

CAPITOLO 5

Conclusioni

Questo lavoro di tesi, è stato dedicato alla sintesi e caratterizzazione di composti di coordinazione fotoattivi e al loro utilizzo come agenti funzionalizzanti di materiali organici polimerici e inorganici mesoporosi trasformati in film sottili.

• **Materiali mesoporosi funzionalizzati con ZnL_2**

Nella prima parte del terzo capitolo sono state presentate e discusse: sintesi, caratterizzazione e proprietà fotofisiche di una serie di materiali mesoporosi funzionalizzati con un complesso di zinco(II) con buone proprietà di luminescenza. Nella seconda parte sono state illustrate la preparazione e le caratteristiche dei film di silice a struttura mesoporosa funzionalizzati sempre con lo stesso complesso di Zinco luminescente.

L'incorporazione del complesso zinco-base di Schiff contenente gruppi $Si(OEt)_3$ su materiali di silice mesoporosa è stato effettuato positivamente con 2 differenti procedure sintetiche: il grafting post-sintesi e la sintesi one-pot. Le proprietà strutturali e la luminescenza di questi sistemi host-guest sono state studiate utilizzando XRD, N_2 in assorbimento/desorbimento, TGA e spettroscopia UV/visibile. La luminescenza di LHMS per la prima volta è stata determinata quantitativamente mediante misure dirette di EQY, utilizzando una sfera integratrice associata ad uno spettrofluorimetro. In tal modo è stato possibile stabilire una correlazione tra l'intensità della luminescenza e la struttura del materiale. Lo studio delle caratteristiche fotofisiche, insieme alle ordinarie caratterizzazione dei materiali ibridi ha permesso di comprendere al meglio la distribuzione della molecola dopante all'interno del materiale mesoporoso. La quantità di ZnL_2 e la EQY nei composti GPS è costante, ciò fa ritenere che ZnL_2 è principalmente ancorato sulle pareti esterne e in prossimità dell'entrata dei canali. La

riduzione del parametro S_{BET} dopo il grafting (che avviene in maniera proporzionale al diametro dei pori) indica che le aperture dei canali sono coinvolte dal caricamento con i cromofori. Nei campioni OPS, le bande di emissione sono schifate verso il blu rispetto a quelle dei campioni GPS. L'incremento della EQY e una riduzione del complesso caricato sulla superficie dei pori, potrebbe essere causato da un ancoraggio di ZnL_2 principalmente sulle parete interne dei canali. Rispetto al grafting-post-sintesi il metodo one-pot è più semplice in termini di protocollo di sintesi, offre un miglior controllo sul caricamento dello ZnL_2 all'interno della matrice inorganica, permettendo una distribuzione più omogenea dei gruppi organici. Le migliori proprietà luminescenti sono ottenute dunque con la tecnica one-pot. Considerato che un confinamento in spazi più stretti del composto di coordinazione può incrementare in modo significativo la EQY, ciò suggerisce che MCM41, che presenta la struttura più uniforme e con la sezione di cella più ridotta è il miglior host per i complessi di Zinco. Questo fa dunque ritenere che la tecnica one-pot nel caso di polveri ibride funzionalizzate sia la strategia migliore per preparare materiali luminescenti con migliori performance.

• **Film di silice mesoporosa funzionalizzati con ZnL_2 .**

Il complesso di Zinco ottenuto e utilizzato in precedenza con MCM41, MCM,48 ed SBA15, è stato osservato che presenta buone proprietà emissive. Esso può quindi anche essere utilizzato per impregnare film di silice mesoporosa. Le proprietà strutturali e la luminescenza di questi film host-guest sono state studiate utilizzando, spettroscopia infrarossa, spettroscopia UV/visibile, fluorimetria e spettroscopia ellissometrica. Dopo l'introduzione del complesso, i film sono intensamente luminescenti e si osserva una buona stabilità delle proprietà emissive. Gli esperimenti di leaching hanno dimostrato che i complessi incorporati nei film sono stabili e non sono stati osservati significativi cali della luminescenza anche dopo lunghi periodi di immersione in etanolo. Materiali del genere che possono essere facilmente processati e trasformati in film, hanno buona stabilità chimico-fisica e interessanti proprietà fotofisiche e possono trovare ampio spazio nel campo della opto-elettronica e della fotovoltaica.

- **Complessi mononucleari di palladio con leganti cromofori ciclometallati**

Nella prima parte del capitolo 4, sono stati illustrate sintesi e caratterizzazione di Idrazoni ciclopalladati complessati a leganti piridinici. Nella seconda parte i suddetti materiali sono stati utilizzati come agenti funzionalizzanti della PVP, Poli-(4-vinilpiridina).

La 2-benzoilpiridina e la 2-acetilpiridina N-metil-N-fenilidrazone, (**HL**₁ e **HL**₂) nelle reazioni di ciclopalladazione con Pd₃(OAc)₆ si comportano come leganti N(py)N(im)C e formano complessi mononucleari neutri del tipo [L_{1,2}Pd(OAc)]. Il legante OAc, particolarmente labile può essere sostituito con una piridina (py) e in presenza di NH₄PF₆ è possibile ottenere un composto con formula [L_{1,2}Pd(Py)]PF₆. La Poli-(4-vinilpiridina) reagendo con [L_{1,2}Pd(OAc)] forma un addotto di formula x[L_{1,2}Pd(PF₆)]·y[PVP] contenente dei gruppi laterali ciclopalladati del tipo L_{1,2}Pd. Questi polimeri organometallici hanno elevata temperatura di transizione vetrosa, elevata stabilità termica, buona solubilità e sono ideali per la preparazione di film mediante la tecnica dello spin-coating. L'ampia banda di assorbimento a 480-500 nm, fa ipotizzare la possibilità di un loro utilizzo come dye in celle fotovoltaiche del tipo Graetzel.