aventi formule brute  $[CuBr\{OP^{(Me_2Pz)_3}\}]$  e  $[CuBr\{OP^{(Me_2Pz)_2Ph}\}]$ . In quest'ultimo caso l'ottenimento di una bromo-specie tricoordinata di Cu(I) con un legante bidentato azotato è improbabile, mentre per confronto con analoghe bromo-specie riportate in letteratura il composto è più ragionevolmente formulabile come una specie dinucleare  $[CuBr\{OP^{(Me_2Pz)_2Ph}\}]_2$  con ioni bromuro a ponte [56]. Calcoli DFT hanno confermato che la struttura  $[CuBr\{OP^{(Me_2Pz)_2Ph}\}]_2$  è più stabile di due complessi mononucleari tricoordinati di circa  $8.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Tentativi di estendere le reazioni allo ioduro rameoso hanno portato a miscele di prodotti scarsamente solubili nei comuni solventi organici.



**Scheme 6.** Sintesi di complessi di Cu(I) con  $\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3$  e  $\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}$ .

I dati di caratterizzazione degli acetonitrile-complessi sono in accordo con le formulazioni proposte. I composti si comportano come elettroliti 1:1 in acetone, con valori di conducibilità molare compresi tra 147 e 160  $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$ . La presenza delle molecole di acetonitrile in  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  e  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]\text{BF}_4$  è confermata negli spettri  $^1\text{H}$  NMR da singoletti tra 2.47 e 2.37 ppm, che si sommano alle risonanze attese per i leganti pirazolici. Gli stiramenti  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  non sono stati osservati negli spettri IR, ma la loro debole

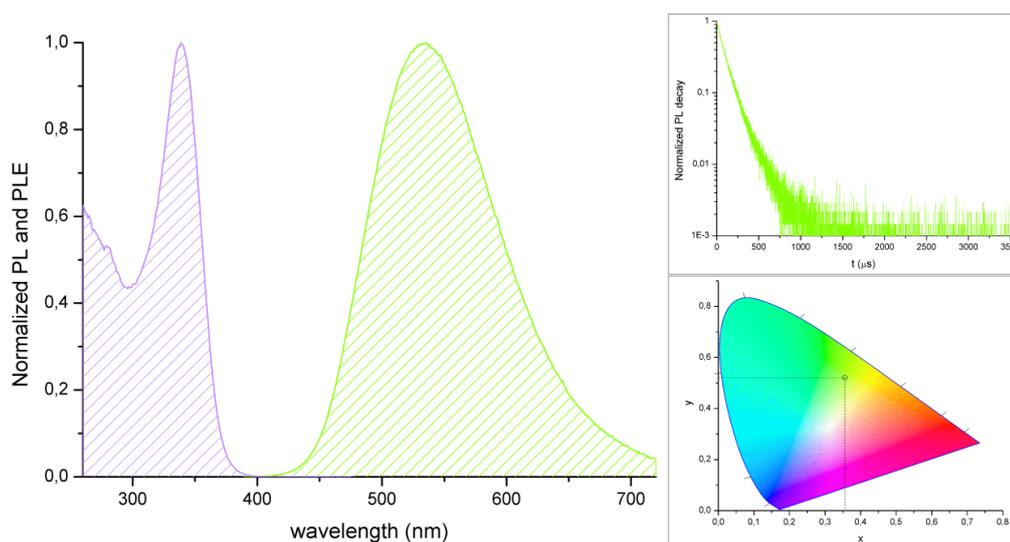
intensità è una caratteristica nota del legante acetonitrile [57]. Le altre bande IR non si discostano particolarmente da quelle osservate per i leganti polidentati liberi, con la sovrapposizione degli stiramenti relativi al controione tra 1000 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Gli spettri  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR mostrano un singoletto per entrambi i complessi. Il valore di spostamento chimico per  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  è pari a -19.69 ppm, a campi leggermente più alti rispetto al legante libero (-10.75 ppm). Nel caso di  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]\text{BF}_4$  il singoletto  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR cade a 14.01 ppm, prossimo a quello di  $\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}$  libero (13.71 ppm). Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR degli acetonitrile-complessi sono confrontati in Figura 25.



**Figura 25.** Spettri  $^1\text{H}$  NMR di  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  e  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]\text{BF}_4$ . Riquadro: spettri  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR.  $\text{CDCl}_3$ , 298 K.

I due complessi hanno mostrato diverso comportamento fotofisico.  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  non è fotoluminescente allo stato solido o in soluzione, mentre una apprezzabile emissione verde-giallastro è stata osservata per campioni solidi di  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]\text{BF}_4$  eccitati con radiazione ultravioletta. Lo spettro di emissione è composto da un'unica banda piuttosto allargata (FWHM intorno a  $4100 \text{ cm}^{-1}$ ) centrata a 534 nm. L'intervallo di eccitazione copre la regione dell'ultravioletto, con un massimo a 339 nm.

Dalla curva di decadimento dell'emissione luminescente è stato ricavato un tempo di vita pari a 101  $\mu\text{s}$ , il quale suggerisce che lo stato eccitato abbia diversa molteplicità rispetto allo stato fondamentale di singoletto. Questa ipotesi è in accordo con la relativamente elevata separazione energetica tra i massimi di eccitazione ed emissione, 10800  $\text{cm}^{-1}$ . Gli spettri PL e PLE, la curva di decadimento dell'emissione luminescente e il diagramma CIE riportante le coordinate cromatiche sono mostrati in Figura 26. La resa quantica del complesso allo stato solido è stata stimata intorno al 14%.

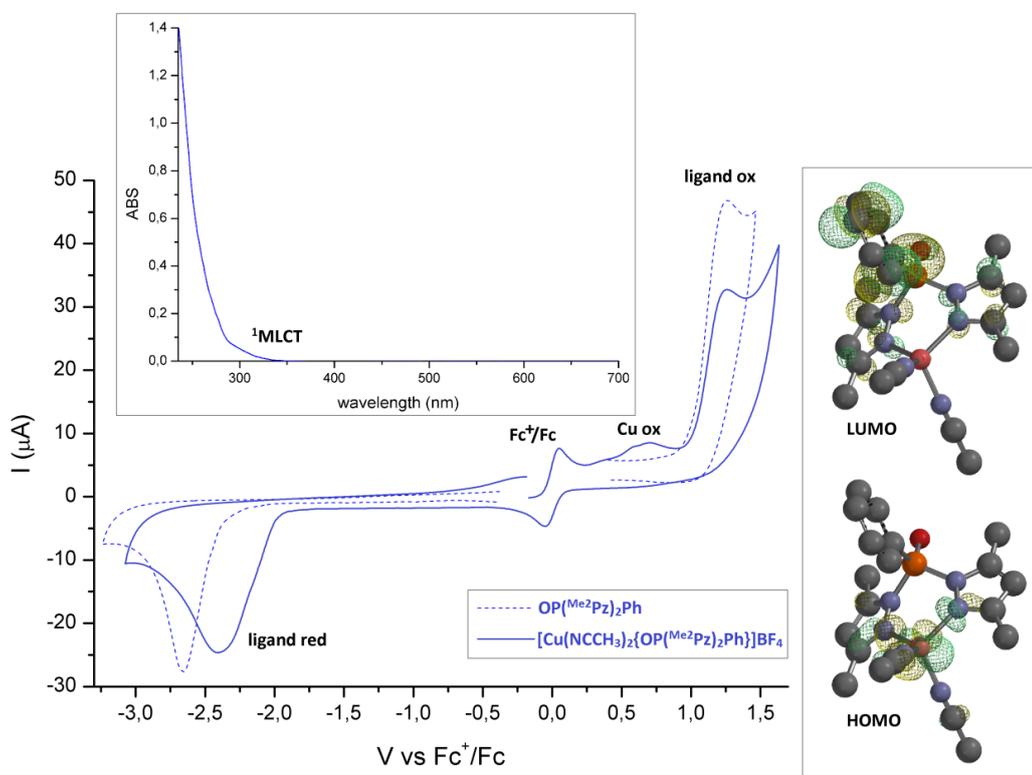


**Figura 26.** Spettri normalizzati PL (verde) e PLE (violetto) di  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_2\{\text{OP}(\text{Me}^2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]\text{BF}_4$  ( $\lambda_{\text{eccitazione}} = 350 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 520 \text{ nm}$ ). Riquadro: plot semi-logaritmico della curva di decadimento dell'emissione ( $\lambda_{\text{eccitazione}} = 290 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 520 \text{ nm}$ ). Riquadro: diagramma CIE 1931 e coordinate dell'emissione ( $x = 0.356$ ,  $y = 0.521$ ).  
Campione solido, temperatura ambiente.

Una possibile spiegazione per la luminescenza del complesso  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_2\{\text{OP}(\text{Me}^2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]\text{BF}_4$  potrebbe essere basata su un trasferimento elettronico dal centro di rame(I) al legante  $\text{OP}(\text{Me}^2\text{Pz})_2\text{Ph}$ , con popolazione di un livello  $^3\text{MLCT}$  per successivo *intersystem crossing*. In accordo con questa ipotesi, calcoli computazionali hanno indicato che lo HOMO di  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_2\{\text{OP}(\text{Me}^2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]\text{BF}_4$  allo stato fondamentale è localizzato sul centro metallico e sugli atomi di azoto donatori dei pirazoli, mentre il LUMO coinvolge il legante bidentato, in particolare il sostituito fenilico e il frammento  $\{\text{P}=\text{O}\}$ . La localizzazione dell'orbitale vuoto a più bassa energia sul fenile potrebbe spiegare l'assenza di apprezzabile luminescenza per il complesso  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)\{\text{OP}(\text{Me}^2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$ .

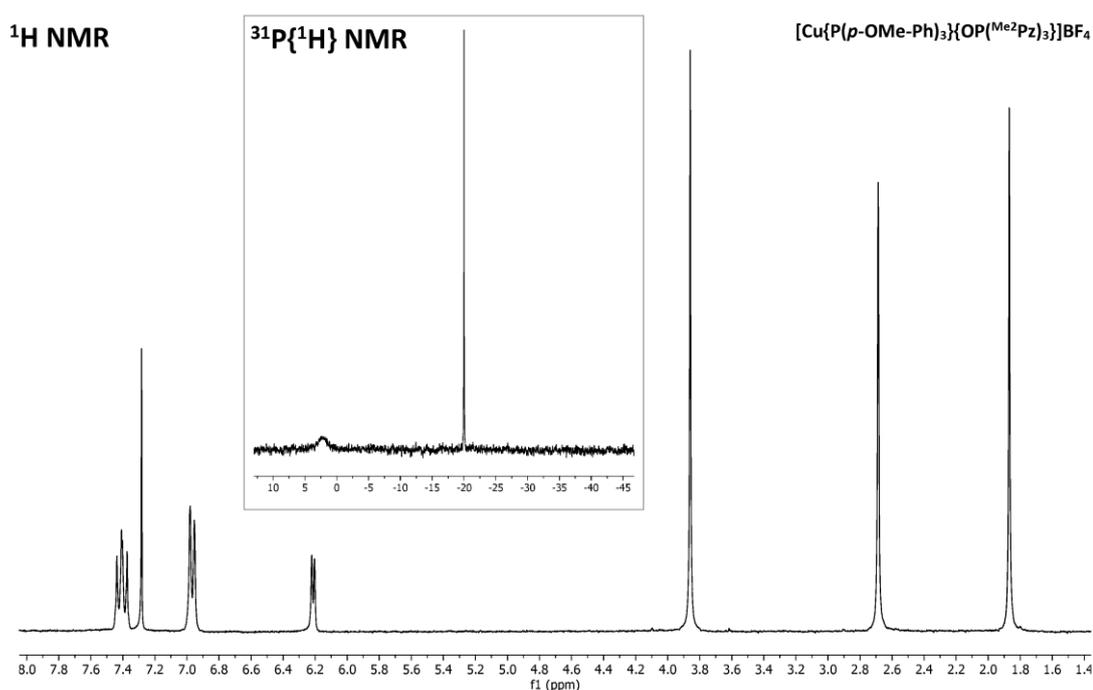
I processi di ossidazione di Cu(I) e di riduzione del legante sono stati indagati per via elettrochimica. Un processo di ossidazione irreversibile intorno a 1.25 V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  è stato

osservato per il complesso ed assegnato all'ossidazione del legante coordinato per confronto con il voltammogramma di  $OP^{(Me_2Pz)_2}Ph$ . Ulteriori processi di ossidazione irreversibili sono presenti esclusivamente nel voltammogramma di  $[Cu(NCCH_3)_2\{OP^{(Me_2Pz)_2}Ph\}]BF_4$  nell'intervallo 0.5 - 0.8 V vs  $Fc^+/Fc$ , assegnati all'ossidazione del centro metallico. Il complesso presenta inoltre un processo irreversibile di riduzione intorno a -2.40 V vs  $Fc^+/Fc$ , il quale dovrebbe corrispondere alla riduzione del legante coordinato. Il processo avviene a potenziale meno negativo rispetto al legante libero, probabilmente perché la coordinazione a Cu(I) aumenta l'elettrofilicità di  $OP^{(Me_2Pz)_2}Ph$ . La separazione energetica tra processi di ossidazione e riduzione è approssimativamente in linea con l'inizio della banda di assorbimento a minore energia nello spettro di assorbimento di  $[Cu(NCCH_3)_2\{OP^{(Me_2Pz)_2}Ph\}]BF_4$ , assegnabile quindi come transizione  $^1MLCT$ . I voltammogrammi ciclici di  $OP^{(Me_2Pz)_2}Ph$  e  $[Cu(NCCH_3)_2\{OP^{(Me_2Pz)_2}Ph\}]BF_4$ , lo spettro di assorbimento e gli orbitali di frontiera del complesso sono mostrati in Figura 27.

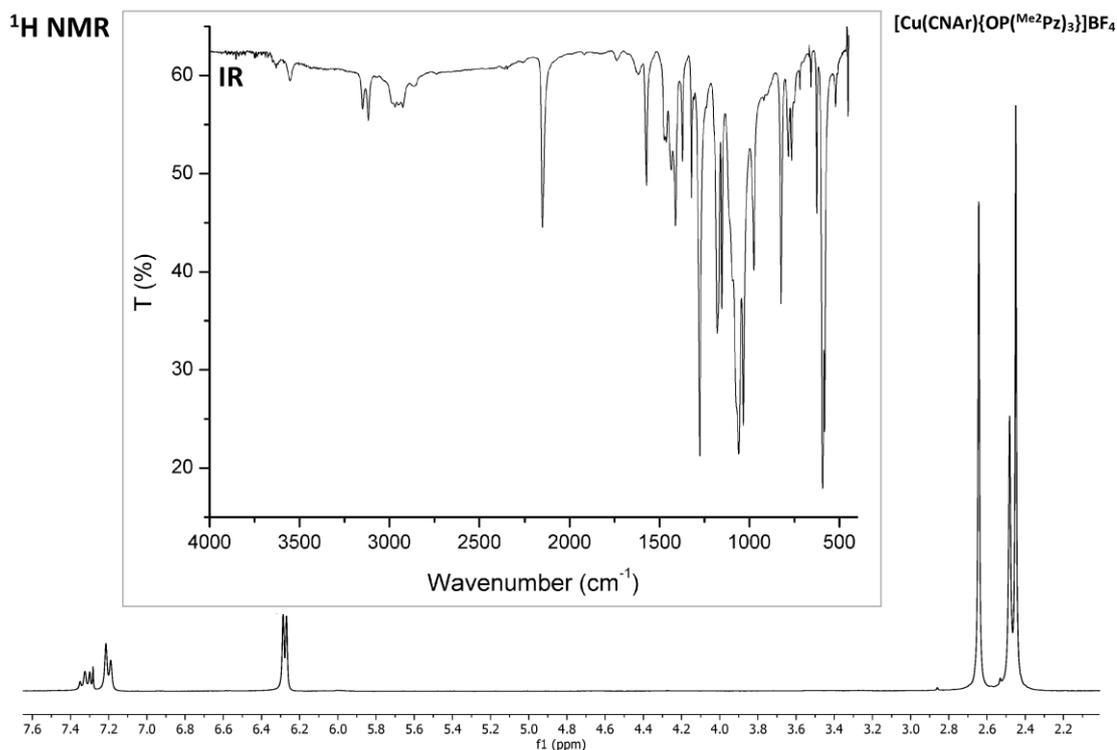


**Figura 27.** Voltammogrammi ciclici di  $[Cu(NCCH_3)_2\{OP^{(Me_2Pz)_2}Ph\}]BF_4$  e  $OP^{(Me_2Pz)_2}Ph$  (acetone, carbone vetroso,  $LiClO_4$  come elettrolita di supporto, ferrocene come standard interno, velocità di scansione 250 mV/s). Riquadro: spettro di assorbimento di  $[Cu(NCCH_3)_2\{OP^{(Me_2Pz)_2}Ph\}]BF_4$  ( $CH_2Cl_2$ ,  $10^{-4}$  M). Riquadro: struttura ottimizzata computazionalmente di  $[Cu(NCCH_3)_2\{OP^{(Me_2Pz)_2}Ph\}]^+$  (rame, rosa; fosforo, arancione; ossigeno, rosso; azoto, blu; carbonio, grigio; atomi di idrogeno omessi per chiarezza) con orbitali di frontiera (giallo/verde, valore di isosuperficie 0.04 a.u.).

Come anticipato in precedenza, reazioni di sostituzione impiegando fosfine e isonitrili come nucleofili hanno portato all'isolamento di prodotti con buona purezza solo nel caso di  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  come reagente. Le misure di conducibilità hanno confermato in tutti i casi la formazione di specie ioniche, con valori di conducibilità molare compresi tra 145 e  $155 \text{ ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$ . Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR dei prodotti hanno mostrato la presenza delle tre risonanze attese per il legante  $\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3$  coordinato con eterocicli pirazolici equivalenti, ovvero due singoletti tra 2.9 e 1.7 ppm associati ai sostituenti metilici ed un doppietto intorno ai 6.2 ppm per l'atomo di idrogeno pirazolico, il quale accoppia con il nucleo  $^{31}\text{P}$ . Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR mostrano inoltre i segnali dei leganti fosfinici o isonitrilici. Oltre a multipletti nella regione aromatica, singoletti dovuti ai sostituenti  $-\text{CH}_3$  sono chiaramente identificabili negli spettri di  $[\text{Cu}\{\text{P}(p\text{-OMe-Ph})_3\}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Cu}\{\text{P}(o\text{-Me-Ph})_3\}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  e  $[\text{Cu}(\text{CNAr})\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$ . Gli spettri  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR mostrano un singoletto *sharp* associato al frammento  $\{\text{P}=\text{O}\}$  tra -18.27 e -20.61 ppm e nel caso dei complessi fosfinici un segnale allargato per l'atomo di fosforo coordinato, indice di comportamento flussionale in soluzione. Gli spettri infrarossi confermano la presenza di  $\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3$  e nel caso del derivato isonitrilico una banda di media intensità associata stiramento  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  è presente a  $2151 \text{ cm}^{-1}$ . Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR di  $[\text{Cu}\{\text{P}(p\text{-OMe-Ph})_3\}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  e gli spettri  $^1\text{H}$  NMR e IR di  $[\text{Cu}(\text{CNAr})\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  sono riportati come esempi nelle Figure 28 e 29.



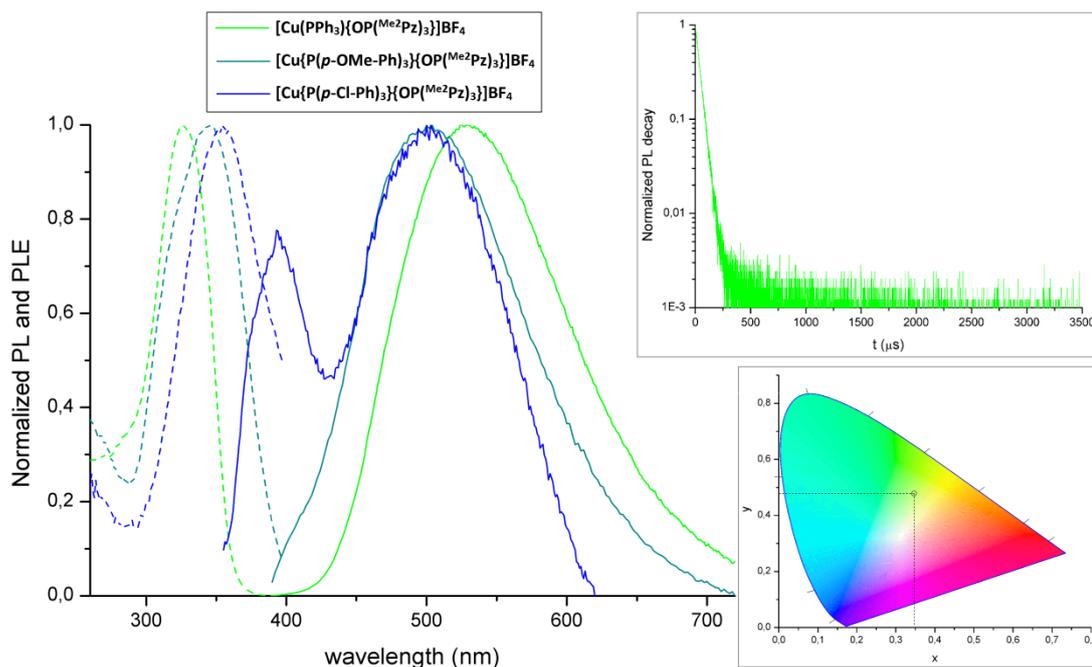
**Figura 28.** Spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $[\text{Cu}\{\text{P}(p\text{-OMe-Ph})_3\}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$ . Riquadro: spettro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR.  $\text{CDCl}_3$ , 298 K.



**Figura 29.** Spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $[\text{Cu}(\text{CNAr})\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K). Riquadro: spettro IR del complesso.

Il derivato trifenilfosfinico  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  allo stato solido ha mostrato apprezzabile luminescenza nel visibile per eccitazione con luce ultravioletta, con resa quantica intorno al 18%. Le coordinate cromatiche dell'emissione cadono nella regione verde-giallastra, come per il complesso  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]\text{BF}_4$ . L'introduzione di sostituenti quali -Cl e -OMe in posizione *para* sugli anelli aromatici della fosfina ha portato ad una riduzione della luminescenza e ad uno spostamento dell'emissione verso lunghezze d'onda più brevi. L'impiego di una fosfina più ingombrata, la tri(2-tolil)fosfina, o di una fosfina con un diverso sostituente aromatico, la tri(2-furil)fosfina, ha comportato una drastica riduzione della fotoluminescenza dei composti. Infine, il complesso isonitrilico  $[\text{Cu}(\text{CNAr})\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  si è rivelato non luminescente. Gli spettri di emissione ed eccitazione di  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Cu}\{\text{P}(p\text{-OMe-Ph})_3\}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  e  $[\text{Cu}\{\text{P}(p\text{-Cl-Ph})_3\}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  sono confrontati in Figura 30. Appare interessante osservare che nel caso di  $[\text{Cu}\{\text{P}(p\text{-Cl-Ph})_3\}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  sono presenti due emissioni, quella a maggiore energia probabilmente associata ad una fluorescenza per via del contenuto *Stokes shift*. La modifica dei leganti ancillari ha comportato evidenti variazioni anche nei tempi di vita osservati. Nel caso di  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  il valore di  $\tau$  è risultato pari a 39  $\mu\text{s}$ , in accordo con una emissione da uno stato di tripletto (si veda Figura 30 per la curva di decadimento dell'emissione luminescente). Il decadimento dei

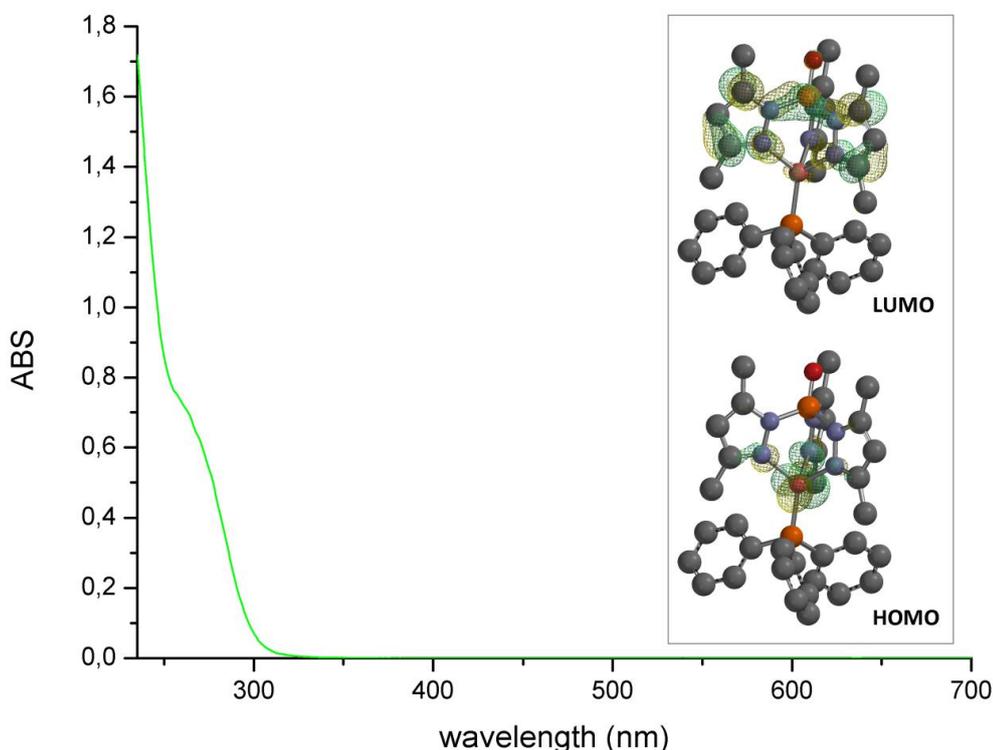
complessi  $[\text{Cu}\{\text{P}(p\text{-OMe-Ph})_3\}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  e  $[\text{Cu}\{\text{P}(p\text{-Cl-Ph})_3\}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  è invece risultato troppo rapido per poter essere determinato con accuratezza con la strumentazione impiegata ( $\tau < 5 \mu\text{s}$ ).



**Figura 30.** Spettri normalizzati PL (linea continua) e PLE (linea tratteggiata) di  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  (verde,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 327 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 526 \text{ nm}$ ),  $[\text{Cu}\{\text{P}(p\text{-OMe-Ph})_3\}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  (ciano,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 350 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 510 \text{ nm}$ ) e  $[\text{Cu}\{\text{P}(p\text{-Cl-Ph})_3\}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  (blu,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 330 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 510 \text{ nm}$ ). Riquadro: plot semi-logaritmico della curva di decadimento dell'emissione di  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  ( $\lambda_{\text{eccitazione}} = 290 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 530 \text{ nm}$ ). Riquadro: diagramma CIE 1931 e coordinate dell'emissione di  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  ( $x = 0.347$ ,  $y = 0.478$ ). Campioni solidi, temperatura ambiente.

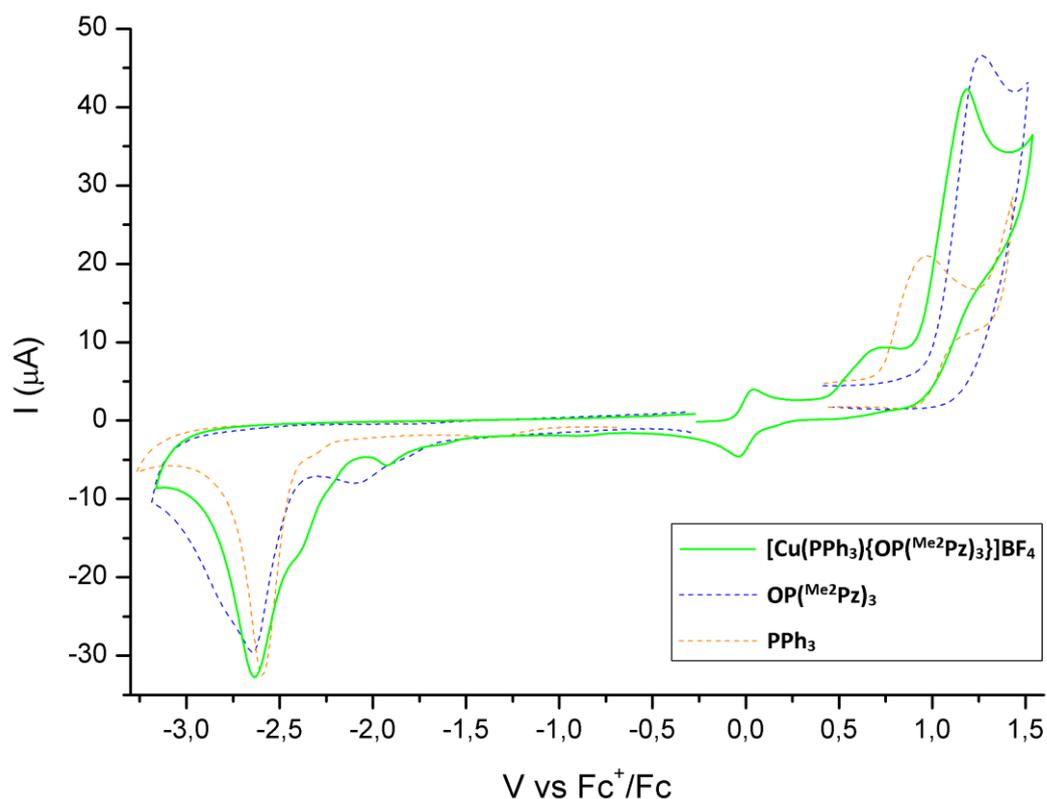
Il differente comportamento dei complessi fosfinici è difficilmente razionalizzabile sulla base delle proprietà degli stati fondamentali di singoletto dei complessi. Gli spettri di assorbimento sono confrontabili e in tutti i casi lo HOMO è localizzato prevalentemente sul centro metallico, mentre il LUMO è sul legante  $\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3$  coordinato. La separazione energetica HOMO-LUMO è intorno a 4 eV e le modeste variazioni non appaiono correlate alla diversa fotoluminescenza dei complessi. L'unico caso di significativa differenza riscontrata attraverso i calcoli computazionali riguarda la distanza di legame Cu-P in  $[\text{Cu}\{\text{P}(o\text{-Me-Ph})_3\}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  (2.235 Å), apprezzabilmente più lunga rispetto agli altri derivati fosfinici (2.167 - 2.188 Å) per via del maggiore ingombro sterico. È probabile che le variazioni introdotte cambiando fosfina influenzino in modo determinante le proprietà degli stati eccitati associati alla fotoluminescenza, piuttosto che riguardare lo stato fondamentale.

Lo spettro di assorbimento e gli orbitali di frontiera di  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  sono mostrati come esempio in Figura 31. Sulla base dei dati computazionali appare ragionevole concludere che l'assorbimento di radiazione del complesso sia imputabile, oltre che a transizioni centrate sui leganti, ad un processo  $^1\text{MLCT}$ , analogamente a quanto descritto per  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]\text{BF}_4$ .



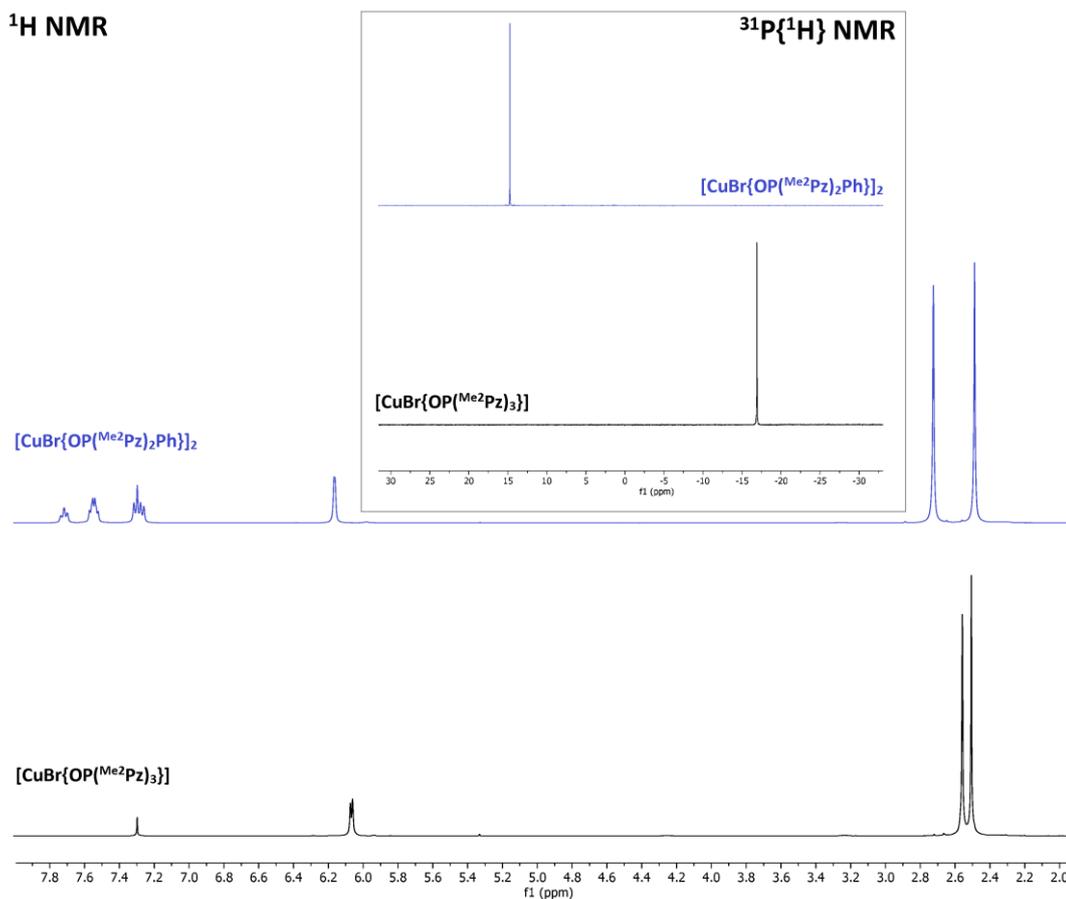
**Figura 31.** Spettro di assorbimento di  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $5 \cdot 10^5$  M). Riquadro: struttura ottimizzata computazionalmente di  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]^+$  (rame, rosa; fosforo, arancione; ossigeno, rosso; azoto, blu; carbonio, grigio; atomi di idrogeno omessi per chiarezza) con orbitali di frontiera (giallo/verde, valore di isosuperficie 0.04 a.u.).

Il complesso  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$  è stato investigato anche per via elettrochimica, confrontandolo con i leganti liberi (Figura 32).  $\text{PPh}_3$  e  $\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3$  presentano due processi irreversibili di ossidazione, con picchi voltammetrici rispettivamente a 0.96 e 1.26 V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . Il complesso mostra invece un primo processo irreversibile intorno a 0.70 V, associabile all'ossidazione del centro metallico. Un secondo processo irreversibile con massimo di corrente a 1.19 V appare attribuibile all'ossidazione dei leganti coordinati. Tre diversi processi irreversibili sono presenti a potenziale di riduzione minore di -1.7 V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ , che per confronto risultano dovuti alla riduzione dei leganti coordinati.



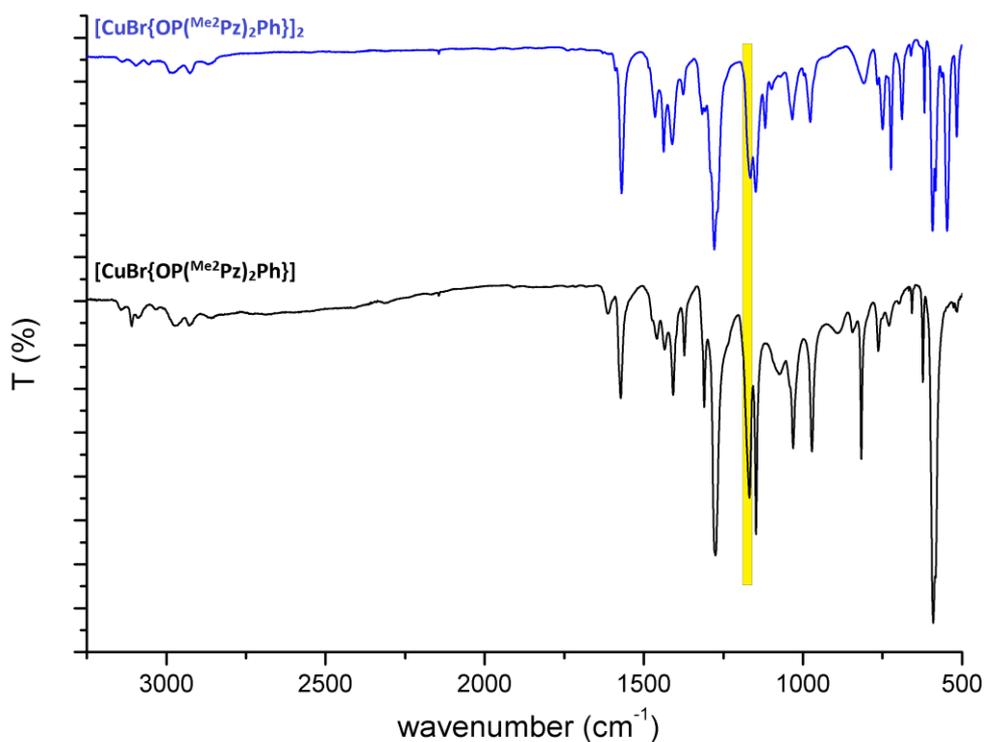
**Figura 32.** Voltammogrammi ciclici di  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{BF}_4$ ,  $\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3$  e  $\text{PPh}_3$  (acetone, carbone vetroso,  $\text{LiClO}_4$  come elettrolita di supporto, ferrocene come standard interno, velocità di scansione 250 mV/s).

I dati di caratterizzazione dei bromo-complessi  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  e  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]_2$  sono in accordo con le formule brute proposte. Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR riportati in Figura 33 mostrano esclusivamente le risonanze dovute ai leganti N-donatori coordinati. Come già precedentemente osservato, la risonanza  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del legante  $\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3$  si sposta apprezzabilmente a campi bassi per coordinazione. Il valore di  $\delta$  per  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  è infatti pari a -16.91 ppm, circa 6 ppm inferiore rispetto al legante libero. Al contrario, il valore di spostamento chimico  $^{31}\text{P}$  di  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]_2$  è 14.75 ppm, prossimo ai 13.71 ppm di  $\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}$ .



**Figura 33.** Spettri  $^1\text{H}$  NMR di  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}^2\text{Pz})_3\}]$  e  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}^2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]_2$ . Riquadro: spettri  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR.  $\text{CDCl}_3$ , 298 K.

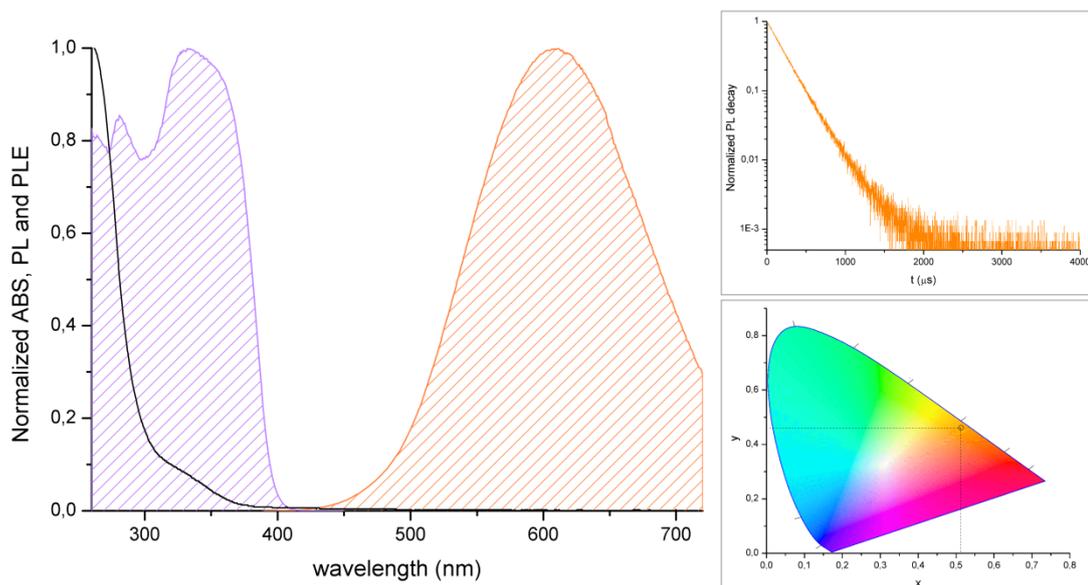
I leganti coordinati sono facilmente osservabili anche negli spettri IR dei due complessi, riportati in Figura 34. Lo stiramento  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  è identificabile tra  $1160$  e  $1170\text{ cm}^{-1}$ . Per quanto i due composti siano indicati come specie neutre, le misure di conducibilità in acetone hanno restituito valori compresi tra  $21$  e  $26\text{ ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$ , indicando chiaramente la presenza di equilibri in soluzione con formazione di specie ioniche.



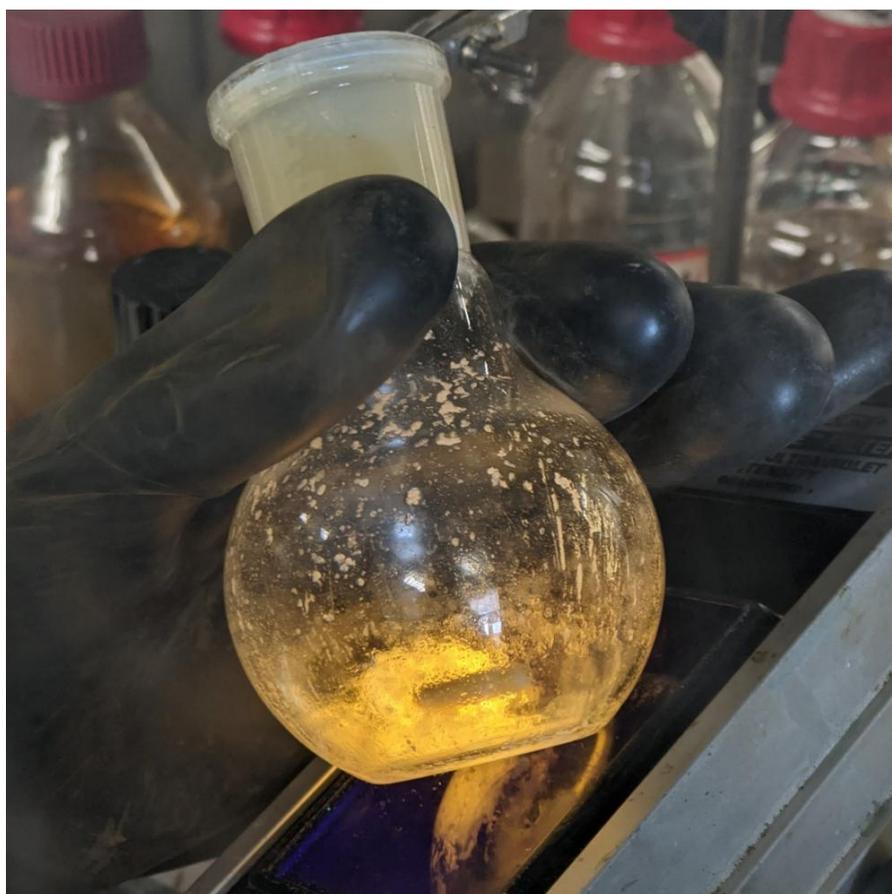
**Figura 34.** Spettri IR di  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  e  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]_2$  con evidenziata la regione degli stiramenti

$\nu_{\text{P}=\text{O}}$ .

Come già osservato per gli analoghi complessi con acetonitrile nella sfera di coordinazione, solo il derivato con il legante azotato  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]_2$  ha mostrato apprezzabile luminescenza allo stato solido, con emissione nella regione dell'arancio-giallastro e resa quantica intorno al 41%. Lo spettro PL conferma lo spostamento della banda emissione a lunghezze d'onda maggiori rispetto agli altri complessi luminescenti di rame qui riportati, con massimo a 608 nm. La larghezza a metà altezza,  $4200 \text{ cm}^{-1}$ , è confrontabile con i casi precedenti. L'intervallo di eccitazione di  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]_2$  coinvolge tutto l'ultravioletto. Lo spettro di assorbimento del composto in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  copre all'incirca la stessa regione e mostra una banda allargata centrata intorno a 335 nm attribuibile ad una transizione  $^1\text{MLCT}$ . L'emissione è invece ragionevolmente associata ad uno stato eccitato di tripletto sia per via dell'elevata separazione energetica tra spettri PL e PLE, sia per via del lungo tempo di vita, 215  $\mu\text{s}$ . Gli spettri di assorbimento, PL, PLE, la curva di decadimento dell'emissione e il diagramma CIE 1931 sono riportati in Figura 35. Il complesso irraggiato con luce ultravioletta è osservabile in Figura 36.



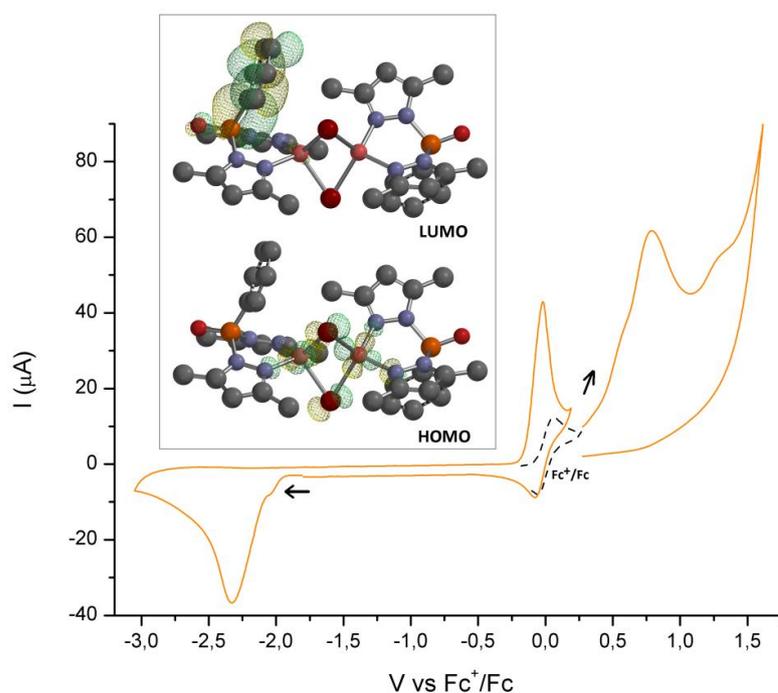
**Figura 35.** Spettri normalizzati di assorbimento PL (arancio) e PLE (violetto) di  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}^2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$  (campione solido,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 350 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 610 \text{ nm}$ ) con sovrapposizione dello spettro di assorbimento normalizzato in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (nero). Riquadro: plot semi-logaritmico della curva di decadimento dell'emissione (campione solido,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 265 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}} = 600 \text{ nm}$ ). Riquadro: diagramma CIE 1931 e coordinate dell'emissione ( $x = 0.356$ ,  $y = 0.521$ ). Misure a temperatura ambiente.



**Figura 36.** Foto del complesso luminescente  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}^2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$  irradiato con una lampada UV a 365 nm.

Il comportamento elettrochimico di  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]_2$  è qualitativamente confrontabile con quanto precedentemente descritto per  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]\text{BF}_4$ . Misure di voltammetria ciclica su  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]_2$  hanno mostrato la sovrapposizione di due processi di ossidazione irreversibili, corrispondenti ad una spalla intorno a 0.53 V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  e a un picco a 0.79 V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ , attribuibili ai frammenti  $\{\text{CuBr}\}$ . Un processo di riduzione irreversibile associato al legante azotato coordinato corrisponde ad un picco voltammetrico a -2.35 V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  (Figura 37).

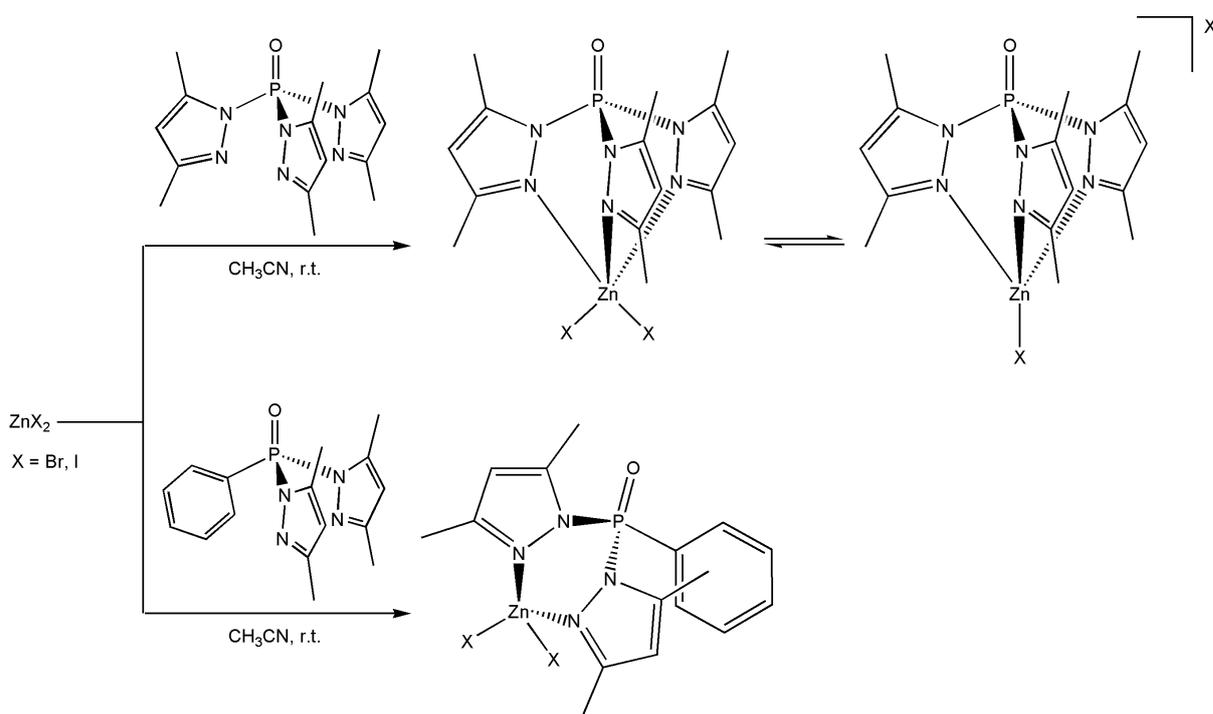
Il LUMO di  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]_2$  è localizzato sull'anello fenilico e sul frammento  $\{\text{P}=\text{O}\}$ , analogamente a quanto descritto per  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]^+$ . Lo HOMO al contrario vede coinvolti sia i centri di rame, sia gli atomi di bromo a ponte e il salto energetico HOMO-LUMO è 2.48 eV, molto più contenuto rispetto al derivato acetonitrilico (4.23 eV). Il risultato computazionale segue lo spostamento nel rosso della banda di emissione di  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]_2$  rispetto a  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]^+$ . L'emissione del complesso  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]_2$  è quindi attribuita ad una transizione  ${}^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ . Gli orbitali di frontiera del complesso sono rappresentati in Figura 37.



**Figura 37.** Voltammogrammi ciclici di  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]_2$  (acetone, carbone vetroso,  $\text{LiClO}_4$  come elettrolita di supporto, ferrocene come standard interno, velocità di scansione 250 mV/s). Riquadro: struttura ottimizzata computazionalmente di  $[\text{CuBr}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]_2$  (rame, rosa; fosforo, arancione; ossigeno, rosso; azoto, blu; carbonio, grigio; atomi di idrogeno omessi per chiarezza) con orbitali di frontiera (giallo/verde, valore di isosuperficie 0.04 a.u.).

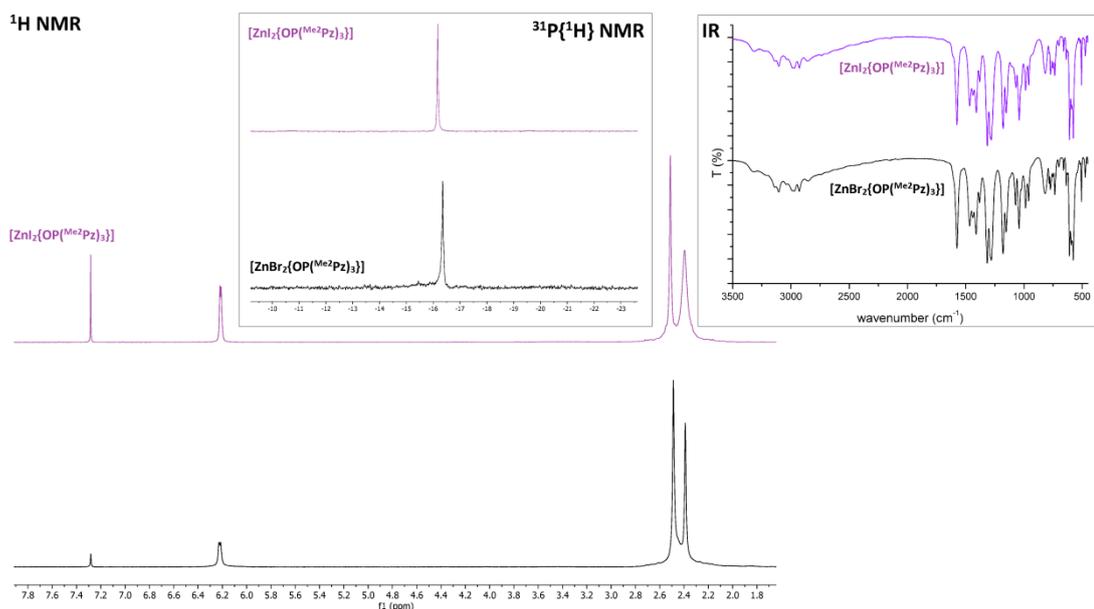
### 3.3 Sintesi, caratterizzazione e fotoluminescenza dei complessi di Zn(II)

Terminato lo studio sui derivati di Cu(I), i leganti azotati considerati sono stati posti a reagire in condizioni blande con alogenuri di zinco(II) anidri, in particolare  $\text{ZnBr}_2$  e  $\text{ZnI}_2$  (Schema 7), con l'ottenimento di prodotti ai quali sono state attribuite le formule generali  $[\text{ZnX}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  e  $[\text{ZnX}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ). I dati di conducibilità suggeriscono che nel caso di  $[\text{ZnX}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}]$  la formulazione come specie tetracoordinate neutre sia sostanzialmente corretta. Al contrario, valori di conducibilità molare intorno a  $49 \text{ ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$  sono stati misurati per i derivati  $[\text{ZnX}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  in soluzione di acetone, probabilmente a causa di un equilibrio con le corrispondenti specie ioniche  $[\text{ZnX}\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]\text{X}$ .

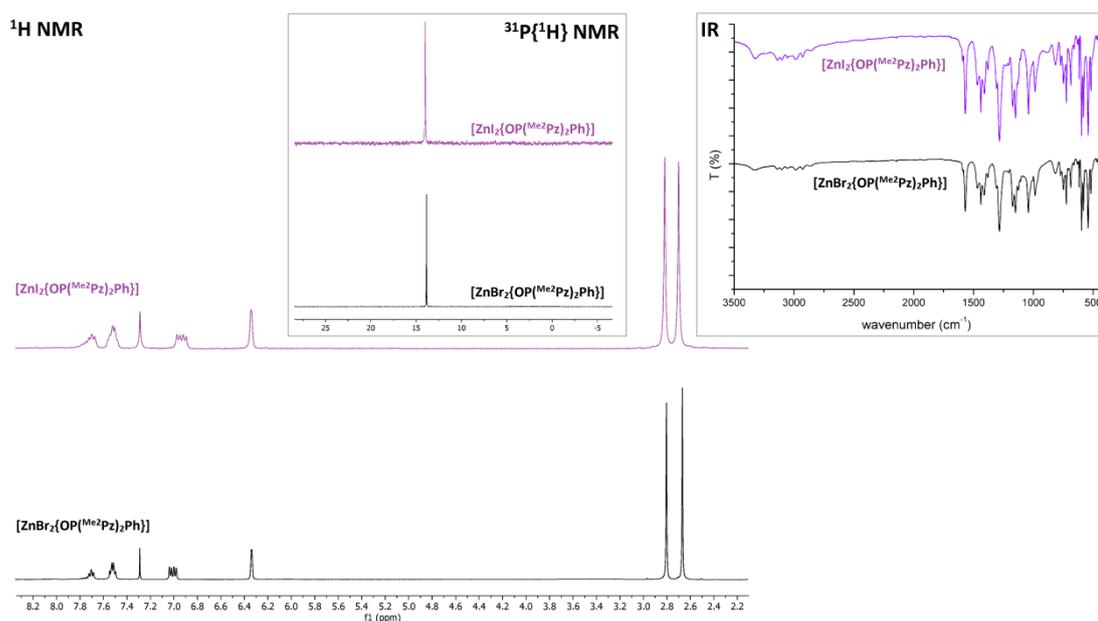


Schema 7. Sintesi di complessi di Zn(II) con  $\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3$  e  $\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}$ .

Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR di tutti i complessi (Figure 38 e 39) mostrano un unico insieme di risonanze relative ai leganti coordinati, con valori di spostamento chimico scarsamente dipendenti dalla natura dell'alogeno. La stretta somiglianza tra bromo- e iodospesie è inoltre osservabile dai confronti degli spettri IR (Figure 38 e 39).



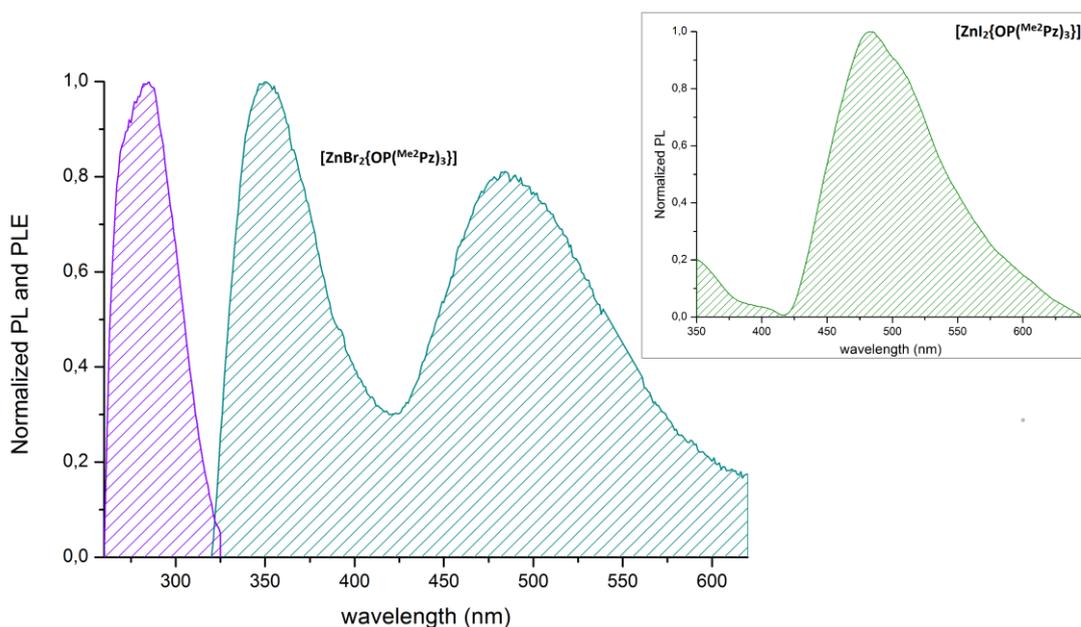
**Figura 38.** Spettri  $^1\text{H}$  NMR e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K) di  $[\text{ZnBr}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  e  $[\text{ZnI}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$ . Riquadro: spettri IR dei complessi.



**Figura 39.** Spettri  $^1\text{H}$  NMR e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K) di  $[\text{ZnBr}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  e  $[\text{ZnI}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$ . Riquadro: spettri IR dei complessi.

I derivati  $[\text{ZnX}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  hanno mostrato una percepibile luminescenza allo stato solido per eccitazione nel lontano ultravioletto, con rese quantiche intorno al 10%. Le specie con il legante azotato bidentato sono risultate al contrario non luminescenti e non sono state ulteriormente indagate. Lo spettro PL del bromo-derivato  $[\text{ZnBr}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  presenta due bande di emissione di confrontabile intensità, centrate rispettivamente a 350 e 485 nm. Il

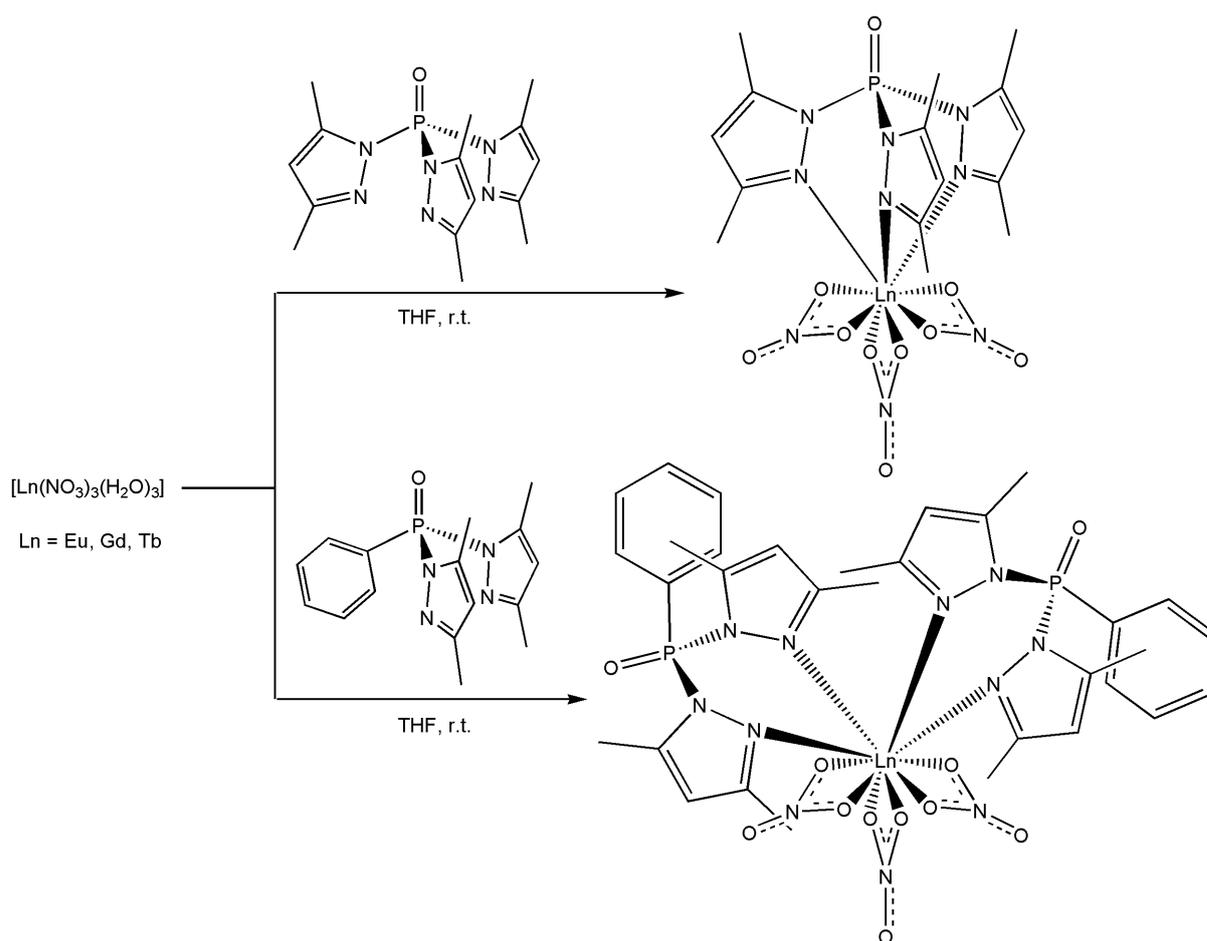
corrispondente spettro di eccitazione copre l'intervallo dell'ultravioletto per lunghezze d'onda inferiori a 325 nm, ovvero la regione di assorbimento del complesso. La banda di emissione a minore energia (massimo a 492 nm) è al contrario dominante nello spettro PL dello iodo-complesso  $[\text{ZnI}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$ . Il diverso comportamento degli alogeno-complessi lascia supporre che le due bande di emissione di  $[\text{ZnBr}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  siano dovute a stati eccitati aventi diversa molteplicità. In particolare, uno stato di singoletto eccitato è plausibilmente associato all'emissione a maggiore energia, mentre uno stato di tripletto potrebbe essere in relazione con la banda centrata a maggiori lunghezze d'onda. Seguendo questa ipotesi, l'incremento di *intersystem crossing* passando da X = Br a X = I sarebbe alla base dell'incremento di intensità relativa della banda a minore energia nello spettro PL di  $[\text{ZnI}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$ . Purtroppo i tempi di vita si sono rivelati in tutti i casi inferiori al limite strumentale (circa 5  $\mu\text{s}$ ) e non hanno potuto fornire una conferma definitiva alla natura proposta per gli stati eccitati. La scarsa dipendenza del massimo di emissione dalla natura di X lascia supporre che i processi osservati siano di tipo *ligand centred*. Gli spettri PL e PLE di  $[\text{ZnBr}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  e lo spettro PL di  $[\text{ZnI}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  sono mostrati in Figura 40.



**Figura 40.** Spettri PL (ciano) e PLE (viola) normalizzati di  $[\text{ZnBr}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  (campione solido,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 275$  nm,  $\lambda_{\text{emissione}} = 488$  nm). Riquadro: spettro PL normalizzato (verde) di  $[\text{ZnI}_2\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  (campione solido,  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 300$  nm). Misure a temperatura ambiente.

### 3.4 Sintesi, caratterizzazione e fotoluminescenza dei complessi di Ln(III)

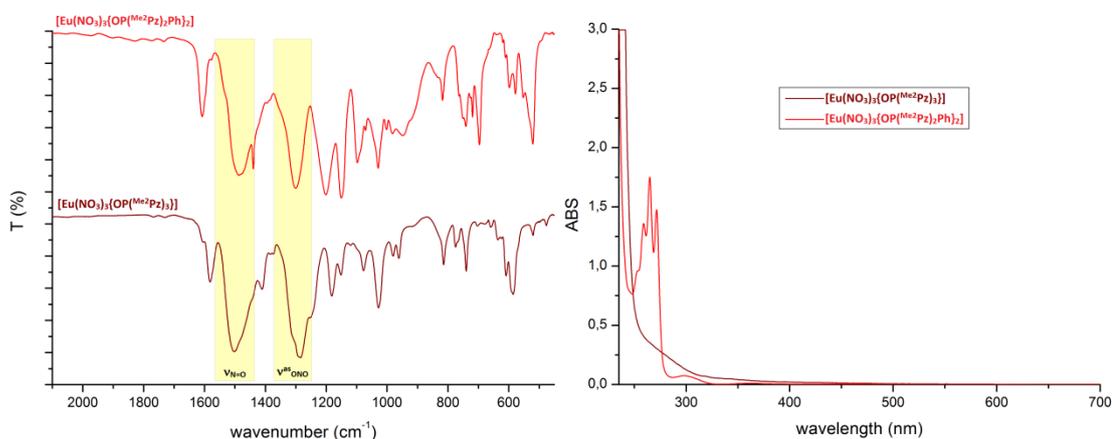
Nell'ultima parte del tirocinio i leganti azotati  $OP^{(Me_2Pz)_3}$  e  $OP^{(Me_2Pz)_2Ph}$  sono stati fatti reagire con nitrato-complessi di lantanidi  $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_3]$  ( $Ln = Eu, Gd, Tb$ ) rispettivamente in rapporto 1:1 e 2:1 in THF anidro a temperatura ambiente, con ottenimento di specie aventi formule generali  $[Ln(NO_3)_3\{OP^{(Me_2Pz)_3}\}]$  e  $[Ln(NO_3)_3\{OP^{(Me_2Pz)_2Ph}\}_2]$ , come rappresentato nello Schema 8. Gli ioni nitrato sono stati scelti come leganti ancillari per poter investigare l'effetto-antenna da parte dei leganti azotati senza interferenze da parte di altre specie nella sfera di coordinazione.



**Schema 8.** Sintesi di complessi di Eu(III), Gd(III) e Tb(III) con  $OP^{(Me_2Pz)_3}$  e  $OP^{(Me_2Pz)_2Ph}$ .

Le formulazioni proposte sono state confermate dalle misure di magnetismo, che hanno restituito valori di momento magnetico in linea con quanto atteso per derivati di Eu(III), Gd(III) e Tb(III) [58]. La presenza di ioni nitrato coordinati  $\kappa^2$  ai centri metallici è stata evidenziata dagli spettri IR, in particolare da due intense bande intorno a  $1500$  ( $\nu_{N=O}$ ) e  $1300$   $cm^{-1}$  ( $\nu^{as}_{ONO}$ ). Non sono stati osservati stiramenti relativi a ioni nitrato liberi operando in condizioni strettamente

anidre [59]. Gli spettri IR hanno mostrato trascurabili cambiamenti al variare del centro metallico. In Figura 41 sono riportati come esempio gli spettri relativi ai derivati di Eu(III). Equilibri di dissociazione in soluzione con formazione di specie ioniche sono stati dedotti da misure di conducibilità in acetone, che hanno restituito valori di  $\Lambda_M$  compresi tra 41 e 45  $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$  per i complessi  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  e tra 26 e 33  $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$  per i derivati  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$ . Gli spettri di assorbimento in soluzione di diclorometano sono in linea con quanto descritto in precedenza per i leganti liberi. Nel caso dei derivati del legante  $\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3$  bande di assorbimento allargate a lunghezze d'onda inferiori a 400 nm si sovrappongono ad un assorbimento più intenso presente a lunghezze d'onda inferiori a 260 nm. Gli spettri dei complessi  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$  presentano inoltre un insieme di bande associate al sostituyente fenilico presenti tra 250 e 280 nm (si veda per esempio Figura 41).

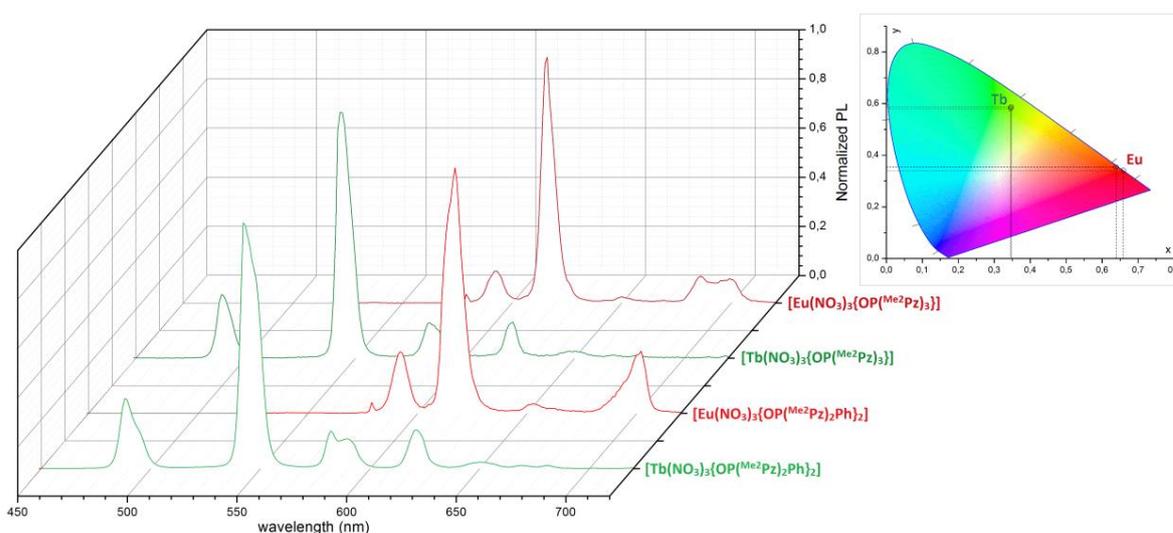


**Figura 41.** Spettri IR e UV-VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $10^{-3}$  M) di  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  (rosso scuro) e  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$  (rosso).

Tutti i derivati di Eu(III) e Tb(III) allo stato solido hanno mostrato le emissioni nelle regioni del rosso e del verde attese per questi centri metallici per eccitazione con luce ultravioletta (si veda Figura 42 per il diagramma CIE 1931). Gli spettri PL sono infatti costituiti dalle tipiche transizioni  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ) dello ione  $\text{Eu}^{3+}$  e  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$ ) dello ione  $\text{Tb}^{3+}$  nell'intervallo del visibile, come osservabile in Figura 42. Non sono presenti bande associate a fluorescenza o fosforescenza provenienti dai leganti coordinati. La transizione più intensa nei derivati di Eu(III) è la ipersensitiva  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , centrata intorno a 616 nm. Il rapporto tra le transizioni  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  è compreso tra 5 e 7 e indica una scarsa simmetria della prima sfera di coordinazione [60]. La modifica dei leganti coordinati, oltre ad alterare le intensità relative delle bande, influenza la separazione per effetto Stark della transizione

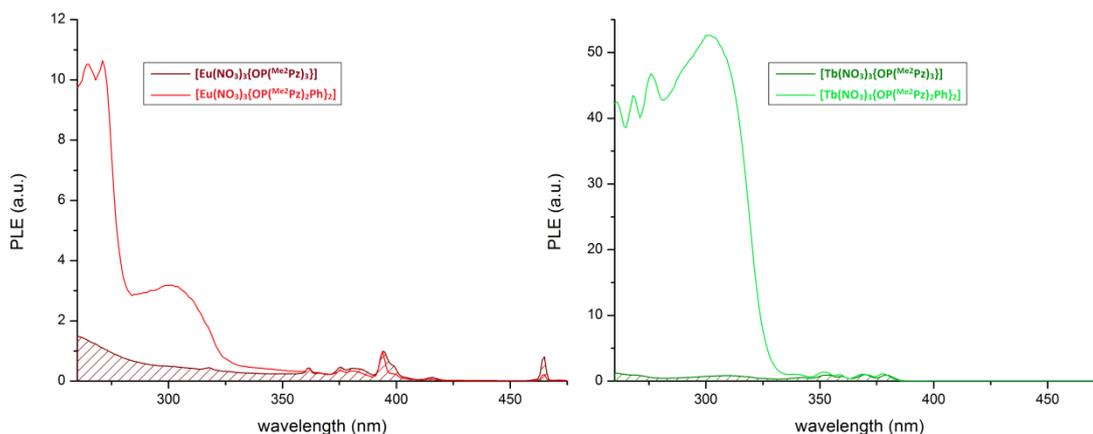
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ . La presenza di un'unica banda associata alla transizione  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  supporta la presenza di un solo centro emittente per entrambi i complessi investigati.

Gli spettri PL dei complessi di Tb(III) mostrano minore dipendenza dalla sfera di coordinazione. La banda di emissione più intensa cade intorno a 544 nm e corrisponde alla transizione  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ .



**Figura 42.** Spettri PL normalizzati di  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  e  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ;  $\lambda_{\text{eccitazione}}$  tra 265 e 300 nm; campioni solidi, temperatura ambiente). Riquadro: coordinate CIE 1931.  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$ ,  $x = 0.659$ ,  $y = 0.341$ ;  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$ ,  $x = 0.346$ ,  $y = 0.581$ ;  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$ ,  $x = 0.639$ ,  $y = 0.354$ ;  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$ ,  $x = 0.347$ ,  $y = 0.587$ .

Le diversità dei due leganti azotati considerati influenzano in particolare gli spettri di eccitazione dei relativi complessi. La sovrapposizione degli spettri PLE di  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  e  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$ , normalizzati rispetto alla transizione  $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$  a 394 nm, mostra che il secondo complesso è caratterizzato da intense bande di eccitazione per lunghezze d'onda inferiori a 325 nm, diversamente da  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$ . L'effetto-antenna è quindi più elevato per  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$ , probabilmente a causa di un trasferimento energetico legante  $\rightarrow$  lantanide che coinvolge il sostituente fenilico legato al frammento  $\{\text{P}=\text{O}\}$ . Un risultato qualitativamente analogo è stato ottenuto dalla sovrapposizione degli spettri PLE di  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  e  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$  normalizzati rispetto all'eccitazione diretta di Tb(III), come osservabile in Figura 43.

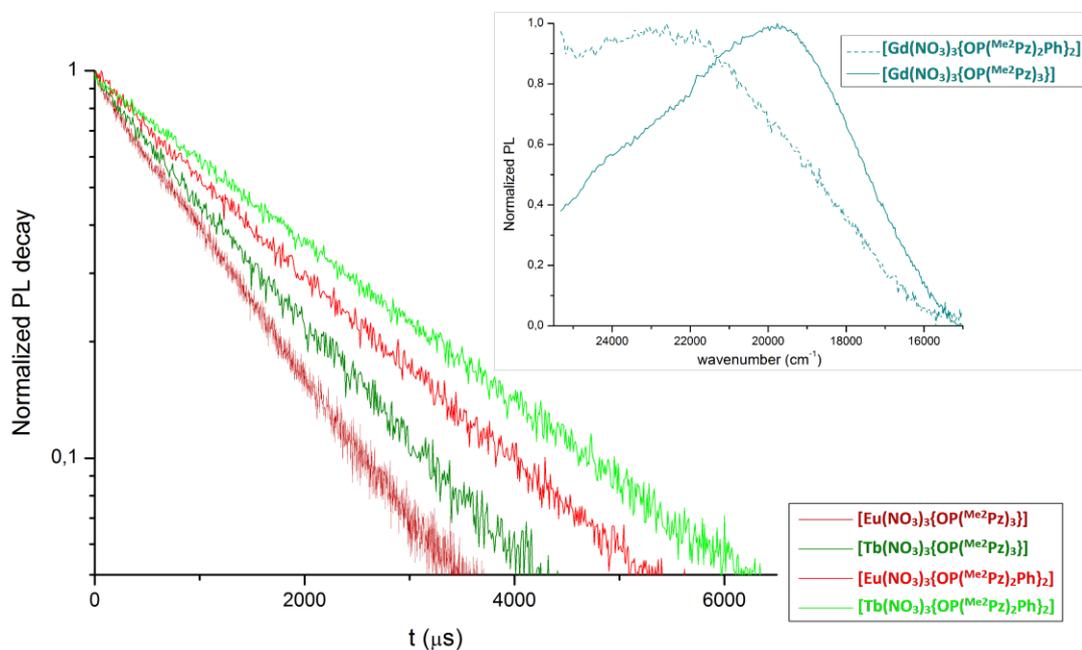


**Figura 43.** Spettri PLE di  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  e  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}}$  tra 615 e 617 nm;  $\text{Ln} = \text{Tb}$ ,  $\lambda_{\text{emissione}}$  tra 543 e 544 nm). Campioni solidi, temperatura ambiente.

Il decadimento dell'emissione dei complessi di Eu(III) e Tb(III) studiati è caratterizzato da valori di  $\tau$  compresi tra 1.1 e 2.1 ms. Come si può osservare dalla Figura 44, a parità di ione lantanide sono stati misurati tempi più lunghi per i derivati  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$ . Le rese quantiche intrinseche  $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$  sono state ricavate per i complessi di Eu(III) sulla base della formula  $Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}} = \tau(\text{s}) \cdot 14.65 \cdot n^3 \cdot I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$  [61], dove  $\tau(\text{s})$  rappresenta il tempo di vita osservato riportato in secondi,  $n$  è l'indice di rifrazione (posto convenzionalmente pari a 1.5),  $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$  è l'intensità complessiva dell'emissione e  $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$  è l'intensità della transizione  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ . Le rese quantiche intrinseche per i derivati di Tb(III) sono state stimate in accordo con l'equazione  $Q_{\text{Tb}}^{\text{Tb}} = \tau(\text{ms}) / 4.75$ , dove  $\tau(\text{ms})$  è il tempo di vita osservato riportato in millisecondi [62]. I valori ottenuti sono risultati pari a 54% per  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  e 29% per  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$ . Valori più elevati, in accordo con l'aumento dei tempi di vita osservati, sono stati ottenuti per  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$ , 67%, e  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$ , 44%. La maggiore saturazione della sfera di coordinazione nei complessi  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$  rispetto a  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  probabilmente sfavorisce l'accoppiamento degli stati eccitati degli ioni lantanidi con livelli vibrazionali causanti decadimento non radiativo.

Le rese quantiche intrinseche sono in tutti i casi molto maggiori rispetto ai valori di  $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$  ricavati da misure condotte con una sfera integratrice, compresi tra 4 e 8%. Il risultato può essere spiegato ammettendo che una parte consistente dell'energia assorbita dai leganti venga dispersa attraverso vibrazioni, piuttosto che essere trasferita agli ioni metallici. Questa ipotesi ha trovato supporto dalla stima dell'energia degli stati di tripletto dei leganti attraverso misure di emissione dei corrispondenti complessi di Gd(III). I punti di flesso a minore energia delle

bande di emissione cadono intorno a  $18000\text{ cm}^{-1}$  (si veda Figura 44), un valore troppo basso per poter avere un efficiente trasferimento energetico nei confronti di Eu(III) ( $^5D_0$ ,  $17250\text{ cm}^{-1}$ ) e Tb(III) ( $^5D_4$ ,  $20430\text{ cm}^{-1}$ ) [35].



**Figura 44.** Plot semi-logaritmico delle curve di decadimento dell'emissione di  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  e  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ;  $\lambda_{\text{eccitazione}} = 265\text{ nm}$ , emissione misurata al massimo delle transizioni  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ). Riquadro: spettri PL normalizzati di  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_3\}]$  e  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\{\text{OP}(\text{Me}_2\text{Pz})_2\text{Ph}\}_2]$  ( $\lambda_{\text{eccitazione}} = 360\text{ nm}$ ). Campioni solidi, temperatura ambiente.



## 4. Conclusioni

Durante l'attività di tirocinio è stato investigato il legante tris(3,5-dimetilpirazolil)fosfinossido  $OP^{(Me_2Pz)_3}$  nei confronti di centri metallici quali Cu(I), Zn(II) e Ln(III) con l'obiettivo di ottenere nuovi composti di coordinazione luminescenti. L'approccio sintetico impiegato per la sintesi del tris(3,5-dimetilpirazolil)fosfinossido è stato esteso alla preparazione del nuovo legante bis(3,5-dimetilpirazolil)fenilfosfinossido  $OP^{(Me_2Pz)_2Ph}$ , a sua volta studiato per la preparazione di complessi fotoluminescenti.

Nonostante alcune analogie strutturali, i due leganti hanno mostrato in generale un diverso comportamento. Nel caso di Cu(I), solo il legante bidentato  $OP^{(Me_2Pz)_2Ph}$  ha permesso di ottenere composti luminescenti in combinazione con acetonitrile o bromuro, probabilmente per via della partecipazione del sostituente fenilico legato al frammento  $\{P=O\}$  a transizioni aventi natura  $^3MLCT$  e  $^3(M+X)LCT$ . D'altro canto, nel caso di  $OP^{(Me_2Pz)_2Ph}$  non è stato possibile sintetizzare complessi di Cu(I) contenenti anche fosfine o isonitrili nella sfera di coordinazione, diversamente da  $OP^{(Me_2Pz)_3}$ . Il derivato trifenilfosfinico  $[Cu(PPh_3)\{OP^{(Me_2Pz)_3}\}]BF_4$  allo stato solido ha mostrato apprezzabile luminescenza nel visibile per eccitazione con luce ultravioletta e la transizione è ragionevolmente attribuibile ad un trasferimento di carica coinvolgente uno stato eccitato di tripletto. La natura del legante monodentato nei complessi tetraedrici di Cu(I) con  $OP^{(Me_2Pz)_3}$  si è rivelata determinante ai fini della fotoluminescenza e la sostituzione di  $PPh_3$  con altre fosfine, acetonitrile o isonitrili ha determinato in generale un peggioramento della luminescenza.

Un comportamento opposto è stato osservato per alogeno-complessi di Zn(II) con i leganti azotati considerati. Solo con  $OP^{(Me_2Pz)_3}$  nella sfera di coordinazione sono state ottenute specie apprezzabilmente luminescenti. L'emissione, probabilmente associata a transizioni centrate sul legante azotato, è dipendente dalla natura dell'alogeno coordinato, il quale può favorire l'*intersystem crossing* tra stati eccitati aventi diversa molteplicità.

I due leganti azotati studiati hanno infine permesso di ottenere nitrato-complessi luminescenti di Eu(III) e Tb(III). L'effetto-antenna è apparso più consistente nel caso di  $OP^{(Me_2Pz)_2Ph}$  grazie alla partecipazione del sostituente fenilico al trasferimento energetico legante  $\rightarrow$  metallo. Nonostante le buone rese quantiche intrinseche, la luminescenza complessiva è risultata

limitata dall'eccessiva prossimità tra stati di tripletto dei leganti coordinati e livelli risonanti di Eu(III) e Tb(III).

In generale, entrambi i leganti hanno mostrato la stessa versatilità nella chimica di coordinazione nota da tempo per omoscorpionati e poli(pirazolil)alcani strutturalmente confrontabili. Le indagini spettroscopiche e computazionali hanno rivelato un ruolo attivo del frammento {P=O} e di eventuali frammenti ad esso collegati nelle transizioni elettroniche dei corrispondenti complessi.

## 5. Bibliografia

- [1] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, Springer (2015) Heidelberg.
- [2] Y. Qin, P. She, X. Huang, W. Huang, Q. Zhao, *Coord. Chem. Rev.*, **416** (2020) 213331.
- [3] P. Tao, S.-J. Liu, W.-Y. Wong, *Adv. Opt. Mater.*, **8** (2020) 2000985.
- [4] V. Morad, I. Cherniukh, L. Pottschacher, Y. Shynkarenko, S. Yakunin, M. V. Kovalenko, *Chem. Mater.*, **31** (2019) 10161.
- [5] V. Balzani, G. Bergamini, S. Campagna, F. Puntoriero, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, Springer (2007) Heidelberg.
- [6] L. A. Buldt, O. S. Wenger, *Chem. Sci.*, **8** (2017) 7359.
- [7] Y. Y. Chia, M. G. Tay, *Dalton Trans.*, **43** (2014) 13159.
- [8] Y. Yue, T. Grusenmeyer, Z. Ma, P. Zhang, R. H. Schmehl, D. N. Beratan, I. V. Rubtsov, *J. Phys. Chem. A*, **118** (2014) 10407.
- [9] V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, *Chem. Soc. Rev.*, **28** (1999) 323.
- [10] P. Chabera, L. Lindh, N. W. Rosemann, O. Prakash, J. Uhlig, A. Yartsev, K. Warnmark, V. Sundstrom, P. Persson, *Coord. Chem. Rev.*, **426** (2021) 213517.
- [11] Y. Liu, S.-C. Yiu, C.-L. Ho, W.-Y. Wong, *Coord. Chem. Rev.*, **375** (2018) 514.
- [12] Q. Zhang, J. Ding, Y. Cheng, L. Xang, Z. Xie, X. Jing, F. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **17** (2007) 2983.
- [13] H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs: Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence*, John Wiley & Sons (2019) Chichester.
- [14] Q. C. Zhang, H. Xiao, X. Zhang, L.-J. Xu, Z.-N. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, **378** (2019) 121.
- [15] A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Commun.*, **19** (2008) 2185.
- [16] Y. Hai, J.-J. Chen, P. Zhao, H. Lv, Y. Yu, P. Xu, J.-L. Zhang, *Chem. Commun.*, **47** (2011) 2435.
- [17] G. A. Ardizzoia, S. Brenna, S. Durini, B. Therrien, *Polyhedron*, **90** (2015) 214.

- [18] M. Strianese, S. Brenna, G. A. Ardizzoia, D. Guarnieri, M. Lamberti, I. D'Auria, C. Pellecchia, *Dalton Trans.*, **50** (2021) 17075.
- [19] A. Gusev, V. Shul'gin, E. Braga, E. Zamnius, G. Starova, K. Lyssenko, I. Eremenko, W. Linert, *J. Lumin.*, **202** (2018) 370.
- [20] V. Ferraro, F. Baggio, J. Castro, M. Bortoluzzi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **16** (2022) 1.
- [21] J. Xiong, K. Li, T. Teng, X. Chang, Y. Wei, C. Wu, C. Yang, *Chem. Eur. J.*, **26** (2020) 6887.
- [22] X. Song, H. Yu, X. Yan, Y. Zhang, Y. Miao, K. Ye, Y. Wang, *Dalton Trans.*, **47** (2018) 6146.
- [23] X. Yan, X. Song, X. Mu, Y. Wang, *New J. Chem.*, **43** (2019) 15886.
- [24] X. Zhang, B. Li, Z.-H. Chen, Z.-N. Chen, *J. Mater. Chem*, **22** (2012) 11427.
- [25] H.-W. Zheng, M. Wu, D.-D. Yang, Q.-F. Liang, J.-B. Li, X.-J. Zheng, *Inorg. Chem.*, **60** (2021) 11609.
- [26] V. S. Sastri, J. R. Perumareddi, V. Ramachandra Rao, G. V. S. Rayudu, J.-C. G. Bunzli, *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*, Elsevier (2003) Amsterdam.
- [27] C.-H. Huang, *Rare Earth Coordination Chemistry*, John Wiley & Sons (2011) Chichester.
- [28] J.-C. G. Bunzli, S. V. Eliseeva, *Basics of Lanthanide Photophysics*, Springer (2010) Heidelberg.
- [29] P. Hanninen, H. Harma, *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer (2011) Heidelberg.
- [30] Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Photochem. Photobiol. C*, **5** (2004) 183.
- [31] Z. Yang, X. Li, Y. Yang, X. Li, *J. Lumin.*, **122** (2007) 707.
- [32] V. Pankratov, L. Grigorjeva, D. Millers, T. Chudoba, *Radiat. Meas.*, **42** (2007) 679.
- [33] T. Forster, *Discuss. Faraday Soc.*, **27** (1959) 7.
- [34] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953) 836.
- [35] K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **109** (2009) 4283.
- [36] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 1842.

- [37] C. Pettinari, C. Santini, *Comprehensive Coordination Chemistry II volume 1*, Elsevier (2003) Amsterdam.
- [38] C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.*, **249** (2005) 525.
- [39] C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.*, **249** (2005) 663.
- [40] K.-B. Shiu, C.-C. Chou, S.-L. Wang, S.-C. Wei, *Organometallics*, **9** (1990) 286.
- [41] C. G. J. Tazelaar, V. Lyaskovskyy, T. van Dijk, D. L. J. Broere, L. A. Kolfshoten, R. O. H. Khier, M. Lutz, J. C. Slottweg, K. Lammertsma, *Organometallics*, **31** (2012) 3308.
- [42] A. V. Artem'ev, J. A. Eremina, E. V. Lider, O. V. Antonova, E. V. Vorontsova, I. Y. Bagryanskaya, *Polyhedron*, **138** (2017) 218.
- [43] M. Y. Petyuk, A. S. Berezin, A. L. Gushchin, I. Y. Bagryanskaya, A. Y. Baranov, A. V. Artem'ev, *Inorg. Chim. Acta*, **516** (2021) 120136.
- [44] X. Song, H. Xu, *J. Inf. Disp.*, **21** (2020) 149.
- [45] C. C. Kenry, B. Liu, *Nat. Commun.*, **10** (2019) 2111.
- [46] P. She, J. Duan, J. Lu, Y. Qin, F. Li, C. Liu, S. Liu, Y. Ma, Q. Zhao, *Adv. Optical Mater.*, **10** (2022) 2102706.
- [47] M. Bortoluzzi, G. Paolucci, S. Polizzi, L. Bellotto, F. Enrichi, S. Ciorba, B. S. Richards, *Inorg. Chem. Commun.*, **14** (2011) 1762.
- [48] M. Bortoluzzi, V. Ferraro, F. Sartor, *J. Fluorescence*, **31** (2021) 1433.
- [49] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals 4th Edition*, Butterworth-Heinemann (1996) Oxford.
- [50] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7** (1971) 81.
- [51] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.*, **85** (2008) 532.
- [52] J. Chen, Q. Zhang, F.-K. Zheng, Z.-F. Liu, S.-H. Wang, A.-Q. Wu, G. C. Guo, *Dalton Trans.*, **44** (2015) 3289.
- [53] G. J. Kubas, B. Monzyk, A. L. Crumblis, *Inorg. Synth.*, **28** (1990) 68.
- [54] C. Y. Lin, M. W. George, P. M. Gill, *Aust. J. Chem.*, **57** (2004) 365.

- [55] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models 2nd Edition*, John Wiley & Sons (2004) Chichester.
- [56] K. Tsuge, Y. Chishina, H. Hashiguchi, Y. Sasaki, M. Kato, S. Ishizaka, N. Kitamura, *Coord. Chem. Rev.*, **306** (2016) 636.
- [57] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 6th edition*, John Wiley & Sons (2009) Chichester.
- [58] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons (2006) Chichester.
- [59] S. Wang, Q. Luo, X. Zhou, Z. Zeng, *Polyhedron*, **12** (1993) 1939.
- [60] K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.*, **295** (2015) 1.
- [61] J.-C. G. Bunzli, A.-S. Chauvin, H. K. Kim, E. Deiters, S. V. Eliseeva, *Coord. Chem. Rev.*, **254** (2010) 2623.
- [62] J. L. Vázquez-Ibar, A. B. Weinglass, H. R. Kaback, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **99** (2002) 3487.