



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

Corso di Laurea magistrale (*ordinamento ex  
D.M. 270/2004*) in Chimica

Tesi di Laurea

Sintesi e caratterizzazione di  
complessi di elementi del gruppo 3  
e dei lantanidi con la base  
coniugata della nitromalonaldeide

—

Ca' Foscari  
Dorsoduro 3246  
30123 Venezia

**Relatore**

Dott. Marco Bortoluzzi

**Correlatore**

Dott. Francesco Enrichi

**Laureanda**

Elena Bianchin

Matricola 833845

**Anno Accademico**

**2011 / 2012**

# INDICE

1	Introduzione	
1.1	Lantanidi	3
1.2	Fotoluminescenza	12
1.3	Leganti $\beta$ -dichetonati	19
1.4	Nitromalonaldeide	24
1.5	Scopo della tesi	26
2	Parte sperimentale	
2.1	Strumentazione	28
2.2	Reagenti e solventi	29
2.3	Calcoli computazionali	29
2.4	Sintesi del sale sodico monoidrato della nitromalonaldeide $\text{Na}[\text{NMA}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	30
2.5	Sintesi e caratterizzazione dei complessi	
2.5.1	Sintesi di $(\text{AsPh}_4)[\text{Ln}(\text{NMA})_4]$	<b>1<sup>Ln</sup></b> 30
2.5.2	Sintesi di $[\text{Ln}(\text{NMA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	<b>2<sup>Ln</sup></b> 33
2.5.3	Sintesi di $[\text{Ln}(\text{NMA})_3(\text{tppo})_2]$	<b>3<sup>Ln</sup></b> 34
2.5.4	Sintesi di $[\text{Ln}(\text{NMA})_3(\text{Me}_4\text{en})]$	<b>4<sup>Ln</sup></b> 36
2.5.5	Sintesi di $[\text{Ln}(\text{NMA})_3(\text{phen})]$	<b>5<sup>Ln</sup></b> 37
2.5.6	Sintesi di $[\text{Ln}(\text{NMA})_3(\text{terpy})]$	<b>6<sup>Ln</sup></b> 39
2.6	Sintesi di materiali polimerici drogati con complessi luminescenti	
2.6.1	Sintesi di PMMA drogato	41
2.6.2	Sintesi di resine a scambio ionico drogate	43
3	Risultati e discussione	
3.1	Sintesi e caratterizzazione dei complessi	45
3.2	Sintesi dei polimeri drogati	69
3.3	Misure di assorbimento e fotoluminescenza	71
4	Conclusioni	88
5	Bibliografia	90

# INTRODUZIONE

## 1.1 Lantanidi

### Note storiche

*“Lanthanos – these elements perplex us in our researches, baffle us on our speculations, and haunt us in our very dreams. They stretch like an unknown sea before us; mocking, mystifying and murmuring strange revelations and possibilities.”*

Sir William Crookes si rivolse con queste parole alla Royal Society nel febbraio 1887, quando solamente tre elementi della serie dei lantanidi erano stati scoperti.<sup>[1]</sup>

La storia della serie dei lantanidi iniziò alla fine del XVIII secolo quando Carl Axel Arrhenius trovò un curioso minerale nero in una cava di feldspati vicino ad Ytterby nel 1787. La successiva scoperta è locata in una piccola isola che governa l'entrata nel porto di Stoccolma. L'analisi chimica fu portata avanti da John Gadolin nel 1794 presso il dipartimento di chimica dell'università di Stoccolma. J. Gadolin identificò un nuovo elemento che chiamò Yttria. I successivi 15 elementi furono scoperti tra il 1803 (Ce) e 1907 (Lu), mentre per quanto riguarda la sintesi dell'ultimo elemento mancante (Pm) si aspettò fino al 1947.<sup>[2]</sup>

Né D.I. Mendeleev e nemmeno i suoi successori riuscirono ad assegnare un posto nella tavola periodica degli elementi a queste ultime scoperte. Il problema fu risolto dagli sforzi, combinati ma separati, di H. Moseley e N.Bohr.

Gli elementi del primo periodo del gruppo f nella tavola periodica furono denominati lantanoidi o lantanidi (dal greco *lanthaneien*, che significa “nascondersi”),ed assieme agli elementi del gruppo 3 (Sc, Y, La) sono anche conosciuti come terre rare.<sup>[3][4]</sup> I lantanidi sono tutto tranne che rari,<sup>[5]</sup> non solo per la loro abbondanza nella crosta terrestre ma anche per le loro proprietà chimico-fisiche. Infatti l'elemento più scarso della serie è il tulio, più abbondante di mercurio e arsenico. Se d'altro canto la rarità non viene intesa in termini di scarsità ma considerando la difficoltà nell'ottenere questi elementi nella loro forma pura, allora possiamo considerare questa serie come rara.

Le proprietà dei lantanidi sono molto simili e tali elementi tendono ad unirsi nelle stesse sostanze; per questi motivi il loro isolamento e la loro identificazione fu un compito arduo da portare a termine.<sup>[6]</sup>

### Caratteristiche generali

Gli elementi del gruppo dei lantanidi si trovano uniti negli stessi minerali, principalmente fosfati e fluoro-carbonati (bastnasite, monazite, xenotime); solitamente questi contengono anche gli elementi del gruppo 3 e della serie degli attinidi come, ad esempio, il torio. Nonostante la relativa abbondanza, i costi di estrazione e purificazione dei lantanidi sono influenzati dal numero relativamente scarso di giacimenti concentrati e dalla difficoltà, già accennata in precedenza, di separazione dei singoli elementi. I processi per l'ottenimento degli elementi in forma pura si basano su separazioni di tipo cromatografico o su equilibri di ripartizione tra miscele di solventi.<sup>[7][8]</sup>

La tabella 1.1 presenta le abbondanze sulla terra e nel sistema solare dei lantanidi, del lantanio e dell'ittrio, quest'ultimo appartenente allo stesso gruppo del lantanio.

Tabella 1.1: Abbondanza di Y, La e dei lantanidi in ppm.<sup>[8]</sup>

Numero atomico	Nome	Simbolo	Abbondanza sulla terra (ppm)	Abbondanza sistema solare (ppm)
57	Lantanio	La	35	4.5
58	Cerio	Ce	66	1.2
59	Praseodimio	Pr	9.1	1.7
60	Neodimio	Nd	40	8.5
61	Promezio	Pm	0.0	0.0
62	Samario	Sm	7	2.5
63	Europio	Eu	2.1	1.0
64	Gadolinio	Gd	6.1	3.3
65	Terbio	Tb	1.2	0.6
66	Disprosio	Dy	4.5	3.9
67	Olmio	Ho	1.3	0.9
68	Erbio	Er	3.5	2.5
69	Tulio	Tm	0.5	0.4
70	Itterbio	Yb	3.1	2.4
71	Lutezio	Lu	0.8	0.4
56	Ittrio	Y	31	40

Da questi dati emergono principalmente due andamenti: l'abbondanza decresce lungo la serie, inoltre i lantanidi con numero atomico pari sono più abbondanti di quelli a loro più vicini con numero atomico dispari. Le abbondanze relative sono una conseguenza delle fusioni atomiche nei nuclei delle stelle.

La serie lantanoidica comprende 14 elementi che presentano numero atomico dal 58 (Ce) al 71 (Lu) e seguono il lantanio (La) nella tavola periodica. I lantanidi sono gli elementi della tavola periodica che si assomigliano più marcatamente e questo si può spiegare analizzando la configurazione elettronica degli atomi e degli ioni corrispondenti. [2] Un elemento generico appartenente alla serie viene solitamente indicato con il simbolo Ln.

Come evidenziato dalla Tabella 1.2 i lantanidi sono quegli elementi i cui orbitali f vengono gradualmente riempiti. Al crescere del numero atomico, e quindi del numero di protoni presenti nel nucleo, gli orbitali 4f si contraggono rapidamente e cominciano ad essere più stabili degli orbitali 5d.

Tabella 1.2 Alcune caratteristiche dei lantanidi e dei loro ioni trivalenti derivati. [8][9]

Numero atomico	Simbolo	Configurazione elettronica		Raggio atomico (pm)	Raggio ionico (pm)
		Atomo	Ione Ln <sup>3+</sup>		
57	La	5d6s <sup>2</sup>	[Xe]	187.7	103.2
58	Ce	4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>1</sup>	182.5	101.0
59	Pr	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>2</sup>	182.8	99.0
60	Nd	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>3</sup>	182.1	98.3
61	Pm	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>4</sup>	181.0	97.0
62	Sm	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>5</sup>	180.2	95.8
63	Eu	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup>	204.2	94.7
64	Gd	4f <sup>7</sup> 5d6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup>	180.2	93.8
65	Tb	4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>8</sup>	178.2	92.3
66	Dy	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>9</sup>	177.3	91.2
67	Ho	4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>10</sup>	176.6	90.1
68	Er	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>11</sup>	175.7	89.0
69	Tm	4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>12</sup>	174.6	88.0
70	Yb	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>13</sup>	194	86.8
71	Lu	4f <sup>14</sup> 5d6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup>	173.4	86.1

Nel lantanio gli orbitali 5d sono ad energia inferiore rispetto agli orbitali 4f ([La]=[Xe] 6s<sup>2</sup> 5d<sup>1</sup>). Il cerio ha configurazione elettronica [Ce]=[Xe] 6s<sup>2</sup> 5d<sup>1</sup> 4f<sup>1</sup>, mentre dal praseodimio ([Pr]=[Xe] 6s<sup>2</sup> 4f<sup>3</sup>) all'eurobio ([Eu]=[Xe] 6s<sup>2</sup> 4f<sup>7</sup>) la configurazione elettronica più stabile prevede l'occupazione della *shell* 4f rispetto alla 5d. Nella configurazione elettronica del gadolinio la extra-stabilità del guscio semipieno fa sì che l'aggiunta dell'elettrone successivo avvenga nell'orbitale 5d ([Gd]=[Xe] 6s<sup>2</sup> 5d<sup>1</sup> 4f<sup>7</sup>), mentre dal terbio ([Tb]=[Xe] 6s<sup>2</sup> 4f<sup>9</sup>) all'itterbio ([Yb]=[Xe] 6s<sup>2</sup> 4f<sup>14</sup>) viene riadottato lo schema [Xe] 6s<sup>2</sup> 4f<sup>n</sup>. Infine, l'ultimo elemento della serie, il lutezio, ha configurazione [Lu]=[Xe] 6s<sup>2</sup> 5d<sup>1</sup> 4f<sup>14</sup>.

Come descritto, i quattordici elettroni vengono aggiunti lungo la serie dei lantanidi con qualche irregolarità nel caso della configurazione elettronica atomica, mentre nel caso degli ioni Ln<sup>3+</sup> la progressione [Xe] 4f<sup>n</sup> (n = 1 - 14) è perfettamente regolare. Questo particolare andamento della configurazione elettronica è alla base della regolarità di diverse proprietà chimico-fisiche degli elementi della serie, quali stato di ossidazione, potenziali di ossido-riduzione e raggio ionico.<sup>[5]</sup>

Lo stato di ossidazione trivalente è quello più comune per gli elementi della serie dei lantanidi. Le configurazioni elettroniche degli ioni Ln<sup>3+</sup> sono riportate in Tabella 1.2 e possono essere riassunte nella configurazione [Xe] 4f<sup>n</sup>. Gli ioni bivalenti e tetravalenti rappresentano delle eccezioni e in genere corrispondono a *shell* 4f vuote (Ce<sup>4+</sup>, [Xe] 4f<sup>0</sup>), semipiene (Eu<sup>2+</sup>, Tb<sup>4+</sup>, [Xe] 4f<sup>7</sup>) o piene (Yb<sup>2+</sup>, [Xe] 4f<sup>14</sup>), ma sono noti ioni divalenti anche per altri elementi del gruppo dei lantanidi, in particolare Sm<sup>2+</sup>, che si comportano da forti riducenti.

Spostandosi dal lantanio al lutezio il raggio dello ione Ln<sup>3+</sup> diminuisce a causa della debole capacità schermante da parte degli elettroni 4f, con un andamento pressoché lineare. L'aumento di carica nucleare efficace, conseguente al crescere del numero atomico, porta alla contrazione degli orbitali di valenza. Il raggio ionico è inoltre in parte influenzato da effetti relativistici. Anche il raggio atomico allo stato metallico Ln<sup>0</sup> presenta lo stesso andamento del raggio ionico, ad eccezione di eurobio e itterbio che presentano raggi atomici più elevati (Figura 1.1). Per questi due elementi lo stato metallico è descritto con maggiore realismo da un insieme di ioni divalenti (Eu<sup>2+</sup>: [Xe] 4f<sup>7</sup>; Yb<sup>2+</sup>: [Xe] 4f<sup>14</sup>) uniti da un legame a mare di elettroni, in cui ciascun atomo partecipa con due elettroni. L'extra-stabilità dei gusci semipieno e pieno è alla base di questa struttura elettronica del legame

metallico. Nel caso degli altri lantanidi si ha invece un insieme di ioni trivalenti uniti da un legame metallico in cui ciascun atomo mette in compartecipazione tre elettroni.

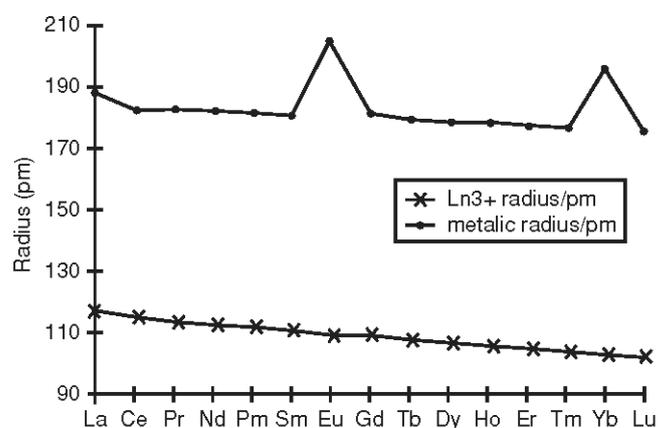


Figura 1.1: Variazione del raggio ionico e metallico lungo la serie dei lantanidi.<sup>[8]</sup>

La contrazione lantanoidica, dovuta all'aumento di carica nucleare efficace, rende il raggio di  $\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  paragonabile a quello di  $\text{Y}^{3+}$ . La chimica di coordinazione dell'ittrio viene confrontata con quella della prima serie del gruppo f.<sup>[5]</sup> Lo stato di ossidazione trivalente, il potenziale redox e il raggio ionico rendono infatti l'ittrio paragonabile ai lantanidi più pesanti. Proprietà elettroniche come l'accoppiamento spin-orbita e gli effetti relativistici non sono però comparabili, perché influenzate dalla differenza di numero atomico tra ittrio ( $Z=39$ ) e i lantanidi ( $Z=58-71$ ),

I lantanidi mostrano nella loro chimica di coordinazione una serie di caratteristiche, tra le quali la varietà dei numeri e delle geometrie di coordinazione e l'assenza di energia di stabilizzazione dovuta al campo cristallino, che si differenziano nettamente da quelle dei metalli di transizione del blocco d.

La chimica di coordinazione della prima serie del blocco f è dominata dallo stato di ossidazione trivalente. Secondo la teoria HSAB "Hard and Soft Acid and Bases" di Pearson gli ioni  $\text{Ln(III)}$  sono acidi di Lewis "hard". Nel formare complessi di coordinazione mostrano pertanto forte affinità verso leganti anionici "hard" contenenti atomi elettronegativi, come il fluoro, l'ossigeno e l'azoto. I complessi aventi come centro metallico gli ioni dei lantanidi sono caratterizzati da un ampio intervallo di numeri di coordinazione possibili, fino a dodici. Negli acquo-complessi  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  i lantanidi più leggeri (La-Eu) hanno numero di coordinazione 9, mentre i lantanidi al termine della serie

(Dy-Lu) hanno numero di coordinazione 8. Al diminuire della dimensione dello ione aumenta però la forza dell'interazione con le molecole d'acqua coordinate. L'assegnazione del numero di coordinazione risulta spesso incerta per la rapidità con cui i lantanidi formano complessi idratati. Alla specie con numero di coordinazione 9 viene attribuita una struttura con geometria prisma trigonale tricappato, mentre per la specie con numero di coordinazione 8 la geometria considerata è quella dell'antiprisma a base quadrata.

Il numero di coordinazione viene determinato dal raggio ionico e da quanti atomi possono distribuirsi intorno al centro metallico. In particolare, il numero di coordinazione viene influenzato dalla repulsione tra gli atomi donatori direttamente legati al metallo (effetto di primo ordine) e dall'ingombro sterico dei sostituenti (effetto di secondo ordine). Gli orbitali 4f non partecipano direttamente al legame poiché sono fortemente trattenuti dalla carica positiva dello ione  $\text{Ln}^{3+}$ . Pertanto, la configurazione  $4f^n$  non influenza significativamente la geometria o il numero di coordinazione del complesso.

La mancata partecipazione degli elettroni presenti in orbitali 4f ai legami con i leganti implica che la struttura elettronica  $4f^n$  del centro metallico, alla base delle proprietà magnetiche ed elettroniche, non è significativamente alterata dalla natura e dal numero dei leganti presenti nella sfera di coordinazione. Inoltre, la struttura vibrazionale dovuta ai leganti non influenza se non marginalmente la larghezza delle transizioni f-f, che per questo motivo si presentano *sharp*.

### **Proprietà elettroniche e magnetiche**

Come descritto precedentemente, gli elettroni 4f non sono coinvolti nella formazione di legami e l'influenza del campo generato dai leganti sui livelli energetici del centro metallico è molto bassa; le proprietà magnetiche ed elettroniche dei complessi dei lantanidi dipendono infatti pressoché esclusivamente dalla configurazione elettronica  $4f^n$ . Per la corretta descrizione delle proprietà legate alla struttura elettronica dello ione metallico va però tenuto conto dell'enorme influenza dell'interazione spin-orbita.

Ad eccezione di  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$ , i lantanidi contengono elettroni spaiati e sono paramagnetici. In un qualsiasi ione  $\text{Ln}^{3+}$  gli spin di tutti gli elettroni vengono accoppiati insieme e addizionati vettorialmente, determinando il numero quantico di spin S. La composizione dei momenti angolari orbitali dei singoli elettroni porta ad un momento

angolare orbitale totale, caratterizzato dal numero quantico L. L'interazione tra momento angolare orbitale e momento angolare di spin è molto intensa nel caso dei lantanidi ed è descritta attraverso il numero quantico J, i cui valori possibili dipendono da S e da L. Per un dato ione  $\text{Ln}^{3+}$  sono possibili numerosi stati elettronici caratterizzati da diversi valori di S, L e J. (Figura 1.2)

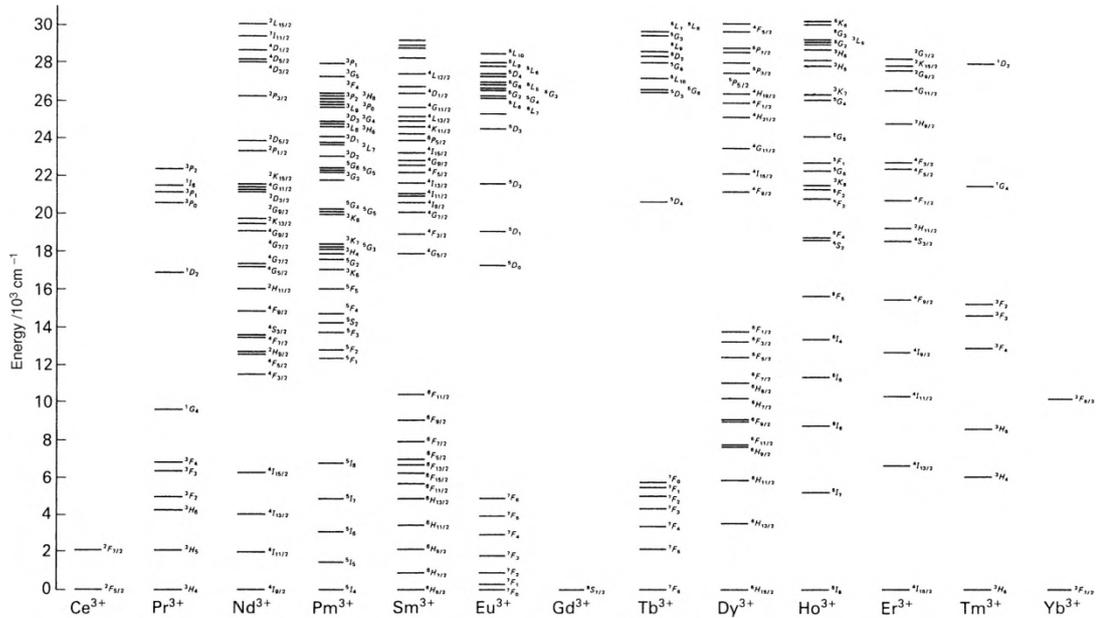


Figura 1.2: Stati elettronici per gli ioni trivalenti dei lantanidi. [8]

Al valore di L viene associato un simbolo (Tabella 1.2). Il valore S determina la molteplicità  $(2S+1)$  indicata ad apice, mentre il valore J varia da  $|L + S|$  a  $|L - S|$  ed è indicato a pedice.

Tabella 1.3: Simbolo corrispondente al valore del numero quantico L

L	0	1	2	3	4	5	6	7
Simbolo	S	P	D	F	G	H	I	K

Lo stato fondamentale viene determinato seguendo le regole di Hund:

- la molteplicità di spin ( $2S + 1$ ) è la più alta possibile;
- nel caso in cui sia presente più di un termine con la stessa molteplicità di spin, lo stato fondamentale ha il valore di L maggiore;
- per configurazioni elettroniche  $f^n$  con  $n \leq 7$ , J per lo stato fondamentale ha il valore più basso, mentre con  $n > 7$ , J ha il valore più alto.

Il momento magnetico per gli ioni trivalenti dei lantanidi è indipendente dalle strutture dei composti di coordinazione e per questa ragione non è possibile utilizzarlo per determinare la geometria di coordinazione, come a volte è possibile con i complessi metallici del blocco d.

Il momento magnetico è dato dall'equazione:

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)}$$

Dove il fattore di Landè  $g_J$  è dato dall'equazione:

$$g_J = \frac{3}{2} + \left[ \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right]$$

L'energia di accoppiamento spin-orbita rende solitamente elevata la separazione dello stato fondamentale dagli stati eccitati caratterizzati da diversi valori di J. L'accoppiamento spin-orbita è solitamente dell'ordine delle migliaia di  $\text{cm}^{-1}$ . Nel caso di ioni come  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  possono comunque essere popolati in condizioni ordinarie anche alcuni stati eccitati caratterizzati da valori di J diversi da quello fondamentale, con conseguente influenza sul momento magnetico complessivo. Ad esempio, per lo ione trivalente dell'eurobio il momento magnetico risulterebbe pari a zero considerando solo lo stato fondamentale  ${}^7F_0$ . Il contributo degli stati eccitati porta ad un momento magnetico effettivo superiore a  $3\mu_B$ . La tabella 1.4 riporta il momento magnetico per gli ioni  $\text{Ln}^{3+}$ .

Tabella 1.4: Momenti magnetici teorici e sperimentali per ioni Ln(III) allo stato fondamentale e a temperatura ambiente.

	$f^n$	Ground term	Predicted $\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$	$\mu_{\text{eff}} \text{M(phen)}_2(\text{NO}_3)_3 (\mu_B)$
La	0	$^1S_0$	0.00	0
Ce	1	$^2F_{5/2}$	2.54	2.46
Pr	2	$^3H_4$	3.58	3.48
Nd	3	$^4I_{9/2}$	3.68	3.44
Pm	4	$^5I_4$	2.83	
Sm	5	$^6H_{5/2}$	0.85	1.64
Eu	6	$^7F_0$	0.00	3.36
Gd	7	$^8S_{7/2}$	7.94	7.97
Tb	8	$^7F_6$	9.72	9.81
Dy	9	$^6H_{15/2}$	10.63	10.6
Ho	10	$^5I_8$	10.60	10.7
Er	11	$^4I_{15/2}$	9.59	9.46
Tm	12	$^3H_6$	7.57	7.51
Yb	13	$^2F_{7/2}$	4.53	4.47
Lu	14	$^1S_0$	0.00	0

L'influenza dei leganti può portare alla separazione di un livello caratterizzato da un certo numero di numeri quantici S, L e J in un insieme di sottolivelli. Tale perdita di degenerazione è nota come effetto Stark ed è caratterizzata da energie relativamente basse, tipicamente dell'ordine di centinaia di  $\text{cm}^{-1}$ , al contrario di quanto si osserva comunemente nei complessi degli elementi del blocco d.

Gli ioni trivalenti dei lantanidi, caratterizzati dal guscio f parzialmente occupato, assorbono radiazione elettromagnetica, in particolare nelle regioni del visibile e del vicino infrarosso. Le transizioni f-f hanno coefficienti di estinzione molare bassi, non essendoci cambio di parità degli orbitali (proibite secondo Laporte). Non tutte le terre rare danno origine a transizioni f-f, in particolare  $\text{La}^{3+}$  ( $f^0$ ),  $\text{Lu}^{3+}$  ( $f^{14}$ ). Alcune transizioni, come in  $\text{Ce}^{3+}$  ( $f^1$ ) e  $\text{Yb}^{3+}$  ( $f^{13}$ ), avvengono invece tra livelli che si differenziano solo per il valore di J.<sup>[10]</sup>

Gli spettri elettronici di composti lantanoidici assomigliano a quelli di ioni liberi, aspetto assolutamente in contrasto con la chimica di coordinazione dei complessi di metalli di transizione. Conseguentemente al fatto che il campo dei leganti non altera in modo significativo le energie dei vari livelli, le frequenze di assorbimento sono scarsamente dipendenti dalla sfera di coordinazione e l'influenza del campo cristallino può essere trattata come una perturbazione (effetto Stark) dei livelli  $^{2S+1}L_J$ . La simmetria e la polarizzabilità del campo dei leganti influenzano principalmente le intensità relative delle transizioni f-f. Per certi ioni esistono transizioni, dette ipersensitive (ad esempio, per  $\text{Eu}^{3+}$

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ), la cui intensità è particolarmente sensibile rispetto al contesto strutturale in cui il centro metallico si trova.<sup>[11]</sup>

Nella Figura 1.3 vengono riportate le emissioni tipiche dei cationi lantanoidici Ln(III).

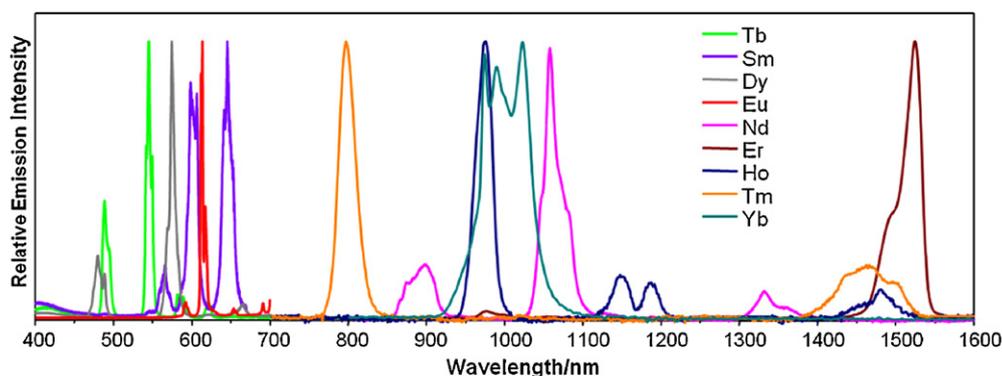


Figura 1.3: Spettri di emissione normalizzati di complessi luminescenti di lantanidi in soluzione.

## 1.2 Fotoluminescenza

### Proprietà generali

La luminescenza è una tra le proprietà più interessanti dei composti di coordinazione degli ioni lantanoidici. Uno ione Ln(III) in stato eccitato può decadere allo stato fondamentale seguendo un percorso radiativo, emettendo radiazione nella regione del visibile e/o nel vicino infrarosso. In base al metodo di eccitazione si distinguono diversi tipi di luminescenza e la fotoluminescenza è l'emissione di radiazione che si ha in seguito all'eccitazione attraverso una radiazione elettromagnetica.

Un aspetto affascinante dei complessi di ioni Ln(III) fotoluminescenti si può ritrovare nella purezza dei colori della luce emessa. Le lunghezze d'onda della luce emessa dipendono largamente dallo ione e molto meno dall'ambiente che circonda il centro metallico, come illustrato in precedenza.

La maggior parte degli ioni  $\text{Ln}^{3+}$  emettono nel visibile, come ad esempio lo ione  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  $J = 0-4$ , rosso),  $\text{Tb}^{3+}$  ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$ ,  $J = 6-3$ , verde),  $\text{Sm}^{3+}$  ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_1$ ,  $J = 5/2-11/2$ , arancio). Gli ioni  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  sono tra i più conosciuti come emettitori luminescenti nel

NIR, anche se  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  mostrano transizioni nella regione del vicino infrarosso oltre che nel visibile.

Quando si discute riguardo alla luce emessa da complessi di lantanidi si usa il termine luminescenza, piuttosto che fosforescenza o fluorescenza; questi ultimi due termini implicano precisi meccanismi di emissione e vengono solitamente utilizzati quando si parla di radiazione emessa da molecole organiche. La fluorescenza è l'emissione singoletto-singoletto (transizione permessa di spin) mentre la fosforescenza è l'emissione tripletto-singoletto (transizione proibita di spin).

Nel caso dei lantanidi l'emissione è causata da transizioni che avvengono all'interno della *shell* 4f. Poiché la *shell* 4f è ben separata dalla *shell* 5s<sup>2</sup> e dalla *shell* 5p<sup>6</sup>, i leganti coordinati perturbano in maniera molto limitata la configurazione elettronica dello ione trivalente. Per questo motivo, come gli spettri di assorbimento anche gli spettri di emissione presentano bande strette e tutte le emissioni dei composti di uno stesso lantanide hanno sostanzialmente le stesse frequenze. In Tabella 1.5 sono riportate le transizioni solitamente più intense degli ioni lantanidi emettitori nel visibile e le loro lunghezze d'onda tipiche. Alcune transizioni e relative lunghezze d'onda vengono mostrate in Tabella 1.5.

Tabella 1.5: Principali transizioni luminescenti di ioni di lantanidi emettitori nel visibile

Lanthanide	Transition	Wavelength (nm)
Sm	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$	594
Eu	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	616
Gd	$^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^7\text{S}_{7/2}$	310
Tb	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	543
Dy	$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	479

La simmetria della sfera di coordinazione influenza le intensità relative delle singole transizioni e la loro struttura fine, la quale è dipendente dalla perdita di degenerazione dei livelli J per *effetto Stark*. Infine, i tempi di vita delle emissioni dei lantanidi sono ordini di grandezza maggiori rispetto a quelle dei comuni composti organici fluorescenti.<sup>[12]</sup>

Sfortunatamente la fotoluminescenza dei comuni sali dei lantanidi è molto debole, in primo luogo a causa dei bassissimi coefficienti di assorbimento molare di tali ioni, in molti casi minore di  $10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Tuttavia, il problema dei bassi assorbimenti degli ioni  $\text{Ln}^{3+}$  può essere superato coordinando il centro metallico con leganti opportuni.

## Effetto Antenna

Il trasferimento di energia da legante a metallo è noto come effetto-antenna. Un modo per ottenere un apprezzabile miglioramento delle proprietà luminescenti dei complessi di ioni trivalenti di lantanidi è usare un cromoforo con elevato coefficiente di assorbimento come legante, che successivamente trasferisce l'energia assorbita agli stati eccitati dello ione lantanide.<sup>[13]</sup>

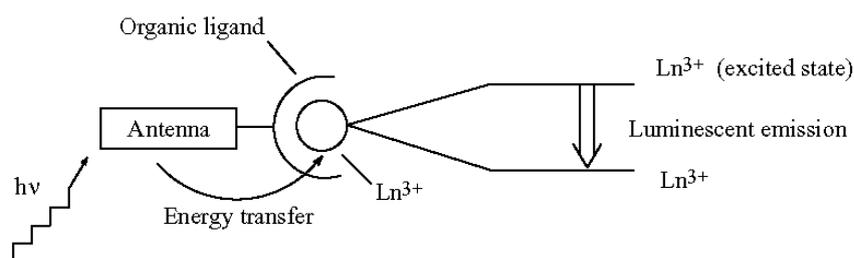


Figura 1.4: Effetto antenna<sup>[8]</sup>

Nel percorso più comune lo stato emittente dello ione  $\text{Ln}^{3+}$  può essere popolato attraverso trasferimento energetico da parte di livelli eccitati dei leganti coordinati, in particolare dallo stato di tripletto, come presentato in Figura 1.5. È stato comunque osservato che il trasferimento energetico ai livelli risonanti degli ioni  $\text{Ln}^{3+}$  può avvenire anche da uno stato eccitato di singoletto del legante.<sup>[14]</sup>

Le lunghezze d'onda utilizzate per l'eccitazione dipendono dalla ione considerato. Ad esempio, i livelli risonanti per gli ioni  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  si trovano rispettivamente intorno a  $17200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $20400 \text{ cm}^{-1}$  e  $10100 \text{ cm}^{-1}$ , come si può osservare in Figura 1.6, pertanto il livello eccitato del legante alla base dell'effetto-antenna deve trovarsi sufficientemente al di sopra di tali valori.

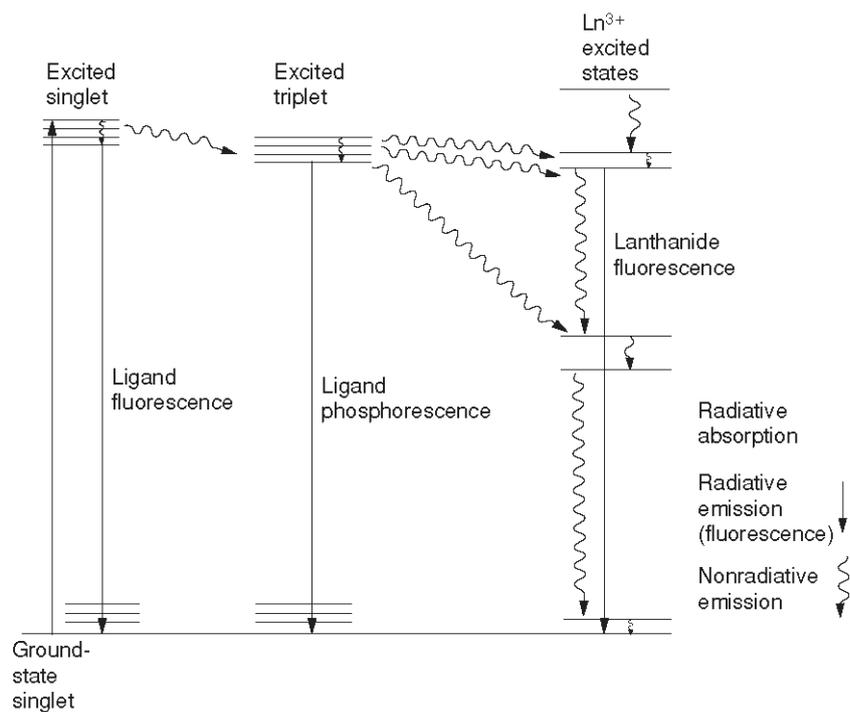


Figura 1.5: Meccanismo di luminescenza nei complessi di Ln (III) basato sul trasferimento legante-metallo.<sup>[8]</sup>

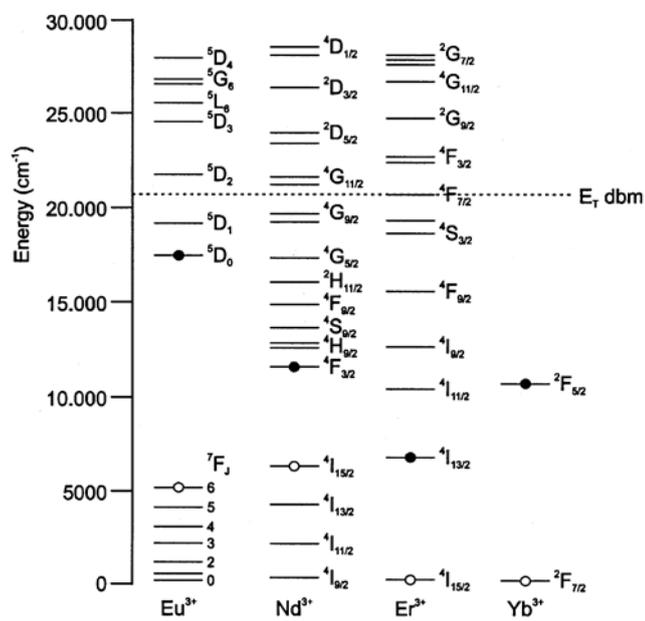


Figura 1.6: Diagramma energetico per il livelli energetici 4f responsabili della luminescenza dei lantanidi.<sup>[15]</sup>

L'efficienza del trasferimento dipende dalle energie relative degli stati eccitati dei leganti rispetto al livello risonante del centro metallico. Lo stato eccitato del legante deve avere energia più elevata rispetto al livello emittente dello ione  $\text{Ln}^{3+}$  per ridurre il *back-energy transfer*. Una separazione energetica troppo elevata rende però competitivi processi di decadimento radiativo a carico del legante, quali fluorescenza e fosforescenza.

L'emissione di un fotone non è comunque l'unica via di decadimento possibile per uno ione  $\text{Ln}^{3+}$  in stato eccitato. Si può ad esempio avere decadimento non radiativo attraverso vibrazioni, in particolare se vicino al centro metallico sono presenti oscillatori ad energia relativamente elevata quali legami O-H, N-H e in misura minore C-H.<sup>[16]</sup>

Per questo motivo è raro osservare fotoluminescenza di complessi in soluzione acquosa, a meno che i leganti non riescano a mantenere le molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  sufficientemente lontane dallo ione lantanide. Il *quenching* vibrazionale viene ridotto sostituendo gli atomi di idrogeno dei leganti vicini al centro metallico con nuclei più pesanti, come il deuterio o il fluoro, per quanto quest'ultimo tipo di sostituzione altera in modo sensibile le proprietà elettroniche dei leganti stessi. Minore è l'energia dell'emissione luminescente, maggiore è l'influenza attesa da parte di percorsi di decadimento non radiativo (*energy gap law*). In particolare, è discriminante per l'influenza del decadimento non radiativo il salto energetico tra il livello J a più bassa energia dello stato eccitato e il livello J a più alta energia della configurazione elettronica fondamentale.

Ad esempio, lo spegnimento vibrazionale influenza maggiormente l'europio (emettitore rosso) del terbio (emettitore nel verde). Perché il decadimento vibrazionale sia efficiente è infatti necessario che il salto energetico tra stato fondamentale e stato eccitato dello ione  $\text{Ln}^{3+}$  corrisponda ad un numero relativamente limitato di quanti vibrazionali. Ad esempio, lo stato risonante  $^5\text{D}_0$  di  $\text{Eu}^{3+}$  è disattivato non radiativamente dal quarto sovratono della vibrazione O-H e dal quinto sovratono della vibrazione O-D. L'intensità della transizione vibrazionale dipende dal fattore di Franck-Condon, ovvero dal quadrato dell'integrale di sovrapposizione tra le funzioni d'onda vibrazionali corrispondenti allo stato fondamentale e al sovratono di interesse. Il fattore di Franck-Condon è proporzionale a  $(v!)^{-1}$ , dove  $v$  è il numero quantico indicante il sovratono. Al crescere di  $v$  si ha una rapida diminuzione del fatto di Franck-Condon e conseguentemente una minore influenza da parte dello spegnimento vibrazionale.

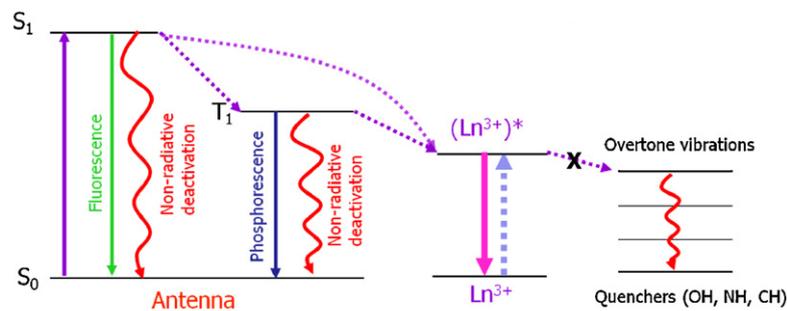


Figura 1.7: Meccanismo di luminescenza e di quenching vibrazionale.

Un altro fenomeno di spegnimento della luminescenza è detto *concentration quenching* e si ha in soluzioni concentrate e materiali contenenti quantità eccessive di cromoforo. La formazione di aggregati e il trasferimento di energia fra molecole identiche può portare ad una riduzione dell'efficienza fotoluminescente.

La resa quantica intrinseca  $Q_i$  esprime l'influenza dei processi di decadimento non radiativo sull'emissione luminescente.<sup>[17]</sup>

Ponendo che la velocità del decadimento radiativo e dello spegnimento non radiativo dipendano rispettivamente dalle costanti di velocità  $k_r$  e  $k_{nr}$ , la resa quantica intrinseca è data dal rapporto:

$$Q_i = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}$$

Nel caso in cui la velocità di spegnimento non radiativo sia zero  $k_{nr} = 0$  e  $Q_i = 1$ . Il reciproco della costante di velocità è un tempo di vita. In particolare, il reciproco di  $k_r$  è il tempo di vita radiativo  $\tau_r$ , mentre il reciproco della somma delle costanti cinetiche è il tempo di vita osservato  $\tau_{obs}$ . La resa quantica intrinseca è data quindi dal rapporto:

$$Q_i = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}}$$

La resa quantica  $Q_i$  cresce riducendo la temperatura, dato che diminuisce l'influenza dei processi di decadimento vibrazionale. La resa fotoluminescente complessiva di un complesso a base di lantanidi con leganti antenna dipende però non solo dai possibili fenomeni di decadimento non radiativo, ma anche dall'efficienza del trasferimento energetico dall'antenna allo ione metallico e dal coefficiente di estinzione molare dell'antenna.<sup>[18]</sup>

I composti comunemente impiegati come leganti antenna sono chelanti ossigenati  $\pi$ -coniugati, eterocicli aromatici come derivati delle polipiridine, fosfinossidi, solfossidi e polieterei. Un'antenna può essere un legante avente struttura elettronica  $\pi$ -delocalizzata, caratterizzato da coefficiente di estinzione alto ed elevata efficienza di *intersystem crossing*. La ricerca di nuovi leganti è continua e tra i sistemi recentemente oggetto di studio possono essere citati i tris(bipiridil)criptandi di Lehn, i calixareni e macrocicli sostituiti contenenti fenantridina.

La Figura 1.8 riporta i livelli energetici degli stati eccitati di alcuni leganti in comparazione con i livelli risonanti di  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$ .

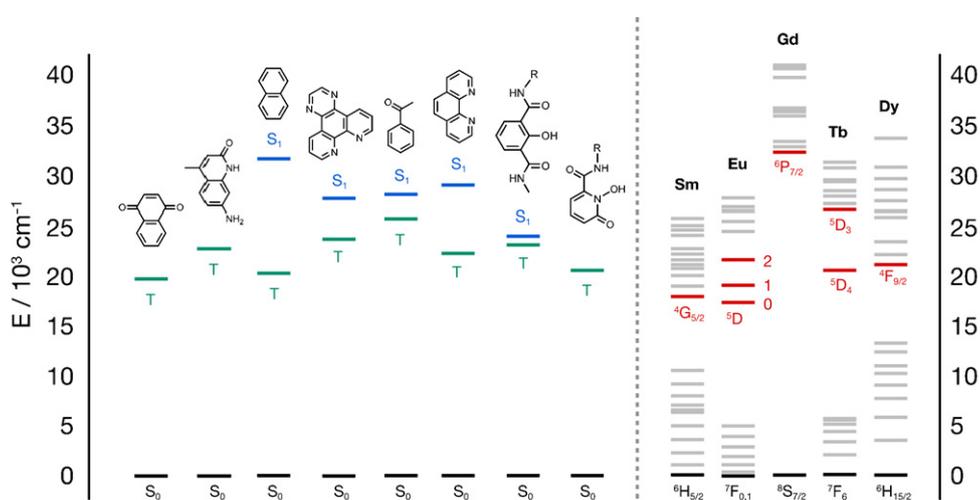


Figura 1.8: Diagramma di energia dei livelli di emissione di alcuni ioni  $\text{Ln}^{3+}$  e alcuni cromofori.

Weissman nel 1942 fu il primo ad osservare l'effetto antenna su complessi di lantanidi con leganti  $\beta$ -dichetonati. Solo negli anni '60 realizzarono appieno le potenzialità di questi leganti nel campo dei materiali luminescenti.<sup>[19]</sup>

### 1.3 $\beta$ -dichetonato complessi dei lantanidi

I  $\beta$ -dichetonato complessi di lantanidi sono composti di coordinazione aventi come centro metallico uno ione trivalente appartenente alla serie dei lantanidi e come legante un chelante di tipo 1,3-dichetonato.

Questi complessi sono i più popolari e i più investigati tra i composti di coordinazione luminescenti. La popolarità dei  $\beta$ -dichetonati è dovuta principalmente alla disponibilità di leganti aventi diversi sostituenti e dalla relativa facilità di sintesi dei complessi corrispondenti. Ad ogni modo, lo stimolo principale, attuale e passato, nelle attività di ricerca sui composti di coordinazione di terre rare con  $\beta$ -dichetonati consiste nel loro potenziale impiego in numerose applicazioni.

Il primo  $\beta$ -dichetonato complesso avente come centro metallico una terra rara è stato sintetizzato da Urbain alla fine del diciannovesimo secolo. Dalla fine degli anni '50 all'inizio degli anni '60 questi composti sono stati utilizzati in processi di estrazione solvente-solvente. In seguito, nella seconda metà degli anni '60 vennero riconosciuti come composti laser-attivi. Il periodo in cui questo tipo di complessi hanno avuto maggior successo è identificabile tra il 1970 e il 1985, come reagenti di *shift* paramagnetico per NMR.

Durante gli anni '90 questi composti sono stati studiati sia come materiali elettroluminescenti in OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) che come catalizzatori in reazioni organiche.

I  $\beta$ -dichetonati sono ottenuti per deprotonazione dei  $\beta$ -dichetoni. La deprotonazione sul ponte metilenico tra i due gruppi carbonilici richiede una base relativamente debole grazie alla stabilizzazione per risonanza della base coniugata che si forma.

I sostituenti sui gruppi carbonilici possono essere gruppi alchilici, anche fluorurati, gruppi aromatici o gruppi etero-aromatici. La molecola più semplice appartenente alla famiglia dei  $\beta$ -dichetoni è l'acetilacetone (Hacac), dove il sostituente su entrambi i carboni carbonilici è il gruppo metilenico. Lo ione acetilacetonato (acac) è la corrispondente base coniugata. Tutti gli altri  $\beta$ -dichetoni si possono considerare derivati dell'acetilacetone per formale sostituzione dei gruppi metili. L'acidità degli atomi di idrogeno metilenici dipende fortemente dalla capacità elettrone-attraente dei gruppi legati agli atomi di carbonio carbonilici. I  $\beta$ -dichetoni più comuni sono riportati in Figura 1.9.

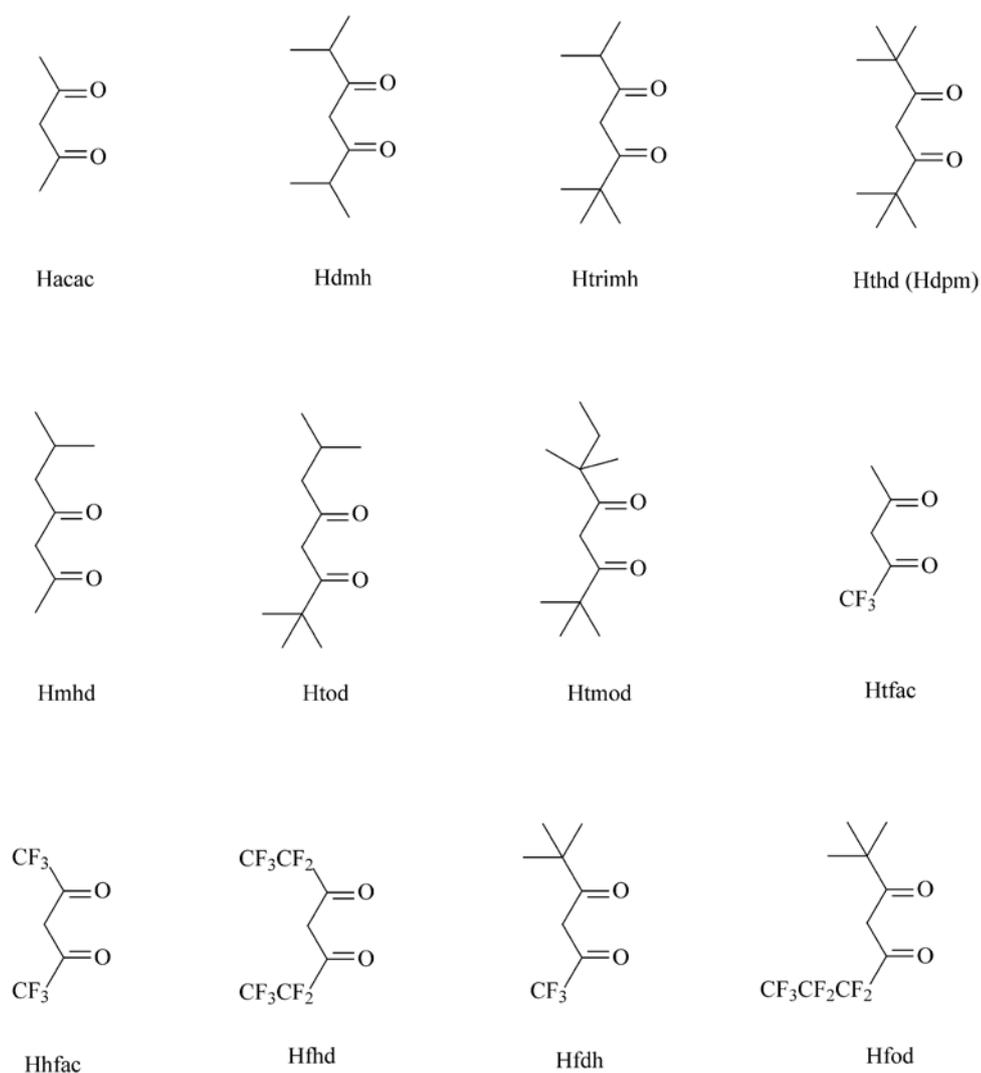


Figura 1.9: Alcuni esempi di  $\beta$ -dichetoni con sostituenti diversi sugli atomi di carbonio carbonilici.

Bisogna considerare principalmente tre tipi di  $\beta$ -dichetonato complessi di ioni trivalenti di lantanidi: tris( $\beta$ -dichetonato) complessi, addotti con basi di Lewis del tris( $\beta$ -dichetonato) complesso, tetrakis( $\beta$ -dichetonato) complessi.

I complessi neutri hanno 3 leganti 1,3-dichetonato intorno al centro metallico e possono essere rappresentati dalla formula  $[\text{Ln}(\beta\text{-dike})_3]$ . Poiché la sfera di coordinazione non è saturata lo ione può espandere la sua sfera con formazione di oligomeri, oppure può saturare la sua sfera di coordinazione formando addotti con basi di Lewis, principalmente ossigeno- o azoto-donatrici, alcune delle quali sono riportate in Figura 1.10.

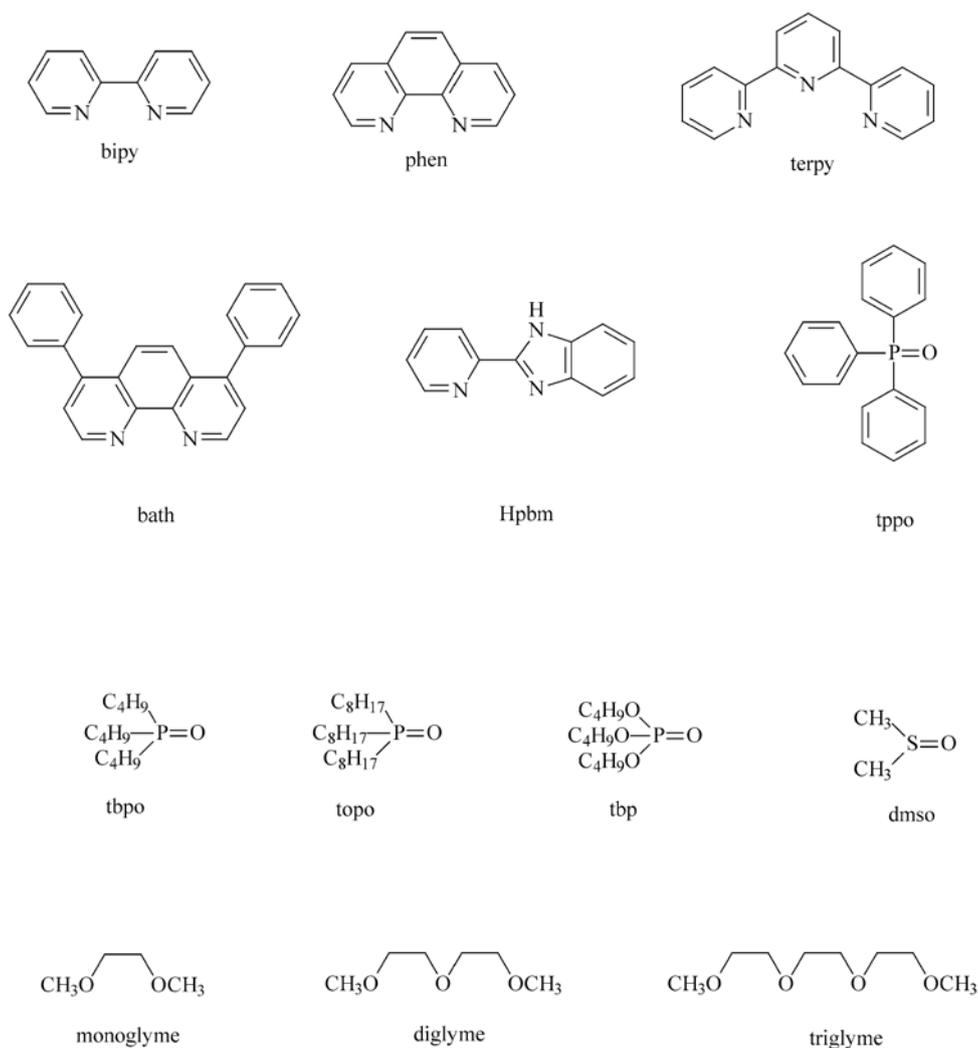


Figura 1.10: Esempi di basi di Lewis impiegate per la saturazione della sfera di coordinazione di Ln(III) in  $\beta$ -dichetonato complessi.

E' anche possibile arrangiare quattro chelanti intorno al centro metallico per formare il complesso tetrakis ( $\beta$ -dichetonato) con formula generale  $[\text{Ln}(\beta\text{-dike})_4]^-$ . Questi ultimi complessi sono anionici. Il catione può essere uno ione di un metallo alcalino ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) oppure più frequentemente si impiega una base organica protonata oppure un sale d'ammonio o di arsonio quaternarizzato. La geometria di coordinazione dei  $\beta$ -dichetonato complessi con numero di coordinazione otto può essere descritta sia dal dodecaedro con simmetria  $D_{2d}$  che dall'antiprisma quadrato con geometria  $D_{4d}$ . In certi casi informazioni circa la prima sfera di coordinazione possono essere ricavate dagli spettri di emissione.

La scelta dei sostituenti ai carboni carbonilici influisce sulle proprietà di coordinazione del complesso e sulle proprietà fisiche dei corrispondenti composti di coordinazione. Per esempio gli acetilacetionato-complexi e i complessi di  $\beta$ -dichetonati perfluorurati sono termicamente instabili. Sostituenti come il tert-butile aumentano la volatilità e la solubilità del complesso in solventi organici. I colori dei complessi terre rare  $\beta$ -dichetonati sono bianchi, gialli o marroni e in generale il colore è determinato dal colore del legante stesso. Solo nel caso di leganti bianchi si può notare il colore dello ione metallico e nel caso dei derivati di europio i complessi appaiono rosa alla luce del giorno a causa dell'intensa fotoluminescenza.

Le procedure sintetiche per questi complessi risalgono al 1964. I primi tentativi di sintesi riportano prodotti impuri, tris-complessi probabilmente idrati oppure con formazione di specie polimeriche. La sintesi di tris-acetilacetionato complessi anidri è molto complicata, dato che l'insaturazione della sfera di coordinazione rende agevole la coordinazione di molecole d'acqua. In letteratura sono noti alcuni esempi di tris( $\beta$ -dichetonato) complessi aventi come centro metallico  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Y^{3+}$ .

La prima sintesi nota per la preparazione di  $\beta$ -dichetonato complessi di lantanidi in forma pura, denominata "metodo della piperidina", risale al 1961 e consiste nell'aggiunta di piperidina ad una soluzione di  $LnCl_3$  e  $\beta$ -dichetone in acqua e metanolo o etanolo (Figura 1.11). Tale metodica è stata successivamente ottimizzata da Crosby e Whan.<sup>[20]</sup>

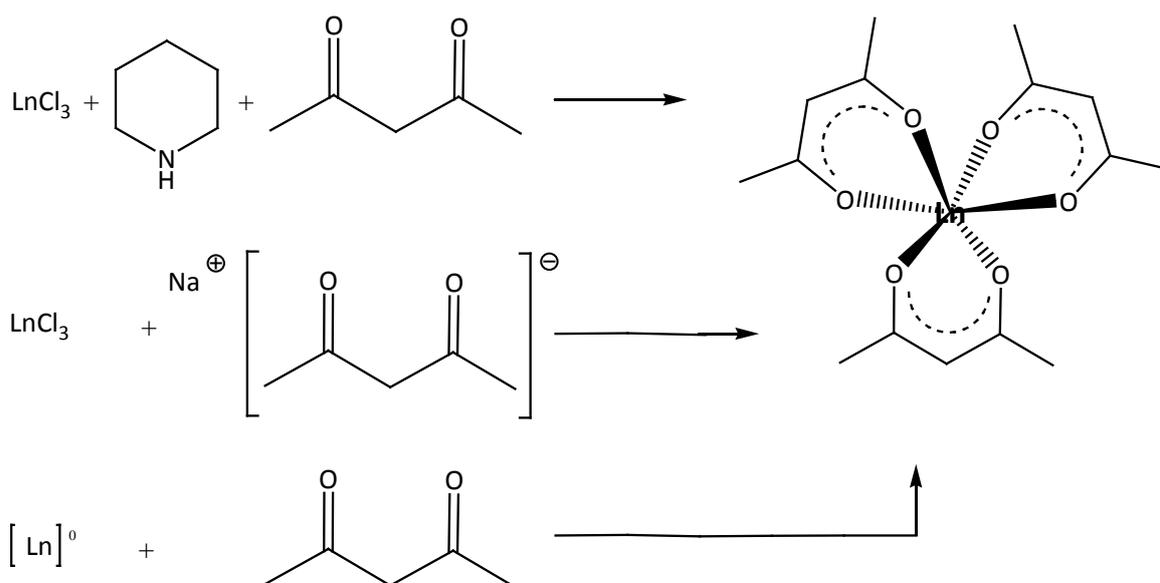


Figura 1.11: Esempio di sintesi di  $\beta$ -dichetonato complessi.

Attualmente le principali strategie di sintesi comunemente adottate si basano su reazioni di metatesi tra sali di sodio di  $\beta$ -dichetonati e sali di lantanidi (cloruri o nitrati) in acqua o etanolo come solvente.

Un ulteriore approccio alla coordinazione di  $\beta$ -dichetonati a ioni  $\text{Ln}^{3+}$  si basa sulla reazione dei corrispondenti  $\beta$ -dichetoni con gli elementi dello stato metallico, con corrispondente sviluppo di idrogeno.

Nel 1942 fu Weissman il primo ad osservare fenomeni di luminescenza per il complesso di europio (III) con salicilaldeide e successivamente indagò complessi con le basi coniugate di benzoilacetone, dibenzoilmetano e meta-nitrobenzoilacetone.

Come già spiegato in precedenza, attraverso radiazione ultravioletta, i leganti organici dei complessi di lantanidi vengono eccitati al primo stato eccitato di singoletto ( $S_1 \leftarrow S_0$ ). Attraverso un percorso di intersystem-crossing dallo stato di singoletto  $S_1$  viene popolato lo stato  $T_1$ , che può a sua volta andare a popolare lo stato eccitato di uno ione lantanide per transizione non radiativa. La luminescenza è possibile solamente se si vanno a popolare i livelli risonanti dello ione del lantanide preso in considerazione. Per il meccanismo appena descritto i  $\beta$ -dichetonati permettono la luminescenza in molti complessi di europio (III), ma non sono solitamente leganti adatti alla sintesi di complessi luminescenti di terbio (III). La ragione è attribuibile al mancato *match* tra lo stato di tripletto del legante  $\beta$ -dichetonato e il livello risonante  $^5D_4$  dello ione  $\text{Tb}^{3+}$ . Un modo per ovviare alla debole luminescenza dovuta alla mancata popolazione del livello risonante è modificare i sostituenti sui carboni carbonilici.<sup>[21]</sup>

I  $\beta$ -dichetonato complessi aventi come sostituenti ai carboni carbonilici catene lunghe perfluorurate mostrano intensa luminescenza, probabilmente la formazione di una *shell* idrofobica attorno allo ione lantanide dalla parte delle catene perfluorurate allontana le molecole d'acqua e riduce notevolmente il *quenching*.

Tra i complessi fotoluminescenti efficienti vanno citati quelli aventi formula generale  $[\text{Ln}(\beta\text{-dike})_3\text{L}]$ , dove L è un chelante bidentato (Figura 1.10). In questi composti l'effetto antenna è dato sia dai leganti  $\beta$ -dichetonati che dalla base di Lewis impiegata anche per saturare la sfera di coordinazione. I complessi ternari con 1,10-fenantrolina o 2,2'-bipiridina mostrano lo stesso comportamento dei perfluorurato  $\beta$ -dichetonato complessi. Uno dei limiti più comuni dei composti di coordinazione dei lantanidi con 1,3-dichetoni è la scarsa fotostabilità. Ciò nonostante, la fotoluminescenza dei  $\beta$ -dichetonato complessi di

ioni trivalenti della serie dei lantanidi si è rivelata una caratteristica molto interessante per la preparazione di materiali ibridi luminescenti.

Le matrici in grado di ospitare un complesso fotoluminescente possono essere divise in prima approssimazione in due famiglie: matrici inorganiche, solitamente basate su silicati e allumino silicati, e matrici organiche polimeriche.

Particolari materiali vetrosi a base di silicati possono essere preparati a bassa temperatura, mediante un approccio di tipo sol-gel. I vantaggi dell'approccio sol-gel includono maggior purezza dei materiali ottici ottenuti e condizioni di sintesi più convenienti. Il processo di sintesi di tipo sol-gel di matrici per complessi fotoluminescenti è fra i più studiati in quanto le applicazioni per questi materiali comprendono la produzione di fibre ottiche, materiali antiriflesso, vetri fotocromici e materiali luminescenti nelle celle solari.<sup>[22]</sup>

In alternativa sono stati messi a punto silicati organici, chiamati *ormosils*, per ovviare a problemi di diminuzione o perdita di luminescenza che si riscontrano a volte in matrici di tipo sol-gel.<sup>[23]</sup>

I polimeri organici sono un'ottima matrice per complessi di lantanidi perché presentano diversi vantaggi quali l'alta resistenza, la flessibilità e la leggerezza. I processi di polimerizzazione sono semplici, poco costosi e hanno richieste energetiche inferiori rispetto alla produzione di vetri a base di silicati. Alcuni esempi di polimeri impiegati sono il polimetilmetacrilato (PMMA), il polivinilalcol (PVA), il polietilene (PE) e il polistirene (PS). Per la luminescenza nell'infrarosso vengono usati polimeri fluorurati o deuterati come P-FiPMA (poli(esafluoroisopropil metacrilato)), e PMMA-d<sup>8</sup>.<sup>[24]</sup>

## 1.4 Nitromalonaldeide

Il primo studio approfondito relativo alla chimica della nitromalonaldeide risale al 1959 nonostante la molecola fosse conosciuta da più di ottant'anni.<sup>[25]</sup> Prima della fine degli anni '50 questa molecola non fu mai considerata come appartenente alla famiglia dei  $\beta$ -dicarbonili. In letteratura vengono riportati diversi metodi per ottenere la nitromalonaldeide, una delle possibili sintesi impiega come reagenti di partenza l'acido mucobromico e il nitrito di sodio.<sup>[26]</sup> A causa della sua scarsa stabilità, la

nitromalonaldeide viene isolata e conservata sotto forma di sale sodico. L'anione è infatti stabilizzato per risonanza e le principali forme di risonanza vengono riportate in Figura 1.12.<sup>[27]</sup>

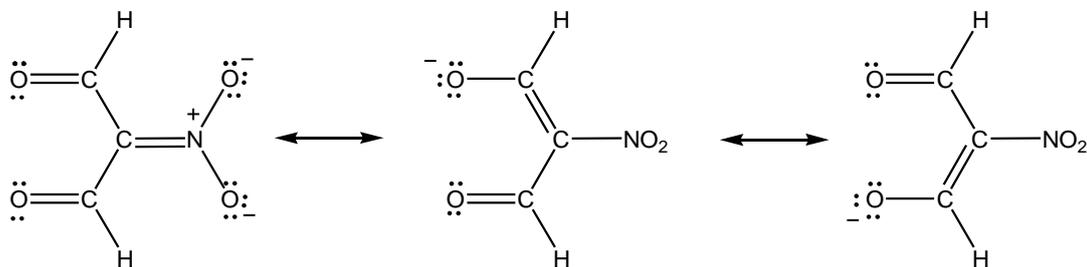


Figura 1.12: Strutture di risonanza della base coniugata della nitromalonaldeide.

In letteratura vengono riportati composti di coordinazione di metalli di transizione, aventi come legante la base coniugata della nitromalonaldeide.<sup>[28]</sup> L'ottenimento di questi composti ha chiarito il ruolo di un sostituente elettron-attrattore sul ponte metilenico tra i due carboni carbonilici, sulla formazione, stabilità e reattività di questi complessi.

Al contrario, non sono stati trovati in letteratura tentativi riguardanti sintesi di complessi di lantanidi aventi come legante la base coniugata della nitromalonaldeide.

## 1.5 Scopo della tesi

Lo scopo di questa tesi di laurea è la sintesi e lo studio della chimica di coordinazione di complessi del gruppo 3 e dei lantanidi con la base coniugata della nitromalonaldeide. Particolare interesse sarà dedicato alle proprietà di tale legante assieme ad opportuni cromofori organici come antenne nei confronti di centri metallici dei lantanidi emittenti nel visibile e nel vicino infrarosso. Il drogaggio di materiali polimerici al fine di ottenere plastiche fotoluminescenti con i complessi sintetizzati è l'ultimo obiettivo di questa tesi di laurea.

## PARTE SPERIMENTALE

## 2.1 Strumentazione

Le analisi elementari (C, H, N) sono state effettuate presso l'Università di Padova utilizzando lo strumento Fison EA 1108.

Le misure di conducibilità di soluzioni  $10^{-3}$  M dei complessi in diclorometano sono state effettuate alla temperatura di 25°C con un conduttimetro Radiometer CDM 83 e confrontate con i dati tabulati in letteratura.<sup>[29]</sup>

Gli spettri nella regione del medio infrarosso sono stati registrati impiegando uno spettrometro Perkin-Elmer SpectrumOne in un intervallo di frequenze comprese tra 4000 e  $400\text{ cm}^{-1}$ . I campioni per le misure sono stati preparati disperdendo i complessi in KBr.

Gli spettri di assorbimento di campioni in soluzione nelle regioni UV-visibile e vicino infrarosso sono stati registrati utilizzando uno spettrofotometro Perkin-Elmer Lambda 40 in un intervallo compreso tra 230 e 1100 nm.

Le misure di emissione fotoluminescente (PL), eccitazione fotoluminescente (PLE) e decadimento nel tempo sono state eseguite presso il CIVEN (Coordinamento Interuniversitario Veneto per le nanotecnologie) con uno spettrofluorimetro Jobin Yvon Fluorolog-3. Le misure sono state eseguite su composti puri allo stato solido e su complessi diluiti in matrici polimeriche. Lo strumento impiega una lampada allo xenon come sorgente di eccitazione, la cui lunghezza d'onda viene selezionata attraverso un monocromatore a doppio reticolo di tipo Czerny-Turner. Il sistema di rilevamento è costituito da un monocromatore a singolo reticolo iHR300 accoppiato ad un fotomoltiplicatore Hamamatsu R928. Per le misure di tempo di vita dei complessi è stata impiegata una tecnica di tipo Multi Channel Scaling (MCS), utilizzando come sorgente di eccitazione un laser pulsato Ekspla NT/342. Il laser è di tipo Nd:Yag e la lunghezza d'onda di emissione può essere variata attraverso un Optical Parametric Oscillator (OPO) nella regione compresa tra 210 e 2300 nm.

Gli spettri di risonanza magnetica nucleare (NMR) sono stati registrati a temperatura variabile mediante l'impiego di uno strumento Bruker mod. AC 200. I campioni sono stati preparati sciogliendo i complessi in  $\text{CDCl}_3$  o  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ . Negli spettri protonici ( $^1\text{H}$  NMR) è stato impiegato come standard interno la frazione parzialmente deuterata del solvente, riferita a sua volta al tetrametilsilano.

I dati cristallografici relativi al complesso **1**<sup>Y</sup> sono stati raccolti a temperatura ambiente utilizzando un diffrattometro Nonius Kappa CCD con radiazione Mo K $\alpha$  e monocromatore

a base di grafite. La struttura è stata risolta dal prof. Valerio Bertolasi, Dipartimento di Chimica e Centro di Strutturistica Difrattometrica, Università di Ferrara.

## 2.2 Reagenti e solventi

I sali anidri dei lantanidi impiegati sono prodotti Strem, utilizzati senza ulteriori purificazioni. I reagenti nitrito di sodio, acido mucobromico, cloruro di tetrafenilarsonio, trifenilfosfinossido, difenilsolfossido, tetrametiletilendiamina, 1,10-fenantrolina, 2,2':6',2''-terpiridina sono prodotti Aldrich usati senza ulteriore purificazione. I solventi organici impiegati per le sintesi sono stati anidrificati e purificati seguendo metodiche standar.<sup>[30]</sup> I solventi deuterati per spettroscopia NMR sono prodotti Euriso-Top.

## 2.3 Calcoli computazionali

L'ottimizzazione geometrica del catione  $Y[NMA]^{4+}$  è stata effettuata impiegando i funzionali DFT ibridi EDF2<sup>[31]</sup> e M06<sup>[32]</sup>. Nel primo caso i calcoli sono stati condotti in combinazione con il basis set LACVP\*\*<sup>[33]</sup>, mentre nel secondo caso con un basis set *split valence triple- $\zeta$*  polarizzato composto da 6-311G (d,p) sugli atomi leggeri e LANL2TZ (f) sul centro metallico<sup>[34]</sup>. Il modello di solvatazione implicita C-PCM per il diclorometano è stato aggiunto ai calcoli M06<sup>[35]</sup>. Il formalismo "restricted" è stato applicato in tutti i calcoli e i punti stazionari sono stati caratterizzati quali veri minimi mediante simulazioni IR. Tutti i calcoli sono stati effettuati sia senza che con vincoli di simmetria (gruppo puntuale  $D_4$ )<sup>[36]</sup>. Tutte le simulazioni su derivati neutri di ittrio sono state compiute con il metodo EDF2/LACVP\*\*. Il software impiegato<sup>[37]</sup> per i calcoli EDF2 è SPARTAN 08, mentre le ottimizzazioni effettuate impiegando il funzionale M06 sono state condotte impiegando GAUSSIAN 09.<sup>[38]</sup>

## 2.4 Sintesi del sale sodico monoidrato della nitromalonaldeide



La sintesi è stata condotta secondo una metodica nota in letteratura.<sup>[26]</sup> In un pallone da 200 mL sono stati sciolti 25.8 g (0.374 mol) di nitrito di sodio in 25 mL di acqua distillata. La soluzione è stata mantenuta sotto agitazione e riscaldata a 50°C fino alla completa solubilizzazione del solido. E' stata successivamente aggiunta nell'arco di due ore, goccia a goccia e sotto costante agitazione, un soluzione di acido mucobromico (25.8 g , 0.100 mol) in etanolo (25 mL). Al termine dell'aggiunta la soluzione viene mantenuta a 54°C per 10 minuti sotto agitazione, per poi venire raffreddata con un bagno a ghiaccio. Il precipitato giallo-arancio che si separa viene raccolto per filtrazione.

Il prodotto grezzo viene trasferito in un pallone e disciolto in 40 mL di etanolo al 95% e 10 mL di acqua distillata. La soluzione viene portata all'ebollizione e successivamente filtrata per rimuovere un solido giallo sottoprodotto di reazione. La soluzione limpida ottenuta viene raffreddata con un bagno a ghiaccio. Il prodotto solido rosa pallido che si separa è filtrato e seccato sotto vuoto. La resa è del 40%. L'avvenuta sintesi del prodotto è stata verificata per confronto dei dati IR e NMR riportati in letteratura.

## 2.5 Sintesi e caratterizzazione dei complessi

### 2.5.1 Sintesi di $(\text{AsPh}_4)[\text{Ln}(\text{NMA})_4]$ ( $\mathbf{1}^{\text{Ln}}$ , Ln = Y, Eu, Tb, Yb)

In un pallone da 100 mL, munito di ancoretta magnetica, è stata sciolta 1 mmol di tricloruro di ittrio o del lantanide opportuno in 15 mL di acqua distillata. Successivamente, sotto vigorosa agitazione magnetica è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione contenente 4 mmol (628 mg) di legante in 10 mL di acqua distillata e la miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione per 4 ore. Alla soluzione contenente il complesso si aggiunge, goccia a goccia, una soluzione preparata sciogliendo 1 mmol di cloruro di tetrafenilarsonio in 15 mL di acqua distillata. Il precipitato giallo scuro viene filtrato su gooch, lavato con acqua distillata ed essiccato sotto vuoto. La resa è stata > 90% per tutte le sintesi.

### Caratterizzazione di 1<sup>Y</sup>

Analisi elementare per C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>AsN<sub>4</sub>O<sub>16</sub>Y, calcolato (%): C 46.2, H 3.01, N 5.98; trovato (%): C 45.9, H 3.05, N 5.95.

$$\Lambda_M = 45 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2.$$

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1644 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{a}}_{\text{NO}_2} = 1509 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2} = 1314 \text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298K, nm): 293 ( $\epsilon = 55000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K,  $\delta$ ): 9.58 (s, 8H, *NMA-H*); 8.00-7.55 (m, 20H, *AsPh<sub>4</sub>*). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K,  $\delta$ ): 182.9 (*HC=O*); 135.4 (*AsPh<sub>4</sub>-Cipso*); 135.2, 132.8, 131.5 (*AsPh<sub>4</sub>-CH*); 120.2 (*C-NO<sub>2</sub>*).

Crystallographic data.

Formula	[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>16</sub> Y][C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> As] <sup>+</sup>		
M	936.45	F(000)	944
Space group	<i>P</i> -1	$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	24.88
Crystal system	Triclinic	Measured Reflections	22838
a/Å	10.7426(2)	Unique Reflections	10914
b/Å	13.4270(2)	R <sub>int</sub>	0.0346
c/Å	14.1483(3)	Obs. Refl.ns [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	8199
$\alpha/^\circ$	71.1379(6)	$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}/^\circ$	4.31 – 30.00
$\beta/^\circ$	78.6566(6)	hkl ranges	-14,15;- 18,18;-16,19
$\gamma/^\circ$	85.7839(6)	R(F <sup>2</sup> ) (Obs.Refl.ns)	0.0410
U/Å <sup>3</sup>	1893.34(6)	wR(F <sup>2</sup> ) (All Refl.ns)	0.1037
Z	2	No. Variables	523
T/K	295	Goodness of fit	1.031
D <sub>c</sub> /g cm <sup>-3</sup>	1.643	$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}} / e \text{ \AA}^{-3}$	0.71; -0.62

### Caratterizzazione di **1**<sup>Eu</sup>

Analisi elementare per C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>AsN<sub>4</sub>O<sub>16</sub>Eu, calcolato (%): C 43.3, H 2.82, N 5.61; trovato (%): C 43.0, H 2.85, N 5.55.

$$\Lambda_M = 47 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2.$$

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1646 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{a}}_{\text{NO}_2} = 1507 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2} = 1314 \text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298K, nm):  $\lambda < 375 \text{ nm}$ , max 297 ( $\epsilon = 53000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K,  $\delta$ ): 7.91 (t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$ , *AsPh<sub>4</sub>-para*); 7.77 (t, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$ , *AsPh<sub>4</sub>-meta*); 7.56 (d, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$ , *AsPh<sub>4</sub>-ortho*); -15.86 (s, 8H, *NMA-H*).

PL (solid sample,  $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ , 298 K, nm): 589,594 ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , 8.5 %); 611, 615 ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , 62.6 %); 650, 656 ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ , 7.4 %); 691, 699-705 ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ , 21.5 %).

PLE (solid sample,  $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ , 298 K, nm):  $\leq 345 \text{ nm}$  (ligand excitation, weak); 382, 385, 393, 397, 415, 417, 434, 438 (Eu<sup>3+</sup> excitation).

Luminescent lifetime (solid sample, 298 K):  $\tau = 0.419 \text{ ms}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$ ).  $Q_i = 24 \%$

### Caratterizzazione di **1**<sup>Tb</sup>

Analisi elementare per C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>AsN<sub>4</sub>O<sub>16</sub>Tb, calcolato (%): C 43.0, H 2.80, N 5.57; trovato (%): C 42.7, H 2.85, N 5.50.

$$\Lambda_M = 50 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2.$$

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1640 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{a}}_{\text{NO}_2} = 1507 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2} = 1311 \text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298K, nm):  $\lambda < 375 \text{ nm}$ , max 297 ( $\epsilon = 53000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K,  $\delta$ ): 8.79 (s, slightly br, 8H, *AsPh<sub>4</sub>*); 8.18 (s, slightly br, 8H, *AsPh<sub>4</sub>*); 7.92 (s, slightly br, 4H, *AsPh<sub>4</sub>*); 0.33 (s, br, 8H, *NMA-H*).

### Caratterizzazione di **1**<sup>Yb</sup>

Analisi elementare per C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>AsN<sub>4</sub>O<sub>16</sub>Yb, calcolato (%): C 42.4, H 2.77, N 5.49; trovato (%): C 42.2, H 2.80, N 5.45.

$$\Lambda_M = 48 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2.$$

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1643 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{a}}_{\text{NO}_2} = 1523 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2} = 1311 \text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298K, nm): 296 ( $\epsilon = 53000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K,  $\delta$ ): 7.93 (t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$ , *AsPh<sub>4</sub>-para*); 7.76 (t, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$ , *AsPh<sub>4</sub>-meta*); 7.47 (d, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$ , *AsPh<sub>4</sub>-ortho*); 4.95 (s, slightly br, 8H, *NMA-H*).

PL (solid sample,  $\lambda_{exc} = 415$  nm, 298 K, nm): 973-1034, max 1022 ( ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ).

Luminescent lifetime (solid sample, 298 K):  $\tau = 4.48$   $\mu$ s ( $\lambda_{exc} = 410$  nm,  $\lambda_{em} = 1000$  nm).

### 2.5.2 Sintesi di $[Ln(NMA)_3(H_2O)_3]$ ( $2^{Ln}$ , Ln = Y, Eu, Tb, Yb)

In un pallone da 100 mL, munito di ancoretta magnetica, è stata sciolta 1 mmol di tricloruro di ittrio o del lantanide opportuno in 15 mL di acqua distillata. Successivamente, sotto vigorosa agitazione magnetica è stata aggiunta, goccia a goccia, una soluzione contenente 3 mmol (471 mg) di legante in 10 mL di acqua distillata. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione per una notte a temperatura ambiente. La soluzione viene portata a secco mediante evaporazione a pressione ridotta. Il solido ottenuto viene risolto in nitrometano a caldo e successivamente il solvente viene rimosso con l'ausilio di un rotavapor. Quest'ultima operazione viene ripetuta per tre volte. Il solido ottenuto viene nuovamente disciolto in nitrometano. La soluzione viene scaldata all'ebollizione e filtrata per rimuovere il solido residuo. Dopo rimozione del solvente, il prodotto arancio scuro viene disgregato in etere dietilico, filtrato su gooch, lavato con etere dietilico ed essiccato sotto vuoto. La resa è > 60% in tutti i casi.

#### Caratterizzazione di $2^Y$

Analisi elementare per  $C_9H_{12}N_3O_{15}Y$ , calcolato (%): C 22.0, H 2.46, N 8.56; trovato (%): C 21.5, H 2.50, N 8.55.

IR:  $\nu_{CO} = 1646$   $cm^{-1}$ ;  $\nu^a_{NO_2} = 1496$   $cm^{-1}$ ;  $\nu^s_{NO_2} = 1325$   $cm^{-1}$ .

${}^1H$  NMR ( $(CD_3)_2SO$ , 298 K,  $\delta$ ): 9.68 (s, *NMA-H*).  ${}^{13}C$   $\{{}^1H\}$  NMR ( $(CD_3)_2SO$ , 298 K,  $\delta$ ): 180.6 (*HC=O*); 132.2 (*C-NO\_2*).

#### Caratterizzazione di $2^{Eu}$

Analisi elementare per  $C_9H_{12}N_3O_{15}Eu$ , calcolato (%): C 19.5, H 2.18, N 7.58; trovato (%): C 19.4, H 2.20, N 7.65.

IR:  $\nu_{CO} = 1641$   $cm^{-1}$ ;  $\nu^a_{NO_2} = 1507$   $cm^{-1}$ ;  $\nu^s_{NO_2} = 1320$   $cm^{-1}$ .

${}^1H$  NMR ( $(CD_3)_2SO$ , 298 K,  $\delta$ ): 5.70 (s, br, *NMA-H*).  ${}^1H$  NMR ( $(CD_3)_2SO$ , 317 K,  $\delta$ ): 4.88 (s, br, *NMA-H*).

### Caratterizzazione di $2^{\text{Tb}}$

Analisi elementare per  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{Tb}$ , calcolato (%): C 19.3, H 2.16, N 7.49; trovato (%): C 19.2, H 2.20, N 7.50.

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1642 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{a}} = 1507 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{s}} = 1317 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H NMR}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 298 K,  $\delta$ ): 9.19 (s, *NMA-H*).

### Caratterizzazione di $2^{\text{Yb}}$

Analisi elementare per  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{Yb}$ , calcolato (%): C 18.8, H 2.10, N 7.30; trovato (%): C 18.7, H 2.10, N 7.25.

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1658 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{a}} = 1488 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{s}} = 1311 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H NMR}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 298 K,  $\delta$ ): 6.74 (s, *NMA-H*).

## 2.5.3 Sintesi di $[\text{Ln}(\text{NMA})_3(\text{tppo})_2]$ ( $3^{\text{Ln}}$ , Ln = Y, Eu, Tb, Yb; tppo = trifenilfosfinossido)

In un pallone da 100 mL, munito di ancoretta magnetica, sono state sciolte 0.5 mmol di triclورو di ittrio o del lantanide opportuno in 15 mL di acqua distillata. Successivamente, sotto vigorosa agitazione magnetica è stata aggiunta, goccia a goccia, una soluzione contenente 1.5 mmol (236 mg) di legante in 10 mL di acqua distillata. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione magnetica per 6 ore, dopo le quali è stata aggiunta sotto agitazione 1 mmol di trifenilfosfinossido (278 mg) disciolto in 10 mL di acetone. Si aggiungono 25-30 mL di acetone per ottenere una soluzione omogenea, che è stata lasciata sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per tutta la notte. L'acetone viene eliminato per evaporazione a pressione ridotta. Il solido che si separa viene filtrato su gooch, lavato con acqua, etere dietilico ed essiccato sotto vuoto. La resa è > 90% per tutte le sintesi.

### Caratterizzazione di $3^{\text{Y}}$

Analisi elementare per  $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}_{14}\text{P}_2\text{Y}$ , calcolato (%): C 54.4, H 3.65, N 4.23; trovato (%): C 54.1, H 3.60, N 4.20.

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1652 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{a}} = 1507 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{s}} = 1311 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{PO}} = 1130 \text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298K, nm):  $\lambda \leq 370$ .

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 222 K,  $\delta$ ): 9.24 (s, 6H, *NMA-H*); 7.80-7.30 (m, 30H, *tppo*). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 222 K,  $\delta$ ): 37.5 ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>PY</sub> = 8.9 Hz).

#### Caratterizzazione di 3<sup>Eu</sup>

Analisi elementare per C<sub>45</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>O<sub>14</sub>P<sub>2</sub>Eu, calcolato (%): C 51.2, H 3.43, N 3.98; trovato (%): C 50.9, H 3.45, N 3.95 .

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1647 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{a}}_{\text{NO}_2} = 1509 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2} = 1314 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{PO}} = 1135 \text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298K, nm):  $\lambda \leq 370$ .

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K,  $\delta$ ): 8.30-7.40 (m, 30H, *tppo*); -14.14 (s, 6H, *NMA-H*). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 222 K,  $\delta$ ): 32.1.

PL (solid sample,  $\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$ , 298 K, nm): 579 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>, 0.8 %); 587,594 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>, 5.1 %); 610, 616 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>, 61.1 %); 650, 656 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub>, 3.6 %); 691, 700-705 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>, 29.4 %).

Luminescent lifetime (solid sample, 298 K):  $\tau = 0.364 \text{ ms}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$ ). Q<sub>i</sub> = 35%

#### Caratterizzazione di 3<sup>Tb</sup>

Analisi elementare per C<sub>45</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>O<sub>14</sub>P<sub>2</sub>Tb, calcolato (%): C 50.8, H 3.41, N 3.95; trovato (%): C 50.5, H 3.45, N 3.90.

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{a}}_{\text{NO}_2} = 1509 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2} = 1316 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{PO}} = 1131 \text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298K, nm):  $\lambda \leq 370$ .

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 223 K,  $\delta$ ): 7.85 (s, br, 30H, *tppo*); -3.94 (s, br, 6H, *NMA-H*). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 223 K,  $\delta$ ): 32.3.

#### Caratterizzazione di 3<sup>Yb</sup>

Analisi elementare per C<sub>45</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>O<sub>14</sub>P<sub>2</sub>Yb, calcolato (%): C 50.2, H 3.37, N 3.90; trovato (%): C 49.9, H 3.40, N 3.85.

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1651 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{a}}_{\text{NO}_2} = 1507 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2} = 1314 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{PO}} = 1129 \text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298K, nm):  $\lambda \leq 370$ .

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K,  $\delta$ ): 10.90 (s, slightly br, 12H, *tppo*); 8.38 (s, slightly br, 12H, *tppo*); 8.02 (m, slightly br, 6H, *tppo*); 3.06 (s, slightly br, 6H, *NMA-H*). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 251 K,  $\delta$ ): 12.3.

PL (solid sample,  $\lambda_{\text{exc}} = 430$  nm, 298 K, nm): 973-1023, max 978 ( $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ).

Luminescent lifetime (solid sample, 298 K):  $\tau = 7.17 \mu\text{s}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 410$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 1000$  nm).

#### 2.5.4 Sintesi di $[\text{Ln}(\text{NMA})_3(\text{Me}_4\text{en})]$ ( $4^{\text{Ln}}$ , Ln = Y, Eu, Tb, Yb; $\text{Me}_4\text{en}$ = tetrametiletilendiamina)

In un pallone da 100 mL, munito di ancoretta magnetica, sono state sciolte 0.5 mmol di tricloruro di ittrio o del lantanide opportuno in 15 mL di acqua distillata. Successivamente, sotto vigorosa agitazione magnetica è stata aggiunta, goccia a goccia, una soluzione contenente 1.5 mmol (236 mg) di legante in 10 mL di acqua distillata. La soluzione è stata lasciata sotto agitazione per 6 ore, dopo le quali si aggiungono 0.5 mmol di tetrametiletilendiamina (58 mg) disciolta in 10 mL di acqua distillata. La soluzione è stata lasciata sotto agitazione magnetica per tutta la notte, dopo di che il solvente viene rimosso per evaporazione. Si discioglie il solido ottenuto in nitrometano. La soluzione viene filtrata su carta per eliminare le impurezze e il nitrometano viene rimosso. Il prodotto viene disgregato con etere dietilico e filtrato su gooch. Il solido giallo viene essiccato sotto vuoto. La resa è > 90% in tutti i casi.

##### Caratterizzazione di $4^{\text{Y}}$

Analisi elementare per  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_{12}\text{Y}$ , calcolato (%): C 32.6, H 4.01, N 12.7; trovato (%): C 32.40, H 4.05, N 12.6.

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1643 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{a}}_{\text{NO}_2} = 1510 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2} = 1317 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 298 K,  $\delta$ ): 9.68 (s, 6H, *NMA-H*); 3.09 (s, 4H, *N-CH}\_2*); 2.61 (s, 12H, *N-CH}\_3*).

##### Caratterizzazione di $4^{\text{Eu}}$

Analisi elementare per  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_{12}\text{Eu}$ , calcolato (%): C 29.2, H 3.60, N 11.4; trovato (%): C 29.1, H 3.65, N 11.3.

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1658 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{a}}_{\text{NO}_2} = 1488 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2} = 1309 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 298 K,  $\delta$ ): 7.95 (s, br, 6H, *NMA-H*); 2.89 (s, slightly br, 4H, *N-CH}\_2*); 2.51 (s, slightly br, 12H, *N-CH}\_3*).

#### Caratterizzazione di 4<sup>Tb</sup>

Analisi elementare per C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>5</sub>O<sub>12</sub>Tb, calcolato (%): C 28.9, H 3.56, N 11.2; trovato (%): C 28.7, H 3.60, N 11.2.

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1658 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{a}}_{\text{NO}_2} = 1488 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2} = 1311 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 316 K,  $\delta$ ): 9.33 (s, slightly br, 6H, *NMA-H*); 2.96 (s, slightly br, 4H, *N-CH<sub>2</sub>*); 2.57 (s, slightly br, 12H, *N-CH<sub>3</sub>*).

#### Caratterizzazione di 4<sup>Yb</sup>

Analisi elementare per C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>5</sub>O<sub>12</sub>Yb, calcolato (%): C 28.3, H 3.48, N 11.0; trovato (%): C 28.1, H 3.50, N 10.9.

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1655 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{a}}_{\text{NO}_2} = 1489 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2} = 1310 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 298 K,  $\delta$ ): 8.73 (s, br, 6H, *NMA-H*); 2.44 (s, slightly br, 12H, *N-CH<sub>3</sub>*); 2.08 (s, slightly br, 4H, *N-CH<sub>2</sub>*).

### 2.5.5 Sintesi di [Ln(NMA)<sub>3</sub>(phen)] (5<sup>Ln</sup>, Ln = Y, Eu, Tb, Yb; phen = 1,10-fenantrolina)

In un pallone da 100 mL, munito di ancoretta magnetica, sono state sciolte 0.5 mmol di tricloruro di ittrio o del lantanide opportuno in 15 mL di acqua distillata. Successivamente, sotto vigorosa agitazione magnetica è stata aggiunta, goccia a goccia, una soluzione contenente 1.5 mmol (236 mg) di legante in 10 mL di acqua distillata. La soluzione è stata lasciata sotto agitazione per 6 ore, passate le quali si aggiungono 0.5 mmol di 1,10-fenantrolina (101 mg), disciolta in 5 mL di soluzione acquosa di HCl 0.1N. La soluzione è stata lasciata sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per 12 ore. Il solvente viene rimosso per evaporazione con l'ausilio di un rotavapor. Si discioglie il solido ottenuto in nitrometano e si filtra su carta per eliminare le impurezze. Il nitrometano viene rimosso per evaporazione a pressione ridotta e il prodotto viene disgregato con etere dietilico e filtrato su gooch. Il solido giallo pallido è stato essiccato sotto vuoto. La resa è > 90% in tutti i casi.

### Caratterizzazione di 5<sup>Y</sup>

Analisi elementare per C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub>O<sub>12</sub>Y, calcolato (%): C 40.9, H 2.29, N 11.4; trovato (%): C 40.7, H 2.30, N 11.3.

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1634 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{a}}_{\text{NO}_2} = 1514 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2} = 1328 \text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298K, nm): 271 ( $\epsilon = 55000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ); 296 ( $\epsilon = 37500 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 321 K,  $\delta$ ): 9.55 (s, 6H, *NMA-H*); 9.42 (d, slightly br, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.6 Hz, *phen-H<sub>2</sub>/H<sub>9</sub>*); 8.52 (d, slightly br, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, *phen-H<sub>4</sub>/H<sub>7</sub>*); 7.98 (s, 2H, *phen-H<sub>5</sub>/H<sub>6</sub>*); 7.89 (m, br, 2H, *phen-H<sub>2</sub>/H<sub>8</sub>*).

### Caratterizzazione di 5<sup>Eu</sup>

Analisi elementare per C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub>O<sub>12</sub>Eu, calcolato (%): C 37.1, H 2.07, N 10.3; trovato (%): C 36.9, H 2.10, N 10.2.

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1642 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{a}}_{\text{NO}_2} = 1531 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2} = 1320 \text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298K, nm): 270 ( $\epsilon = 50500 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ); 294 ( $\epsilon = 32500 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 317 K,  $\delta$ ): 10.35 (s, br, 2H, *phen*); 8.75 (s, br, 2H, *phen*); 7.88 (s, br, 2H, *phen*); 7.64 (s, br, 2H, *phen*); -17.51 (s, slightly br, 6H, *NMA-H*).

PL (solid sample,  $\lambda_{\text{exc}} = 385 \text{ nm}$ , 298 K, nm): 578, 580 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub>, 0.8 %); 588, 597 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>, 6.4 %); 609, 622 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>, 65.6 %); 648, 657 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub>, 3.4 %); 683, 707 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub>, 23.8 %).

PLE (solid sample,  $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$ , 298 K, nm): ≤ 324 nm (ligand excitation); 332, 346, 389 (Eu<sup>3+</sup> excitation).

Luminescent lifetime (solid sample, 298 K):  $\tau = 0.190 \text{ ms}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$ ). Q<sub>i</sub> = 15 %

### Caratterizzazione di 5<sup>Tb</sup>

Analisi elementare per C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub>O<sub>12</sub>Tb, calcolato (%): C 36.7, H 2.05, N 10.2; trovato (%): C 36.5, H 2.10, N 10.1.

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1644 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{a}}_{\text{NO}_2} = 1488 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2} = 1319 \text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298K, nm): 272 ( $\epsilon = 55000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ); 296 ( $\epsilon = 37500 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K,  $\delta$ ): 13.53 (s, br, 6H, *NMA-H*); 8.05 (s, br, 2H, *phen*); -2.05 (s, br, 2H, *phen*); -6.44 (s, br, 2H, *phen*); -27.36 (s, br, 2H, *phen*).

### Caratterizzazione di **5<sup>Yb</sup>**

Analisi elementare per  $C_{21}H_{14}N_5O_{12}Yb$ , calcolato (%): C 36.0, H 2.01, N 10.0; trovato (%): C 35.8, H 2.05, N 9.95.

IR:  $\nu_{CO} = 1638 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{NO_2}^a = 1512 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{NO_2}^s = 1314 \text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS ( $CH_2Cl_2$ , 298K, nm): 271 ( $\epsilon = 55000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ); 296 ( $\epsilon = 37500 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ).

NIR ( $CH_2Cl_2$ , 298K, nm): 934 ( $\epsilon = 4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ), 954 ( $\epsilon = 3,4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ), 977 ( $\epsilon = 4,6 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ) ( $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ ).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 298 K,  $\delta$ ): 14.82 (s, slightly br, 2H, *phen*); 14.54 (s, slightly br, 2H, *phen*); 12.35 (s, slightly br, 2H, *phen*); 11.67 (s, slightly br, 2H, *phen*); -0.78 (s, slightly br, 6H, *NMA-H*).

PL (solid sample,  $\lambda_{exc} = 393 \text{ nm}$ , 298 K, nm): 973-1035, max 1005 ( $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ).

Luminescent lifetime (solid sample, 298 K):  $\tau = 7.17 \mu\text{s}$  ( $\lambda_{exc} = 410 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 1000 \text{ nm}$ ).  $Q_i = 0.4\%$

### 2.5.6 Sintesi di $[Ln(NMA)_3(\text{terpy})]$ (**6<sup>Ln</sup>**, Ln = Y, Eu, terpy = 2,2':6',2''-terpiridina)

In un pallone da 100 mL, munito di ancoretta magnetica, sono state sciolte 0.5 mmol di tricloruro di ittrio o del lantanide opportuno in 15 mL di acqua distillata. Successivamente, sotto vigorosa agitazione magnetica è stata aggiunta, goccia a goccia, una soluzione contenente 1.5 mmol (236 mg) di legante in 10 mL di acqua distillata. La soluzione è stata lasciata sotto agitazione per 6 ore. Si aggiungono alla soluzione sotto agitazione 0.5 mmol di 2,2':6',2''-terpiridina (117 mg) disciolta in 5 mL di soluzione acquosa di HCl 0.1N. La soluzione è stata lasciata sotto agitazione magnetica per una notte. Il solvente viene rimosso per evaporazione con l'ausilio di un rotavapor. Si discioglie il solido ottenuto in nitrometano e si filtra su carta per eliminare le impurezze. Il nitrometano viene rimosso e il prodotto viene disgregato con etere dietilico, filtrato su gooch ed essiccato sotto vuoto. La resa è > 90% in tutti i casi.

### Caratterizzazione di 6<sup>Y</sup>

Analisi elementare per C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>Y, calcolato (%): C 43.0, H 2.56, N 12.5; trovato (%): C 42.8, H 2.60, N 12.5.

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1645 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{a}} = 1507 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{s}} = 1320 \text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298K, nm): 287 ( $\epsilon = 57500 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ); 305 ( $\epsilon = 47500 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>H NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 317 K,  $\delta$ ): 9.64 (s, 6H, *NMA-H*); 8.76 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.1 Hz, *terpy-H<sub>6</sub>/H<sub>6</sub>''*); 8.70 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, *terpy-H<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>''*); 8.49 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, *terpy-H<sub>3</sub>'/H<sub>5</sub>'*); 8.20-8.04 (m, 3H, *terpy-H<sub>4</sub>-H<sub>4</sub>'/H<sub>4</sub>''*); 7.57 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, *terpy-H<sub>5</sub>/H<sub>5</sub>''*). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (DEPT-135, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 317 K,  $\delta$ ): 181.0 (*NMA-CH*), 149.4, 138.8, 138.0, 137.9, 124.8, 121.3 (*terpy-CH*).

### Caratterizzazione di 6<sup>Eu</sup>

Analisi elementare per C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>Eu, calcolato (%): C 39.3, H 2.34, N 11.5; trovato (%): C 39.1, H 2.35, N 11.4.

IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1642 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{a}} = 1506 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{s}} = 1314 \text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298K, nm): 287 ( $\epsilon = 49000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ); 305 ( $\epsilon = 43500 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 298 K,  $\delta$ ): 8.76 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.1 Hz, *terpy-H<sub>6</sub>/H<sub>6</sub>''*); 8.70 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, *terpy-H<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>''*); 8.49 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, *terpy-H<sub>3</sub>'/H<sub>5</sub>'*); 8.13 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, *terpy-H<sub>4</sub>'*); 8.10 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, *terpy-H<sub>4</sub>-H<sub>4</sub>''*); 7.57 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, *terpy-H<sub>5</sub>/H<sub>5</sub>''*); 3.12 (s, br, 6H, *NMA-H*). *NMA-H* signals falls at 2.26 ppm at 317 K.

PL (solid sample,  $\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$ , 298 K, nm): 579, 581 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub>, 0.2 %); 589, 597 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>, 3.6 %); 612, 626 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>, 58.2 %); 646, 662 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub>, 1.6 %); 679, 704 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub>, 36.4 %).

PLE (solid sample,  $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$ , 298 K, nm): ≤ 296 nm (ligand excitation); 309-371, max 371 (Eu<sup>3+</sup> excitation).

Luminescent lifetime (solid sample, 298 K):  $\tau = 0.487 \text{ ms}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$ ). Q<sub>i</sub> = 67%.

## 2.6 Sintesi di materiali polimerici drogati con complessi luminescenti

### 2.6.1 Sintesi di PMMA drogato con complessi luminescenti

I campioni di plexiglas drogato sono stati preparati impiegando i complessi luminescenti sintetizzati **1<sup>Eu</sup>**, **1<sup>Yb</sup>**, **2<sup>Eu</sup>**, **2<sup>Yb</sup>**, **5<sup>Eu</sup>**, **5<sup>Yb</sup>**, **6<sup>Eu</sup>** descritti in precedenza. In una tipica preparazione è stato sciolto 1 g di PMMA atattico (PMMA = poli(metilmetacrilato)); la tatticità del polimero è stata verificata registrando lo spettro <sup>1</sup>H NMR in CDCl<sub>3</sub> e confrontandola con quanto riportato in letteratura<sup>[39]</sup> in 20 mL di diclorometano e alla soluzione risultante è stata aggiunta una quantità compresa tra 10 e 50 μmol dell'opportuno complesso, disciolto in diclorometano. La miscela è stata mantenuta sotto vigorosa agitazione magnetica fino all'ottenimento di una soluzione limpida, che è stata successivamente concentrata portando la soluzione all'ebollizione. La soluzione è stata versata in uno stampo di polietilene di diametro 2 cm. Il solvente residuo è stato lasciato evaporare per tre giorni, la matrice polimerica viene rimossa dallo stampo e lasciata per due ore alla pressione di 10<sup>-2</sup> torr al fine di rimuovere tracce di solvente residuo.

#### Caratterizzazione di **1<sup>Eu</sup>@PMMA**

PL (solid sample, λ<sub>exc</sub> = 394 nm, 298 K, nm): 579 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>, 0.7 %); 589, 598 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>, 6.8 %); 610, 619 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>, 72.2 %); 648, 659 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub>, 4.3 %); 686, 707 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>, 16 %).

PLE (solid sample, λ<sub>em</sub> = 615 nm, 298 K, nm): ≤ 341 nm (ligand excitation); 363-405, max 394 (Eu<sup>3+</sup> excitation).

Luminescent lifetime (solid sample, 298 K): τ = 0.331 ms (λ<sub>exc</sub> = 394 nm, λ<sub>em</sub> = 614 nm). Q<sub>i</sub> = 24%.

#### Caratterizzazione di **1<sup>Yb</sup>@PMMA**

PL (solid sample, λ<sub>exc</sub> = 350 nm, 298 K, nm): 959-1048, max 993 (<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>).

#### Caratterizzazione di **3<sup>Eu</sup>@PMMA**

PL (solid sample, λ<sub>exc</sub> = 310 nm, 298 K, nm): 579 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>, 0.5 %); 586, 597 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>, 6.1 %); 610, 622 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>, 65.6 %); 649, 660 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub>, 4.4 %); 688, 705 (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>, 23.3 %).

PLE (solid sample, λ<sub>em</sub> = 612 nm, 298 K, nm): 273-315, max 280 (ligand excitation).

Luminescent lifetime (solid sample, 298 K):  $\tau = 0.215$  ms ( $\lambda_{exc} = 394$  nm,  $\lambda_{em} = 614$  nm).  $Q_i = 17\%$ .

#### Caratterizzazione di $3^{Yb}$ @PMMA

PL (solid sample,  $\lambda_{exc} = 300$  nm, 298 K, nm): 940-1029, max 976 ( $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ).

#### Caratterizzazione di $5^{Eu}$ @PMMA

PL (solid sample,  $\lambda_{exc} = 385$  nm, 298 K, nm): 578, 580 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , 0.6 %); 587, 597 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , 6.7 %); 610, 620 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , 76.9 %); 648, 656 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ , 1.6 %); 690, 706 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , 36.4 %).

Luminescent lifetime (solid sample, 298 K):  $\tau = 0.457$  ms ( $\lambda_{exc} = 394$  nm,  $\lambda_{em} = 614$  nm).  $Q_i = 26\%$ .

#### Caratterizzazione di $5^{Yb}$ @PMMA

PL (solid sample,  $\lambda_{exc} = 300$  nm, 298 K, nm): 953-1036, max 1002, max 972 ( $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ).

#### Caratterizzazione di $6^{Eu}$ @PMMA

PL (solid sample,  $\lambda_{exc} = 337$  nm, 298 K, nm): 579 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , 0.3 %); 588, 597 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , 6.4 %); 610, 624 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , 75.6 %); 651 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ , 0.4 %); 684-702, max 695, max 687 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , 17.3 %).

PLE (solid sample,  $\lambda_{em} = 616$  nm, 298 K, nm):  $\leq 375$  nm (ligand excitation, max 337 nm).

Luminescent lifetime (solid sample, 298 K):  $\tau = 0.671$  ms ( $\lambda_{exc} = 325$  nm,  $\lambda_{em} = 616$  nm).  $Q_i = 51\%$ .

## 2.6.2 Sintesi di resine a scambio ionico drogate con complessi

La resina a scambio ionico DOWEX® 1X2-200 (basata su di un copolimero stirene-divinilbenzene, 2% divinilbenzene, 100-200 mesh) è stata inizialmente attivata lasciandola sotto agitazione in metanolo, successivamente filtrata su gooch e lasciata ad essiccare sotto vuoto per tre giorni. In una tipica preparazione 1.00 g di resina vengono fatti reagire con 4 mL di soluzione acquosa contenenti da 0.06 meq a 2.4 meq dell'anione  $Y(NMA)_4^-$ , preparato *in situ* a partire da cloruro di ittrio e dal sale sodico del legante. La miscela è stata mantenuta sotto agitazione per due ore, dopo le quali la resina è stata filtrata su gooch e essiccata sotto vuoto.

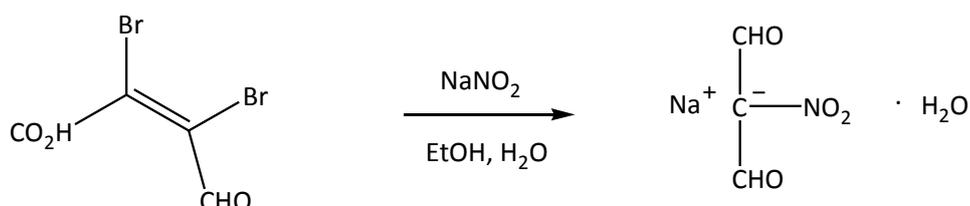
### Caratterizzazione di $1^Y@DOWEX$

IR:  $\nu_{CO} = 1664 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{NO_2}^a = 1300 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{NO_2}^s = 1260 \text{ cm}^{-1}$ .

## RISULTATI E DISCUSSIONE

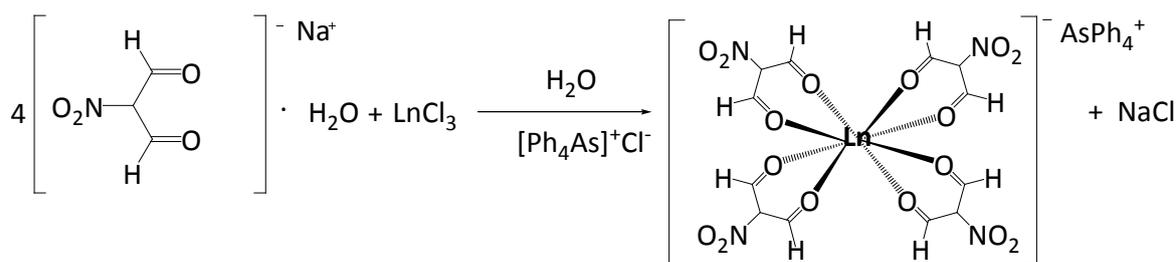
### 3.1 Sintesi e caratterizzazione dei complessi

Il composto  $\text{Na}[\text{NMA}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dove NMA rappresenta la base coniugata della nitromalonaldeide, è stato sintetizzato seguendo una sintesi nota in letteratura<sup>[26]</sup> per reazione tra l'acido mucobromico e il nitrito di sodio (Schema 3.1.)



Schema 3.1: Sintesi di  $\text{Na}[\text{NMA}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

La coordinazione del legante a centri metallici quali  $\text{Y}^{3+}$  e  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ) è stata inizialmente studiata con l'obiettivo di isolare complessi omolettici. Per reazione tra cloruro di ittrio o dell'opportuno lantanide con quattro equivalenti di  $\text{Na}[\text{NMA}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  in acqua e successiva aggiunta di  $[\text{AsPh}_4]\text{Cl}$  come agente precipitante è stato possibile isolare con buone rese prodotti aventi formula  $[\text{AsPh}_4][\text{Y}(\text{NMA})_4]$  ( $\mathbf{1}^{\text{Y}}$ ) e  $[\text{AsPh}_4][\text{Ln}(\text{NMA})_4]$  ( $\mathbf{1}^{\text{Ln}}$ ;  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ) (Schema 3.2).



Schema 3.2: Sintesi di  $\mathbf{1}^{\text{Y}}$  e  $\mathbf{1}^{\text{Ln}}$ .

Tutti i prodotti sono stati caratterizzati mediante analisi elementare, misure di conducibilità, spettroscopia IR e NMR. I dati provenienti dall'analisi elementare sono in accordo con le formulazioni proposte. I valori di conducibilità molare ( $\Lambda_{\text{M}}$ ) confermano la formazione di elettroliti 1:1.

Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR mostrano, oltre ai segnali tipici del catione  $[\text{AsPh}_4]^+$  nella regione aromatica, un singoletto attribuibile ai protoni del legante coordinato. La presenza di un unico segnale indica che tutti i protoni delle molecole di NMA coordinate sono magneticamente equivalenti sulla scala dei tempi NMR. Tale risonanza  $^1\text{H}$  NMR è fortemente influenzata dallo *shift* paramagnetico dovuto al centro metallico. Il valore di  $\delta$  è pari a 9.58 ppm per il derivato diamagnetico di ittrio, mentre è pari a  $-15.86$  ppm, 0.33 ppm e 4.95 ppm rispettivamente per i complessi di europio, terbio e itterbio a 298 K. Le Figure 3.1 e 3.2 riportano gli spettri  $^1\text{H}$  NMR di  $\mathbf{1}^{\text{Y}}$  e  $\mathbf{1}^{\text{Eu}}$  come esempi, registrati impiegando  $\text{CDCl}_3$  come solvente.

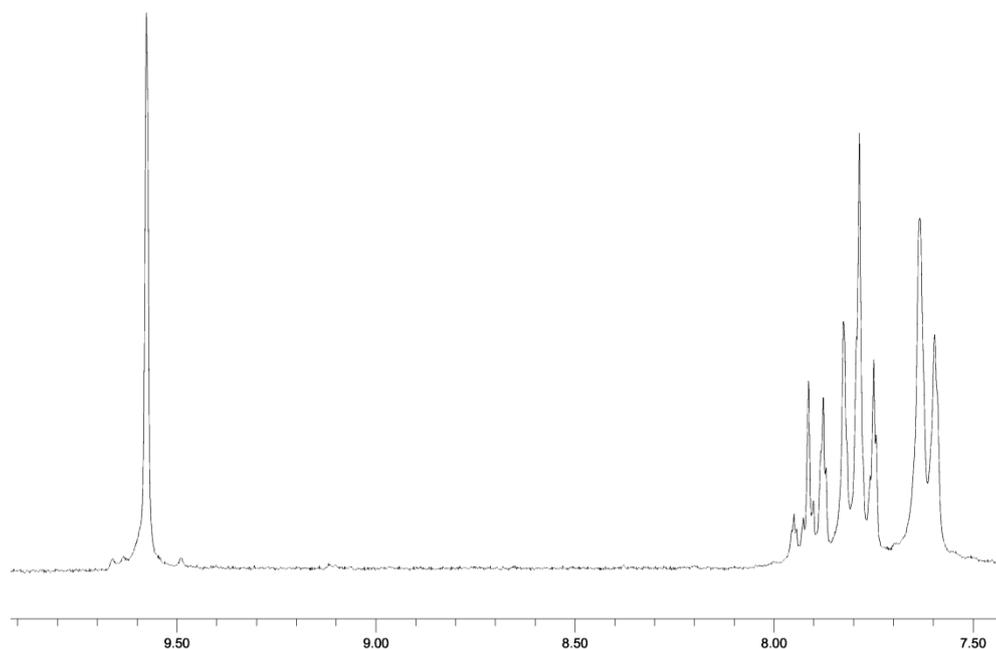


Figura 3.1: Spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $\mathbf{1}^{\text{Y}}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

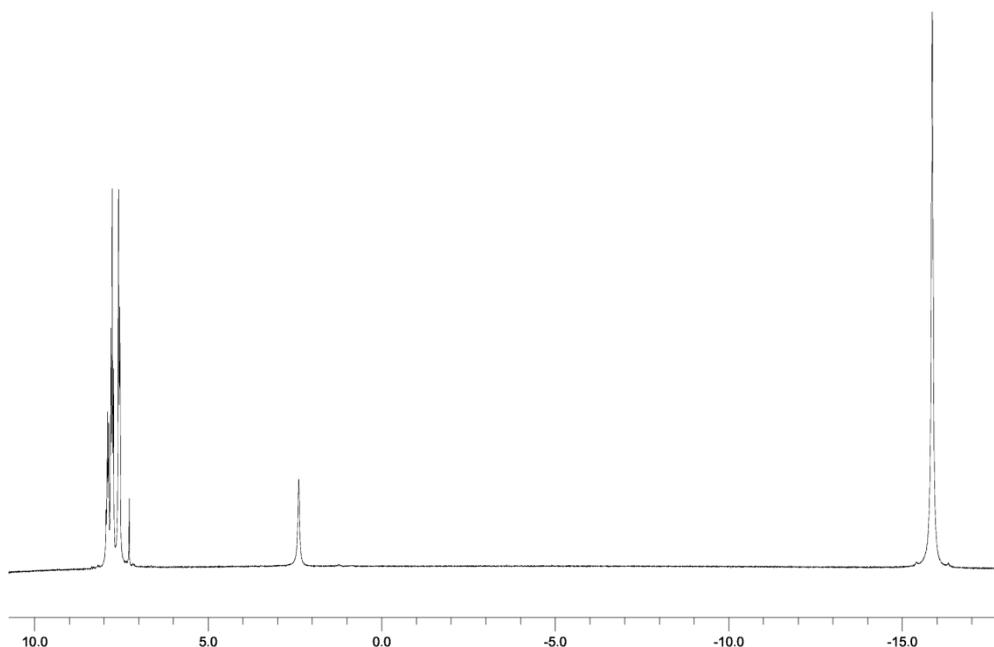


Figura 3.2: Spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $\mathbf{1}^{\text{Eu}}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

Lo spettro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR di  $\mathbf{1}^{\text{Y}}$  è in accordo con quanto evidenziato dagli spettri protonici, essendo presente una sola risonanza ( $\delta = 182.9$  ppm) corrispondente agli atomi di carbonio aldeidici e un segnale a 120.2 ppm per il carbonio legato al nitrogruppo (Figura 3.3).

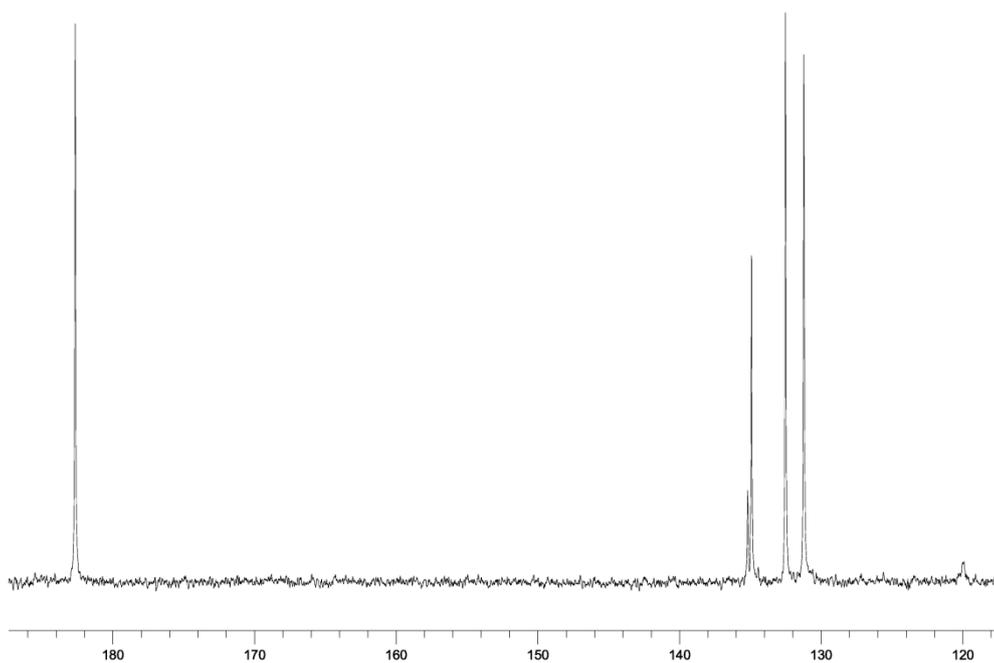


Figura 3.3: Spettro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR di  $\mathbf{1}^{\text{Y}}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

Gli spettri IR di tutti i complessi mostrano una banda intorno a  $1650\text{ cm}^{-1}$  attribuibile agli stiramenti carbonilici e due bande, intorno a  $1530$  e  $1340\text{ cm}^{-1}$ , dovute allo stiramento rispettivamente asimmetrico e simmetrico di  $-\text{NO}_2$ .<sup>[40]</sup> Come esempio, in Figura 3.4 è riportato lo spettro IR di  $\mathbf{1}^{\text{Y}}$ .

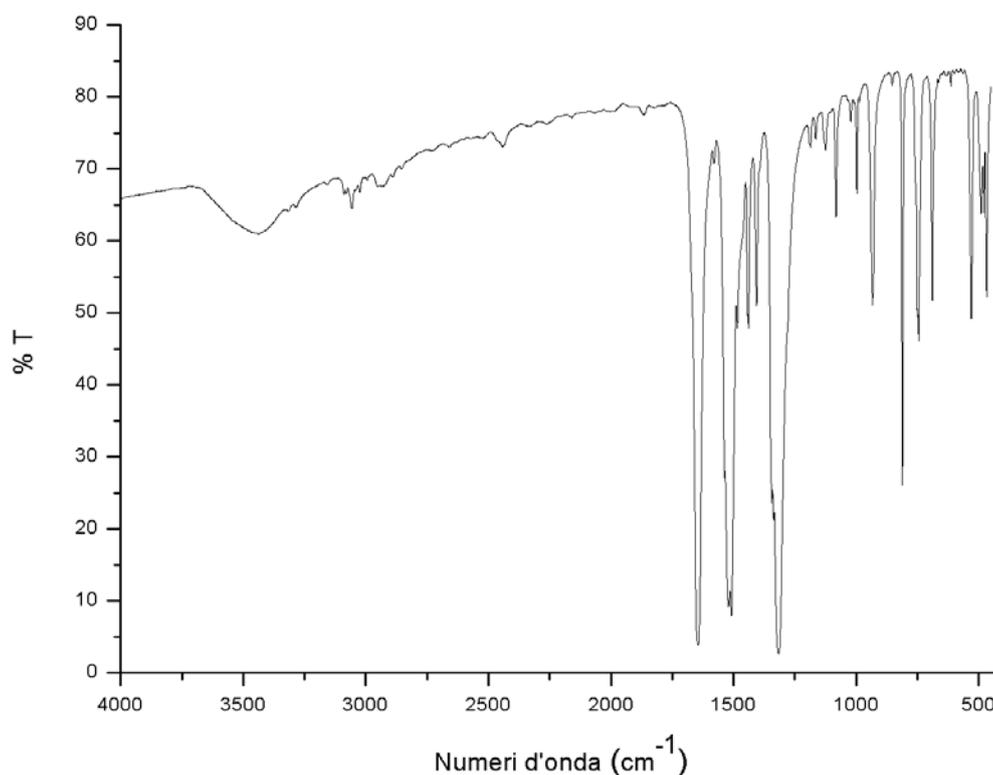


Figura 3.4: Spettro IR di  $\mathbf{1}^{\text{Y}}$  (KBr).

La struttura delle specie descritte è stata indagata anche per mezzo della diffrazione dei raggi X su cristallo singolo di  $\mathbf{1}^{\text{Y}}$ , quest'ultimo ottenuto per lenta evaporazione del solvente bassobollente da una soluzione acqua/acetone del complesso. La struttura è riportata in Figura 3.5 ed evidenzia la disposizione antiprismatica quadrata degli otto atomi di ossigeno intorno al centro metallico. In Tabella 3.1 è riportata una selezione dei principali parametri geometrici di  $\mathbf{1}^{\text{Y}}$ .

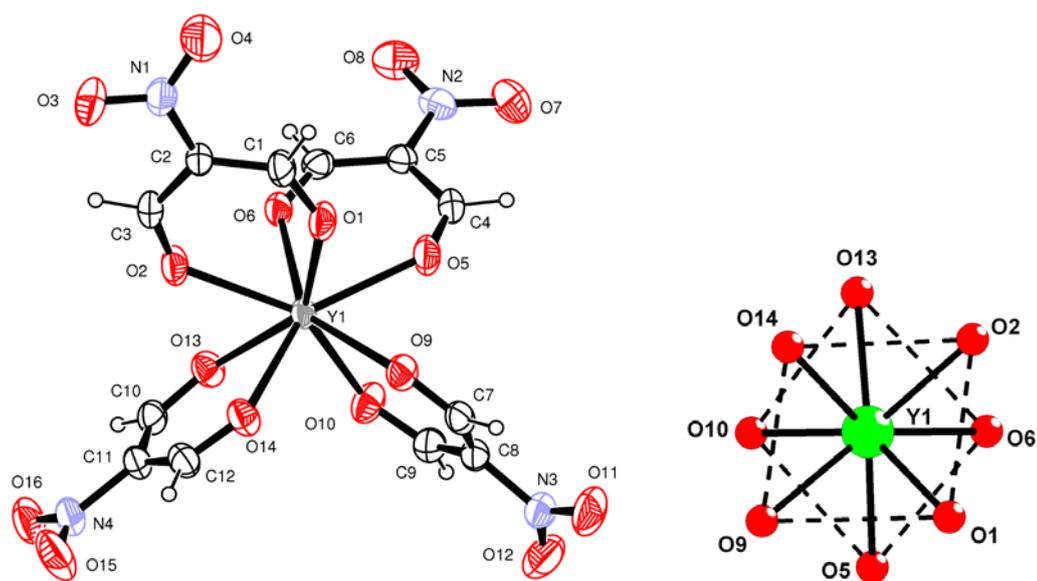


Figura 3.5: Visualizzazione ORTEP dell'anione di  $1^Y$  (sinistra; gli ellissoidi termici sono mostrati al 30% di probabilità) e disposizione degli atomi di ossigeno intorno al centro metallico (destra).

Tabella 3.1: Distanze ed angoli di legame ( $\text{\AA}$  e  $^\circ$ ) per l'anione di  $1^Y$ .

Distanze			
Y1-O1	2.310(2)	Y1-O2	2.386(2)
Y1-O5	2.352(2)	Y1-O6	2.319(2)
Y1-O9	2.326(2)	Y1-O10	2.319(2)
Y1-O13	2.339(2)	Y1-O14	2.341(2)
C1-O1	1.251(3)	C3-O2	1.237(3)
C4-O5	1.234(3)	C6-O6	1.245(3)
C7-O9	1.254(3)	C9-O10	1.250(3)
C10-O13	1.241(3)	C12-O14	1.246(3)

Angoli			
O1-Y1-O2	72.28(6)	O1-Y1-O5	77.75(8)
O1-Y1-O6	89.03(7)	O1-Y1-O9	77.18(6)
O1-Y1-O10	144.09(6)	O1-Y1-O13	144.12(6)
O1-Y1-O14	100.71(7)	O2-Y1-O5	135.85(7)
O2-Y1-O6	76.21(7)	O2-Y1-O9	128.59(7)
O2-Y1-O10	143.53(7)	O2-Y1-O13	72.17(6)
O2-Y1-O14	74.15(7)	O5-Y1-O6	71.57(6)
O5-Y1-O9	72.67(6)	O5-Y1-O10	73.13(8)
O5-Y1-O13	127.24(8)	O5-Y1-O14	114.18(6)
O6-Y1-O9	143.64(6)	O6-Y1-O10	101.01(7)
O6-Y1-O13	78.01(6)	O6-Y1-O14	144.08(6)
O9-Y1-O10	74.46(6)	O9-Y1-O13	130.86(6)
O9-Y1-O14	72.15(6)	O10-Y1-O13	71.72(7)
O10-Y1-O14	91.14(7)	O13-Y1-O14	73.96(6)

La geometria di coordinazione dell'anione di  $\mathbf{1}^{\text{Y}}$  era stata dedotta anche mediante calcoli DFT con e senza vincoli di simmetria, in presenza di modelli impliciti di solvatazione. I calcoli computazionali sono in accordo con l'appartenenza dell'anione al gruppo puntuale di simmetria  $D_4$ , corrispondente ad una geometria antiprismatica quadrata per la prima sfera di coordinazione. La distanza Y-O calcolata, 2.368 Å, e l'angolo O-Y-O, 73.6°, sono in buon accordo con i dati sperimentali riportati nella tabella sovrastante. In Figura 3.6 è riportata la struttura calcolata per l'anione  $[\text{Y}(\text{NMA})_4]^-$ .

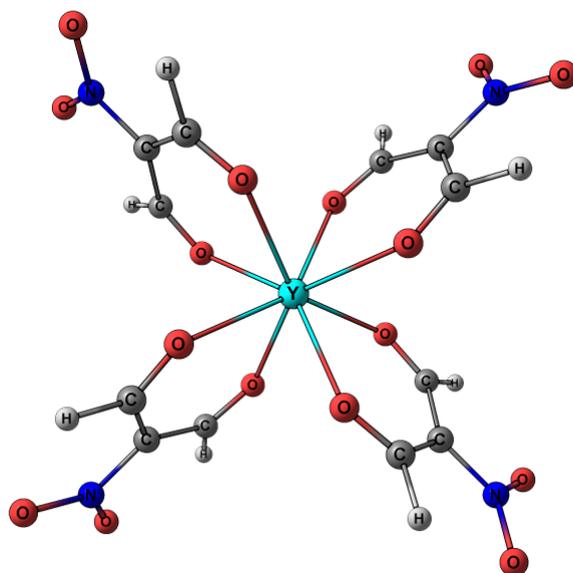
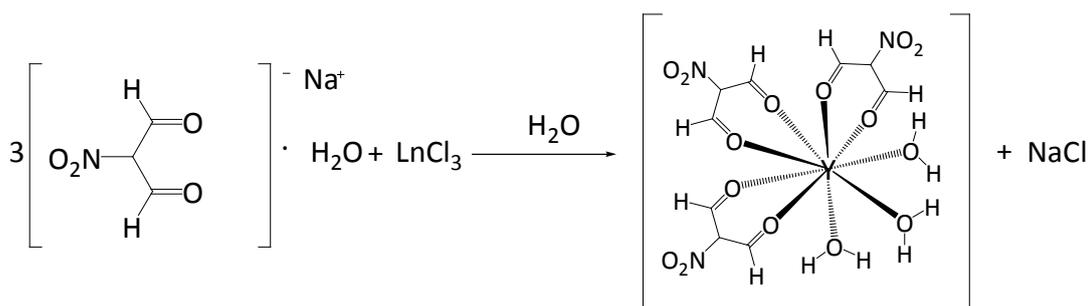


Figura 3.6: Struttura ottimizzata computazionalmente per l'anione  $[Y(NMA)_4]^-$ .

I complessi  $1^Y$  e  $1^{Ln}$  ottenuti indicano un comportamento del legante NMA, per quanto concerne la sua chimica di coordinazione nei confronti degli ioni trivalenti del gruppo 3 e dei lantanidi, confrontabile con quello di semplici  $\beta$ -dichetonati come l'acetilacetato e l'esafuoroacetilacetato<sup>[19][41]</sup>. Tale similitudine è stata confermata dalla reazione di  $YCl_3$  o  $LnCl_3$  con tre equivalenti di  $Na[NMA] \cdot H_2O$  in acqua. Ai prodotti che si formano sono state attribuite le formule  $Y(NMA)_3(H_2O)_3$  ( $2^Y$ ) e  $Ln(NMA)_3(H_2O)_3$  ( $2^{Ln}$ ;  $Ln = Eu, Tb, Yb$ ), come rappresentato nello Schema 3.3.



Schema 3.3: Sintesi di  $2^Y$  e  $2^{Ln}$ .

Anche negli spettri IR di queste specie, come in quelli di  $1^Y$  e  $1^{Ln}$ , sono facilmente identificabili gli assorbimenti dovuti allo *stretching* carbonilico (intorno a  $1640\text{ cm}^{-1}$ ) e agli

stiramenti asimmetrico e simmetrico del gruppo  $-\text{NO}_2$  (rispettivamente intorno a 1510 e 1320  $\text{cm}^{-1}$ ) In Figura 3.7 è riportato come esempio lo spettro IR di  $\mathbf{2}^{\text{Y}}$ .

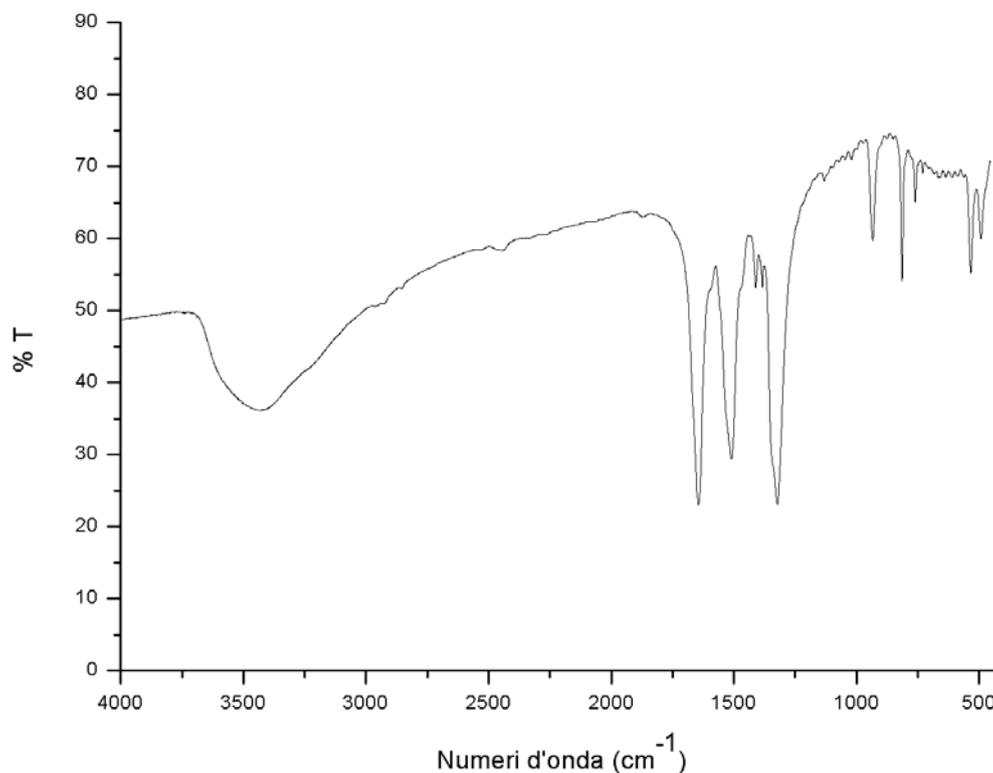


Figura 3.7: Spettro IR di  $\mathbf{2}^{\text{Y}}$  (KBr).

Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR sono stati registrati in solvente coordinante (dimetilsolfossido deuterato) data la scarsa solubilità di  $\mathbf{2}^{\text{Y}}$  e  $\mathbf{2}^{\text{Ln}}$  nella maggior parte dei comuni solventi organici. Data la buona capacità coordinante (via ossigeno) del dimetilsolfossido nei confronti degli elementi del gruppo 3 e dei lantanidi<sup>[42]</sup> è plausibile supporre che gli spettri ottenuti siano di NMA/DMSO-complessi formati *in situ*. In tutti i casi è stata comunque osservata una singola risonanza attribuita ai protoni di NMA coordinato, il cui valore di spostamento chimico dipende dalla natura del centro metallico e, nel caso di  $\mathbf{2}^{\text{Ln}}$ , dalla temperatura. Le Figure 3.8 e 3.9 riportano come esempi gli spettri  $^1\text{H}$  NMR ottenuti per  $\mathbf{2}^{\text{Eu}}$  e  $\mathbf{2}^{\text{Tb}}$ .

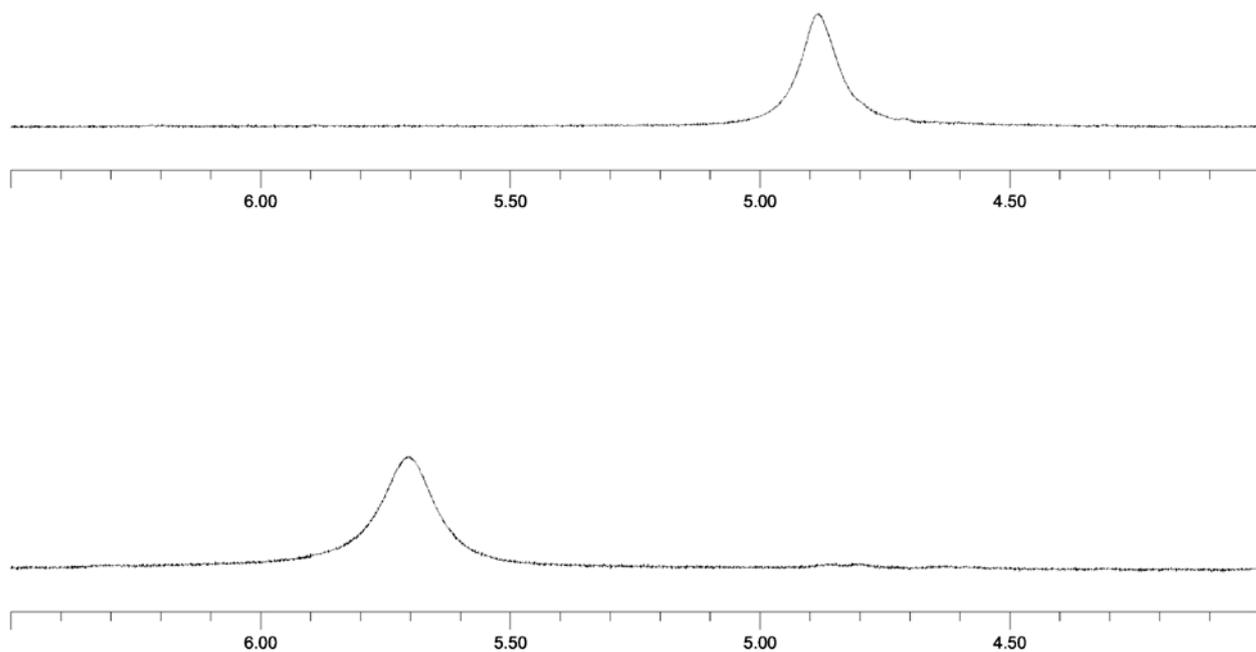


Figura 3.8: Spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $2^{\text{Eu}}$  in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  a 298 K (sotto) e 318 K (sopra).

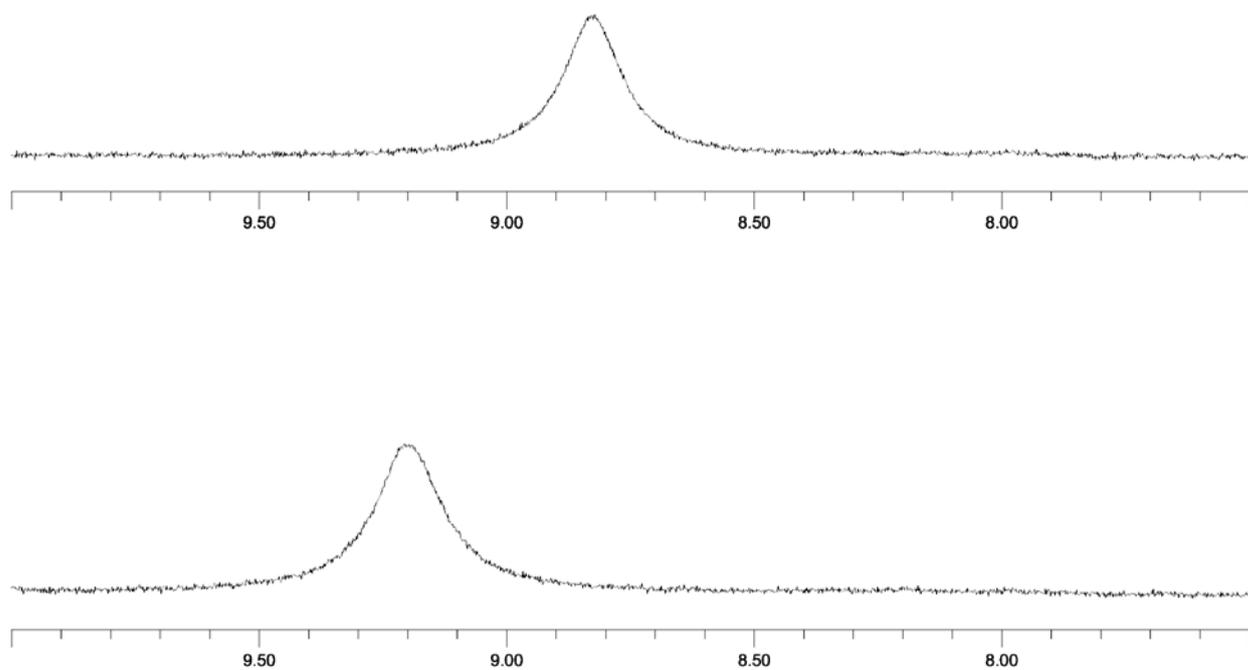
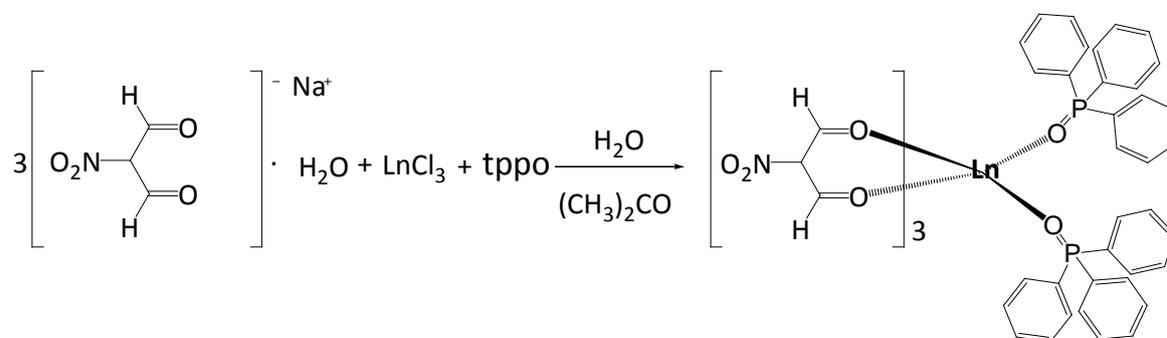


Figura 3.9: Spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $2^{\text{Tb}}$  in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  a 298 K (sotto) e 318 K (sopra).

I composti  $2^Y$  e  $2^{Ln}$  si sono rivelati utili precursori per la preparazione di altri derivati di elementi del gruppo 3 e dei lantanidi aventi NMA nella sfera di coordinazione. La prima reazione ad essere studiata è stata tra  $2^Y$  e  $2^{Ln}$  e il legante ossigeno-donatore trifenilfosfinossido (tppo). Tale reazione avviene facilmente in miscela di acqua e acetone con formazione di  $Y(NMA)_3(tppo)_2$  ( $3^Y$ ) e  $Ln(NMA)_3(tppo)_2$  ( $3^{Ln}$ ; Ln = Eu, Tb, Yb). Durante l'ottimizzazione delle condizioni di sintesi è stato osservato che non è necessario isolare preventivamente  $2^Y$  e  $2^{Ln}$ , ma è sufficiente ottenere tali composti *in situ* in soluzione acquosa, facendo reagire  $YCl_3$  o  $LnCl_3$  con tre equivalenti di  $Na[NMA] \cdot H_2O$  per circa sei ore a temperatura ambiente (Schema 3.4).



Schema 3.4: Sintesi di  $3^Y$  e  $3^{Ln}$ .

Le analisi elementari di  $3^Y$  e  $3^{Ln}$  sono in accordo con le formulazioni proposte e soluzioni di tali complessi in comuni solventi organici sono non conduttive. Gli spettri IR mostrano, oltre alle bande già descritte in precedenza attribuibili al legante NMA, una banda intensa intorno a  $1131\text{ cm}^{-1}$  dovuta allo *stretching* P-O<sup>[43]</sup>. Come esempio, la Figura 3.10 riporta lo spettro IR di  $3^{Tb}$ .

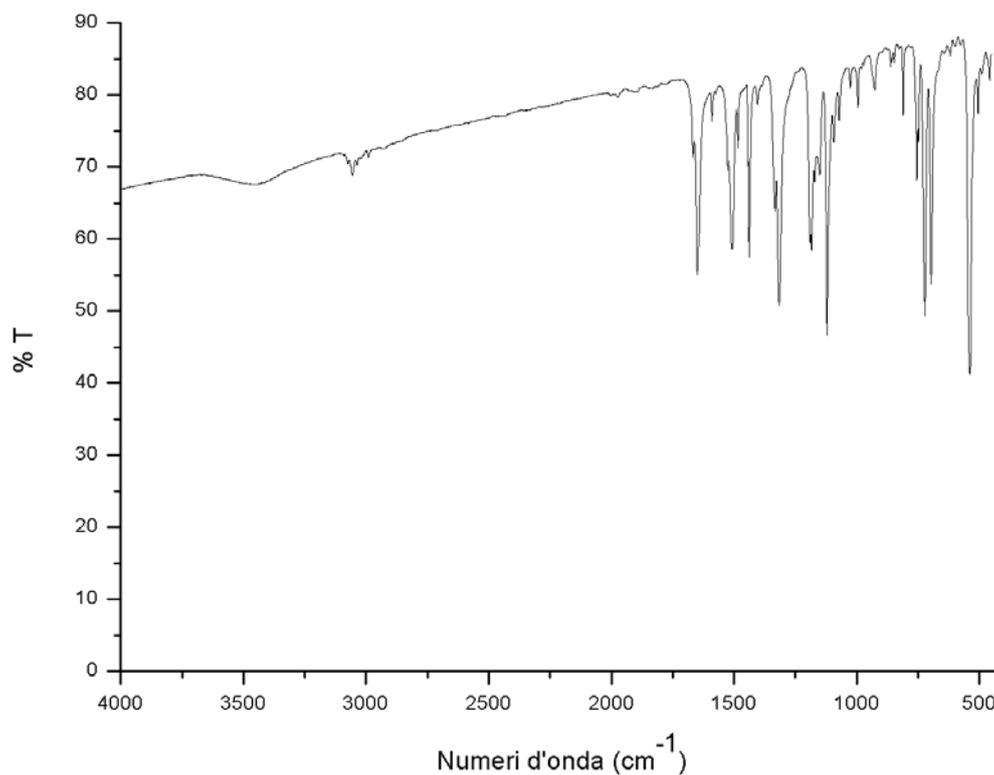


Figura 3.10: Spettro IR di **3<sup>Tb</sup>** (KBr).

Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR mostrano nella regione aromatica segnali attribuibili ai protoni fenilici del legante tppo. E' presente inoltre un singoletto attribuito ai protoni dei leganti NMA coordinati, il cui spostamento chimico è anche in questo caso fortemente dipendente dal centro metallico impiegato (9.24 ppm per **3<sup>Y</sup>**, -14.14 ppm per **3<sup>Eu</sup>**, -3.94 ppm per **3<sup>Tb</sup>**, 3.06 ppm per **3<sup>Yb</sup>**; spettri in  $\text{CDCl}_3$  a 298 K). Lo spettro  $^1\text{H}$  NMR di **3<sup>Y</sup>** è riportato come esempio in Figura 3.11. Gli spettri  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR mostrano in tutti i casi solo una risonanza, osservabile solo abbassando la temperatura dei campioni. Tale comportamento è probabilmente ascrivibile a fenomeni di flussionalità. Nel caso di **3<sup>Y</sup>** lo spettro  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (Figura 3.12) mostra inoltre l'accoppiamento tra i nuclei di fosforo e l'isotopo  $^{89}\text{Y}$  ( $^2J_{\text{PY}} = 8.9$  Hz).

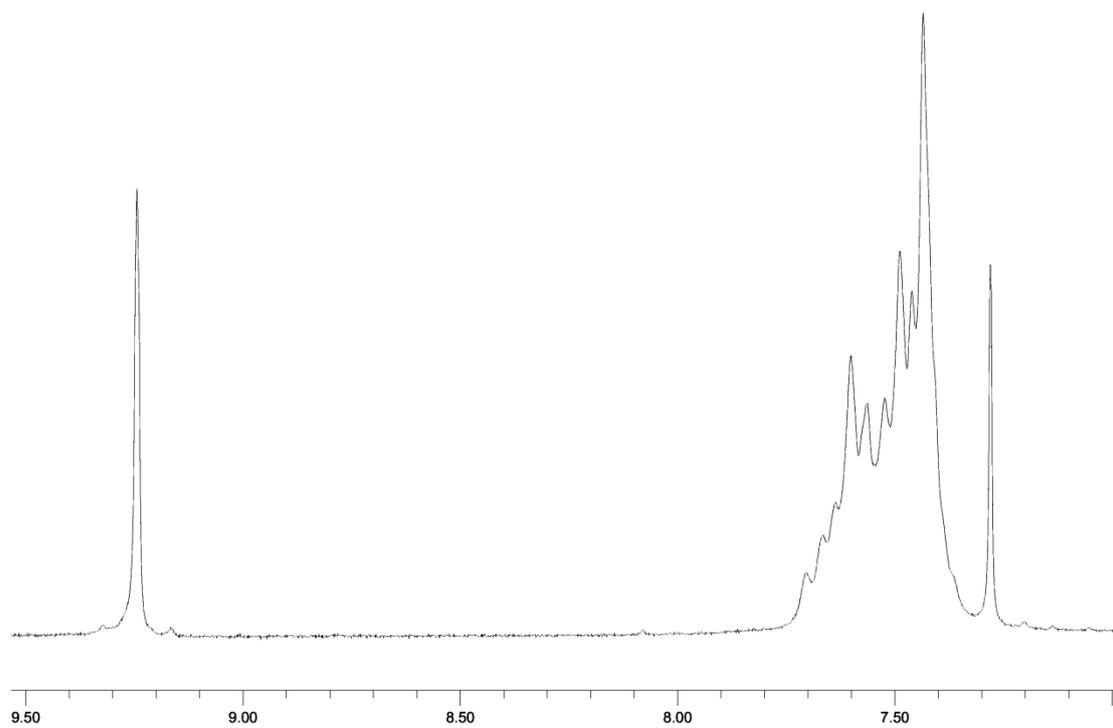


Figura 3.11: Spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $3^{\text{Y}}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 222 K).

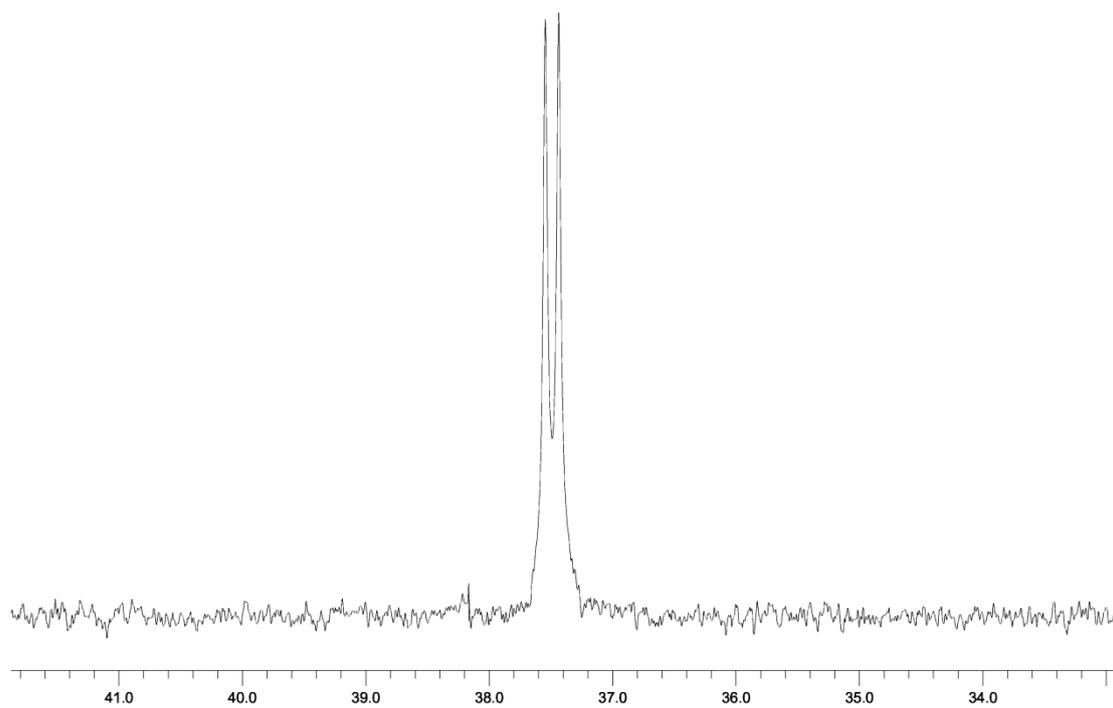


Figura 3.12: Spettro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR di  $3^{\text{Y}}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 222 K).

La struttura di  $3^Y$  è stata indagata anche per mezzo di calcoli DFT. La geometria d'equilibrio è riportata in Figura 3.13, mentre una selezione di parametri geometrici è presente in Tabella 3.2. Come si può osservare, gli otto atomi di ossigeno coordinanti il centro metallico descrivono una struttura antiprismatica quadrata solo leggermente distorta e le distanze Y-O (NMA) e Y-O (tppo) sono tra loro molto simili. Le due molecole di tppo sono coordinate sulla stessa faccia quadrata dell'antiprisma.

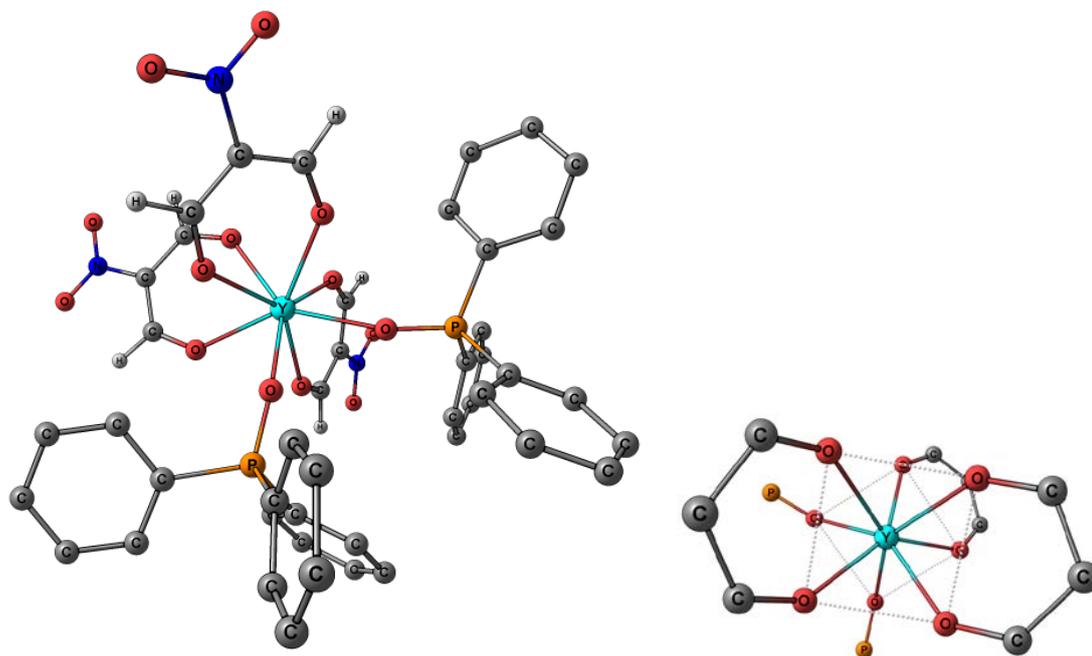


Figura 3.13: Struttura ottimizzata computazionalmente per  $3^Y$  (sinistra; gli atomi di idrogeno sugli anelli fenilici sono stati omessi per chiarezza) e geometria della prima sfera di coordinazione (destra).

Tabella 3.2: Distanze ed angoli di legame (Å e °) calcolati per  $3^Y$ .

Distanze			
Y-O (NMA)	2.370	C-O	1.247
	2.374		1.251

	2.360		1.249
	2.354		1.252
	2.340		1.250
	2.340		1.251
Y-O (tppo)	2.323	P-O	1.520
	2.343		1.521

#### Angoli

O-Y-O (NMA)	71.9	O-Y-O (tppo)	76.1
	72.5		
	72.3		

I buoni risultati ottenuti con il trifenilfosfinossido hanno portato ad ampliare lo studio ad un altro legante ossigeno-donatore, il difenilsolfossido (dpso). Utilizzando tale reagente si è riusciti però a isolare solo tracce di complesso avente sia NMA che dpso nella sfera di coordinazione, facendo reagire 2<sup>Y</sup> con un eccesso del legante nelle condizioni usate per sintetizzare 3<sup>Y</sup>. Nello spettro IR riportato in Figura 3.14 si osservano, oltre alle bande a 1645 cm<sup>-1</sup>, 1513 cm<sup>-1</sup> e 1317 cm<sup>-1</sup> attribuibili a NMA, un segnale a 1020 cm<sup>-1</sup> dovuto allo stiramento del legame S-O. La scarsa resa di questa reazione ha suggerito di non estendere lo studio ad altri centri metallici.

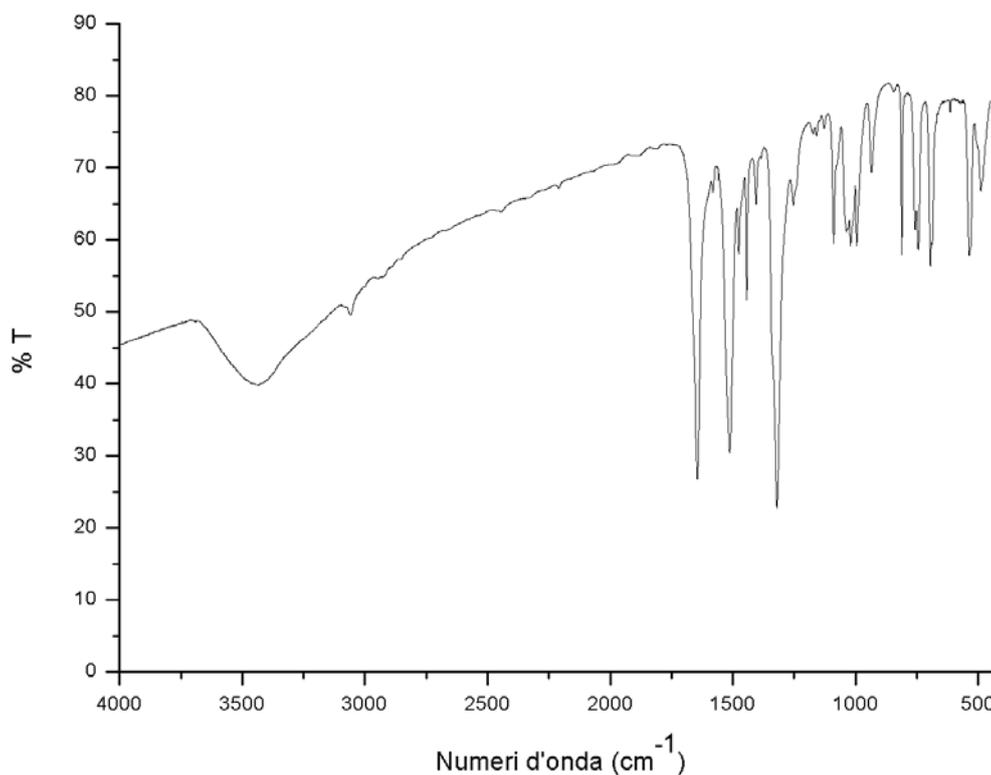
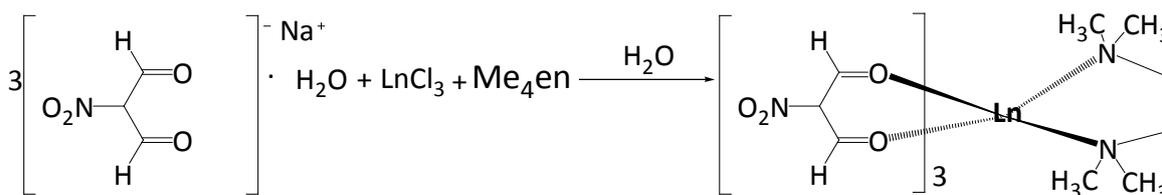
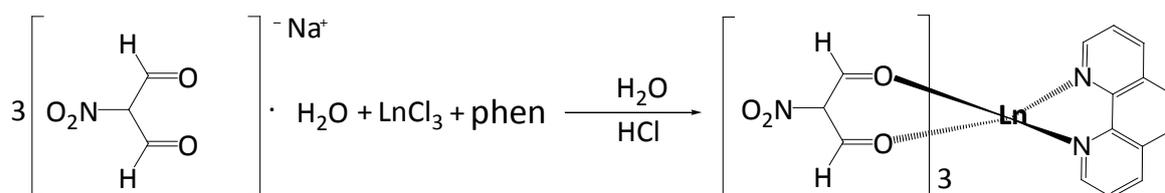


Figura 3.14: Spettro IR del prodotto della reazione tra  $2^Y$  e dpso (KBr).

I complessi  $2^Y$  e  $2^{Ln}$  sono stati impiegati come precursori anche per la preparazione di composti aventi sfera di coordinazione mista ossigeno/azoto. Per reazione di  $2^Y$  e  $2^{Ln}$  con una quantità stechiometrica di tetrametiletilendiammina ( $Me_4en$ ) in acqua sono stati ottenuti composti aventi formule  $Y(NMA)_3(Me_4en)$  ( $4^Y$ ) e  $Ln(NMA)_3(Me_4en)$  ( $4^{Ln}$ ;  $Ln = Eu, Tb, Yb$ ), che sono stati isolati allo stato solido e caratterizzati (Schema 3.5). Un comportamento assolutamente confrontabile è stato osservato sostituendo la tetrametiletilendiammina con un altro legante bidentato azotato, l'1,10-fenantrolina ( $phen$ ). Sono stati infatti preparati con rese elevate composti di coordinazione aventi formule  $Y(NMA)_3(phen)$  ( $5^Y$ ) e  $Ln(NMA)_3(phen)$  ( $5^{Ln}$ ;  $Ln = Eu, Tb, Yb$ ) (Schema 3.5).





Schema 3.5: Sintesi di  $4^{\text{Y}}$ ,  $4^{\text{Ln}}$ ,  $5^{\text{Y}}$  e  $5^{\text{Ln}}$ .

In tutti i casi le misure di conducibilità sono in accordo con l'ottenimento di complessi neutri e i dati provenienti dalle analisi elementari confermano le formulazioni proposte. La presenza del legante NMA coordinato è evidenziata dagli spettri IR, che mostrano i caratteristici assorbimenti legati agli stiramenti  $\nu_{\text{CO}}$  e  $\nu_{\text{NO}_2}$ , come osservabile ad esempio negli spettri di  $4^{\text{Yb}}$  e  $5^{\text{Y}}$  (Figure 3.15 e 3-16).

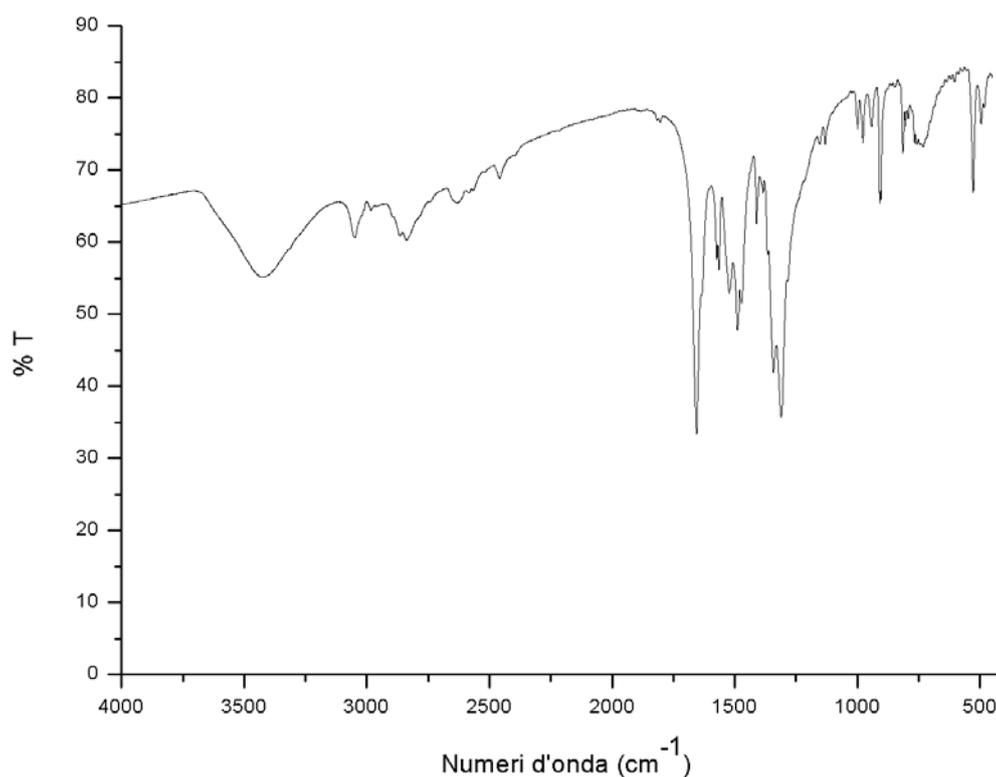


Figura 3.15: Spettro IR di  $4^{\text{Yb}}$  (KBr).

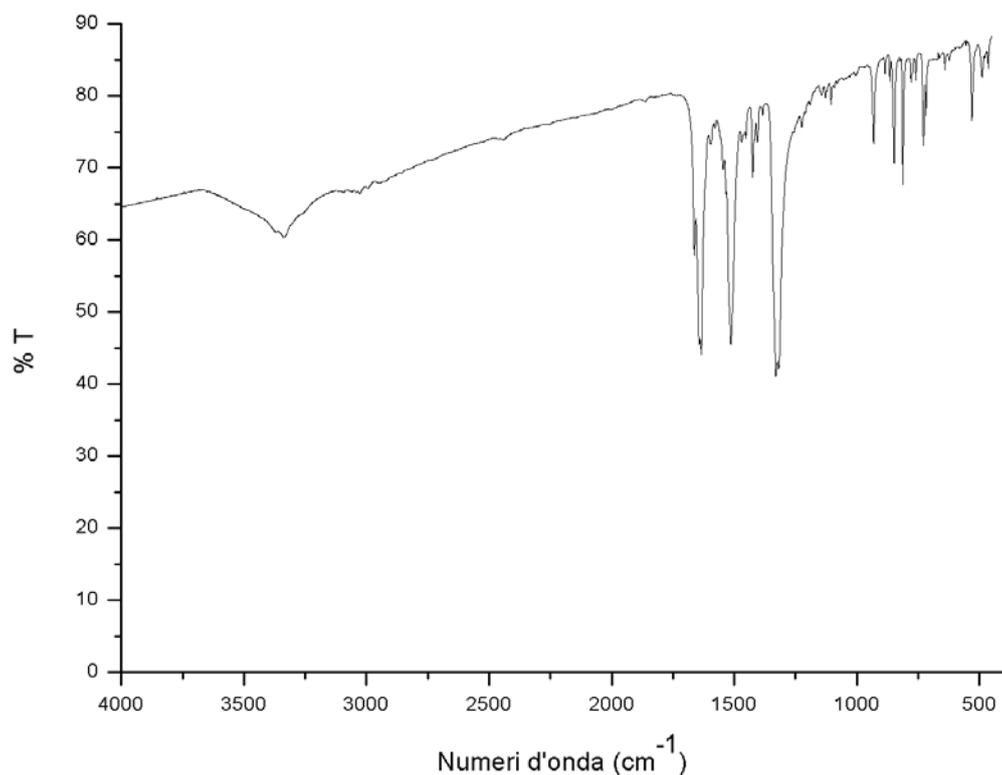


Figura 3.16: Spettro IR di  $5^Y$  (KBr).

Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR di  $4^Y$  e  $4^{\text{Ln}}$  mostrano un singoletto attribuibile ai protoni di NMA e due segnali dovuti ai gruppi metilici e metilenici del legante  $\text{Me}_4\text{en}$ . Come esempio, la Figura 3.17 mostra lo spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $4^Y$ . Nel caso dei derivati fenantrolinici  $5^Y$  e  $5^{\text{Ln}}$ , oltre al segnale protonico di NMA si osservano quattro risonanze attribuite al legante azotato (si veda ad esempio lo spettro di  $5^Y$  riportato in Figura 3.18). I dati NMR indicano che i due denti dei leganti azotati in tutti i derivati descritti sono magneticamente equivalenti, ma indicazioni sul comportamento flussionale dei leganti sono emerse registrando gli spettri NMR protonici di  $5^Y$  a temperatura variabile.

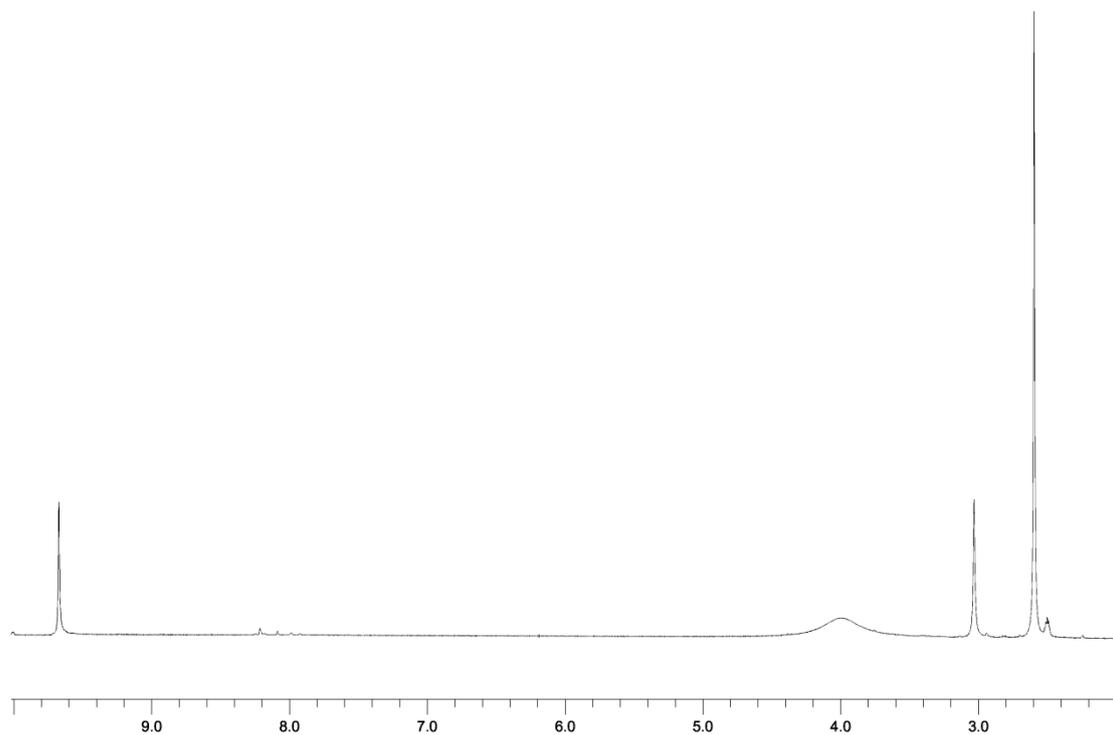


Figura 3.17: Spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $4^{\text{Y}}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 298 K).

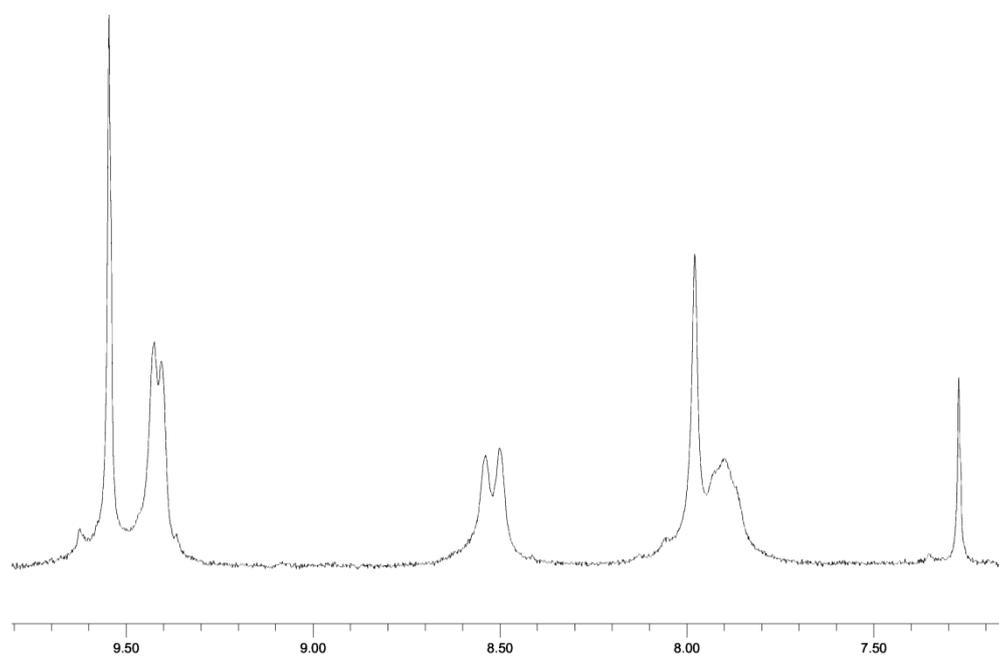


Figura 3.18: Spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $5^{\text{Y}}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 321 K).

Informazioni circa la geometria dei complessi  $4^Y$  e  $5^Y$  sono state ottenute anche in questi casi attraverso calcoli DFT. Le geometrie di equilibrio dei due composti sono riportate nelle Figure 3.19 e 3.20, mentre una selezione delle principali proprietà geometriche calcolate è raccolta in Tabella 3.3. In entrambi i casi gli otto atomi donatori presenti nella prima sfera di coordinazione descrivono una geometria antiprismatica quadrata distorta, come già osservato in precedenza per  $3^Y$ . I due complessi sono però strettamente comparabili, dato che nel derivato con  $\text{Me}_4\text{en}$  i due atomi di azoto giacciono su facce quadrate diverse, mentre nel complesso fenantrolinico i due denti azotati sono coordinati sulla stessa faccia quadrata. Le distanze Y-O sono intorno a 2.32 – 2.34 Å in entrambi i composti, mentre i legami Y-N sono significativamente più corti nel complesso con phen (intorno a 2.56 Å) che in quello con  $\text{Me}_4\text{en}$  (mediamente 2.68 Å).

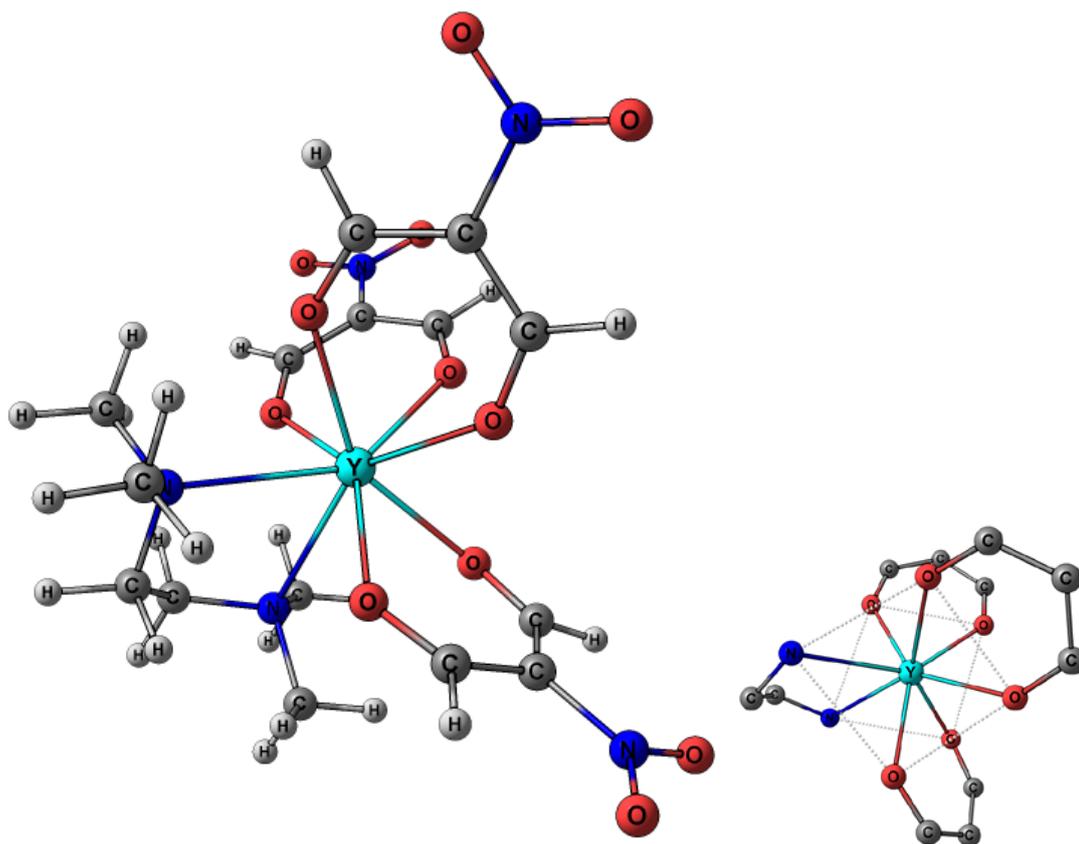


Figura 3.19: Struttura ottimizzata computazionalmente per  $4^Y$  (sinistra) e geometria della prima sfera di coordinazione (destra).

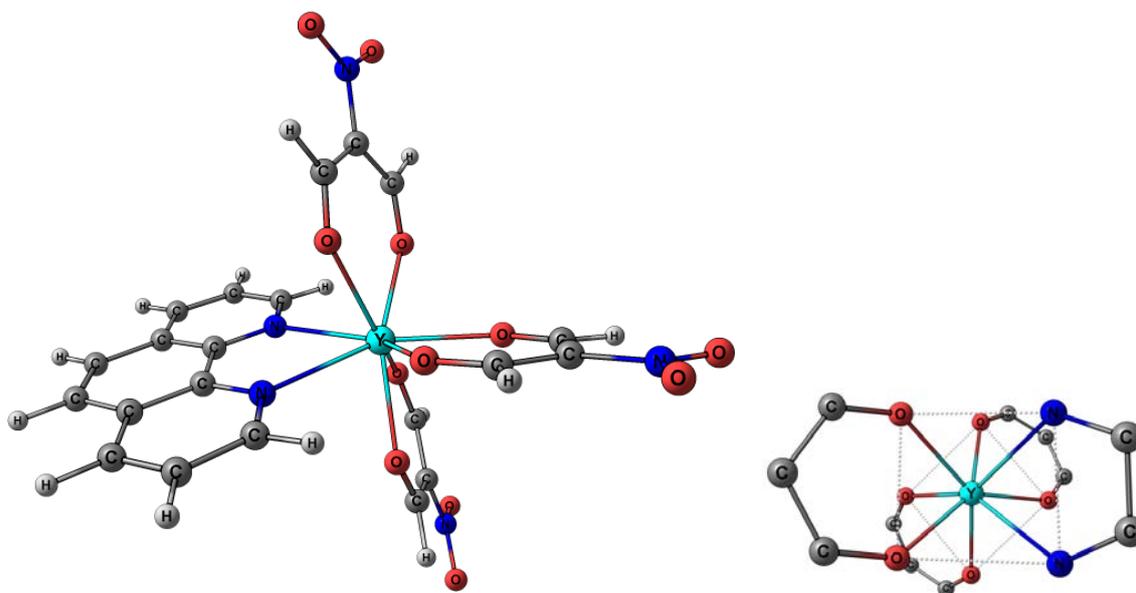


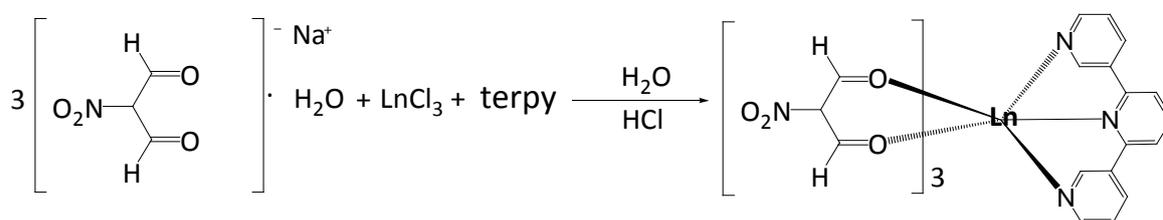
Figura 3.20: Struttura ottimizzata computazionalmente per  $5^Y$  (sinistra) e geometria della prima sfera di coordinazione (destra).

Tabella 3.3: Distanze ed angoli di legame ( $\text{\AA}$  e  $^\circ$ ) calcolati per  $4^Y$  e  $5^Y$ .

	$4^Y$		$5^Y$
<b>Distanze</b>			
Y-O	2.341	Y-O	2.340
	2.322		2.346
	2.342		2.335
	2.322		2.338
	2.342		2.314
	2.340		2.333
Y-N	2.717	Y-N	2.565
	2.638		2.561

Angoli			
O-Y-O (NMA)	72.6	O-Y-O (NMA)	72.7
	74.9		73.5
	73.1		73.2
N-Y-N	69.7	N-Y-N	64.0

I buoni risultati ottenuti con il legante 1,10-fenantrolina hanno spinto ad estendere gli studi ad un altro legante polidentato azotato di tipo piridinico, la 2,2':6',2''-terpiridina (terpy). Facendo reagire  $2^Y$  e  $2^{Eu}$  con una quantità stechiometrica di terpy in condizioni analoghe a quelle descritte per la sintesi di  $5^Y$  e  $5^{Eu}$  sono stati isolati i composti  $Y(NMA)_3(terpy)$  ( $6^Y$ ) e  $Eu(NMA)_3(terpy)$  ( $6^{Eu}$ ) (Schema 3.6).



Schema 3.6: Sintesi di  $6^Y$  e  $6^{Eu}$ .

Anche per  $6^Y$  e  $6^{Eu}$  i dati di caratterizzazione confermano le formulazioni proposte. Gli spettri IR (si veda per esempio la Figura 3.21, riferita a  $6^{Eu}$ ) mostrano le bande descritte in precedenza per i principali stiramenti del legante NMA. Gli spettri  $^1H$  NMR sono stati registrati in dimetilsolfossido deuterato, data la minore solubilità di tali specie in solventi clorurati rispetto ai corrispondenti derivati fenantrolinici. Gli spettri  $^1H$  NMR di entrambi i composti (si veda per esempio la Figura 3.22) mostrano un singoletto dovuto ai protoni dei leganti NMA e sei segnali dovuti ai protoni magneticamente non equivalenti del legante terpy, che sono stati assegnati con l'ausilio di spettri NMR bidimensionali (Figura 3.23). Sette risonanze riferite ad atomi di carbonio legati ad atomi di idrogeno sono presenti nella regione aromatica dello spettro  $^{13}C \{^1H\}$  NMR di  $6^Y$ .

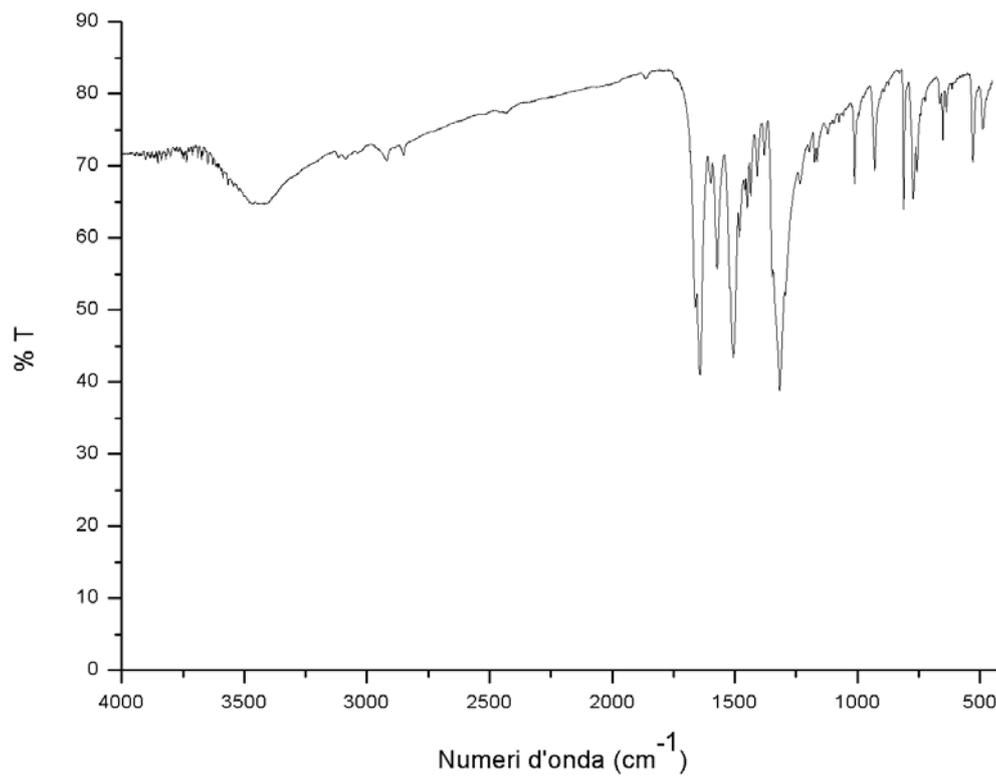


Figura 3.21: Spettro IR di  $6^{Eu}$  (KBr).

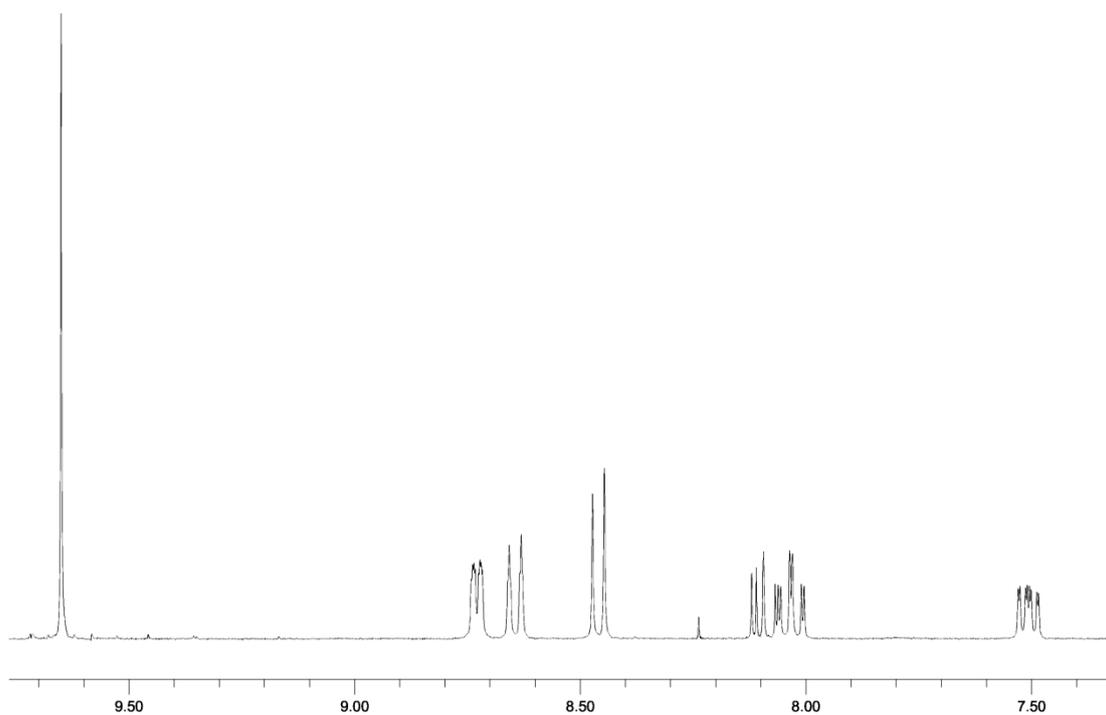


Figura 3.22: Spettro  $^1H$  NMR di  $6^Y$  ( $(CD_3)_2SO$ , 318 K).

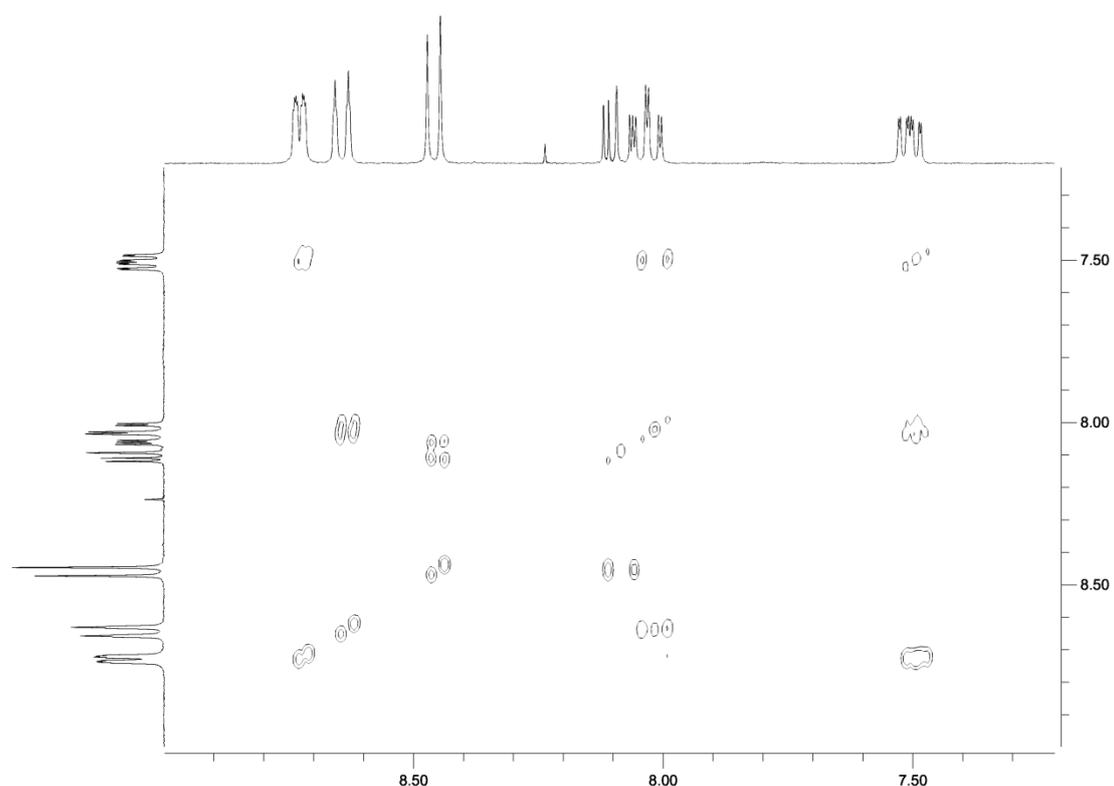


Figura 3.23: Spettro  $^1\text{H}$  COSY di  $6^{\text{Y}}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 318 K).

Anche per il complesso  $6^{\text{Y}}$  sono state eseguite simulazioni basate su metodi DFT per studiare la coordinazione dei leganti intorno al centro metallico. Le distanze di legame calcolate, riportate in Tabella 3.4, confermano l'ennacoordinazione dello ione  $\text{Y}^{3+}$ . Gli atomi presenti nella prima sfera di coordinazione non sono disposti in modo da descrivere un solido assimilabile ad un prisma trigonale tricappato, che è la geometria più comune per il numero di coordinazione 9. La disposizione dei leganti risulta in buona parte influenzata dalla relativa rigidità del legante terpy, i cui anelli aromatici sono pressoché perfettamente complanari dopo le coordinazione.

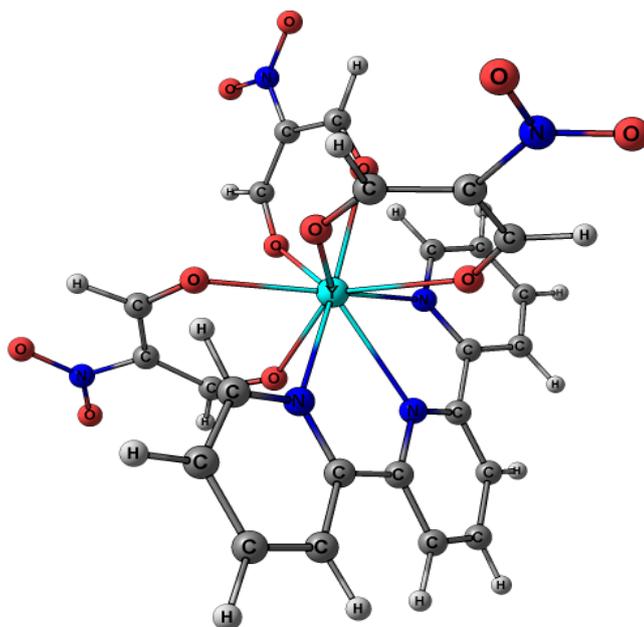


Figura 3.24: Struttura ottimizzata computazionalmente per **6<sup>Y</sup>**.

Tabella 3.4: Distanze ed angoli di legame (Å e °) calcolati per **6<sup>Y</sup>**.

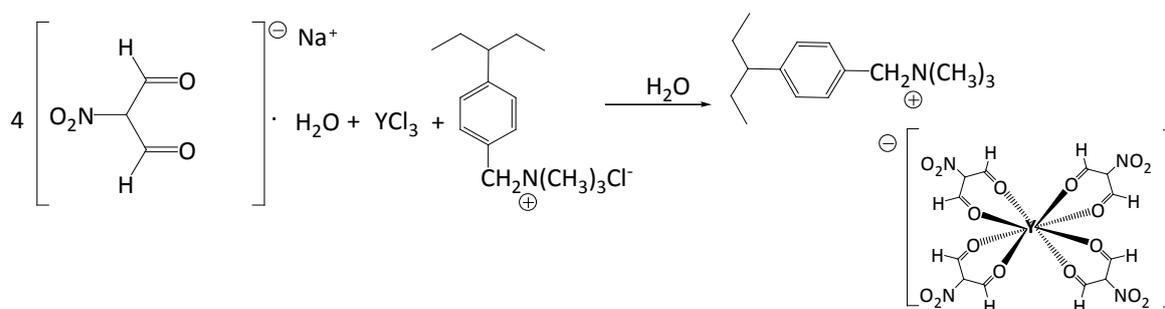
<b>Distanze</b>			
Y-O	2.378	Y-N	2.587
	2.411		2.614
	2.382		2.563
	2.375		
	2.352		
	2.376		
<b>Angoli</b>			
O-Y-O (NMA)	70.2	N-Y-N	62.7
	73.9		63.7
	72.6	Y-N-N-N	0.3

## 3.2 Sintesi dei polimeri drogati

Per la preparazione di materiali plastici drogati con complessi di lantanidi aventi NMA nella sfera di coordinazione sono stati considerate due matrici polimeriche: il poli(metilmetacrilato) atattico (PMMA) e la resina a scambio ionico DOWEX® 1X2-200.

La preparazione di campioni a base di PMMA è stata condotta impiegando complessi solubili in diclorometano di ioni fotoluminescenti, in particolare  $1^{Eu}$ ,  $1^{Yb}$ ,  $2^{Eu}$ ,  $2^{Yb}$ ,  $5^{Eu}$ ,  $5^{Yb}$ ,  $6^{Eu}$ . I polimeri drogati  $1^{Eu}@PMMA$ ,  $1^{Yb}@PMMA$ ,  $2^{Eu}@PMMA$ ,  $2^{Yb}@PMMA$ ,  $5^{Eu}@PMMA$ ,  $5^{Yb}@PMMA$ ,  $6^{Eu}@PMMA$  sono stati ottenuti con concentrazioni di complesso comprese nell'intervallo 10-50  $\mu\text{mol/g}$  semplicemente per lenta evaporazione di soluzioni di PMMA e dell'opportuno complesso in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Le quantità di drogante impiegate hanno permesso in tutti i casi di ottenere materiali dotati di buona trasparenza, di cui è stata studiata la fotoluminescenza (i dati sono raccolti nel capitolo successivo).

Il secondo approccio considerato per la preparazione di polimeri contenenti composti di lantanidi è basato sull'impiego di resine a scambio ionico e complessi anionici. In particolare, è stata utilizzata una resina a scambio ionico costituita da copolimero stirene-divinilbenzene (contenuto di divinilbenzene 2%), con dimensione delle particelle compresa tra 100 e 200 mesh. Il polimero è funzionalizzato con gruppi ammonio  $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ , neutralizzati da ioni cloruro, e ha una capacità di scambio di 0.6 meq per millilitro di letto umido. Dopo attivazione con metanolo, quantità note di tale resina sono state aggiunte a soluzioni di  $\text{Na}[\text{Y}(\text{NMA})_4]$ , preparate facendo reagire in acqua a temperatura ambiente  $\text{YCl}_3$  con quattro equivalenti di  $\text{Na}[\text{NMA}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . L'assorbimento dell'anione  $[\text{Y}(\text{NMA})_4]^-$  è stato immediato e quantitativo, come evidenziato da misure spettroscopiche UV/VIS sulle soluzioni acquose residue. Sulla base della metodica descritta sono state realizzate resine  $1^Y@DOWEX^{\circledR}$  aventi concentrazioni comprese tra 0.12 e 0.48 mmol/g (Schema 3.7)



Schema 3.7: Preparazione di  $1^Y@DOWEX^{\circledR}$ .

La presenza dell'anione  $[Y(NMA)_4]^-$  incluso elettrostaticamente nella resina è evidenziato dal confronto tra gli spettri IR del polimero puro e del materiale drogato, come rappresentato in Figura 3.25. Le bande corrispondenti agli stiramenti  $\nu_{CO}$  e  $\nu_{NO_2}^s$  sono osservabili a 1668 e 1301  $cm^{-1}$  e sono leggermente spostate rispetto a quelle di  $[AsPh_4][Y(NMA)_4]$  (1644 e 1314  $cm^{-1}$ ).

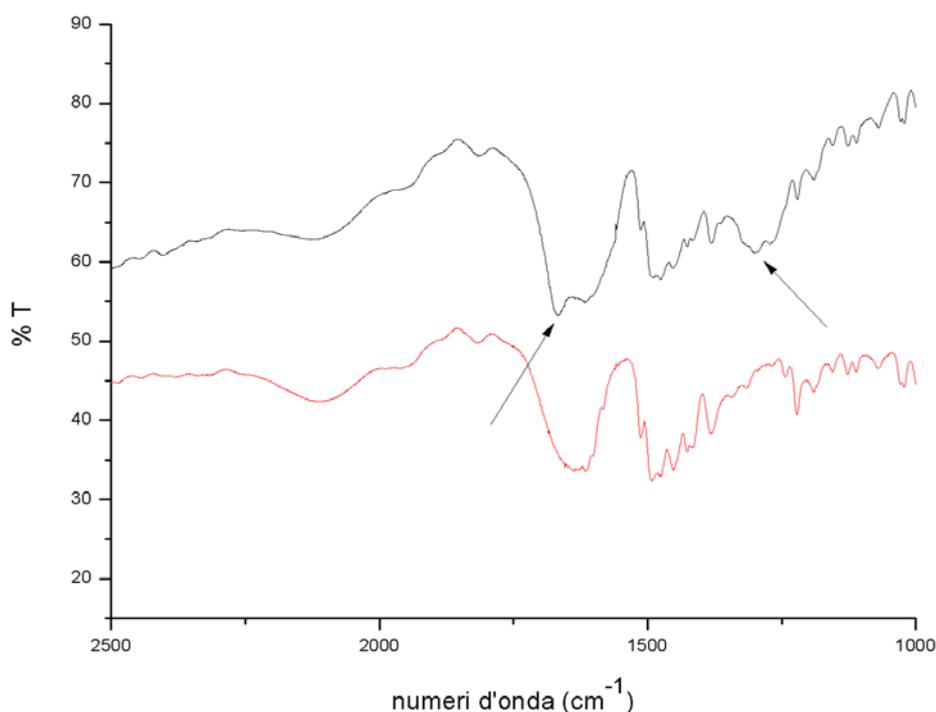


Figura 3.25: Spettri IR della resina DOWEX<sup>®</sup> drogata (sopra) e pura (sotto).

Purtroppo, i campioni  $1^Y@DOWEX^{\circledR}$  hanno dimostrato una decisa instabilità termica, con visibile decomposizione a temperatura ambiente nell'arco di una settimana. Per questo motivo lo studio non è stato esteso agli altri complessi anionici  $1^{Eu}$ ,  $1^{Tb}$  e  $1^{Yb}$  descritti nel capitolo precedente.

### 3.3 Misure di assorbimento e fotoluminescenza

L'indagine sulla proprietà di assorbimento ed emissione dei complessi sintetizzati è iniziata registrando gli spettri UV-Vis in soluzione di diclorometano. I complessi  $1^Y$  e  $1^{Ln}$  ( $Ln = Eu, Tb, Yb$ ) mostrano tutti intensi assorbimenti nella regione del vicino ultravioletto per lunghezze d'onda inferiori a 375 nm, con un massimo centrato intorno a 298 nm, come osservabile ad esempio in Figura 3.26. Il coefficiente di estinzione molare a tale lunghezza d'onda è intorno a  $55000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  per tutte le specie.

La scarsa solubilità dei derivati  $2^Y$  e  $2^{Ln}$  ha impedito di registrare spettri UV-Vis in solvente non coordinante.

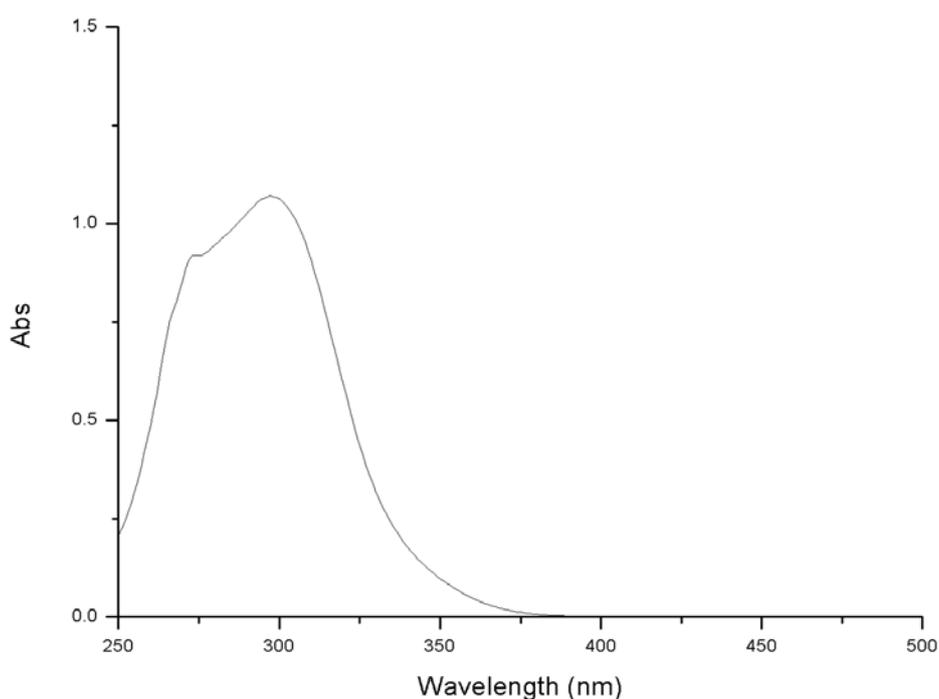


Figura 3.26: Spettro UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) di  $1^{Tb}$ .

Anche i composti  $3^Y$  e  $3^{Ln}$ , aventi NMA e tppo nella sfera di coordinazione, hanno spettri UV-VIS in diclorometano che mostrano assorbimenti per lunghezze d'onda inferiori a 375 nm, con massimo intorno a 295 nm. Come esempio, la Figura 3.27 riporta lo spettro di  $3^{Yb}$ . L'introduzione nella sfera di coordinazione delle molecole di trifenilfosfinossido causa quindi scarse variazioni negli spettri di assorbimento in soluzione rispetto ai complessi omolettici.

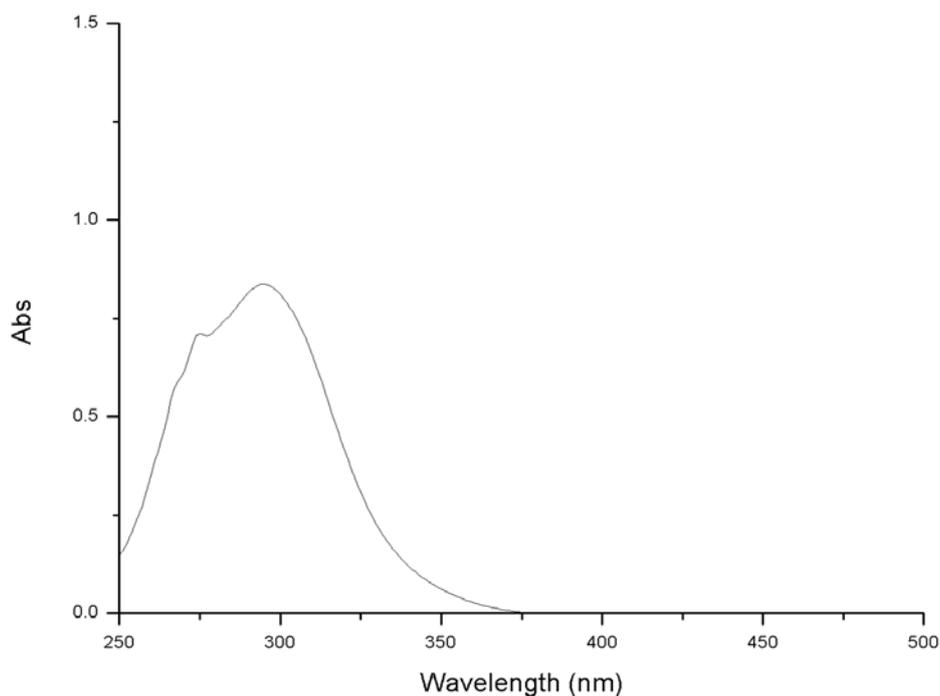


Figura 3.27: Spettro UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) di  $3^{\text{yb}}$ .

Per quanto concerne i complessi con sfera di coordinazione mista ossigeno-azoto, i derivati del legante  $\text{Me}_4\text{en}$   $4^{\text{Y}}$  e  $4^{\text{Ln}}$  hanno scarsa solubilità in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{CHCl}_3$  e non sono stati registrati gli spettri UV-Vis. L'introduzione nella sfera di coordinazione di leganti azotati  $\pi$ -delocalizzati quali 1,10-fenantrolina (complessi  $5^{\text{Y}}$  e  $5^{\text{Ln}}$ ) o 2,2':6',2''-terpiridina (complessi  $6^{\text{Y}}$  e  $6^{\text{Eu}}$ ) ha invece permesso di ottenere specie solubili con elevati assorbimenti nell'ultravioletto per lunghezze d'onda inferiori a 375 nm, con massimi intorno a 271 nm ( $\epsilon \approx 50000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) e 295 nm ( $\epsilon \approx 30000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) per i derivati fenantrolinici e a 287 ( $\epsilon \approx 53000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) e 305 nm ( $\epsilon \approx 45000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) per i complessi  $6^{\text{Y}}$  e  $6^{\text{Eu}}$ , come osservabile ad esempio negli spettri di  $5^{\text{Eu}}$  e  $6^{\text{Eu}}$  nelle Figure 3.28 e 3.29.

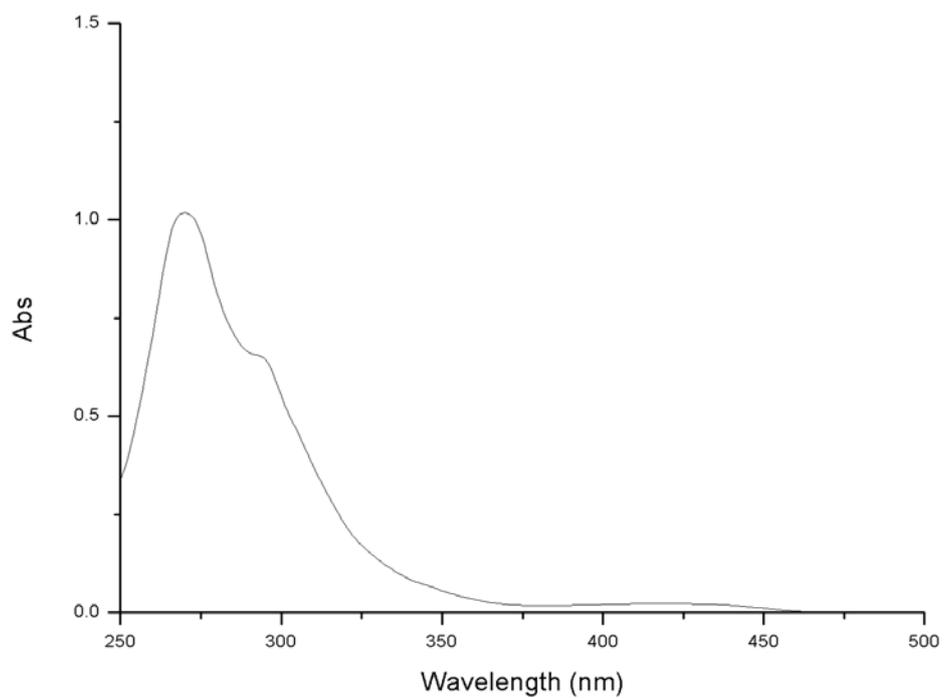


Figura 3.28: Spettro UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K) di 5<sup>Eu</sup>.

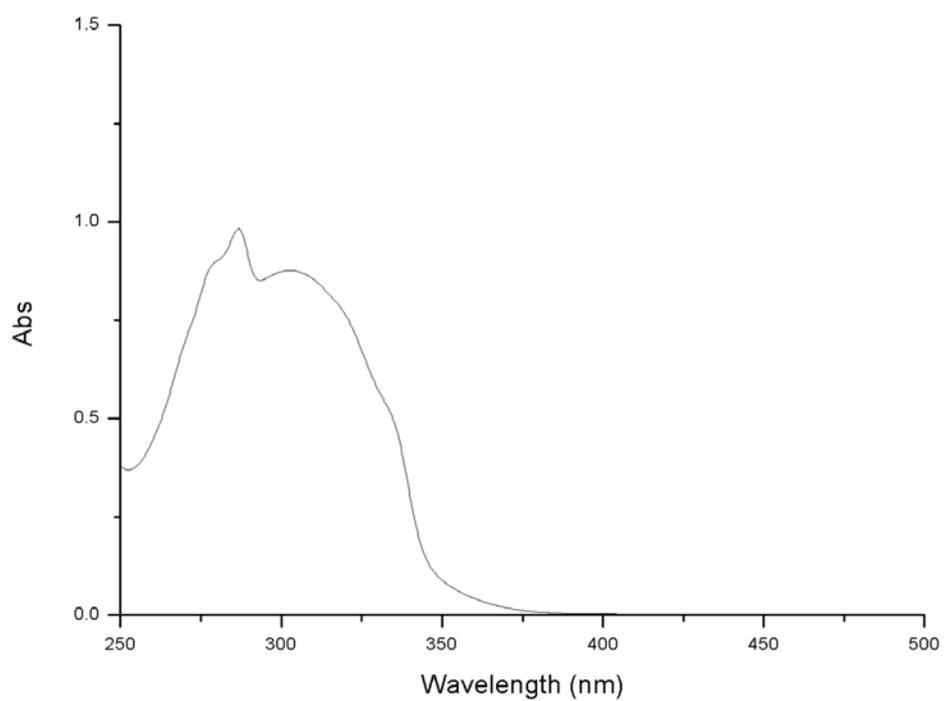


Figura 3.29: Spettro UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K) di 6<sup>Eu</sup>.

Nel caso del derivato di itterbio  $5^{Yb}$  è stato possibile registrare anche il debole assorbimento diretto di radiazione ( $\epsilon$  intorno a  $4\text{-}5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) da parte del centro metallico nella regione del vicino infrarosso intorno a  $970 \text{ nm}$ , dovuta alla transizione  ${}^2F_{5/2} \leftarrow {}^2F_{7/2}$ , come riportato in Figura 3.30. Tale transizione si presenta come un insieme di bande sovrapposte dovute all'effetto Stark.

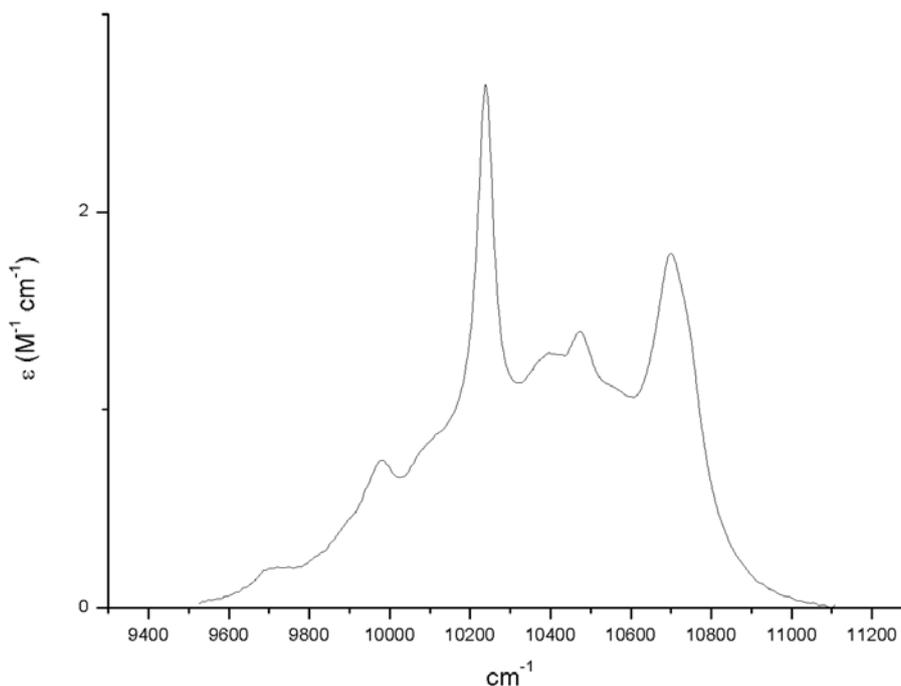


Figura 3.30: Spettro NIR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $298 \text{ K}$ ) di  $5^{Yb}$ .

La fotoluminescenza nel visibile sui complessi di europio e sui materiali corrispondenti è stata inizialmente indagata qualitativamente attraverso l'impiego di una camera ottica. Buona parte dei derivati di europio sintetizzati, in particolare  $3^{Eu}$ ,  $5^{Eu}$  e  $6^{Eu}$  mostrano intensa emissione nel visibile allo stato solido, in soluzione di diclorometano e dispersi in PMMA, come osservabile ad esempio in Figura 3.31. L'emissione viene indotta nel caso dei derivati fenantrolinico e terpiridinico anche da radiazione UV avente  $\lambda$  relativamente lunga,  $365 \text{ nm}$ , radiazione per la quale è trasparente anche il vetro comune. Il complesso con il legante tppo  $3^{Eu}$  mostra invece comportamento fotoluminescente per lunghezze d'onda inferiori.

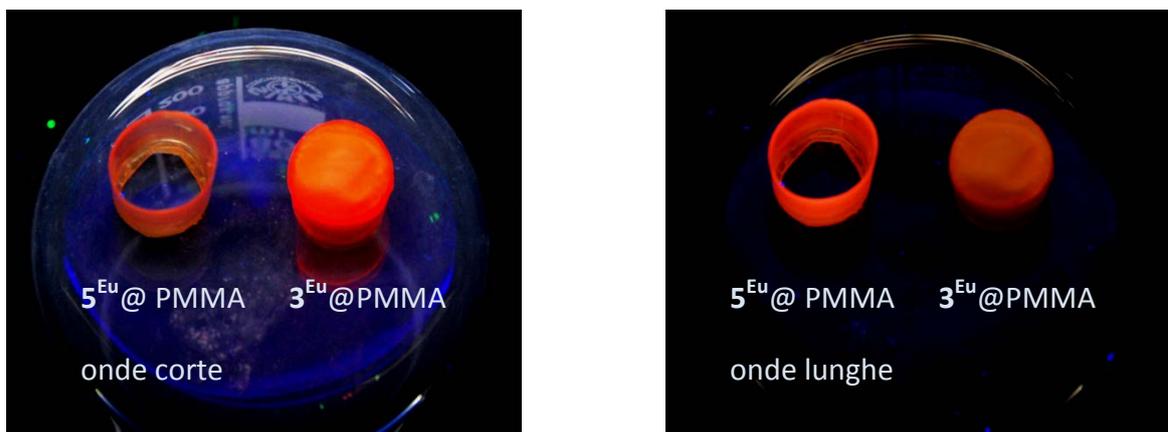


Figura 3.31: Emissione fotoluminescente di derivati di europio per eccitazione con luce ultravioletta.

Sorprendentemente, il complesso  $\mathbf{1}^{\text{Eu}}$  non mostra apprezzabile fotoluminescenza, né allo stato solido, né disciolto in diclorometano o disperso in PMMA. Il mancato effetto-antenna in  $\mathbf{1}^{\text{Eu}}$  evidenzia l'influenza della carica del complesso e della sfera di coordinazione sulla fotoluminescenza. In particolare, la diversità di comportamento tra  $\mathbf{1}^{\text{Eu}}$  e  $\mathbf{3}^{\text{Eu}}$ ,  $\mathbf{5}^{\text{Eu}}$  e  $\mathbf{6}^{\text{Eu}}$  lascia presupporre che gli stati eccitati del legante NMA coordinato (il primo stato eccitato di tripletto in particolare) giacciono ad energia inferiore del livello risonante di  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_0$ ,  $17250\text{ cm}^{-1}$ ) in  $\mathbf{1}^{\text{Eu}}$ , mentre si trovano ad energia maggiore negli altri composti.

Lo spettro di emissione fotoluminescente è stato comunque ottenuto per  $\mathbf{1}^{\text{Eu}}$  per diretta eccitazione del centro metallico (a 394 nm) ed è riportato in Figura 3.32. L'interesse verso tale spettro è dovuto al fatto che l'intensità relativa delle transizioni  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0 - 4$ ) e la molteplicità causata dall'effetto Stark sono fortemente dipendenti dalla simmetria dell'intorno del centro metallico.<sup>[44]</sup>

$\mathbf{1}^{\text{Eu}}$  rappresenta un relativamente raro caso di antiprisma quadrato sostanzialmente regolare, assumendo che tale specie abbia geometria paragonabile a quella ricavata per mezzo della diffrazione dei raggi X per  $\mathbf{1}^{\text{Y}}$ . Come si osserva in Figura 3.32, lo spettro di  $\mathbf{1}^{\text{Eu}}$  è dominato dalla transizione ipersensitiva  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (62.6 %) centrata a 612 nm. Tale comportamento è relativamente comune in composti aventi numero di coordinazione 8, ma molto diverso da composti ennacordinati simmetrici come ad esempio  $\text{Eu}(\text{Tp})_3$  ( $\text{Tp} = \text{tris}(\text{pirazol-1-il})\text{borato}$ )<sup>[45]</sup>, nei quali la transizione  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  intorno a 700 nm ha intensità confrontabile o superiore alla  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Anche nello spettro PL di  $\mathbf{1}^{\text{Eu}}@PMMA$  l'emissione

è dominata dalla transizione  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , come osservabile in Figura 3.33. Infine, gli spettri di eccitazione fotoluminescente (ad esempio Figura 3.34) confermano quanto osservato qualitativamente per mezzo della camera ottica, ovvero che l'emissione nella regione del rosso non è dovuta ad eccitazione dei leganti, ma solo la pompaggio diretto del centro metallico. Le strette bande presenti tra 375 e 450 nm corrispondono infatti a transizioni f-f, mentre il debole segnale allargato per  $\lambda < 350$  nm corrisponde all'eccitazione dei leganti.

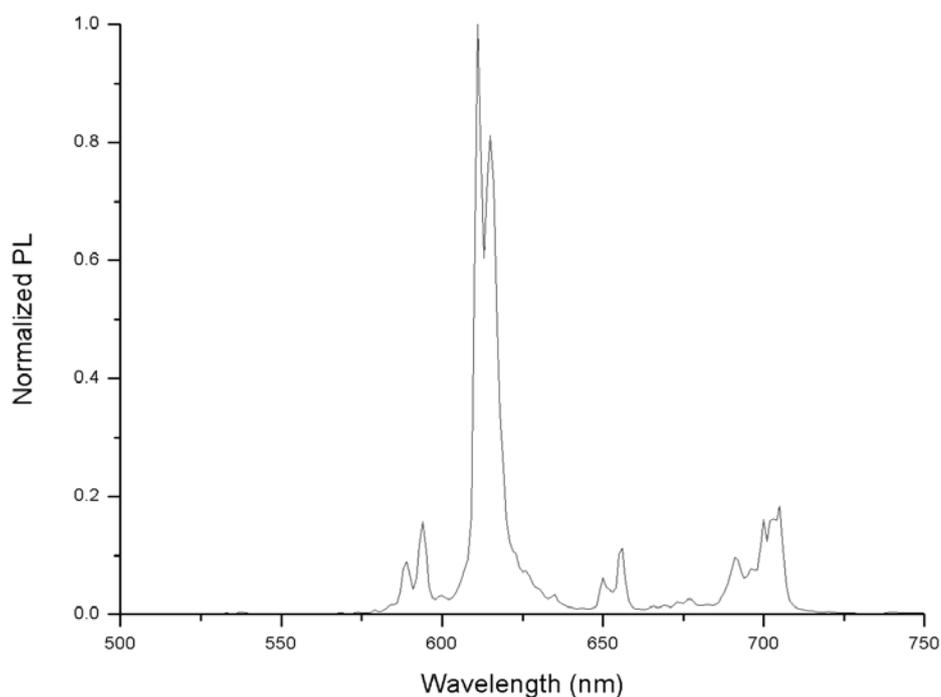


Figura 3.32: Spettro PL (campione solido, 298 K) di  $1Eu$ .

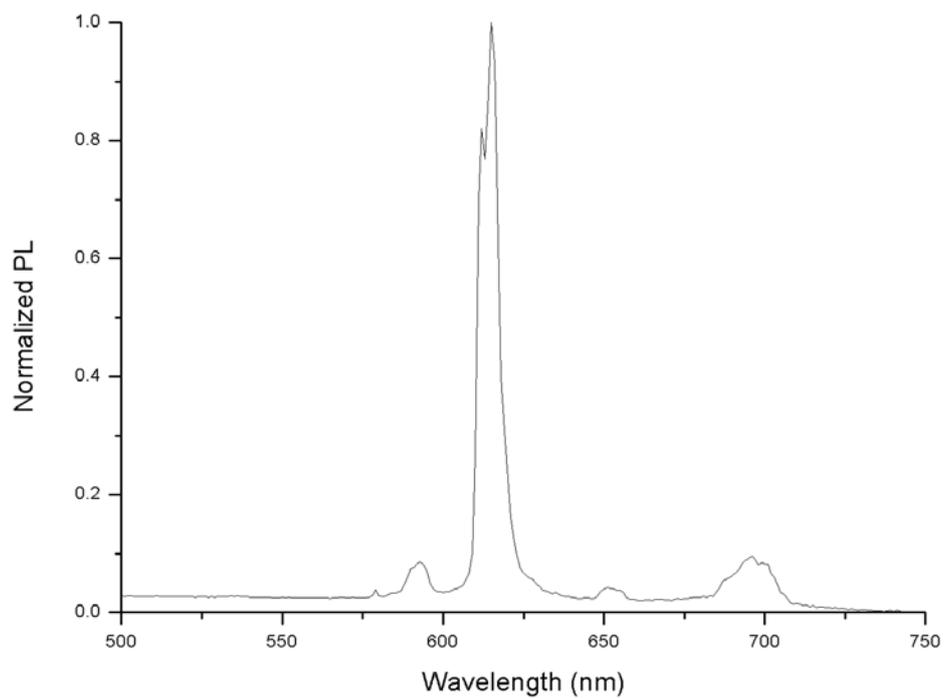


Figura 3.33: Spettro PL (298 K) di  $1^{Eu}@PMMA$ .

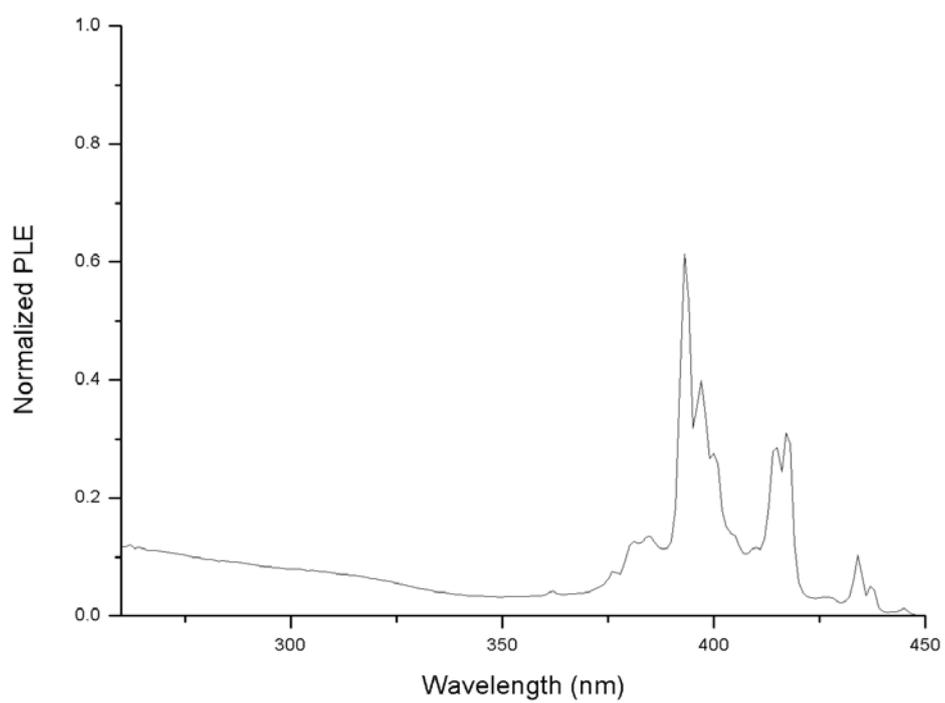


Figura 3.34: Spettro PLE (298 K) di  $1^{Eu}$

Il tempo di vita dell'emissione ( $\tau$ ) è stato misurato sia per  $1^{Eu}$  puro (0.419 ms) che per  $1^{Eu}@PMMA$  (0.331 ms). Tali valori sono confrontabili con dati riportati in letteratura per  $\beta$ -dichetonato-complessi omolettici, per esempio con i leganti benzoiltrifluoroacetato, esafluoroacetilacetato, trifluoroacetilacetato, tenoiltrifluoroacetato, e naftoiltrifluoroacetato.<sup>[46]</sup> In Figura 3.35 è riportato un esempio di curva di decadimento.

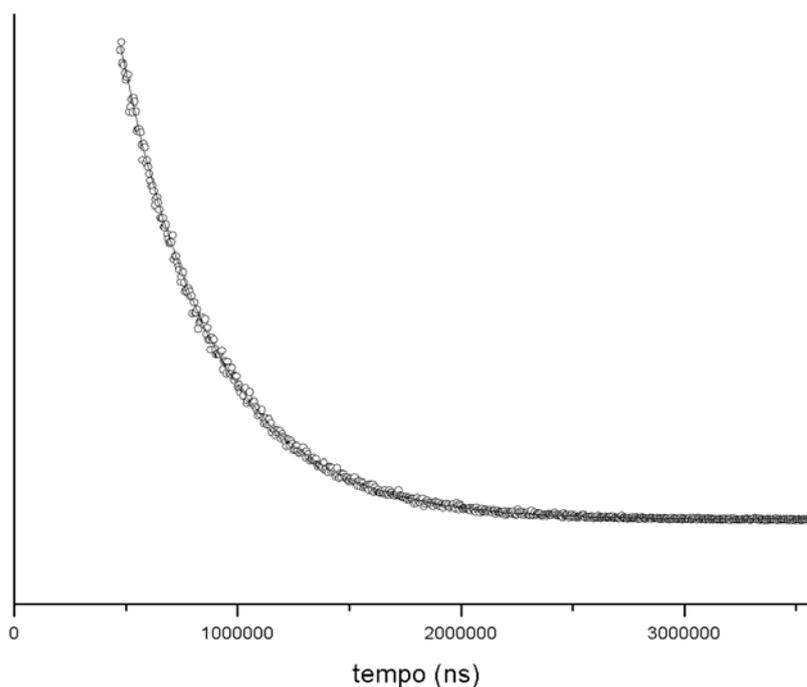


Figura 3.35: Decadimento dell'emissione fotoluminescente nel tempo per  $1^{Eu}$  (campione solido, 298 K).

La resa quantica intrinseca  $Q_i$  è stata calcolata sulla base delle equazioni (1) e (2):

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = 14.65 \eta^3 \frac{I_{tot}}{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)} \quad (1)$$

$$Q_i = \frac{\tau}{\tau_{rad}} \quad (2)$$

Nell'equazione (1)  $\eta$  è l'indice di rifrazione del campione e  $\frac{I_{tot}}{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)}$  rappresenta il reciproco dell'intensità relativa della transizione  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ .

In entrambi i casi  $Q_i$  è risultato pari al 24%, il che implica che l'inglobamento nella matrice polimerica non comporta variazioni significative del rapporto tra le velocità di decadimento radiativo e non radiativo. Tale resa è circa la metà di quella ottenuta in passato per un altro complesso omolettico di europio,  $\text{Eu}(\text{Tp})_3$  (Tp = tris(pirazol-1-il)borato) [45].

Anche nel caso di  $\mathbf{3}^{\text{Eu}}$  e del materiale polimerico drogato corrispondente,  $\mathbf{3}^{\text{Eu}}@PMMA$ , gli spettri di emissione mostrano la predominanza della transizione ipersensitiva  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  centrata a 615 nm, come osservabile nelle Figure 3.36 e 3.37. Diversamente da  $\mathbf{1}^{\text{Eu}}$ , il complesso neutro con il fosfinossido è visibilmente luminescente per irradiazione con luce ultravioletta, con un massimo di emissione impiegando radiazione incidente avente  $\lambda = 280$  nm (Figura 3.38).

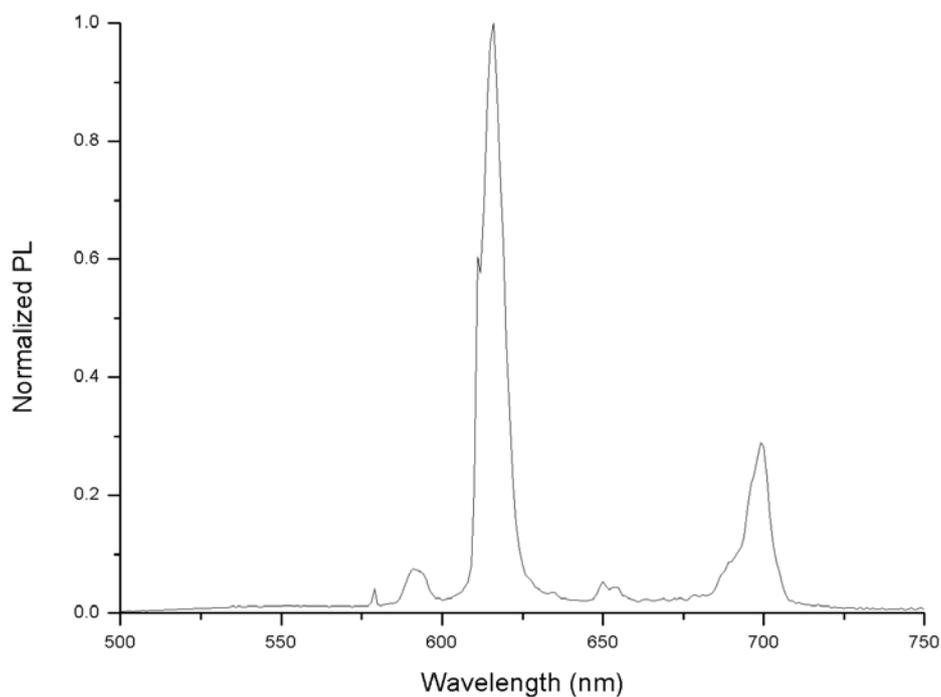


Figura 3.36: Spettro PL (campione solido, 298 K) di  $\mathbf{3}^{\text{Eu}}$ .

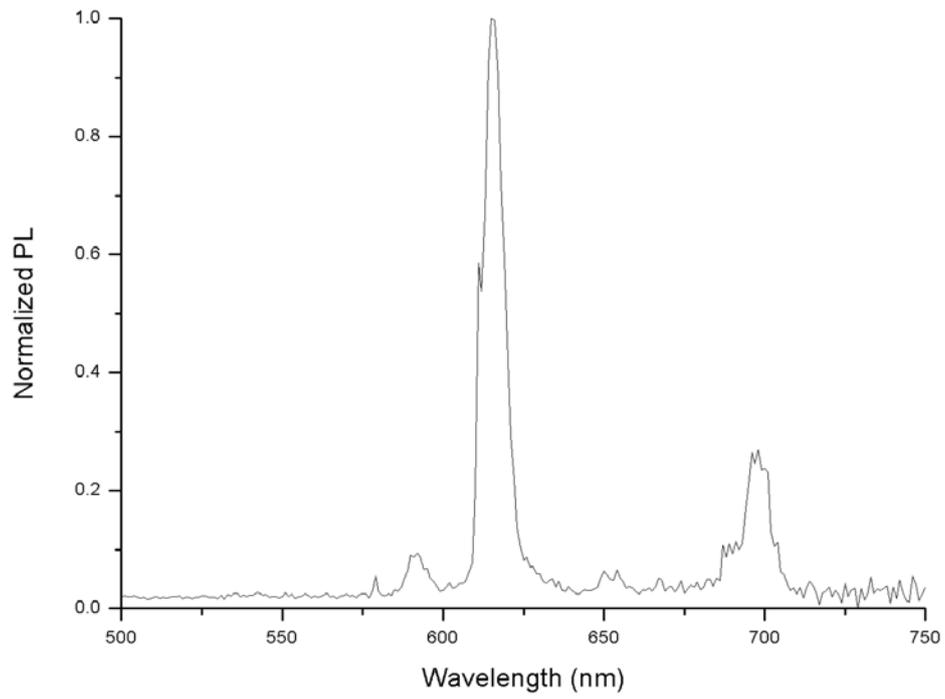


Figura 3.37: Spettro PL (298 K) di  $3^{Eu}$ @PMMA.

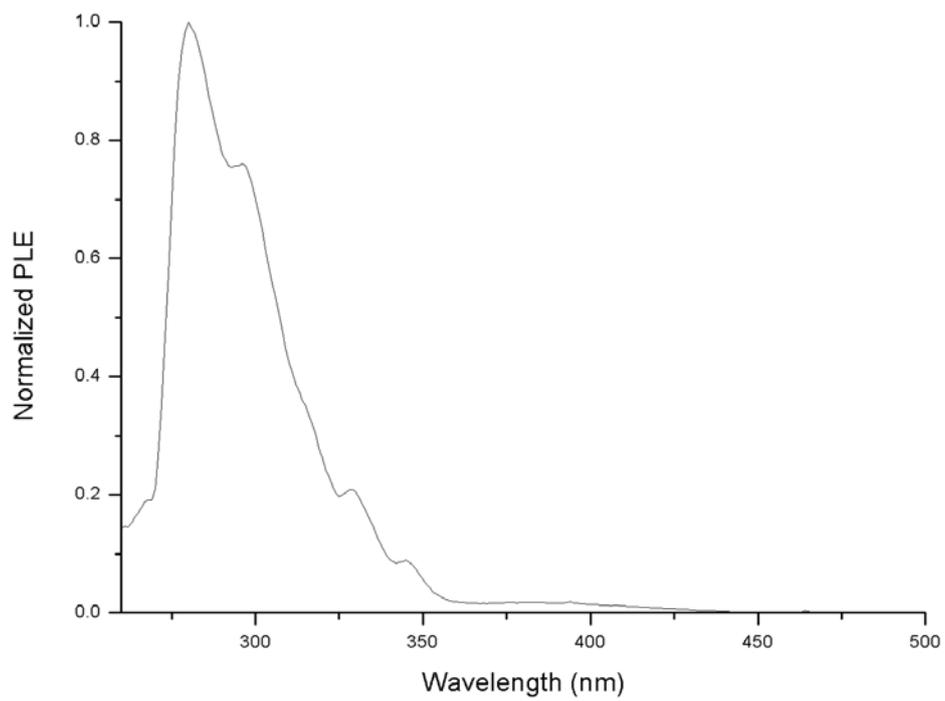


Figura 3.38: Spettro PLE (298 K) di  $3^{Eu}$ @PMMA.

I tempi di vita dell'emissione luminescente di  $3^{Eu}$  e  $3^{Eu}@PMMA$  sono rispettivamente 0.364 ms e 0.215 ms (Figura 3.39). Tali valori sono leggermente inferiori rispetto a quelli riportati per il  $\beta$ -dichetonato/trifenilfosfinossido complesso di europio  $Eu(TTA)_3(phen)$  (TTA = tenoiltrifluoroacetato) in soluzione e disperso in varie matrici.<sup>[47]</sup> Applicando le equazioni (1) e (2) riportate in precedenza, si ottengono valori di resa quantica intrinseca piuttosto diversi, 35% per il campione in polvere e 17% per il complesso disperso in PMMA. Tale risultato può indicare che le catene del polimero sono in grado di alterare la sfera di coordinazione del complesso, al contrario rispetto a quanto osservato per  $1^{Eu}$ . Per esempio, è plausibile ipotizzare che durante l'inglobamento avvenga la dissociazione di una delle molecole di trifenilfosfinossido e che il sito di coordinazione venga saturato del PMMA.

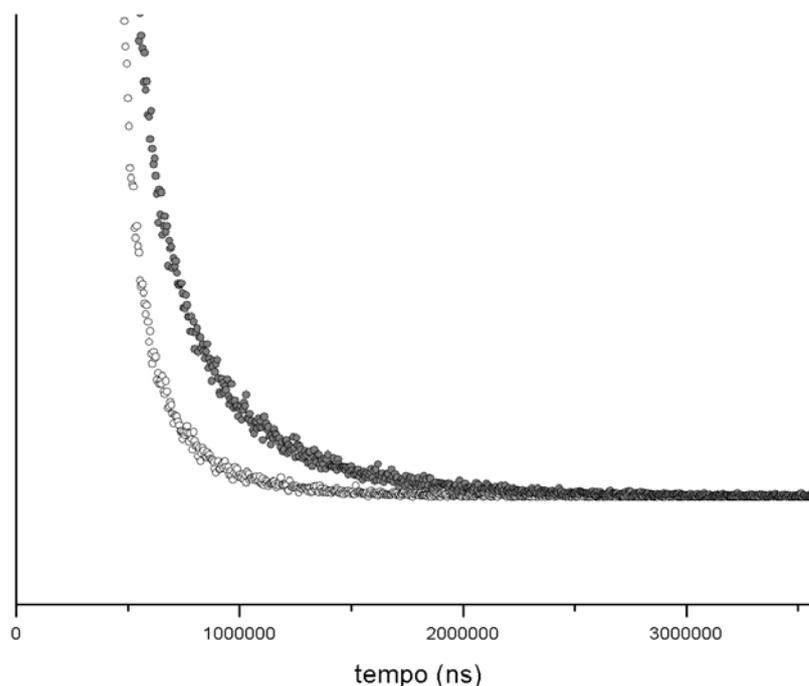


Figura 3.39: Decadimento dell'emissione fotoluminescente nel tempo per  $3^{Eu}$  (curva sfere piene) e  $3^{Eu}@PMMA$  (curva sfere vuote) (campione solido, 298 K).

Anche negli spettri PL dei complessi con leganti azotati polidentati di tipo piridinico  $5^{Eu}$  e  $6^{Eu}$  la transizione più intensa è la  $5D_0 \rightarrow 7F_2$ , tra 612 e 616 nm. Il confronto delle Figure 3.40 e 3.41 mostra però un incremento relativo della transizione  $5D_0 \rightarrow 7F_4$  intorno a 700 nm, che passa da 23.8% per  $5^{Eu}$  a 36.4% per  $6^{Eu}$ . La differente intensità relativa di tali

transizioni è probabilmente ascrivibile all'aumento del numero di coordinazione passando da  $5^{Eu}$  (8) a  $6^{Eu}$  (9). La sostituzione dei fosfinossidi con leganti azotati  $\pi$ -delocalizzati porta anche ad una significativa variazione degli spettri PLE (si veda ad esempio Figura 3.42), dato che i complessi  $5^{Eu}$  e  $6^{Eu}$  riescono a dare significativa emissione nella regione del rosso anche per eccitazione con lunghezze d'onda nel vicino ultravioletto.

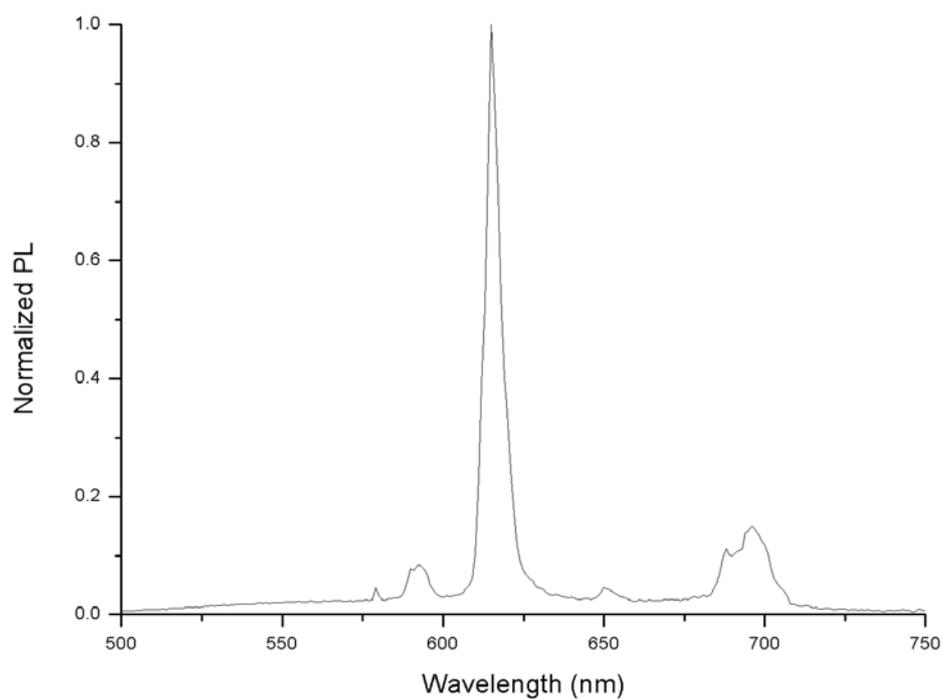


Figura 3.40: Spettro PL (campione solido, 298 K) di  $5^{Eu}$ .

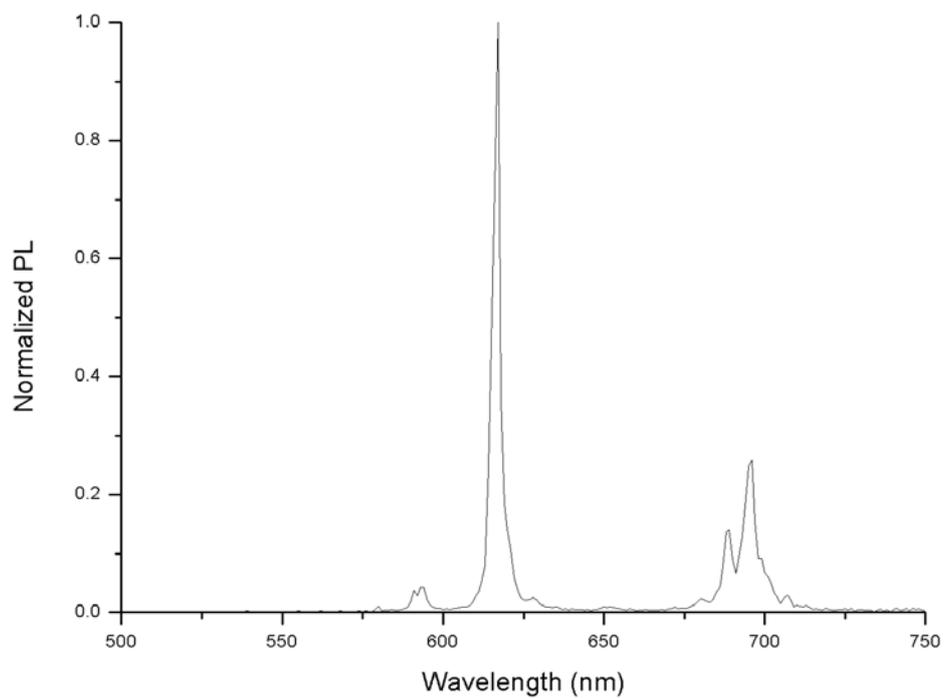


Figura 3.41: Spettro PL (campione solido, 298 K) di  $6^{\text{Eu}}$ .

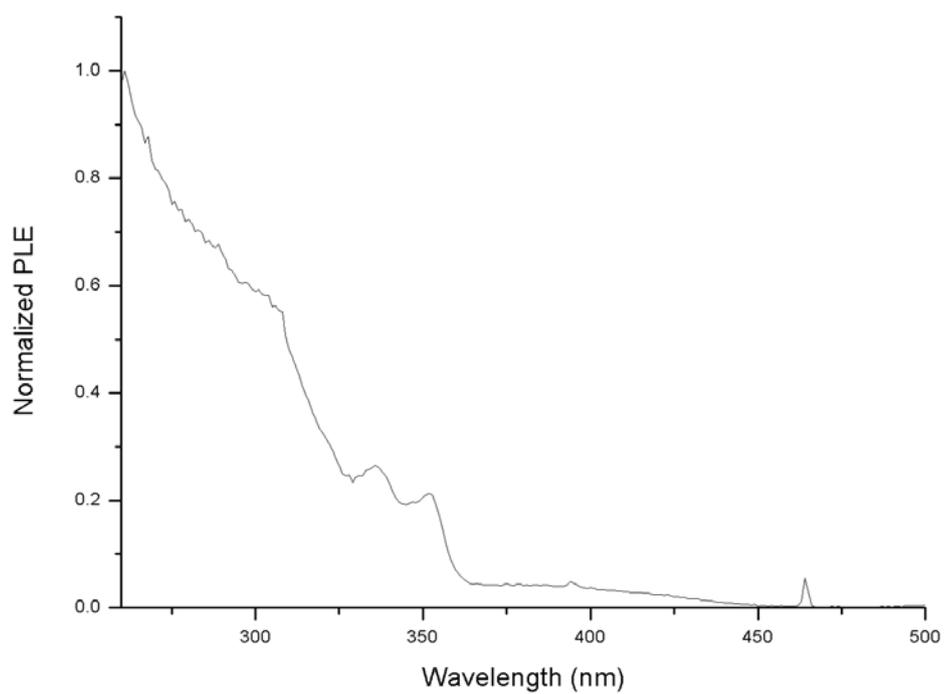


Figura 3.42: Spettro PLE (campione solido, 298 K) di  $5^{\text{Eu}}$ .

I tempi di vita dell'emissione luminescente di  $5^{Eu}$  e  $6^{Eu}$  sono piuttosto diversi, come osservabile in Figura 3.43, e sono rispettivamente pari a 0.190 ms e 0.487 ms. Le corrispondenti rese quantiche intrinseche sono tra loro molto diverse, pari a 15% per  $5^{Eu}$  e 67% per  $6^{Eu}$ . Una possibile spiegazione di tale differenza di risultati può essere la minore saturazione della sfera di coordinazione nel caso del complesso fenantrolinico, con la possibile coordinazione di molecole d'acqua al centro metallico.

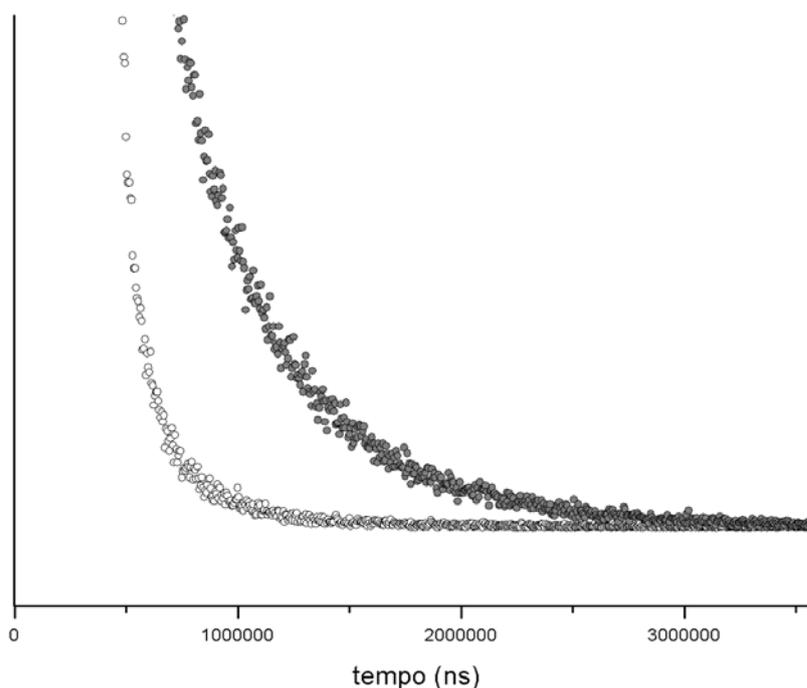


Figura 3.43: Decadimento dell'emissione fotoluminescente nel tempo per  $5^{Eu}$  (cerchi bianchi) e  $6^{Eu}$  (cerchi grigi) (campioni solidi, 298 K).

A parziale conferma di quest'ultima ipotesi, l'inglobamento di  $5^{Eu}$  in PMMA porta ad un deciso incremento del tempo di vita, 0.457 ms, corrispondente a  $Q_i = 26\%$ . La presenza di un intorno idrofobico circondante il complesso aumenta quindi tempo di vita e resa quantica in modo significativo. Ad ulteriore conferma dell'influenza dell'ingombro sterico sul decadimento della fotoluminescenza, complessi fenantrolinici di europio con  $\beta$ -dichetonati piú ingombranti del legante NMA mostrano valori di tempo di vita maggiori, come evidenziato in Tabella 3.5. Nel caso di  $6^{Eu}@PMMA$ , invece, l'inglobamento di un complesso avente una sfera di coordinazione già satura non porta ad un incremento della

resa quantica intrinseca, che al contrario cala passando dal 67% del composto puro al 51% del polimero drogato corrispondente. Gli spettri PL e PLE di  $6^{\text{Eu}}@PMMA$  sono riportati nelle Figure 3.44 e 3.45.

Tabella 3.5: Valori di tempo di vita (ms) dell'emissione luminescente per alcuni complessi aventi formula generale  $\text{Eu}(\beta\text{-dike})_3(\text{phen})$ .<sup>[48]</sup>

Complesso	Tempo di vita (ms)
[Eu(dmbm) <sub>3</sub> (phen)] dmbm = 4,4'-dimetossidibenzoilmetano	0.34
[Eu(bzac) <sub>3</sub> (phen)] bzac = benzoilacetone	0.43
[Eu(dbm) <sub>3</sub> (phen)] dbm = dibenzoilmetano	0.43
[Eu(mfa) <sub>3</sub> (phen)] mfa = 4-metilbenoil-2-furanoilmetano	0.47

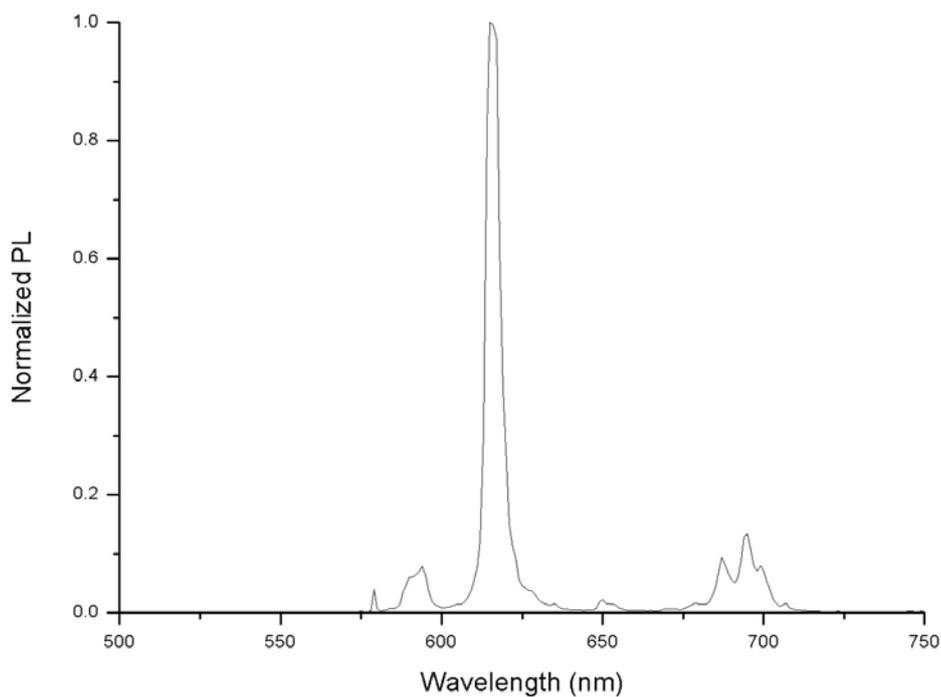


Figura 3.44: Spettro PL (298 K) di  $6^{\text{Eu}}@PMMA$ .

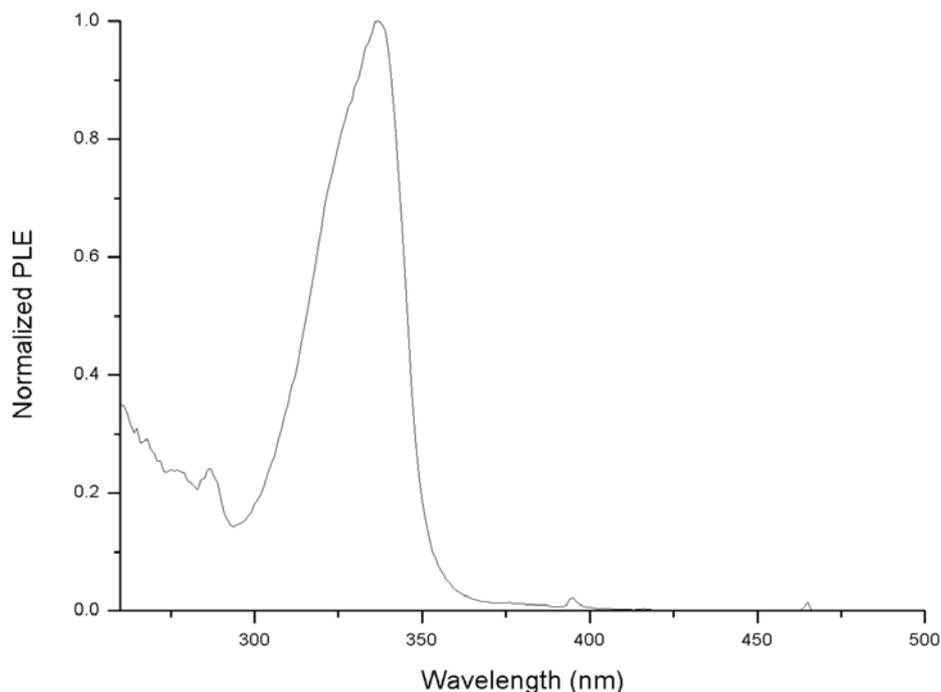


Figura 3.45: Spettro PLE (298 K) di  $6^{\text{Eu}}@PMMA$ .

Per quanto concerne gli altri centri metallici indagati, sfortunatamente i complessi di terbio analoghi a quelli di europio appena descritti non hanno mostrato apprezzabile fotoluminescenza né allo stato solido, né in soluzione o dispersi in matrice polimerica. Data la minore influenza dei fenomeni di decadimento non radiativo sulle emissioni del terbio rispetto a quelle dell'europio, l'unica spiegazione plausibile è che il livello risonante del terbio ( $^5D_4$ ,  $20430\text{ cm}^{-1}$ ) si trovi ad energia troppo alta per poter essere popolato dagli stati eccitati dei leganti NMA, ma che al contrario si possa avere un *back-energy-transfer* da ione metallico a legante, seguito da decadimento non radiativo.

Gli spettri PL dei derivati di itterbio  $1^{\text{Yb}}$ ,  $3^{\text{Yb}}$  e  $5^{\text{Yb}}$ , riportati nelle Figure 3.44, hanno mostrato deboli emissioni da parte dello ione metallico corrispondenti alla transizione  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  intorno a 1000 nm per eccitazione con radiazione nel vicino ultravioletto. Come per lo spettro di assorbimento riportato in precedenza (Figura 3.27), anche gli spettri di emissione sono significativamente influenzati dall'effetto Stark causato dai leganti intorno al centro metallico. L'inglobamento in matrice polimerica permette comunque di osservare l'emissione associata alla transizione  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ , ma la diluizione dei composti di coordinazione nel polimero rende il segnale PL piuttosto debole.

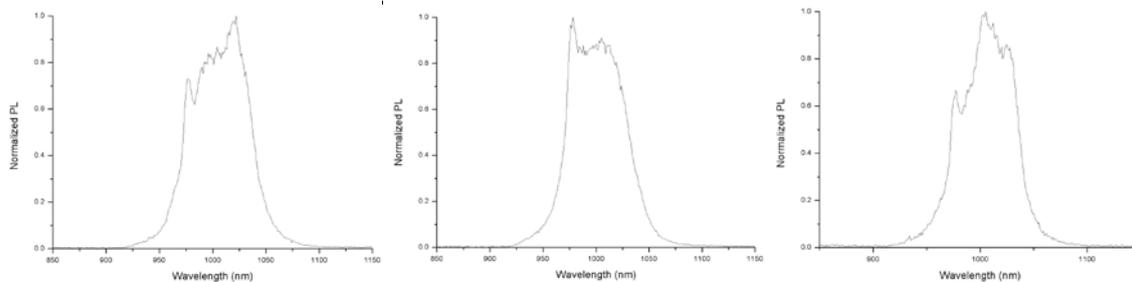


Figura 3.46: Spettri PL (campioni solidi, 298 K) di  $1^{Yb}$ ,  $3^{Yb}$ ,  $5^{Yb}$ .

I tempi di vita misurati per i campioni in polvere a 298 K sono pari a  $4.48 \mu s$  ( $1^{Yb}$ ),  $7.17 \mu s$  ( $3^{Yb}$ ) e  $3.58 \mu s$  ( $5^{Yb}$ ). Tutti questi valori sono relativamente bassi se confrontati con complessi di itterbio con  $\beta$ -dichetonati. Ad esempio, i valori riportati in letteratura per  $Yb(bta)_3(\text{biphepo})$ ,  $Yb(hfa)_3(\text{biphepo})$ ,  $Yb(hfa)_3(\text{tppo})_2$  e  $Yb(hfth)_3(\text{phen})$  {bta = 1-benzoil-3,3,3-trifluoroacetato; hfa = esafluoroacetilacetato; hfth = 4,4,5,5,6,6,6-eptafluoro-1-(tiofen-2-il)esan-1,3-dionato; biphepo=2,2'-bis(difenilfosforil)bifenile} sono rispettivamente pari a 39, 49,55 e  $15 \mu s$ .<sup>[49]</sup> Una possibile motivazione può essere la presenza degli oscillatori C-H aldeidici dei leganti NMA vicino al centro metallico, che sono in grado di interagire in modo relativamente efficiente con lo stato eccitato  $^2F_{5/2}$  ( $10200 \text{ cm}^{-1}$ ). Non è stato possibile misurare i valori di  $\tau$  per i complessi dispersi in polimero a causa della debole intensità dell'emissione, quindi non ci sono dati che indichino eventuali influenze dell'intorno polimerico sull'emissione. La resa quantica intrinseca può essere calcolata per i complessi di itterbio sulla base dell'equazione (2) e (3):

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = 2303 \frac{8\pi c \eta^2 \bar{\nu}^{-2}}{N_a} \frac{g_g}{g_e} \int \epsilon(\bar{\nu}) d\nu \quad (3)$$

Nell'equazione (3)  $c$  è la velocità della luce nel vuoto espressa in  $\text{cm s}^{-1}$ ,  $\eta$  è l'indice di rifrazione,  $\bar{\nu}$  è il numero d'onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) al quale è centrata la transizione.  $g_{gr}$  e  $g_{ex}$  sono i valori di  $2J+1$  per lo fondamentale ed eccitato.  $\int \epsilon(\bar{\nu}) d\nu$  è l'area sottesa alla transizione di assorbimento corrispondente all'emissione, espressa come coefficiente di estinzione molare ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) per numero d'onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Nel caso di  $5^{Yb}$  è stato possibile ottenere tale integrale (Figura 3.44) e calcolare la resa quantica intrinseca, che è risultata pari a 0.4%, circa un ordine di grandezza inferiore rispetto ai migliori emettitori fotoluminescenti a base di itterbio attualmente riportati in letteratura.

## Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati e caratterizzati nuovi complessi di ioni trivalenti di ittrio e di alcuni lantanidi con la base coniugata della nitromalonaldeide. I prodotti isolati, aventi formule generali  $[\text{AsPh}_4][\text{Ln}(\text{NMA})_4]$ ,  $\text{Ln}(\text{NMA})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $\text{Ln}(\text{NMA})_3(\text{tppo})_2$ ,  $\text{Ln}(\text{NMA})_3(\text{Me}_4\text{en})$ ,  $\text{Ln}(\text{NMA})_3(\text{phen})$  e  $\text{Ln}(\text{NMA})_3(\text{phen})$ , indicano un comportamento di NMA come legante verso ioni di elementi del gruppo 3 e dei lantanidi comparabile con quello di diversi  $\beta$ -dichetonati riportati in letteratura.

La fotoluminescenza nel visibile dei NMA-derivati di europio si è rivelata dipendente dalla carica del complesso e dalla presenza di altri leganti nella sfera di coordinazione. In particolare, con leganti azotati polidentati di tipo piridinico coordinati è stata osservata una intensa fotoluminescenza nella regione del rosso per irraggiamento con luce ultravioletta ed è stato possibile preparare materiali plastici fotoluminescenti drogati con tali complessi. Il legante NMA non è invece in grado di fungere da antenna verso lo ione terbio, emettitore nel verde. La fotoluminescenza nel vicino infrarosso dei derivati di itterbio si è infine rivelata debole, probabilmente a causa del rilassamento vibrazionale indotto dai gruppi aldeidici coordinati.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] D. H. Rouvray, R. Bruce King, *The periodic Table: into the 21st century*, Research Studies Press, 2004.
- [2] J.C.G. Bunzli et al., *Journal of rare earths*, 25 (2007) 257-274.
- [3] J.C.G. Bunzli, C.Piguet, *Chemical Society Reviews*, 34 (2005) 1048-1077.
- [4] J.Emsley, *Nature's Building Block an A-Z Guide to the elements*, Oxford University Press, 2003.
- [5] P. Falconnet, *Journal of Alloys and Compound*, 192 (1993) 114.
- [6] L. Armelao et al. / *Coordination Chemistry Reviews*, 254 (2010) 487 – 505.
- [7] C.G. Brown, L.G. Sherrington, *Journal of Chemical Technology*, 29 (2007) 193-209.
- [8] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, J. Wiley & Sons., Ltd, Rutland, UK, 2006.
- [9] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, VI edizione, New York, 1999.
- [10] G.R. Choppin, D.R. Peterman, *Coordination Chemistry Reviews*, 174 (1998) 283-299.
- [11] [a] M. Hatanaka, S. Yabushita, *Chemical Physics Letters*, 504 (2011) 113-250.  
 [b] H.A. Hussain et al./ *Spectrochimica Acta Part A*, 60 (2004) 873-884.  
 [c] K. Bukietynskà et al./ *Journal of Inorganic Chemistry*, 43 (1981) 1311-1319.
- [12] K. Binnemans, *Chemical Reviews*, 109 (2009) 4283-4374.
- [13] H. Uh, S. Petoud, *C.R. Chimie*, 13 (2010) 668-680.
- [14] C. Yang., L. Fu, *Angewandte Chemie*, 43 (2004) 5009.
- [15] G.A. Hebbink et al./ *Inorganica Chimica Acta*, 317 (2001) 114-120.
- [16] B. Francis, D.B.Ambili Raj, M.L.P. Reddy, *Dalton Transactions*, 39 (2010), 8084-8092.
- [17] R.O. Freire, *J. Mol. Model.*, 12 (2005), 16-23.
- [18] M. Werts, R. Jukes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, 1542-1548.
- [19] K. Binnemans, *Handbooks on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 35 (2005).
- [20] [a] I.B. Liss, W.G. Bos, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39 (1977) 443.  
 [b] J.M. Koehler, W.G. Bos, *Inorg. Nuc. Chem. Lett.*, 3 (1967) 545.  
 [c] G.A. Crosby, R.E. Whan, R.M. Alire, *Journal of Chemical Society*, 34 (1961) 743
- [21] [a] G.F. de Sa et al./ *Coordination Chemistry reviews*, 196 (2000) 165-195.  
 [b] M.Shi, F. Li, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 8929-8936.  
 [c] W.F. Sager, N.Filipescu , F.A. Serafin, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 1092–1100.  
 [d] N. Filipescu , W.F. Sager , F.A. Serafin , *J. Phys. Chem.*, 68 (1964), 3324–3346.

- [22] [a] B.M. van der Ende, L. Aarts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 11081-11095.  
 [b] J.D. Mackenzie, *Sol-Gel Optics III*, Spie Proceeding Series, (1994) 2288.  
 [c] R.Reisfeld, C. Jorgensen., *J. Structure and Bonding*, 77 (1992) 207.  
 [d] L. Cl. Klein, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 23 (1993) 437.
- [23] [a] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.*, 18 (1994) 1007.  
 [b] H.H. Li, S. Inoue, K.I. Machida, *Chem. Mat.*, 11 (1999) 3171.
- [24] [a] Y. Luo, Q. Yan, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 191 (2007), 91-96.  
 [b] C. Tan, Q. Wang, *Inorganic Chemistry Communication*, 14 (2011) 515-518.
- [25] Paul E. Fanta, A. Stein, *Chem. Rew.*, 3 (1960) 261-266.
- [26] *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 4, p.844 (1963); Vol. 32, p.95 (1952).
- [27] [a] H. B. Hill, C.R. Sanfer, *Ber.*, 15 (1882) 1906.  
 [b] H.B. Hill, Torrey, *J. Am. Chem.*, 22 (1899) 89.
- [28] [a] G. Albertin, E. Bordignon, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2862-2868.  
 [b] G. Albertin, E. Bordignon, A. Orio, *Atti Accademia Peloritana dei Pericolanti*, 1974
- [29] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, 7 (1971) 81-122.
- [30] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, *Purification Of Laboratory Chemicals*, 3<sup>rd</sup> edition, Pergamon Press, Oxford, 1988
- [31] C.Y. Lin, M.W. George, P.M.W. Gill, *Aust. J. Chem.* 57 (2004) 365–370.
- [32] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215-241.
- [33] [a] W.J. Henre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2257–2261.  
 [b] P.J. Hay, R.W. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270–283, 299-310.  
 [c] M. Dolg, in: J. Grotendorst (Ed.), *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, John Neumann Institute for Computing, NIC series, Jülich, 2000, vol.1, pp. 479–508.
- [34] [a] A.D. McLean, G.S. Chandler, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5639-5648.  
 [b] L.E. Roy, P.J. Hay, R.L. Martin, *J. Chem. Theory Comput.* 4 (2008) 1029-1031.
- [35] [a] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1995-2001.  
 [b] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comp. Chem.* (2003) 669–681.
- [36] [a] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley and Sons, Chichester, 2004.  
 [b] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed.; John Wiley and Sons, Chichester, 2007.

- [37] Spartan 08, version 1.1.1, Wavefun Inc., Irvine, CA, 2009. Except for molecular mechanics and semi-empirical models, the calculation methods used in Spartan have been documented in Y. Shao, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 3172–3191. A discussion and assessment of commonly-used calculation methods is found in W.J. Hehre, *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*, Wavefunction, Inc., Irvine, CA, 2003.
- [38] M. J. Frisch, et al. *Gaussian 09*, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010.
- [39] *Physical properties of polymers Handbook Marks*, James E., II ed. (2007).
- [40] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra in Inorganic and Coordination Compounds*, IV ed., J. Wiley & Sons, New York, 1986.
- [41] [a] Bennett, M.J.; Cotton, F.A., Legzdins, P.; Lippard, J. *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1770-1776  
 [b] Pollard, K.D.; Vittal, J.J.; Yap, G.P.A.; Puddephatt, R.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1998, 1265-1267.
- [42] [a] S.K. Ramalingam, S. Soundararajan, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 29 (1967) 1763-1768.  
 [b] V.N. Krishnamurthy, S. Soundararajan, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 29 (1967) 517–521.  
 [c] S. Ramalingam, S. Soundararajan, *Z. Anorg. Allg. Chemie*, 353 (1967) 216–222.
- [43] A. Bowden et al. / *Inorganica Chimica Acta*, 363 (2010) 243-249
- [44] K. Binnemans, *Journal of Rare Earths*, 14 (1996) 173-180.
- [45] M. Bortoluzzi, *Inorganic Chemistry Communications*, 14 (2011) 1762-1766.
- [46] [a] Qiu Ping-Li, Bing Yan, *Dalton Trans.*, 41 (2012) 8567.  
 [b] S.M. Bruno, R. A. S. Ferreira, *Inorg. Chem.*, 48 (2009) 4882-4885.
- [47] [a] N.S. Eremina, K.M. Degtyarenko, *Russian Physics Journal*, 53 (2011) 1223-1228.  
 [b] G. Qian et al. / *Journal of Luminescence*, 96 (2002) 211-218.
- [48] [a] J.-C.G. Bunzli et al., *J. Alloys Compds*, 107 (1994) 207-208.  
 [b] Jr. Alves et al., *J. Lumin.*, 478 (1997) 72-74.
- [49] L.N. Sun, J.B. Zheng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 19 (2006) 3962.  
 S. Kishimoto, T. Nagakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 84 (2011) 148-154.
- [50] J.C.-G. Bunzli, S.V. Eliseeva, *Journal of Rare Earths*, 28 (2010) 284.