



Università
Ca' Foscari
Venezia

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

Tesi di Laurea

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Sintesi di complessi fotoluminescenti dei lantanidi con il legante tris(benzotriazolil)borato

Relatore

Marco Bortoluzzi

Laureando

Federica Sartor
Matricola 815504

Anno Accademico

2011 / 2012

INDICE

1 INTRODUZIONE	3
1.1 Lantanidi	3
1.2 Fotoluminescenza	11
1.3 Complessi con leganti antenna	16
1.4 Matrici e materiali	27
1.5 Applicazioni	31
1.6 Scopo della tesi	35
2 PARTE SPERIMENTALE	36
2.1 Strumentazione	36
2.2 Reagenti e solventi	37
2.3 Calcoli computazionali	37
2.4 Sintesi del tris(benzotriazolil)borato di potassio K[Tbtz]	38
2.5 Sintesi e caratterizzazione dei complessi	39
2.5.1 Sintesi di $\text{Ln}(\text{Tbtz})_3$ 1 ^{Ln}	39
2.5.2 Sintesi di $\text{Ln}(\text{acac})(\text{tbtz})_2$ 2 ^{Ln}	42
2.5.3 Sintesi di $\text{Ln}(\text{OTf})_2(\text{Tbtz})$ 3 ^{Ln}	44
2.6 Sintesi di materiali polimerici drogati con complessi luminescenti	46
2.6.1 Sintesi di PMMA drogato	46
2.6.2 Sintesi di EVA drogato	48
3 RISULTATI E DISCUSSIONE	50
3.1 Sintesi di complessi omolettici di ioni Ln^{3+} con il legante tris(benzotriazolil)borato	50
3.2 Complessi di ioni Ln^{3+} con (tris(benzotriazolil)borato e legante acetilacetato)	66
3.3 Triflato-complessi di ioni Ln^{3+} con (tris(benzotriazolil)borato)	75
4 CONCLUSIONI	86
5 BIBLIOGRAFIA	87

1 INTRODUZIONE

1.1 LANTANIDI

Caratteristiche generali

I lantanidi sono una serie di elementi che presentano numero atomico compreso tra 58 e 71, detti anche 'terre rare' secondo una nomenclatura introdotta alla fine del '700. Nel 1794 fu isolato il primo elemento, il gadolinio, il cui nome deriva dallo scopritore John Gadolin^[1]. Il gadolinio era presente in una terra di colore nero chiamata ittria e la sua completa caratterizzazione avvenne solo agli inizi del 1935^[2].

La chimica di coordinazione e organometallica di tali elementi è per molti versi assimilabile a quella degli elementi del gruppo 3, in particolare lantanio e ittrio^[3].

In Tabella 1.1 sono riportate le abbondanze sulla Terra e sul Sistema Solare di ittrio, lantanio e dei lantanidi:

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Abbondanza sulla Terra (ppm)	35	66	9.1	40	0.0	7	2.1	6.1	1.2	4.5	1.3	3.5	0.5	3.1	0.8	31
Abbondanza nel Sistema Solare (ppm)	4.5	1.2	1.7	8.5	0.0	2.5	1.0	3.3	0.6	3.9	0.9	2.5	0.4	2.4	0.4	40.0

Tabella 1.1: Abbondanza di ittrio, lantanio e dei lantanidi in ppm.

L'abbondanza dei lantanidi diminuisce lungo la serie e gli elementi con numero atomico pari sono più abbondanti di quelli a loro prossimi aventi numero atomico dispari.

Diversi lantanidi sono molto più abbondanti di elementi appartenenti al blocco *d* (Figura 1.1): il cerio, per esempio, è il più abbondante tra gli elementi del blocco *f* e la sua abbondanza è paragonabile a quella di nichel e rame. Il tulio, che è il meno abbondante tra i lantanidi, è comunque presente in quantità maggiori dell'argento e di tutti i metalli nobili^[4]. Nonostante la relativa abbondanza, i costi di estrazione e

purificazione dei lantanidi sono influenzati dal numero relativamente scarso di giacimenti concentrati, dalla difficoltà di separare i singoli elementi di tale serie e dalla radioattività. I minerali più ricchi di lantanidi sono fosfati e fluoro-carbonati, che contengono solitamente anche gli elementi del gruppo 3 e attinidi come il torio. La difficoltà di separazione è principalmente dovuta alla scarsa influenza sulla reattività chimica della *shell 4f* semioccupata.

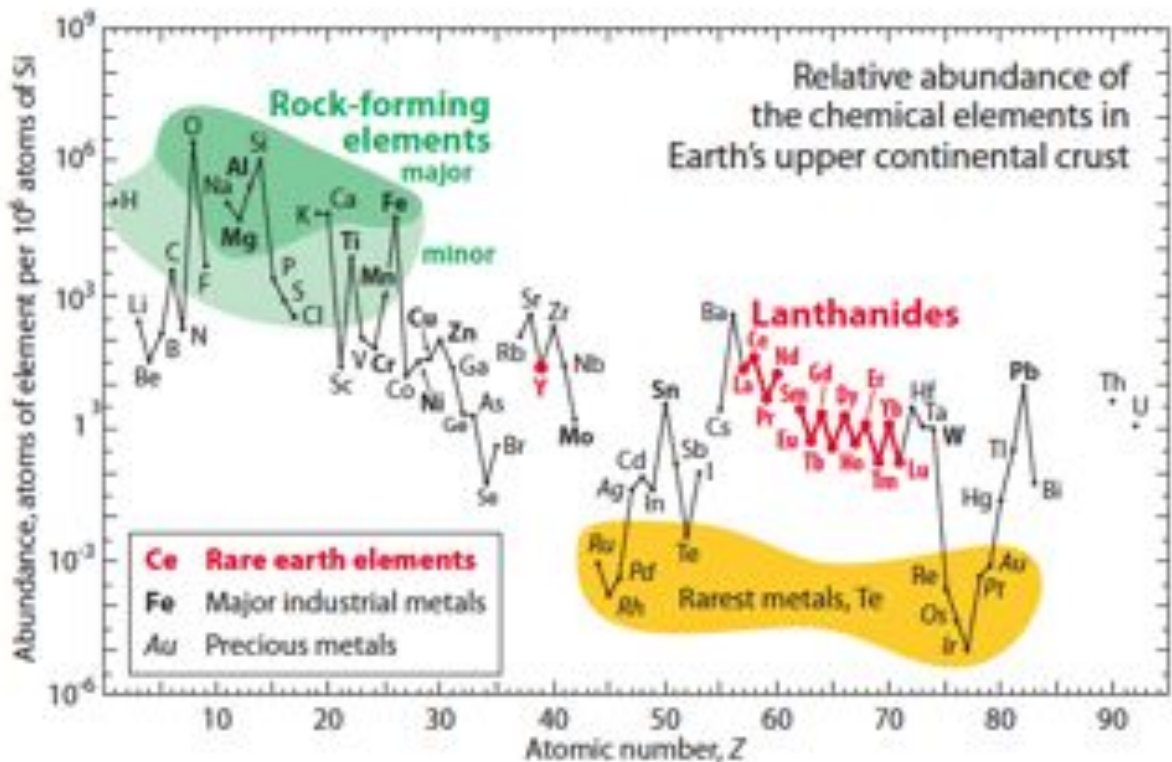


Figura 1.1: Abbondanza relativa delle terre rare^[5].

Il raggio ionico degli ioni Ln^{3+} ($[\text{Xe}]4f^n$) decresce all'aumentare del numero atomico secondo un andamento pressoché lineare a causa della bassa capacità di schermatura degli elettroni f (Figura 1.2). L'aumento di carica nucleare efficace lungo la serie porta a una conseguente contrazione degli orbitali di valenza^[6]. La variazione di raggio ionico è la causa principale della leggera differenza di reattività tra i diversi lantanidi. La contrazione lantanoidica rende il raggio ionico di Ho^{3+} e Er^{3+} pressoché identico a quello di Y^{3+} e per questo motivo la chimica di coordinazione dell'ittrio è solitamente confrontata con quella delle terre rare. La diversità di numero atomico tra

ittrio ($Z = 39$) e lantanidi ($Z = 58-71$) influenza comunque proprietà elettroniche quali accoppiamento spin-orbita ed effetti relativistici.

Anche il raggio atomico dei lantanidi allo stato metallico segue un andamento simile a quello del raggio ionico (Figura 1.2), con le eccezioni di Eu e Yb, che hanno raggi atomici più elevati rispetto al *trend*. Per questi due elementi lo stato metallico è descritto con maggiore realismo da un insieme di ioni divalenti uniti da un legame a mare di elettroni, in cui ciascun atomo partecipa con due elettroni. 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.

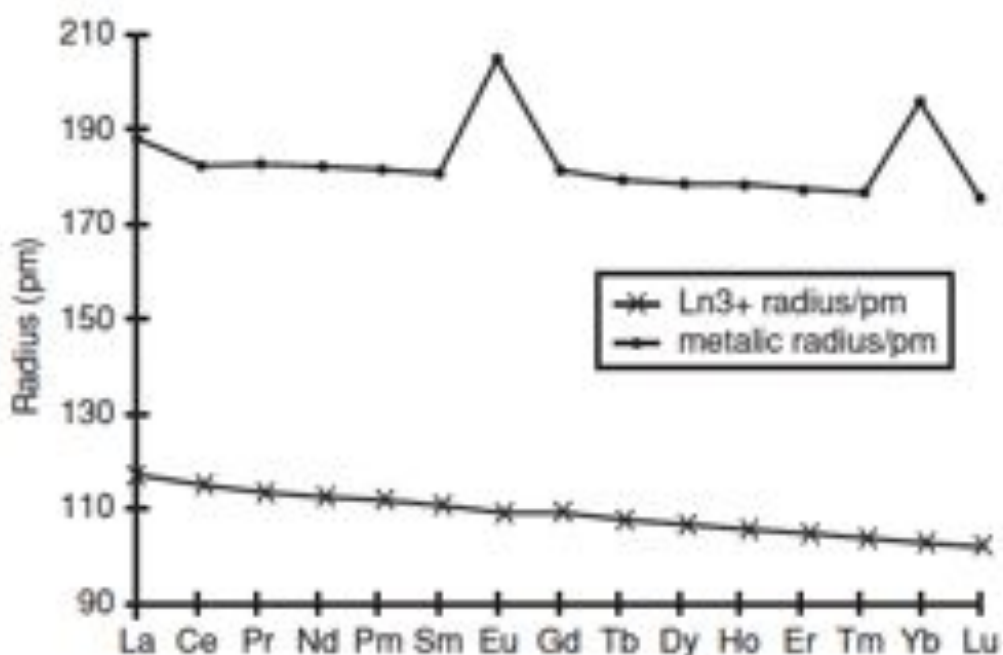


Figura 1.2: Variazione del raggio ionico per Ln^0 e Ln^{3+} .

I lantanidi sono quegli elementi per i quali viene gradualmente occupata la *shell* $4f$. Per il lantanio la *shell* $5d$ si trova a energia inferiore rispetto alla $4f$ e quindi tale elemento ha configurazione elettronica $[Xe]6s^25d^1$. All'aumentare del numero di protoni si ha una rapida contrazione degli orbitali $4f$, che diventano più stabili dei $5d$. Il cerio ha quindi configurazione $[Xe]6s^25d^14f^1$, mentre la configurazione del praseodimio è $[Xe]6s^24f^3$. Anche gli elementi successivi hanno configurazione $[Xe]6s^24f^n$, con l'eccezione del gadolinio, $[Xe]6s^25d^14f^7$, a causa dell'extra-stabilità associata al mezzo guscio pieno. L'ultimo dei lantanidi, il lutezio, ha infine

configurazione $[\text{Xe}]6s^25d^14f^{14}$. Allo stato fondamentale tutti questi elementi si presentano come metalli fortemente elettropositivi.

Lo stato di ossidazione più comune è il +3, corrispondente per tutti i lantanidi alla configurazione $[\text{Xe}]4f^n$. Esistono in alcuni casi ioni +2 o +4 relativamente stabili, spesso associati a *shell* 4f vuote (Ce^{4+} , $[\text{Xe}]4f^0$), semipiene (Eu^{2+} , Tb^{4+} , $[\text{Xe}]4f^7$) o piene (Yb^{2+} , $[\text{Xe}]4f^{14}$).

I lantanidi formano complessi stabili principalmente con leganti anionici o polidentati e prediligono specie a carattere prevalentemente *hard*, in particolare ossigeno- e azoto-donatrici. Gli orbitali 4f non vengono influenzati significativamente dal campo dei leganti, ma conferiscono particolari proprietà magnetiche ed ottiche ai composti. L'occupazione della *shell* 4f non influenza in modo significativo la geometria e il numero di coordinazione. I raggi ionici di La^{3+} e Lu^{3+} in campo ottaedrico sono rispettivamente 1.032 Å e 0.861 Å. Per confronto, lo ione Ti^{3+} ha raggio ionico pari a 0.670 Å. I numeri di coordinazione più frequenti sono per questo motivo compresi tra 6 e 12. Le geometrie di coordinazione sono determinate dalle caratteristiche stericoelettroniche dei leganti, in particolare dalla repulsione tra gli atomi donatori direttamente legati allo ione metallico (effetto di primo ordine) e dall'ingombro sterico dei sostituenti (effetto di secondo ordine).

Proprietà elettroniche e magnetiche

Le proprietà magnetiche ed elettroniche degli ioni dei lantanidi dipendono dalla configurazione elettronica $4f^n$. Tali elettroni non sono coinvolti nella formazione di legami e l'influenza del campo generato dai leganti sui livelli energetici delle configurazioni $4f^n$ è molto bassa, mentre è dominante l'interazione spin-orbita.

Ad eccezione del Lu^{3+} tutti gli ioni trivalenti dei lantanidi contengono elettroni non appaiati e sono paramagnetici. In un qualsiasi ione 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 a 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 Ln^{3+} sono possibili numerosi stati elettronici caratterizzati da diversi valori di S, L e J (Figura 1.3).

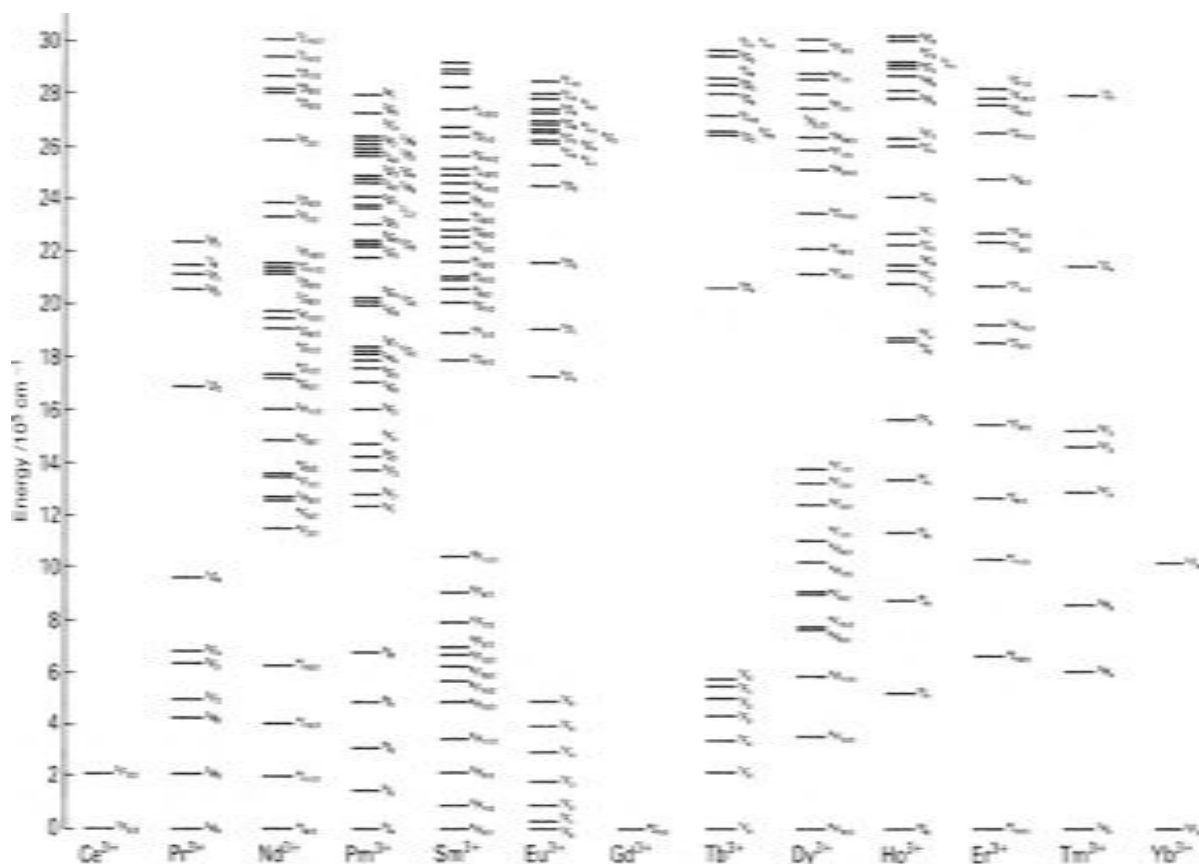


Figura 1.3: Stati elettronici per gli ioni Ln^{3+} .

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

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

Tabella 1.2: Simbolo corrisponde ad ogni valore di L.

Lo stato fondamentale viene determinato seguendo le regole di Hund:

- la molteplicità di spin è la più alta possibile;
- se è presente più di un termine con la stessa molteplicità di spin, lo stato fondamentale ha il valore di L maggiore.
- per f^n con $n \leq 7$, J per lo stato fondamentale ha il valore più basso;
per f^n con $n > 7$, J per lo stato fondamentale ha il valore più alto.

Per esempio, se consideriamo lo ione $Tb^{3+}(f^8)$, $S=3$, $2S+1=7$, $L=3$ ($\rightarrow F$), $J = 6$ ($0 \leq J \leq 6$).

Il momento magnetico per gli ioni Ln^{3+} 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 per i composti di metalli del blocco d.

Il momento magnetico è dato dall'Equazione 1.1:

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

Equazione 1.1: Momento magnetico per uno ione Ln^{3+} .

dove il g (fattore di Landè) è dato da (Equazione 1.2):

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

Equazione 1.2: Definizione del fattore di Landè.

Riprendendo l'esempio del Tb^{3+} si avrà:

$$g_J = \frac{3}{2} + \left[\frac{S(S+1) - L(l+1)}{2J(J+1)} \right] = 1,531$$

$$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)} = 9,84$$

La forza di accoppiamento spin-orbita rende solitamente elevata la separazione dello stato fondamentale dagli stati eccitati caratterizzati da diversi valori di J. Fanno eccezione gli ioni Sm^{3+} ed Eu^{3+} , per i quali sono popolati in condizioni ordinarie anche alcuni stati eccitati, con conseguente influenza sul momento magnetico complessivo. Ad esempio, per Eu^{3+} il momento magnetico risulterebbe pari a zero considerando solo lo stato fondamentale ${}^7\text{F}_0$. Il contributo degli stati eccitati porta ad un momento magnetico effettivo superiore a $3 \mu_B$. La Tabella 1.3 riporta il momento magnetico per gli ioni Ln^{3+} :

	f^n	Ground term	Predicted $\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$	$\mu_{\text{eff}} \text{M}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3 (\mu_B)$
La	0	${}^1\text{S}_0$	0.00	0
Ce	1	${}^2\text{F}_{5/2}$	2.54	2.46
Pr	2	${}^3\text{H}_4$	3.58	3.48
Nd	3	${}^4\text{I}_{9/2}$	3.68	3.44
Pm	4	${}^5\text{I}_4$	2.83	
Sm	5	${}^6\text{H}_{5/2}$	0.85	1.64
Eu	6	${}^7\text{F}_0$	0.00	3.36
Gd	7	${}^8\text{S}_{7/2}$	7.94	7.97
Tb	8	${}^7\text{F}_6$	9.72	9.81
Dy	9	${}^6\text{H}_{15/2}$	10.63	10.6
Ho	10	${}^5\text{I}_8$	10.60	10.7
Er	11	${}^4\text{I}_{15/2}$	9.59	9.46
Tm	12	${}^3\text{H}_6$	7.57	7.51
Yb	13	${}^2\text{F}_{7/2}$	4.53	4.47
Lu	14	${}^1\text{S}_0$	0.00	0

Tabella 1.3: Momenti magnetici teorici e sperimentali per ioni Ln^{3+} allo stato fondamentale e a temperatura ambiente.

Come si può osservare dalla Figura 1.4 l'entità dell'accoppiamento spin-orbita è solitamente dell'ordine di migliaia di cm^{-1} . L'influenza dei leganti può portare alla separazione di un livello caratterizzato da un certo insieme 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 cm^{-1} , al contrario di quanto si osserva comunemente nei complessi degli elementi del blocco *d*.

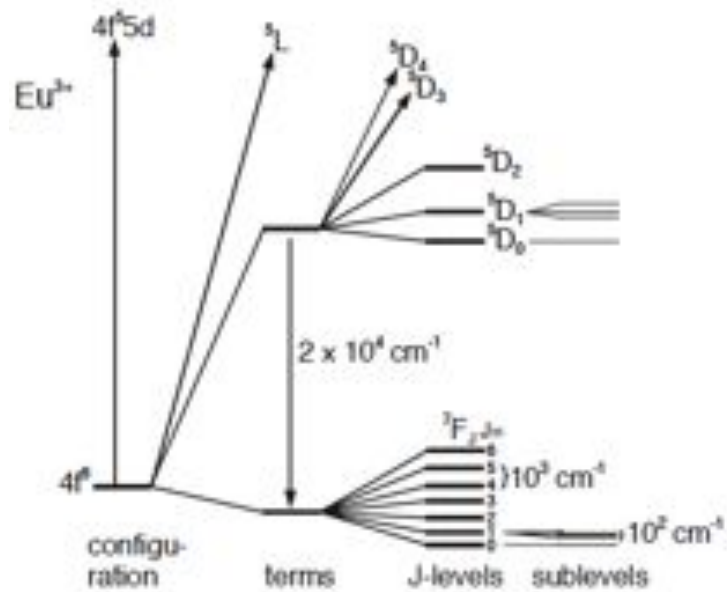


Figura 1.4: *Splitting* dei livelli $4f$ dello ione Eu^{3+} come risultato della repulsione elettronica, dell'accoppiamento spin-orbita e del campo dei leganti.

Gli ioni Ln^{3+} caratterizzati da guscio f parzialmente occupato assorbono radiazione elettromagnetica, in particolare nelle regioni del visibile e del vicino infrarosso. Le transizioni $f \rightarrow f$ hanno bassi coefficienti di assorbimento, non essendoci cambio di parità degli orbitali. Dato 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. La simmetria del campo dei leganti influenza principalmente le intensità relative delle transizioni $f \rightarrow f$.

Nella Figura 1.5 sono riportate le emissioni tipiche dei cationi Ln^{3+} :

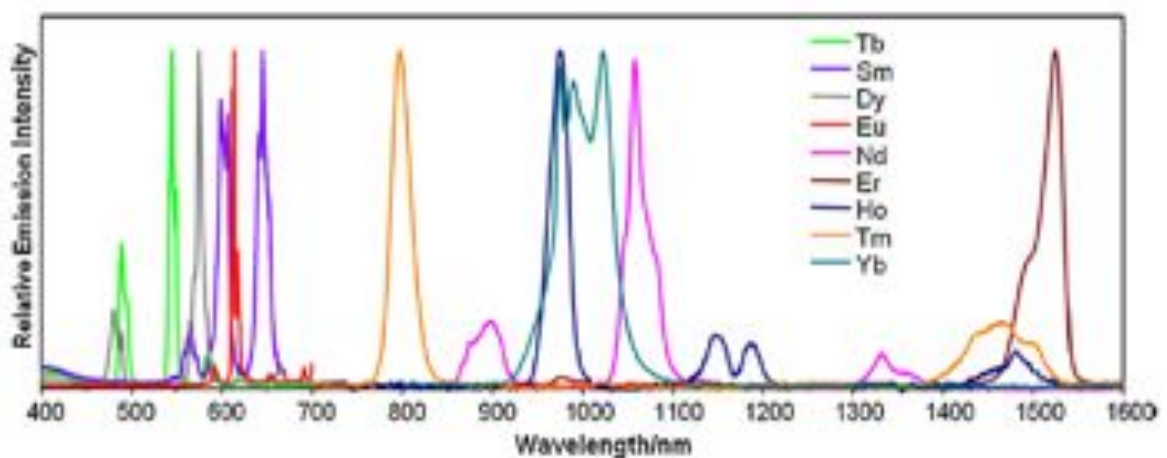


Figura 1.5: Spettri di emissione normalizzati di complessi luminescenti di lantanidi in soluzione.

1.2 FOTOLUMINESCENZA

Uno ione Ln^{3+} in stato eccitato può decadere allo stato fondamentale seguendo un percorso radiativo. Tale emissione avviene nell'intervallo del visibile per diversi ioni, come ad esempio Sm^{3+} ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$, $J=5/2-11/2$, arancio), Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J=0-4$, rosso), Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J=6-3$, verde), Dy^{3+} ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$, $J=15/2-13/2$, giallo). Altri ioni danno emissione luminescente nel vicino infrarosso, come Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} . Infine, ioni come il Pr^{3+} danno emissioni sia nel visibile che nel vicino infrarosso. Come gli spettri di assorbimento, anche gli spettri di emissione degli ioni dei lantanidi sono costituiti da bande molto strette date le caratteristiche degli orbitali $4f$ in tali elementi. Tutti i composti di uno stesso lantanide hanno spettri di emissione caratterizzati da bande con sostanzialmente le stesse frequenze. La simmetria della sfera di coordinazione influenza le intensità relative delle singole transizioni e la loro struttura fine, che è dipendente dalla perdita di degenerazione dei livelli 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.

La fotoluminescenza dei comuni sali dei lantanidi è molto debole, in primo luogo a causa dei bassissimi coefficienti di assorbimento di tali ioni. Per incrementare la fotoluminescenza si possono sintetizzare complessi di ioni Ln^{3+} con leganti aventi elevate capacità di assorbimento della radiazione, i quali possono trasferire l'energia assorbita al centro metallico. Quest'ultimo può infine tornare allo stato fondamentale mediante una transizione radiativa. L'assorbimento di radiazione da parte del legante seguito da emissione da parte del centro metallico è un fenomeno noto come effetto antenna (Figura 1.6). Weissman^[7] fu il primo ad osservare l'effetto antenna in complessi di europio con leganti di tipo β -dichetonato:

“The characteristic line fluorescence of trivalent europium is excited in certain organoeuropium compounds by irradiation with light absorbed only by the organic part of the compound. The efficiency of excitation varies greatly with the nature of the compound, temperature, and solvent. Under optimum conditions, i.e., solution of a covalent compound at liquid-air temperature, almost unit efficiency has been obtained”

S. I. Weissman J. Chem. Phys. 10, 214 (1942)

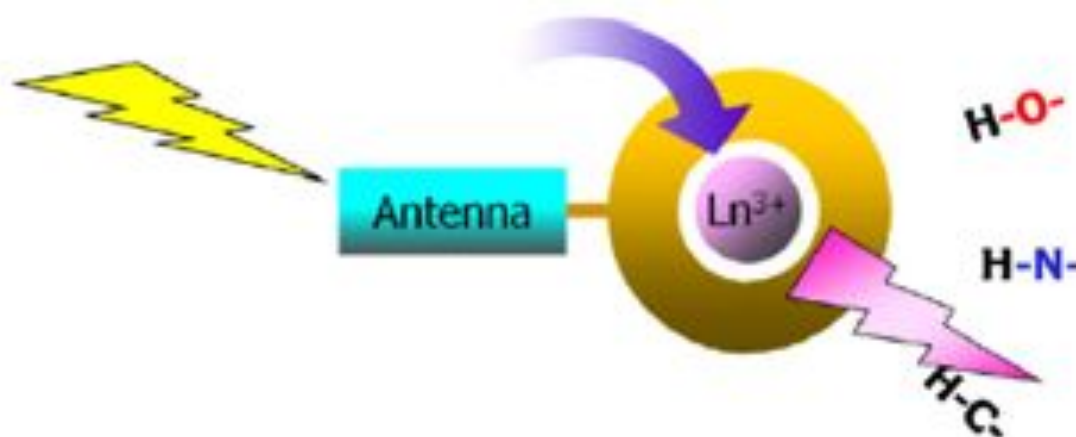


Figura 1. 6: Effetto antenna.

Il trasferimento di energia da legante a metallo può avvenire attraverso diversi meccanismi. Nel percorso più comune lo stato emittente dello ione 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 1.7. È stato dimostrato che il trasferimento energetico ai livelli risonanti degli ioni Ln^{3+} può avvenire anche da uno stato eccitato di singoletto del legante^[8].

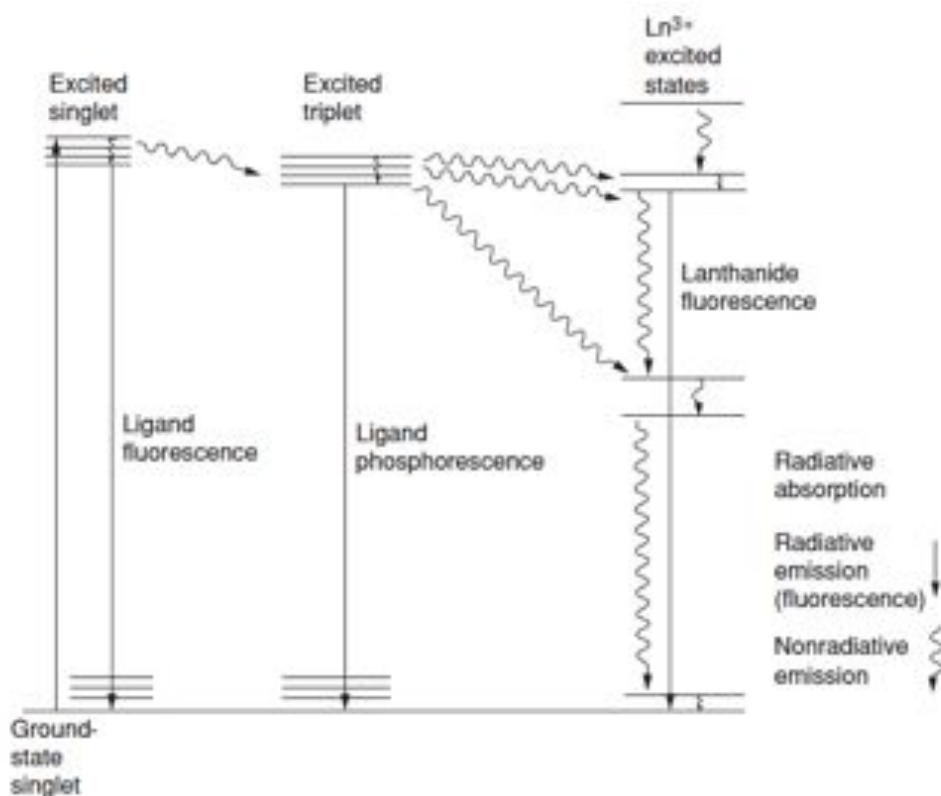


Figura 1.7: Meccanismo di luminescenza basato sul trasferimento energetico legante→metallo.

L'efficienza del trasferimento dipende dalle energie relative degli stati dei leganti rispetto al livello risonante del centro metallico. Lo stato eccitato del legante deve avere energia sufficientemente maggiore rispetto al livello emittente dello ione 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 o fosforescenza.

Infine, per lantanidi per cui sia accessibile lo stato divalente è possibile un ulteriore meccanismo per l'effetto antenna: l'assorbimento di radiazione da parte del legante può causare un'ossidazione-riduzione interna, con trasferimento mono-elettronico legante→metallo (Figura 1.8). La reazione inversa spontanea può lasciare lo ione Ln^{3+} in stato eccitato, da cui può decadere allo stato fondamentale.

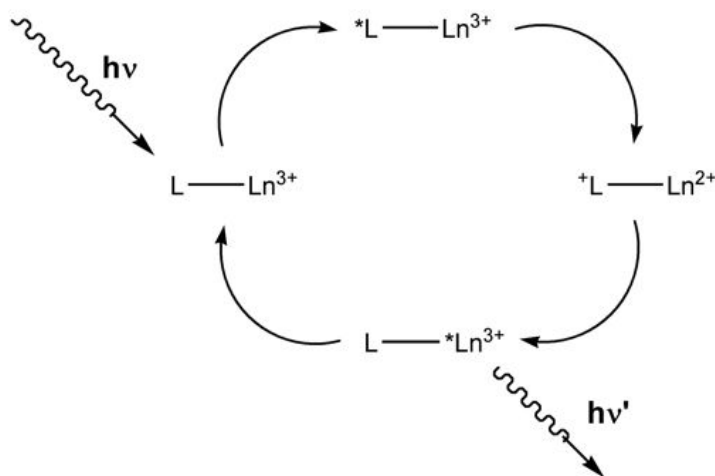


Figura 1.8: Meccanismo dell'effetto-antenna attraverso trasferimento elettronico fotoindotto.

L'emissione di un fotone non è comunque l'unica via di decadimento possibile per uno ione Ln^{3+} in stato eccitato. Si può avere ad esempio 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. Per questo motivo è raro osservare fotoluminescenza di complessi in soluzione acquosa, a meno che i leganti non riescano a mantenere le molecole di H_2O sufficientemente distanti 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*, Figura 1.9). Ad esempio, lo spegnimento vibrazionale influenza maggiormente l'eurobio (emettitore nel 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 Ln^{3+} corrisponda ad un numero relativamente limitato di quanti vibrazionali. Ad esempio, lo stato risonante $^5\text{D}_0$ di 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 dall'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 $(\nu!)^{-1}$, dove ν è il numero quantico

indicante il sovratono. Al crescere di ν si ha una rapida diminuzione del fattore di Frank-Condon e conseguentemente una minore influenza da parte dello spegnimento vibrazionale^[9].

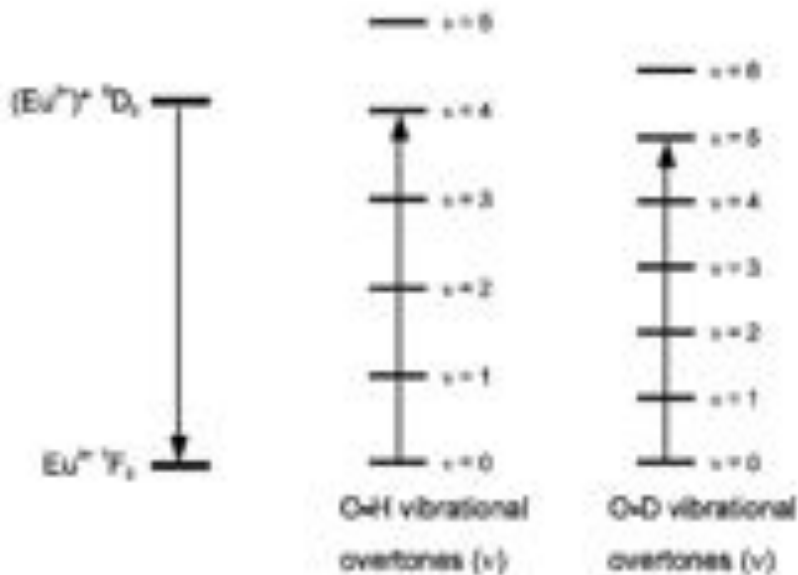


Figura 1.9: Spegnimento della luminescenza dello ione Eu^{3+} .

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. Ponendo che le 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 (Equazione 1.3):

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

Equazione 1.3: Equazione per la resa quantica Q_i .

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. Il particolare, il reciproco di κ_r è il tempo di vita radiativo, τ_r , mentre il reciproco della somma delle costanti cinetiche è il tempo di vita osservato, τ_{obs} . La resa quantica intrinseca è data quindi dal rapporto (Equazione 1.4):

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

Equazione 1.4: Resa quantica intrinseca.

La resa quantica Q_i cresce riducendo la temperatura, dato che diminuisce l'influenza dei processi di decadimento vibrazionale.

La resa fotoluminescente 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.

1.3 COMPLESSI CON LEGANTI ANTENNA

Impiegando un opportuno cromoforo come legante, questo aumenta l'intensità di emissione dei lantanidi ed è normalmente chiamato "legante antenna". I composti comunemente impiegati come leganti antenna sono chelanti ossigenati π -coniugati, eterocicli aromatici come derivati delle polipiridine, fosfinossidi, sulfossidi, polieteri, ecc.^[10]. Un'antenna può essere un legante avente struttura elettronica π -delocalizzata, caratterizzato da alta efficienza di assorbimento di luce (coefficiente di estinzione alto) e elevata efficienza di *intersystem crossing*. Inoltre, i cromofori devono avere un'adeguata energia nello stato eccitato di tripletto per interagire con i livelli dello ione Ln^{3+} ^[11]. Per esempio, i livelli accettori di Eu^{3+} e Tb^{3+} sono rispettivamente 17200 cm^{-1} e 20400 cm^{-1} e hanno bisogno di leganti il cui stato di tripletto sia circa 2000 cm^{-1} superiore per un efficiente trasferimento energetico. Stati

eccitati del legante troppo prossimi ai livelli risonanti degli ioni Ln^{3+} rendono possibili fenomeni di *back-energy transfer* che possono essere seguiti da processi di decadimento non radiativo o da emissioni luminescenti a carico del legante. Al contrario, il trasferimento energetico legante \rightarrow metallo diventa inefficiente se il salto energetico è troppo elevato, a meno che non intervengano meccanismi di popolazione dei livelli risonanti dei lantanidi come quelli basati su trasferimenti reversibili di carica legante \rightarrow metallo. La Figura 1.10 riporta i livelli energetici degli stati eccitati di alcuni leganti in comparazione con i livelli risonanti di Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} .

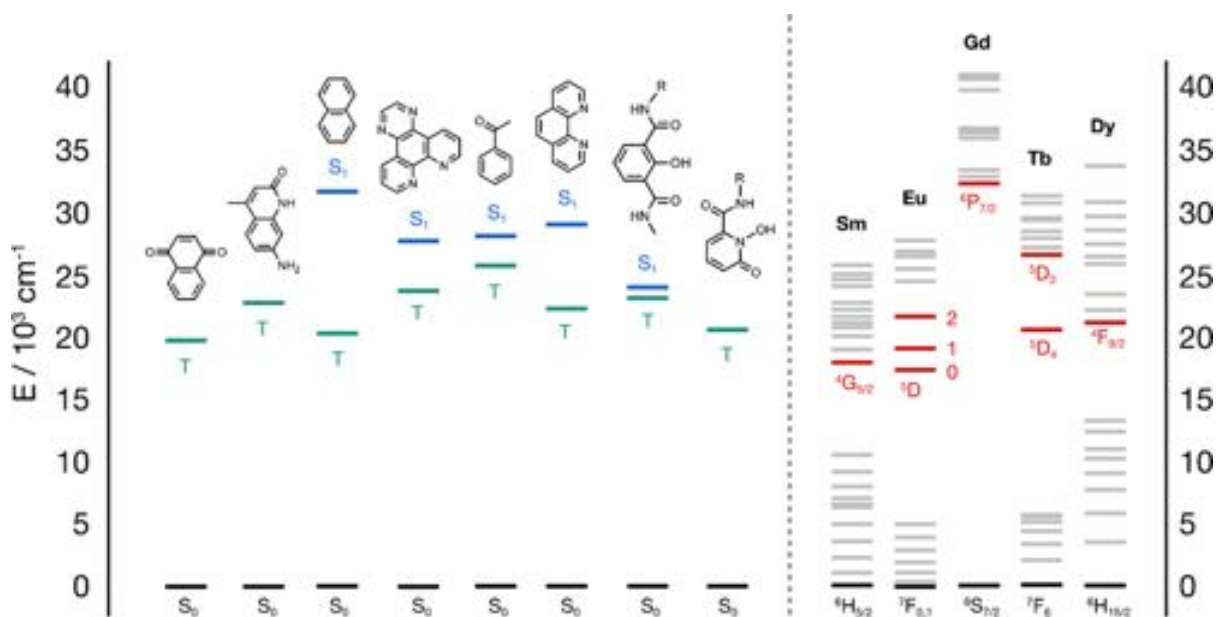


Figura 1.10: Diagramma di energia dei livelli di emissione di alcuni ioni Ln^{3+} e di alcuni cromofori (lo stato di singoletto e di tripletto dei cromofori sono evidenziati rispettivamente in blu e verde, mentre gli stati di emissione più importanti dei lantanidi sono contrassegnati dal colore rosso).

I leganti maggiormente impiegati come “antenne” sono i β -dichetonati, i dipicolinati, i derivati del *cyclen* e i poli(pirazolil)borati.

Leganti β -dichetonati

I leganti β -dichetonati sono stati ampiamente studiati nella chimica di coordinazione dei lantanidi sia per la facilità di sintesi di complessi stabili, sia per i diversi campi di

applicazione di tali specie^[12]. Alcuni esempi riguardano i processi di estrazione sovente-solvente, la preparazione di materiali elettroluminescenti per la costruzione di OLEDs, la sintesi di complessi volatili da impiegare in processi di deposizione e l'impiego di β -dichetonato-complessi dei lantanidi come catalizzatori in reazioni organiche e come reagenti di *shift* NMR.

La chimica dei β -dichetonati come leganti per ioni lantanidi ha suscitato notevole interesse negli ultimi quarant'anni per le proprietà luminescenti dei corrispondenti composti di coordinazione. La luminescenza dei complessi β -dichetonati può essere ampiamente modulata variando la simmetria del complesso e variando i sostituenti (-R) sui leganti β -dichetonati. Inoltre, anche la natura di eventuali basi di Lewis presenti nella sfera di coordinazione influisce sulle proprietà luminescenti del complesso stesso^[13].

I β -dichetonati legano il centro metallico attraverso i due atomi di ossigeno; il carbonio α è legato normalmente a un atomo di idrogeno, mentre i sostituenti ai due carbonili possono essere gruppi alchilici, fluoruri alchilici, gruppi aromatici o eterocicli.

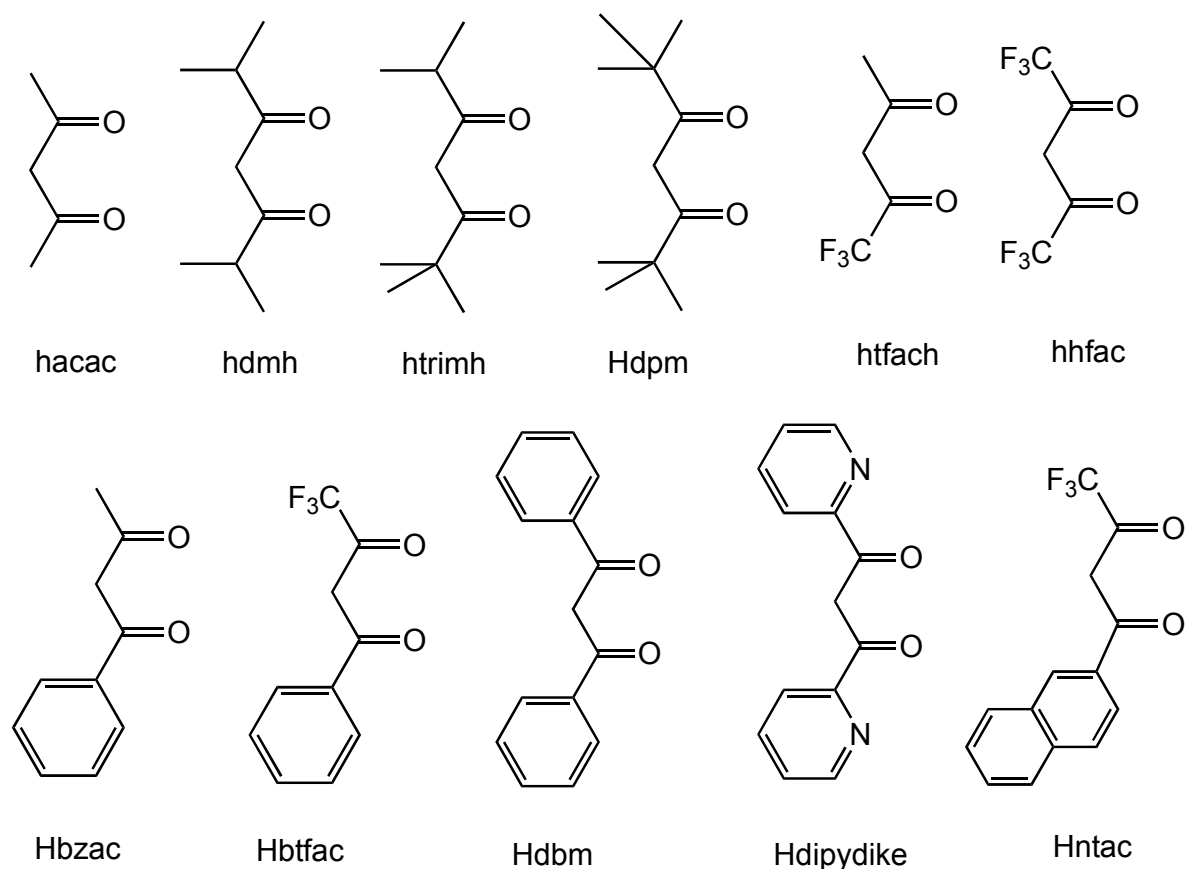


Figura 1.11: β -dichetoni più comuni.

I β -dichetonati più comuni sono le basi coniugate dei dichetoni riportati in Figura 1.11, la cui acidità dipende dai gruppi legati agli atomi di carbonio carbonilici: maggiore è la capacità elettrone-attraente, maggiore è il carattere acido degli atomi di idrogeno metilenici. La deprotonazione sul ponte metilenico richiede una base relativamente debole grazie alla stabilizzazione per risonanza della base coniugata che si forma.

Il β -dichetonato più semplice è lo ione acetilacetato, in cui i sostituenti sui gruppi carbonilici sono metili. La scelta dei sostituenti (-R) influisce sulle proprietà di coordinazione del complesso e sulle proprietà fisiche dei corrispondenti composti di coordinazione. Per esempio, con R = *tert*-butile aumenta la volatilità e la solubilità del complesso in solventi organici, con R = fluoruri alchilici aumenta l'acidità degli atomi di idrogeno del ponte metilenico. Inoltre, i sostituenti variano l'energia dei livelli degli stati di tripletto e singoletto, quindi le proprietà fotoluminescenti del centro metallico. Uno dei limiti dei comuni β -dichetonati complessi dei lantanidi è la relativamente scarsa fotostabilità.

I composti di coordinazione dei lantanidi con β -dichetonati sono suddivisi in tre classi principali: tris-complessi, addotti con basi di Lewis di tris-complessi e tetrakis-complessi.

I complessi neutri del primo tipo hanno tre leganti bidentati e, dato che la sfera di coordinazione è insatura, si formano oligomeri in cui i leganti si dispongono a ponte tra più centri metallici. Composti mononucleari si formano per aggiunta di basi di Lewis che vanno a saturare la sfera di coordinazione, come ad esempio acqua, leganti ossigeno-donatori come fosfinossidi e solfosolfidi, leganti azotati mono- o polidentati come derivati della piridina e di altri eterocicli azotati (Figura 1.12).

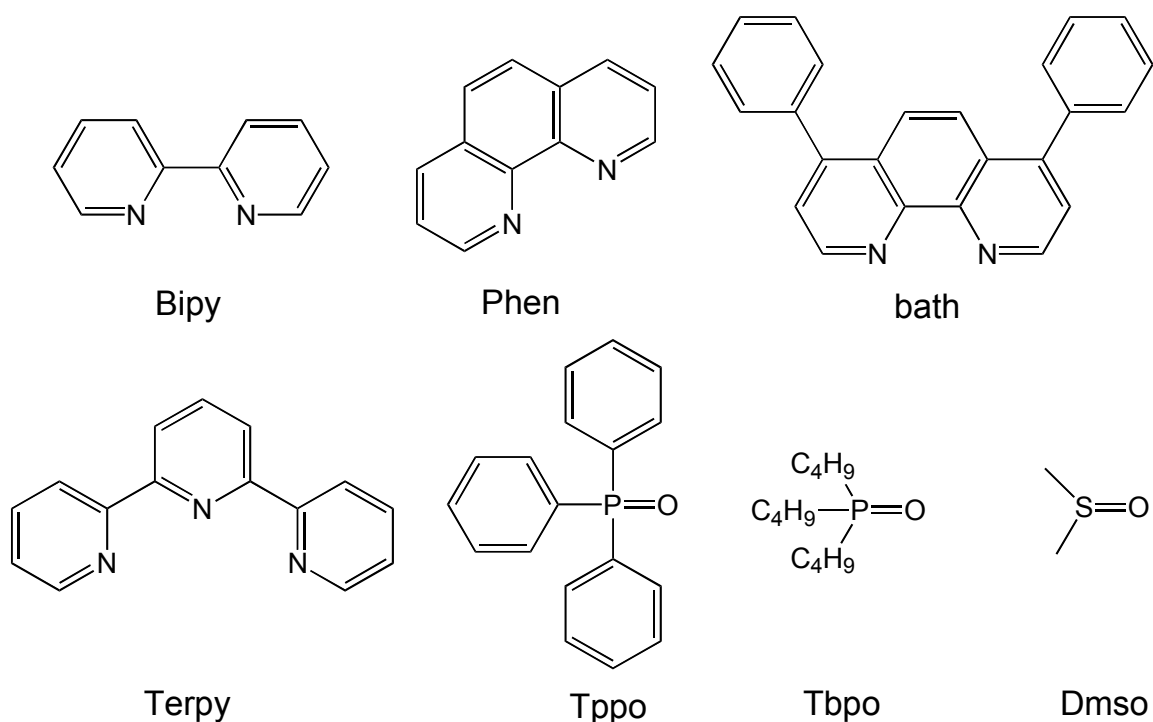


Figura 1.12: Basi di lewis come addotti nei tris(β -dichetonato) complessi.

Tra i composti fotoluminescenti più efficaci riportati in letteratura vanno citati complessi aventi formula generale $\text{Ln}(\beta\text{-dike})_3\text{L}$, dove $\beta\text{-dike}$ è un opportuno dichetonato e L è un chelante bidentato, solitamente 1,10-fenantrolina o un bis-fosfinossido. In tali specie l'effetto-antenna è dato sia dai β -dichetonati che dall'altro chelante presente nella sfera di coordinazione.

I tetrakis-complessi sono anionici e la carica netta negativa del complesso viene bilanciata da un catione di un metallo alcalino, da una base organica protonata o da uno ione ammonio, fosfonio o arsonio. Anche la scelta del controione influenza le proprietà fotoluminescenti.

La sintesi di tris-acetilacetonato complessi anidri è molto complicata, dato che l'insaturazione della sfera di coordinazione rende agevole la coordinazione di molecole d'acqua. In letteratura sono comunque noti alcuni esempi con Dy^{3+} , Er^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , e Y^{3+} [14].

La prima sintesi nota per la preparazione di β -dichetonato complessi di lantanidi in forma pura, denominata "metodo della piperidina", risale al 1961 [15] e consiste nell'aggiunta di piperidina ad una soluzione di LnCl_3 e β -dichetone in acqua, etanolo o metanolo. Tale metodica è stata successivamente ottimizzata da Crosby e Whan

nel 1962^[16] (Figura 1.13):

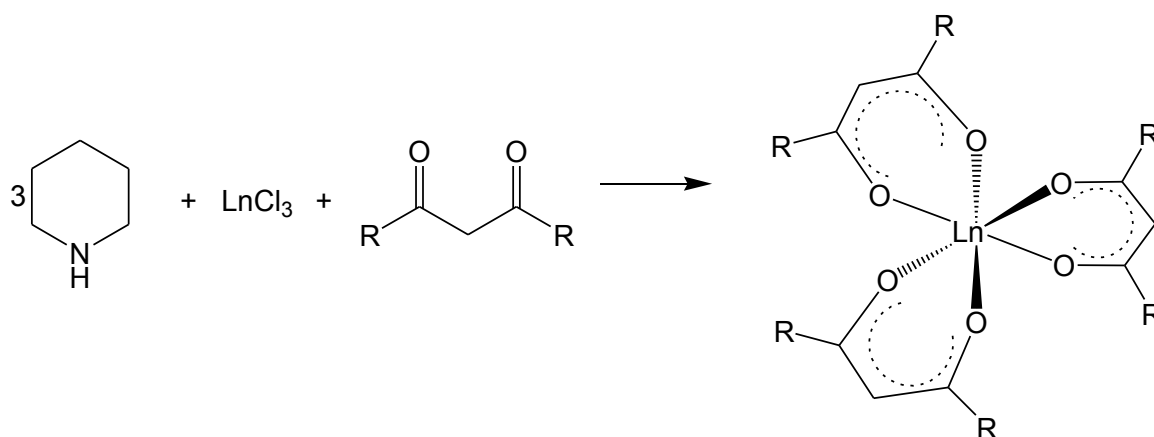


Figura 1.13: Sintesi di β -dichetonato complessi.

Attualmente le principali strategie di sintesi comunemente adottate si basano su reazioni di metatesi tra sali di sodio di β -dichetonati e sali di lantanidi (cloruri o nitrati) in acqua o etanolo come solvente. Poiché i nitrati legano efficacemente ioni Ln^{3+} , talvolta usando $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ come reagente si può avere la formazione di complessi in cui sono presenti leganti nitrato. Per evitare che i controioni restino legati al centro metallico si può far reagire direttamente il lantanide allo stato metallico con l'opportuno β -dichetone in rapporto 1:3 in un solvente inerte. In questo modo si forma $\text{Ln}(\beta\text{-dike})_3$ in forma pura e si osserva lo sviluppo di idrogeno. Un esempio di tale metodica è la sintesi di $[\text{Sm}(\text{acac})_3]$ messa a punto da Crisler nel 1975, in cui i reagenti sono Sm^0 e hacac (acetilacetone)^[17] (Figura 1.14).

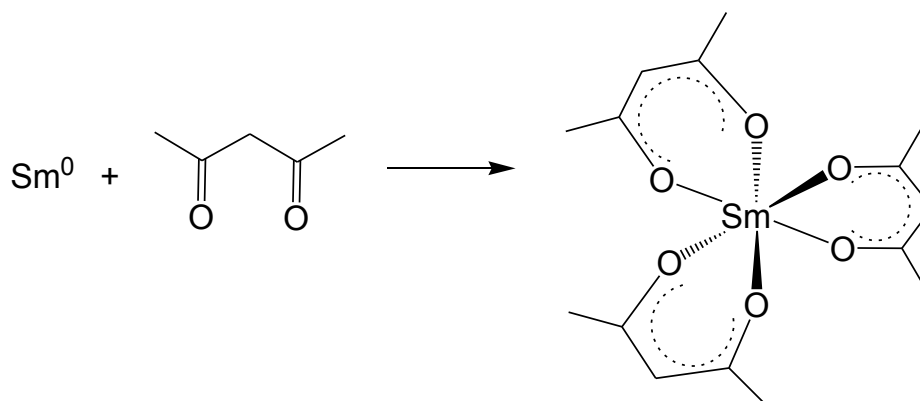


Figura 1.14. Schema di reazione per la sintesi di $[\text{Sm}(\text{acac})_3]$.

Leganti dipicolinati

Il legante dipicolinato (DPA) deriva dall'acido dipicolinico (acido 2,6-piridindicarbossilico). Tale legante e i suoi derivati sono una classe di composti in grado di legare molto efficacemente i centri metallici di tipo Ln^{3+} .

Anche questi leganti sono in grado di aumentare l'intensità della fotoluminescenza al centro metallico grazie all'effetto antenna^[18]. La coordinazione avviene attraverso gli atomi di ossigeno dei gruppi carbossilato e via l'atomo di azoto piridinico. La sfera di coordinazione è saturata con tre leganti DPA e i complessi più stabili si formano con centri metallici aventi raggi ionici prossimi a quello dello ione Eu^{3+} .

L'importanza di leganti derivati dal DPA è dovuta dal fatto che, diversamente dai comuni β -dichetonati, tali molecole sono in grado di saturare facilmente la sfera di coordinazione del centro metallico. In diversi β -dichetonato-complessi le molecole di acqua vanno a completare la sfera di coordinazione e causano uno spegnimento della luminescenza attraverso l'accoppiamento con l'oscillatore O-H. I complessi $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ hanno suscitato notevole interesse perché è impedita la coordinazione di molecole di H_2O . Si hanno perciò vantaggi sia dal punto di vista delle caratteristiche luminescenti del complesso stesso, sia perché tali proprietà possono essere sfruttate in ambiente acquoso. Complessi di Eu^{3+} e Tb^{3+} con dipicolinati sono stati tra i composti più ampiamente studiati per via dell'emissione nel visibile, che permette una facile rilevazione in sistemi biologici e nelle analisi immunologiche.

George e Golden^[19] hanno studiato gli effetti dell'introduzione di sostituenti sull'anello aromatico sull'emissione dei corrispondenti complessi di europio. Si è osservato un aumento delle proprietà luminescenti sostituendo l'atomo di idrogeno in posizione 4 alla piridina con un alogeno (Figura 1.15), mentre introducendo un gruppo $-\text{OH}$ l'effetto antenna del legante diminuisce. Al contrario, impiegando il Tb^{3+} al posto di Eu^{3+} il sostituito OH migliora l'efficienza dell'antenna, portando ad un aumento della luminescenza.

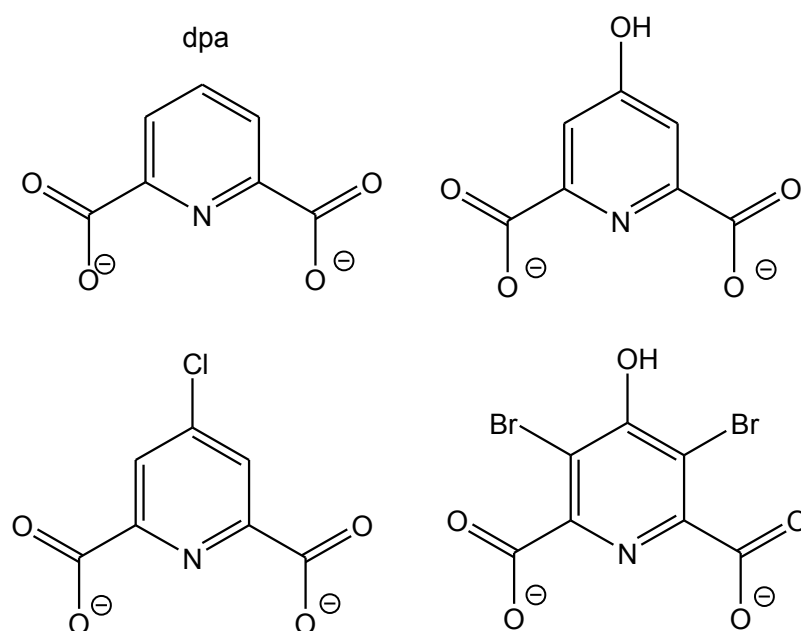


Figura 1.15: DPA e analoghi sostituiti.

In letteratura esistono numerose strategie di sintesi di complessi di tipo $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ [20]; un esempio è dato dalla reazione di un sale di Ln^{3+} con 3 equivalenti di acido dipicolinico, mantenendo il pH a 11 con una base come NaOH (Figura 1.16):

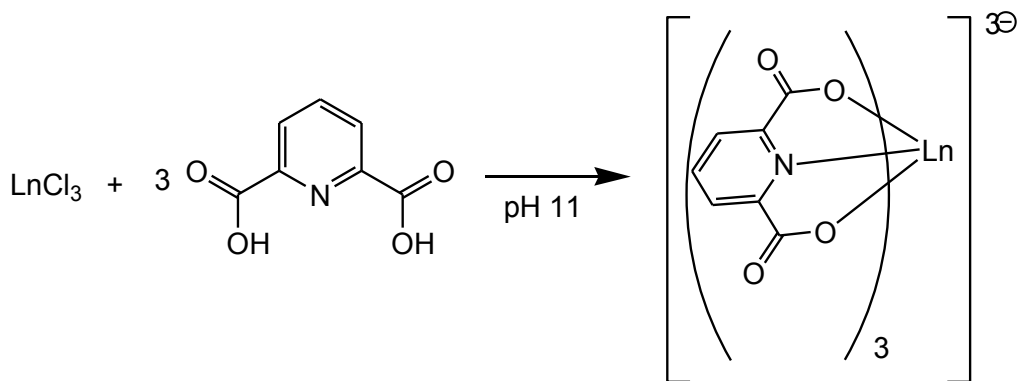


Figura 1.16: Sintesi di $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$.

Derivati dei cicleni

Tra le varie classi di composti in grado di aumentare le proprietà fotoluminescenti dei lantanidi, leganti come cicleni o criptati [21] si sono rivelati molto efficienti perché, essendo capaci di incapsulare il centro metallico Ln^{3+} , sono in grado di proteggerlo da eventuali molecole di solvente che talvolta comportano *quenching* vibrazionale.

Tali leganti evitano inoltre la formazione di specie polinucleari scarsamente luminescenti.

In particolare, i cicleni sono una famiglia di composti derivati del 1,4,7,10-tetrazociclododecano, funzionalizzati con quattro sostituenti contenenti atomi donatori, uno per atomo di azoto (Figura 1.17).

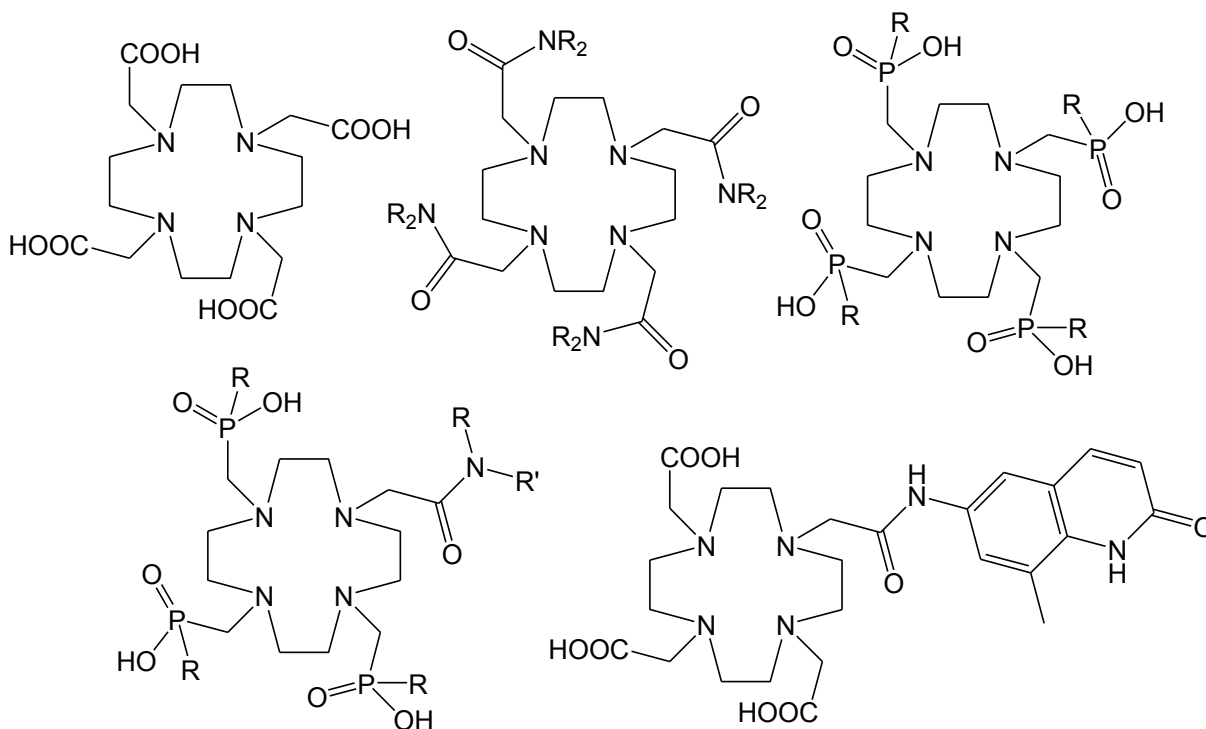


Figura 1.17: Leganti di tipo ciclenico.

I corrispondenti complessi con Ln^{3+} giocano un ruolo importante come agenti di contrasto nella risonanza magnetica e nelle analisi immunologiche.

I cicleni possono essere funzionalizzati con ammidi, carbossilati, fosfati e il complesso può essere cationico, neutro o anionico a seconda della carica dei gruppi donatori. La carica complessiva influisce sui livelli energetici e perciò sulle proprietà luminescenti del centro metallico. Per esempio, complessi di Eu^{3+} e Tb^{3+} con il legante 1,4,7,10-tetrazociclododecano-1,4,7-acido triacetico funzionalizzato con naftalene o chinolina in posizione 10 (Figura 1.18) mostrano un'intensa luminescenza in soluzione acquosa. L'analogo complesso di gadolinio è invece impiegabile come agente di contrasto in MRI.

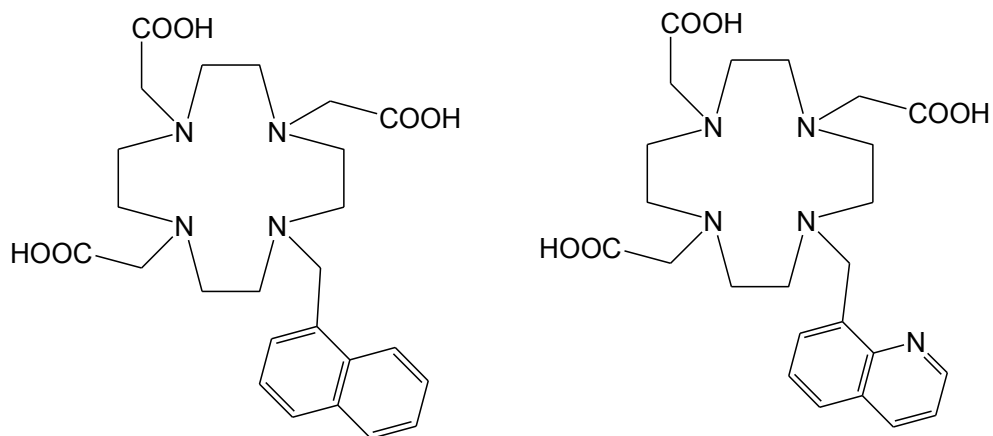


Figura 1.18: Derivati di 1,4,7,10-tetrazacilododecano-1,4,7 acido tracetico.

Leganti poli(pirazolil)borati

I poli(pirazolil)borati^[22] rappresentano un gruppo di leganti molto versatili nella chimica di coordinazione dei lantanidi; infatti, la facile introduzione di sostituenti nelle posizioni 3 e 5 degli anelli pirazolici permette di modificare l'ingombro sterico e le proprietà elettroniche di tali specie. I primi complessi furono preparati alla fine degli anni '60 per reazione di tris(pirazolil)borato di potassio (KTp) con il cloruro di un lantanide (Figura 1.19)^[23]:

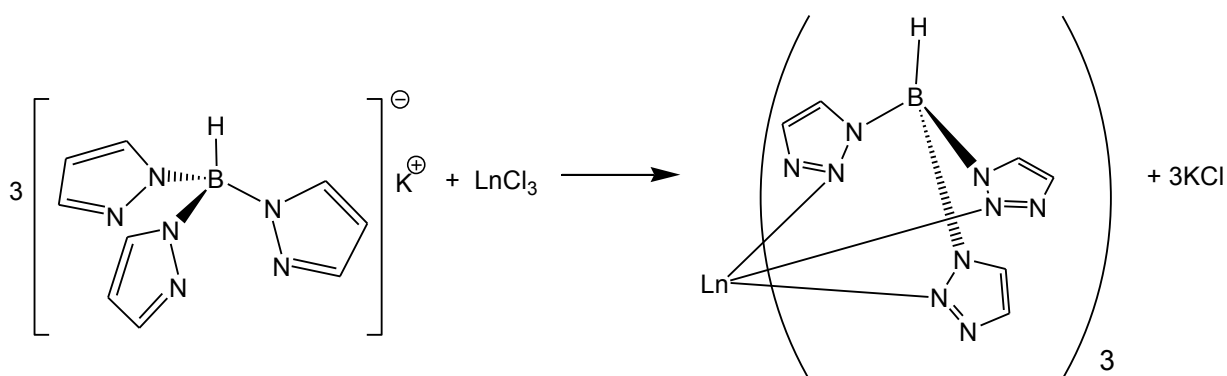


Figura 1.19: Sintesi di tris(pirazolil)borato complessi omolettici di lantanidi.

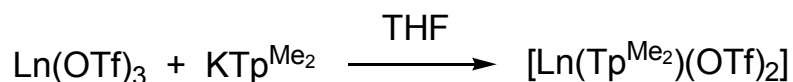
$\text{Eu}(\text{Tp})_3$ e $\text{Tb}(\text{Tp})_3$ mostrano un'intensa fotoluminescenza nel visibile sia allo stato solido che in soluzione grazie alle capacità del legante di fungere da antenna. La

sfera di coordinazione satura rende tali complessi sostanzialmente insensibili alla presenza di acqua. Anche $\text{Yb}(\text{Tp})_3$ ha mostrato comportamento fotoluminescente, con emissione nel vicino infrarosso intorno a 1000 nm.

Complessi del tipo $[\text{LnTp}_2\text{Cl}(\text{THF})]$ sono facilmente ottenibili facendo reagire il precursore metallico LnCl_3 con una quantità di legante in rapporto 1:2. Lo ione alogenuro può essere sostituito da un legante anionico bidentato come un ossalato, un carbossilato o un β -dichetonato. Il numero di coordinazione rimane otto e la formula generale è $[\text{LnTp}_2(\text{L})]$, in cui L rappresenta il legante bidentato^[24].

Sono stati ampiamente studiati poli(pirazolil)borati con sostituenti sugli anelli, in quanto è possibile controllare attraverso i gruppi introdotti le proprietà stericoelettroniche del legante e variare la fotoluminescenza^[25].

Molti complessi di lantanidi del tipo $[\text{Ln}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2\text{OTf}]$ (Tp^{Me_2} = tris(3,5-dimetilpirazolil)borato; OTf = triflato) sono stati preparati per reazione del sale di potassio del legante con $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ in THF. Il legante triflato è sufficientemente labile da poter essere sostituito con altri leganti *hard*. Anche cloro-complessi di tipo $[\text{LnCl}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ sono buoni precursori per ottenere derivati con alcossidi^[26] o β -dichetonati(Equazione 1.5).



Equazione 1.5: Schema di reazione per la sintesi di $[\text{Ln}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2\text{OTf}]$.

Complessi di itterbio, neodimio ed erbio con il legante bis[3-(2-piridil)pirazolil]borato hanno mostrato emissione fotoluminescente nella regione del NIR, mentre un complesso di praseodimio con lo stesso legante esibisce emissione fotoluminescente sia nel visibile che nel vicino infrarosso^[27]. L'effetto-antenna è stato recentemente osservato anche in complessi di itterbio (emissione intorno a 1000 nm) con il legante tris(indazolil)borato^[28]. Tale legante non si è però rivelato efficace come antenna per lo ione europio per via della troppo bassa energia relativa degli stati eccitati rispetto agli stati risonanti dello ione Eu^{3+} (Figura 1.20).

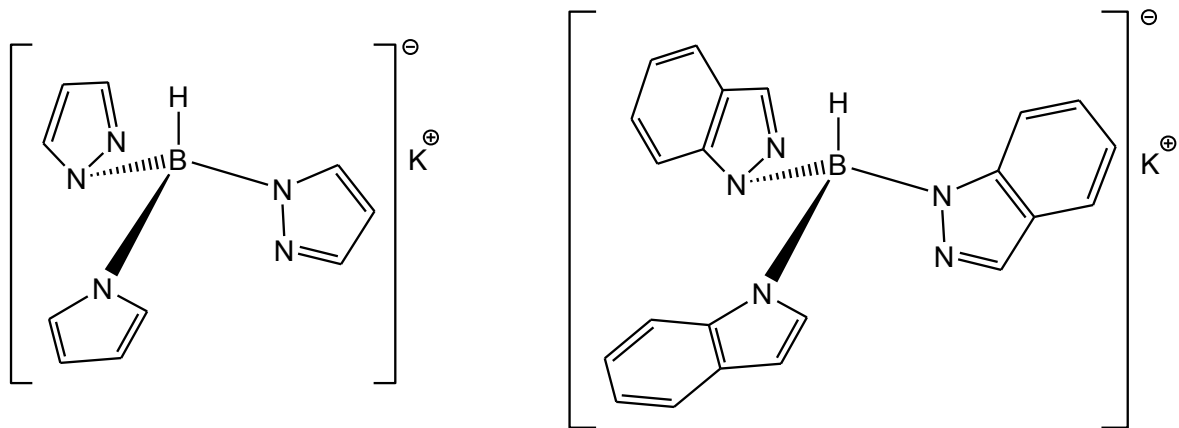


Figura 1.20: Tris(pirazol-1-il)borato di potassio e tris(indazol-1-il)borato di potassio.

1.4 MATRICI E MATERIALI

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 alluminosilicati, e matrici organiche polimeriche.

I vetri inorganici sono matrici trasparenti in grado di ospitare complessi di ioni trivalenti di lantanidi. Le proprietà luminescenti sono però spesso relativamente modeste, dato che la sintesi di vetri a base di silicati, fosfati o fluoruri coinvolge solitamente processi ad alta temperatura e molti complessi dei lantanidi non sono in grado di sopportare condizioni di reazione estreme per via della decomposizione dei leganti organici.

Particolari materiali vetrosi a base di silicati possono essere preparati a bassa temperatura, mediante un approccio di tipo sol-gel. 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^[29]. I vantaggi dell'approccio sol-gel includono maggior purezza dei materiali ottici ottenuti e condizioni di sintesi più convenienti. I vetri sol-gel sono ottenuti per idrolisi e policondensazione di alcossisilani per reazione con acqua in etanolo o metanolo. La N,N-dimetilformammide (DMF) è spesso impiegato come co-solvente di reazione in

quanto previene la possibilità di rottura del vetro durante il processo^[30]. Matthews e Knobbe furono i primi a realizzare per sintesi di tipo sol-gel silicati luminescenti drogati con β -dichetonati^[31] di ioni dei lantanidi (Figura 1.21) attraverso l'idrolisi di tetraetilortosilicato (TEOS).

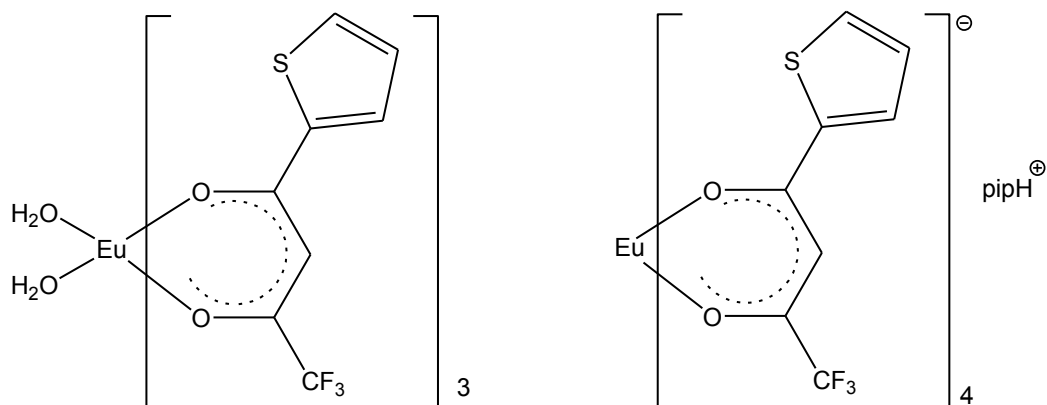


Figura 1.21: Complessi luminescenti di Eu^{3+} in matrici di tipo sol-gel a base di TEOS.

Parecchi materiali sol-gel contenenti complessi di Eu^{3+} con leganti β -dichetonati mostrano una luminescenza molto intensa e tempi di vita più lunghi rispetto ai corrispondenti complessi puri. Tale risultato è attribuibile sia alla diminuzione del *concentration quenching* dovuto alla diluizione nella matrice vetrosa, sia alla riduzione del rilassamento vibrazionale rispetto allo stesso composto in soluzione^[32]. I materiali sol-gel presentano, però, alcuni svantaggi: bassa solubilità dei complessi nella matrice, fragilità, tempi lunghi di rimozione completa dai pori delle molecole di acqua. Inoltre, l'efficienza di luminescenza dei lantanidi in materiali sol-gel è spesso compromessa dalla presenza di ioni organici idrossilici e dalla tendenza dei complessi a formare clusters^[33].

In alternativa sono stati messi a punto silicati organici^[34], chiamati *ormosils*, per ovviare ai problemi di diminuzione o perdita di luminescenza che si riscontrano a volte in matrici di tipo sol-gel. Gli *ormosils* si dividono in due classi: nella classe I le molecole organiche sono inglobate in una matrice inorganica, mentre nella classe II i composti organici sono legati covalentemente alla matrice inorganica. La maggior parte degli *ormosils* sono ottenuti a partire da molecole come quelle riportate in Figura 1.22:

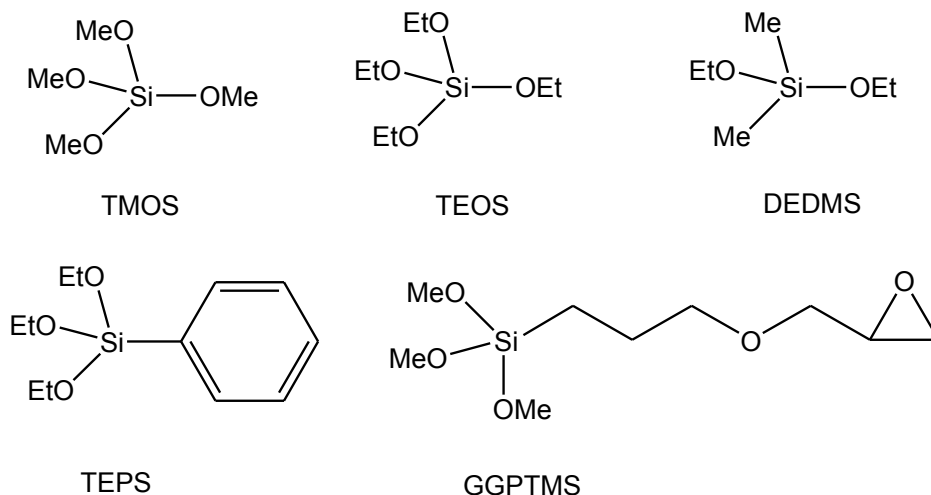


Figura 1.22: Precursori per la sintesi di *ormosilis*.

Un esempio di *ormosil* di classe II è riportato in Figura 1.23. In tale materiale, intensamente luminescente, il complesso $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ è legato alla matrice per funzionalizzazione del legante 1,10-fenantrolina in posizione 5^[35].

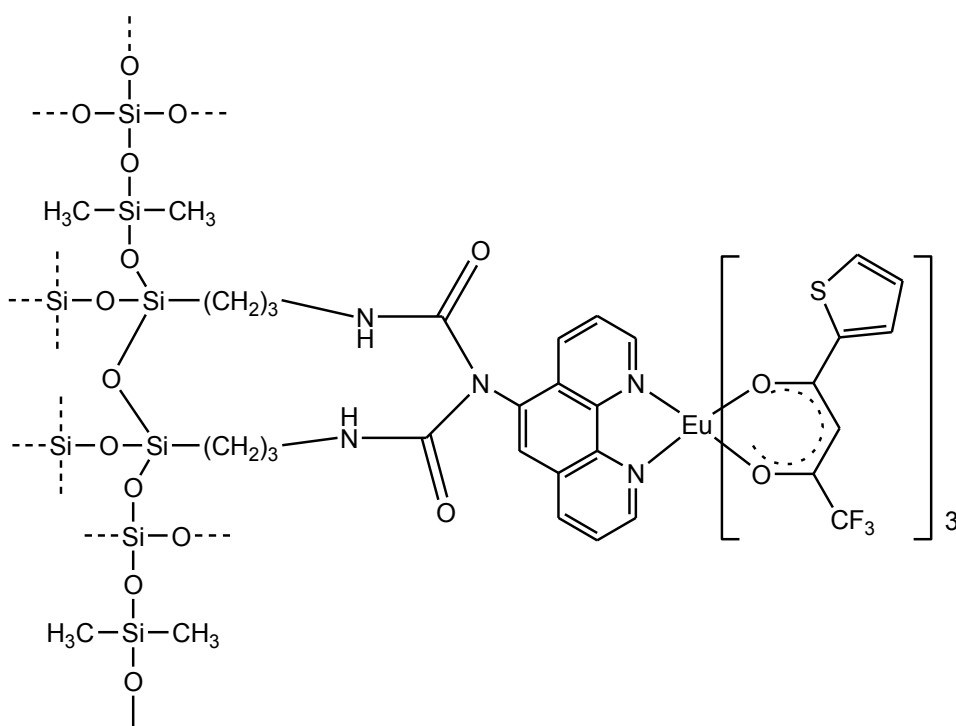


Figura 1.23: Complesso $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ legato in una matrice *ormosil*.

Infine, alcuni complessi dei lantandi con leganti β -dichetonati possono essere incorporati in zeoliti aventi opportune cavità^[36].

I polimeri organici sono un'ottima matrice per complessi dei 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 polimetilacrilato (PMMA), il polivinilalcol (PVA), il polietilene (PE), il polistirene (PS), il poli(etilene-vinil acetato) (EVA) e per la luminescenza nel nell'infrarosso sono usati polimeri fluorurati o deuterati come P-FiPMA (poli(esafluoroisopropil metacrilato)), PMMA-d₈ e altri (Figura 1.24):

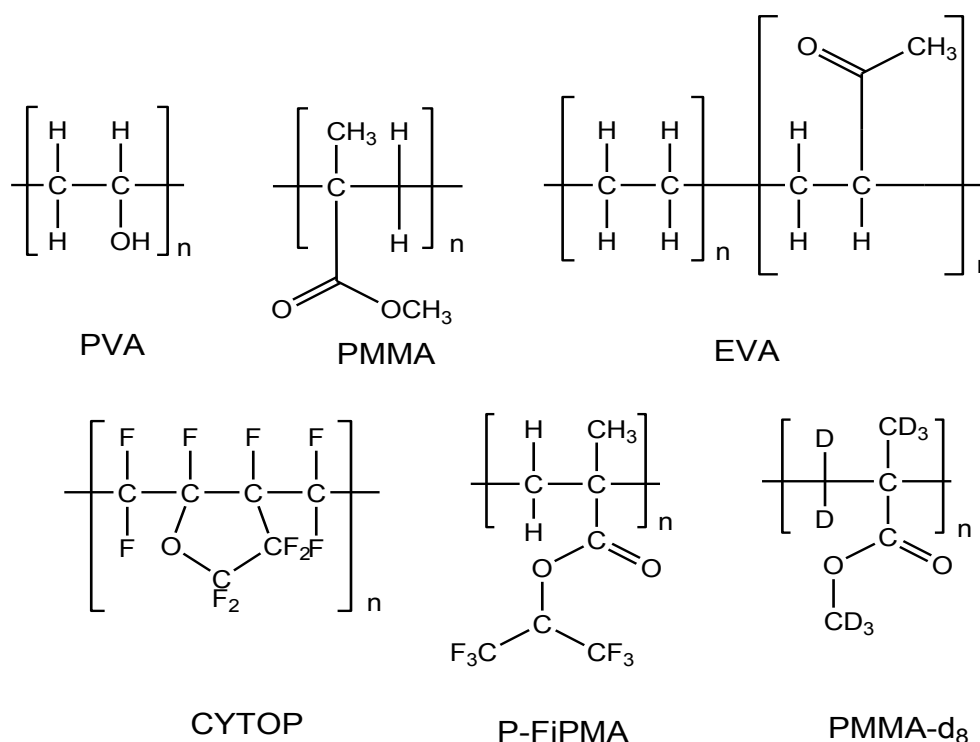


Figura 1.24. Polimeri impiegati come matrici nella sintesi di materiali drogati con complessi lantanidi.

Le metodiche per incorporare complessi dei lantanidi in matrici polimeriche sono svariate, ma l'approccio più comune si basa sulla dissoluzione del complesso e del polimero in un opportuno solvente, che viene poi eliminato^[37]. E' possibile inoltre far polimerizzare l'opportuno monomero in presenza del complesso fotoluminescente in soluzione. Un approccio più complesso si basa sulla sintesi di polimeri funzionalizzati con leganti-antenna in grado di coordinare opportuni complessi precursori dei lantanidi. Anche in questo caso il cromoforo e la matrice polimerica risultano uniti attraverso legami covalenti.

1.5 APPLICAZIONI

Negli ultimi 50 anni i complessi dei lantanidi hanno suscitato notevole interesse, in particolare per le applicazioni che sfruttano le loro proprietà magnetiche e luminescenti nei campi della medicina^[38], della sensoristica^[39], dell'*imaging* ottico e magnetico^[40], delle telecomunicazioni^[41], delle sorgenti luminose e dei laser. In Figura 1.25 è evidenziata una rappresentazione schematica delle maggiori aree di impiego di sistemi luminescenti in base all'intervallo di emissioni dei vari ioni dei lantanidi.

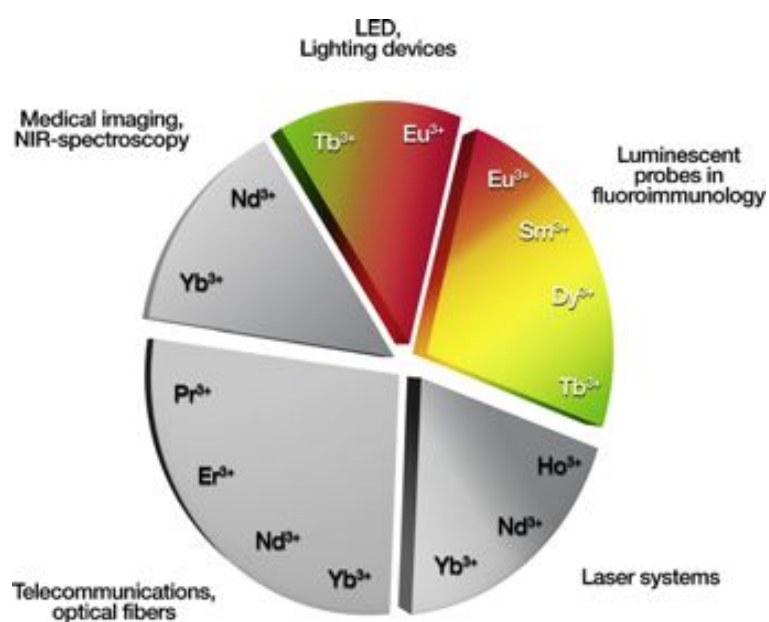


Figura 1.25. Tipi di emissione e relative applicazioni dei lantanidi.

Un curioso ma significativo esempio di applicazione di complessi dei lantanidi fotoluminescenti nel visibile riguarda i modi di contrastare la falsificazione delle banconote, come osservabile in Figura 1.26.

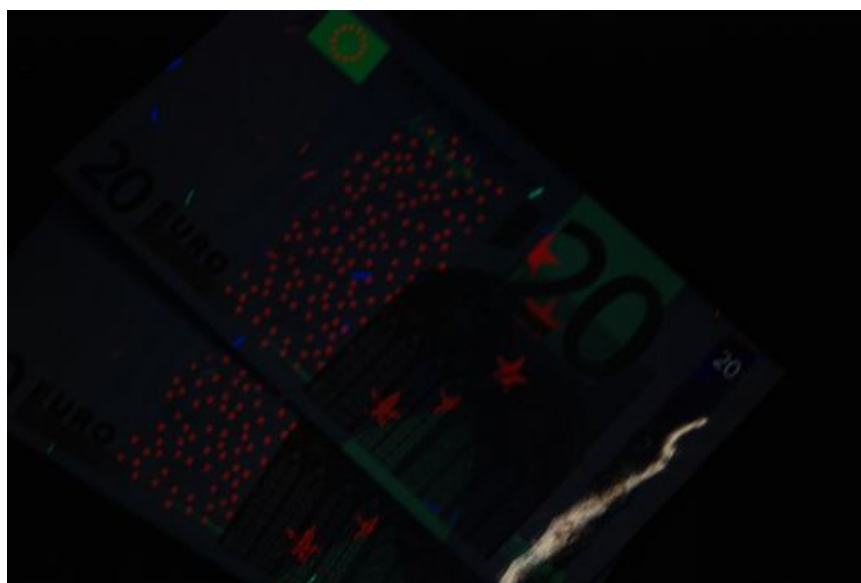


Figura 1.26. Impiego di complessi di europio per l'autenticazione delle banconote.

I più studiati fra gli ioni sono l' Eu^{3+} e il Tb^{3+} che, come già detto nelle sezioni precedenti, presentano emissione nell'intervallo del visibile e tempi di vita degli stati eccitati dell'ordine dei millisecondi. Negli ultimi anni è comunque aumentato notevolmente l'interesse verso complessi dei lantanidi emettenti nel vicino infrarosso. In ambito biomedico, diversi reagenti impiegati nelle diagnosi cliniche, come radioisotopi, enzimi, coloranti e composti chemiluminescenti sono stati sviluppati per lo studio di sistemi biologici. L'uso di complessi dei lantanidi luminescenti è vantaggioso per l'alta sensibilità e specificità che tali composti di coordinazione possono avere nei confronti di diversi tessuti biologici. Inoltre, attraverso opportune funzionalizzazioni è possibile impiegare complessi dei lantanidi per evidenziare specifiche interazioni anticorpo-antigene. L'elevato tempo di decadimento delle emissioni permette di rimuovere facilmente il rumore di fondo presente in altre comuni tecniche di analisi. Inoltre, l'impiego di questi composti è importante per la bassa tossicità dei lantanidi negli organismi viventi^[42]. Le reazioni biologiche avvengono in soluzione acquosa e la luminescenza viene talvolta spenta a causa degli oscillatori O-H, ma con opportuni leganti in grado di saturare la sfera di coordinazione l'efficienza può essere comunque sufficientemente elevata. La fotoluminescenza dei complessi dei lantanidi è applicabile anche in campo analitico. Ad esempio, l'emissione di complessi di Eu^{3+} con coordinati leganti

tetradentati azotati è sensibile a particolari ioni, come nitrati, cloruri, solfuri e acetati^[43]. Alcuni complessi di Tb³⁺ (Figura 1.27), sono invece sensibili al pH dell'ambiente di reazione, dato che la protonazione dei leganti ha come conseguenza il quenching della luminescenza^[44]. L'alta luminescenza dei complessi dei lantanidi in micelle trova infine applicazione nelle determinazioni spettrofluorimetriche degli ioni Ln³⁺ ^[45].

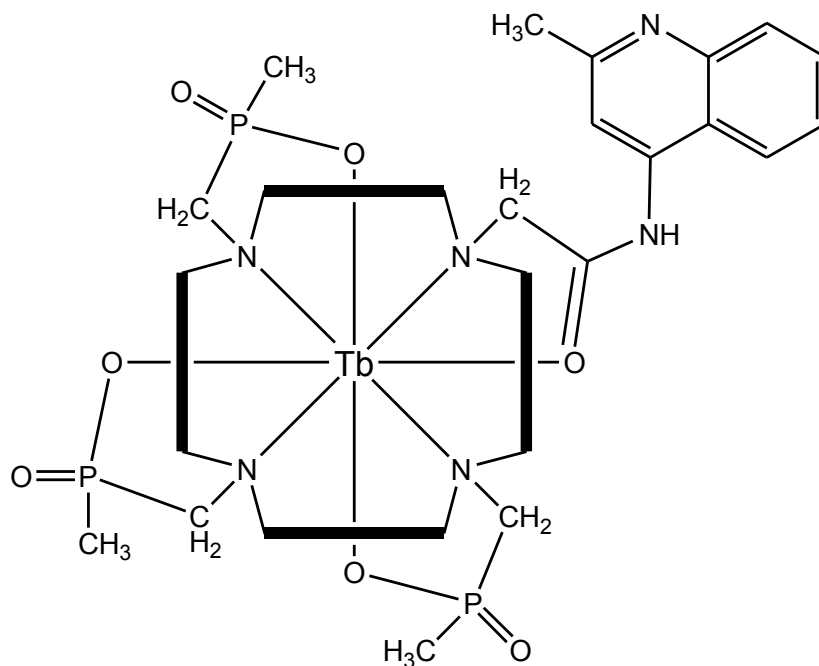


Figura 1.27. Esempio di complesso di terbio impiegato nelle analisi spettrofluorimetriche.

Come anticipato, i complessi luminescenti dei lantanidi sono di grande interesse nei campi delle sorgenti luminose e degli amplificatori ottici. Gli elevati tempi di decadimento luminescente degli ioni Ln³⁺ sono sfruttati per la costruzione di laser, dato che rendono agevole l'inversione di popolazione alla base dell'emissione stimolata di radiazione. L'effetto laser è inoltre favorito anche dalla strettezza delle bande di emissione tipica delle transizioni *f-f*. Il fenomeno dell'emissione stimolata è alla base anche degli amplificatori ottici nel vicino infrarosso utilizzati nelle fibre ottiche^[46, 47].

La luminescenza di diversi lantanidi nel visibile è impiegata da anni per la costruzione di fosfori per schermi televisivi e monitor e, in tempi più recenti, in sorgenti luminose a basso consumo. Molti complessi a base di terre rare sono inoltre in grado di dare elettroluminescenza con rese quantiche elevate e conseguente

notevole risparmio economico se dispersi in una opportuna matrice^[48]. Alcuni esempi di tali complessi sono riportati in Figura 1.28 e sono impiegabili come specie emettenti in diodi organici ad emissione luminosa (OLEDs)^[49]. La tecnologia OLED presenta molti vantaggi, quali la bassa tensione di alimentazione, l'ottimo contrasto e la brillantezza dei colori. Tra gli svantaggi, però, c'è l'alto costo di produzione e una durata nel tempo ancora relativamente bassa.

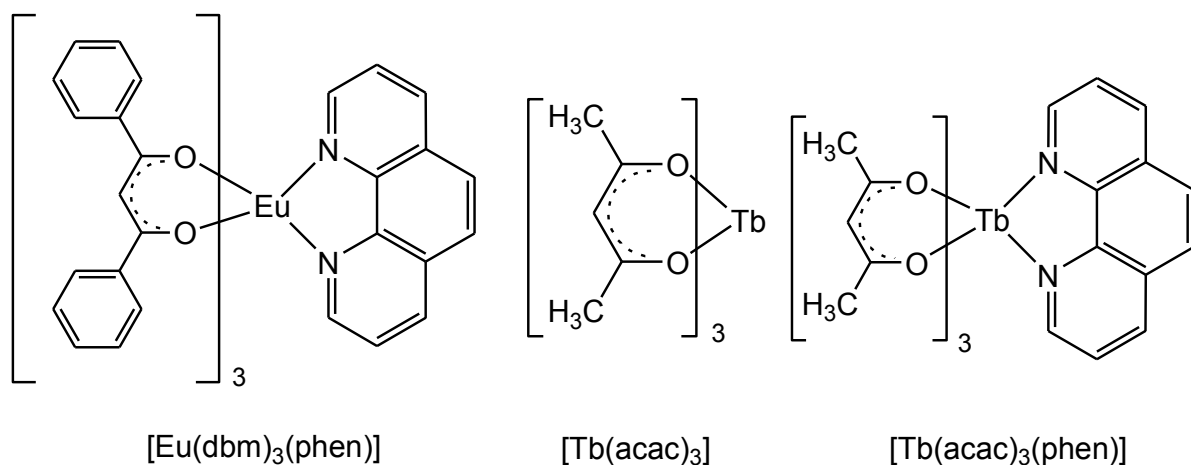


Figura 1.28. Esempi di complessi con le terre rare impiegati nella tecnologia OLED.

Un altro campo di applicazione delle proprietà luminescenti di complessi lantanidi è quello delle celle fotovoltaiche a base di silicio. Le celle fotovoltaiche attualmente in uso sfruttano un limitato intervallo di spettro solare per la conversione dei fotoni in energia elettrica^[50]. Si stanno studiando metodi che possono aumentare il rendimento di questi pannelli utilizzando i fenomeni di *down-shifting*, *down-conversion* ed *up-conversion*^[51]. In particolare, le caratteristiche che devono possedere composti luminescenti di potenziale impiego nel campo del fotovoltaico sono: elevata efficienza quantica, larghe bande di assorbimento nella regione UV con alti coefficienti di assorbimento, bande di emissione strette, ampia separazione tra lo spettro di assorbimento e quello di emissione onde evitare fenomeni di riassorbimento, elevata efficienza a basse concentrazioni in modo da limitare i costi di produzione. Diversi complessi a base di terre rare con leganti-antenna presentano caratteristiche adatte alla loro applicazione nel campo della conversione dell'energia solare, in particolare elevata resa quantica e spettri di emissione e di assorbimento che coprono intervalli di lunghezza d'onda molto diversi.

1.6 SCOPO DELLA TESI

Lo scopo di questa tesi di laurea è lo studio della chimica di coordinazione del legante tris(benzotriazol-1-il)borato nei confronti di ioni trivalenti dei lantanidi. Particolare interesse sarà dedicato alle proprietà di tale legante come antenna nei confronti di centri metallici emittenti nel visibile. La preparazione di materiali plastici luminescenti drogati con i complessi sintetizzati nel corso del tirocinio è l'ultimo obiettivo di questa tesi di laurea.

2 PARTE SPERIMENTALE

2.1 STRUMENTAZIONE

Le reazioni condotte in atmosfera inerte sono state eseguite in glove box (modello MBraun MB 200 G-II) in cui il valore di O₂ è compreso tra 1 e 5 ppm e il valore di H₂O è inferiore a 1 ppm.

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 cm⁻¹. I campioni per le misure sono stati preparati disperdendo i complessi in KBr.

Gli spettri nella regione dell'UV-visibile sono stati registrati utilizzando uno spettrometro Perkin-Elmer Lambda 40 in un intervallo compreso tra 230 e 500 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 Horiba 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 CDCl₃ o (CD₃)₂SO. Negli spettri protonici (¹H

NMR) è stato impiegato come standard interno la frazione parzialmente deuterata del solvente, riferita a sua volta al tetrametilsilano.

2.2 REAGENTI E SOLVENTI

I reagenti benzotriazolo, potassio boroidruo, acetilacetone, sono prodotti Aldrich usati senza alcuna ulteriore purificazione. I sali anidri dei lantanidi impiegati sono prodotti Strem impiegati senza purificazioni.

I solventi utilizzati in glove box sono stati anidrificati e deossigenati con procedure standard e sono stati successivamente conservati in atmosfera inerte^[52]. I solventi deuterati sono prodotti Euriso-Top.

2.3 CALCOLI COMPUTAZIONALI

L'ottimizzazione computazionale di complessi modello aventi ittrio quale centro metallico è stata effettuata impiegando il funzionale ibrido DFT EDF2^[55] in combinazione con un basis set di tipo double- ζ . In particolare, per gli atomi H, B, C, N, O, S è stato utilizzato il basis set polarizzato 6-31G**, mentre il centro metallico è stato modellato impiegando il basis set LANL2DZ, in cui gli elettroni di core sono rimpiazzati da uno pseudopotenziale^[56]. In tutti i calcoli è stato usato l'approccio restricted^[57]. Il software impiegato è Spartan 08^[58] e i calcoli sono stati effettuati impiegando una workstation X86-64 basata su processori Intel Core I7.

2.4 SINTESI DEL TRIS(BENZOTRIAZOLIL)BORATO DI POTASSIO K[Tbtz]

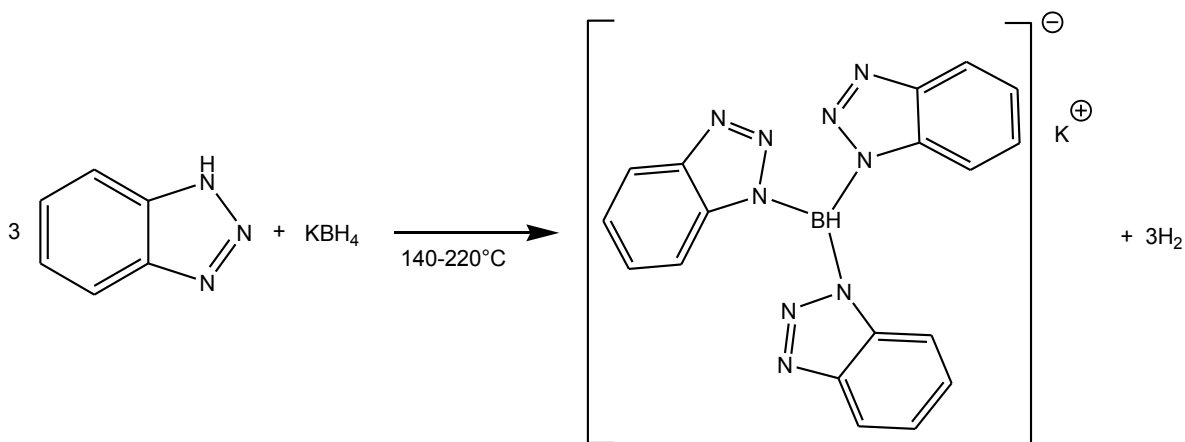


Figura 2.1 Sintesi di K[tbtz].

La sintesi è stata condotta seguendo una metodica nota in letteratura^[53]. In un pallone da 50mL vengono fatti reagire 5.000 g di benzotriazolo (0.04 mol) e 0.760 g di potassio boroidruro (0.14 mol) a circa 120°C in assenza di solventi e sotto atmosfera inerte. La reazione viene monitorata attraverso la formazione di idrogeno molecolare come sottoprodotto di reazione. Al termine dello sviluppo di H_2 la temperatura viene gradualmente alzata fino a 140°C e successivamente a 170°C e si osserva lo sviluppo di ulteriore H_2 dovuto alla reazione di reagente non reagito durante il primo stadio di reazione. Dopo un breve riscaldamento a 240°C la reazione è completata e si lascia raffreddare il sistema fino a temperatura ambiente.

Il solido bianco ottenuto viene purificato per aggiunta di 30 mL di toluene, che viene portato all'ebollizione. Dopo un'ora di riscaldamento la soluzione viene riportata a temperatura ambiente e il solido viene filtrato, lavato con etere dietilico e seccato sotto vuoto. RESA: 70%.

L'avvenuta formazione del prodotto è stata verificata per confronto dei dati IR ed NMR con quelli riportati in letteratura.

2.5 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI COMPLESSI

2.5.1 Sintesi di $\text{Ln}(\text{Tbtz})_3\mathbf{1}^{\text{Ln}}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$)

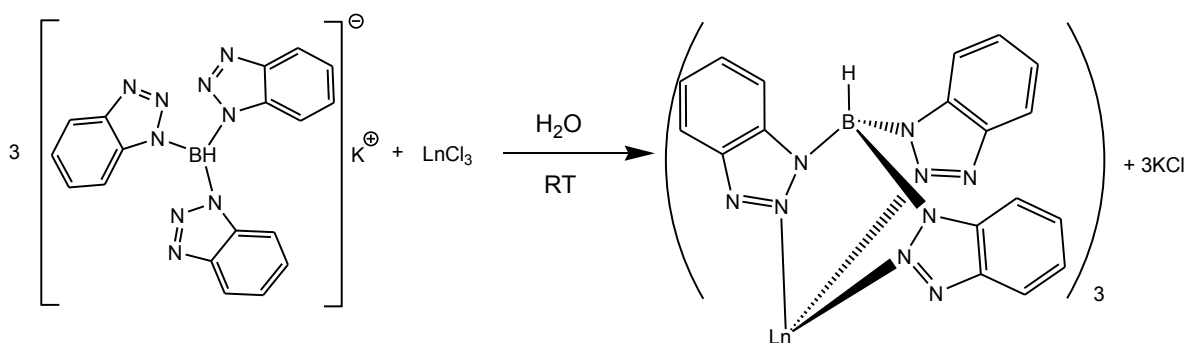


Figura 2.2 Sintesi dei complessi $\text{Ln}(\text{Tbtz})_3$.

In una tipica preparazione in un pallone da 50 mL sono state sciolte 5 mmol di tricloruro di ittrio o di tricloruro dell'opportuno lantanide in acqua distillata e sono aggiunti 5 mL di acido cloridrico (0.1 N). Successivamente si aggiungono alla soluzione mantenuta sotto vigorosa agitazione magnetica goccia a goccia 1.5 mmol di legante (0.608 g) sciolto in 20 mL di acqua distillata. Dopo 24h il solido che si separa viene filtrato su gooch, lavato con acqua bidistillata ed essiccato. La purificazione dei prodotti avviene per dissoluzione in toluene all'ebollizione (circa 100 mL), seguita da rapida filtrazione su carta per eliminare le impurezze, rimozione del solvente a pressione ridotta ed aggiunta di 20 mL di etere dietilico. Il prodotto bianco che si separa viene filtrato ed asciugato sotto vuoto. Resa $\geq 70\%$ in tutti i casi.

Caratterizzazione di $\mathbf{1}^{\text{Y}}$

Analisi elementare per $\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{B}_3\text{YN}_{27}$ calcolato: C 54.6, H 3.3, N 31.9; trovato: C 54.3, H 3.5, N 31.5.

IR: $\nu_{\text{BH}} = 2426 \text{ cm}^{-1}$

^1H NMR (DMSO- d_6 , 298 K): 7.78 (2 dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, *benzotriazole- H_5 and benzotriazole- H_6*); 7.26, 7.13 (2 td, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, *benzotriazole- H_4 and benzotriazole- H_7*).

UV-VIS (CH_2Cl_2 , 298 K, nm): 278 ($\epsilon = 40100 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$); 259 ($\epsilon = 42000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$); 253 ($\epsilon = 40100 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$).

Caratterizzazione di 1^{Sm}

Analisi elementare per $\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{B}_3\text{SmN}_{27}$ calcolato: C 51.9, H 3.2, N 30.3; trovato: C 51.3, H 3.0, N 30.5.

IR: $\nu_{\text{BH}} = 2426 \text{ cm}^{-1}$

Caratterizzazione di 1^{Eu}

Analisi elementare per $\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{B}_3\text{EuN}_{27}$ calcolato: C 51.9, H 3.1, N 30.2; trovato: C 51.6, H 3.5, N 30.9.

IR: $\nu_{\text{BH}} = 2431 \text{ cm}^{-1}$

^1H NMR (DMSO- d_6 , 298 K): 7.80 (2 d, slightly br, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *benzotriazole- H_5 and benzotriazole- H_6*); 7.28, 7.15 (2 t, slightly br, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *benzotriazole- H_4 and benzotriazole- H_7*).

UV-VIS (CH_2Cl_2 , 298 K, nm): 280 ($\epsilon = 37400 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$).

PL (solid sample, $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm, 298 K, nm): 579 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, 0.8%); 592, 596 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, 8.8%); 613, 616 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, 28.1%); 649, 651 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, 2.4%); 699 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, 59.9%).

PLE (solid sample, $\lambda_{\text{em}} = 700$ nm, 298 K, nm): ≤ 365 nm (ligand excitation, max 309 nm); 361, 375, 383, 394 (Eu^{3+} excitation).

Luminescent lifetime (solid sample, 298 K): $\tau = 0.34$ ms ($\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm). $Q_i = 19\%$.

Caratterizzazione di 1^{Gd}

Analisi elementare per C₅₄H₃₉B₃GdN₂₇ calcolato: C 51.7, H 3.1, N 30.2; trovato: C 51.6, H 3.5, N 30.9.

IR: $\nu_{\text{BH}} = 2431 \text{ cm}^{-1}$

Caratterizzazione di 1^{Tb}

Analisi elementare per C₅₄H₃₉B₃N₂₇Tb calcolato: C 51.6, H 3.1, N 30.8; trovato: C 51.3, H 3.2, N 30.5.

IR: $\nu_{\text{BH}} = 2431 \text{ cm}^{-1}$

¹H NMR (DMSO-d₆, 298 K): 7.82, 7.67, 7.21, 7.08 (4 s, br, 4H, *benzotriazole hydrogen atoms*).

UV-VIS (CH₂Cl₂, 298 K, nm): 274 ($\epsilon = 36100 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$).

PL (solid sample, $\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$, 298 K, nm): 489, 500 (⁵D₀ → ⁷F₆, 16.9%); 542 (⁵D₀ → ⁷F₅, 58.8%); 583, 587 (⁵D₀ → ⁷F₄, 14.1%); 620 (⁵D₀ → ⁷F₃, 10.2%).

PLE (solid sample, $\lambda_{\text{em}} = 512 \text{ nm}$, 298 K, nm): ≤ 343 nm (ligand excitation, max 307 nm); 350, 367, 378 (Tb³⁺ excitation).

Luminescent lifetime (solid sample, 298 K): $\tau = 0.38 \text{ ms}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 544 \text{ nm}$). $Q_i = 9\%$.

Caratterizzazione di 1^{Dy}

Analisi elementare per C₅₄H₃₉B₃DyN₂₇ calcolato: C 51.4, H 3.1, N 30.0; trovato: C 51.4, H 3.2, N 30.1.

IR: $\nu_{\text{BH}} = 2442 \text{ cm}^{-1}$

Caratterizzazione di 1^{Yb}

Analisi elementare per C₅₄H₃₉B₃YbN₂₇ calcolato: C 51.0, H 3.1, N 29.7; trovato: C 51.5, H 3.3, N 30.5.

IR: $\nu_{\text{BH}} = 2426 \text{ cm}^{-1}$

^1H NMR (DMSO- d_6 , 298 K): 7.83, 7.78 (2 d, slightly br, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, *benzotriazole- H_4 and benzotriazole- H_7*); 7.29, 7.16 (2 t, slightly br, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *benzotriazole- H_5 and benzotriazole- H_6*).

UV-VIS (CH_2Cl_2 , 298 K, nm): 278 ($\epsilon = 44600 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$); 259 ($\epsilon = 45900 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$); 254 ($\epsilon = 44000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$).

2.5.2 Sintesi di $\text{Ln}(\text{acac})(\text{Tbtz})_2 \mathbf{2}^{\text{Ln}}$ (Ln=Y, Eu, Tb; acac=acetilacetionato)

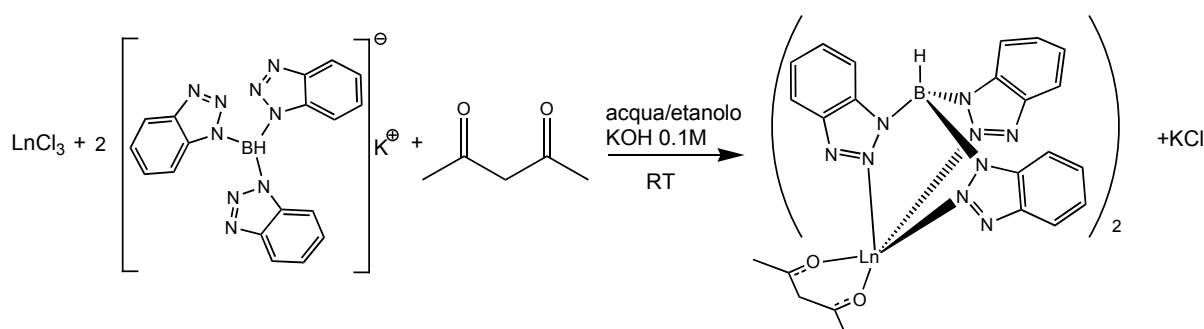


Figura 2.5 Sintesi dei complessi $\text{Ln}(\text{acac})(\text{Tbtz})_2$.

In un pallone da 50mL vengono sciolte 2 mmol di $\text{K}[\text{Tbtz}]$ (0.812 g) e 1 mmol di acetilacetone (0.100 g) in 10mL di etanolo, quindi vengono aggiunti 10mL di soluzione acquosa 0.1 M di KOH. In una beuta da 250mL vengono sciolte 1 mmol di cloruro spazio dell'opportuno lantanide in acqua distillata (15mL) e si aggiunge lentamente la soluzione contenente i due leganti. La miscela di reazione viene mantenuta per 24 ore sotto vigorosa agitazione e a temperatura ambiente. Il solido bianco prodotto di reazione viene filtrato su gooch e asciugato a pressione ridotta. Resa $\geq 70\%$.

Caratterizzazione di $\mathbf{2}^{\text{Y}}$

Analisi elementare per $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{YN}_{18}\text{O}_2$ calcolato: C 53.5, H 3.7, N 27.4, O 3.5; trovato: C 53.4, H 3.5, N 27.1, O 3.3.

IR: $\nu_{\text{BH}} = 2425 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CO}} = 1519 \text{ cm}^{-1}$.

^1H NMR (DMSO- d_6 , 336 K): 7.78 (2 d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *benzotriazole- H_4 and benzotriazole- H_7*); 7.24, 7.12 (2 t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *benzotriazole- H_5 and benzotriazole- H_6*); 5.49 (s, 1H, *acetylacetonate-CH*); 1.90 (s, H, *acetylacetonate- CH_3*).

UV-VIS (CH_2Cl_2 , 298 K, nm): 273 ($\epsilon = 35400 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$).

Caratterizzazione di 2^{Eu}

Analisi elementare per $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{EuN}_{18}\text{O}_2$ calcolato: C 50.0, H 3.5, N 25.6, O 1.7; trovato: C 50.5, H 3.2, N 25.0, O 1.4.

IR: $\nu_{\text{BH}} = 2426 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CO}} = 1519 \text{ cm}^{-1}$.

^1H NMR (DMSO- d_6 , 298 K): 7.81 (2 d, slightly br, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *benzotriazole- H_4 and benzotriazole- H_7*); 7.29, 7.16 (2 t, slightly br, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, *benzotriazole- H_5 and benzotriazole- H_6*); -2.03 (s, 1H, *acetylacetonate-CH*); -3.52 (s, H, *acetylacetonate- CH_3*).

UV-VIS (CH_2Cl_2 , 298 K, nm): ($\epsilon = \text{cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$); 273 ($\epsilon = 38800 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$).

PL (solid sample, $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm, 298 K, nm): 579 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, 2.3%); 589, 592 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, 16.2%); 613, 617 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, 43.9%); 650 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, 2.7%); 695, 700 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, 60.1%).

PLE (solid sample, $\lambda_{\text{em}} = 700$ nm, 298 K, nm): ≤ 340 nm; 394 (Eu^{3+} excitation).

Luminescent lifetime (solid sample, 298 K): $\tau = 0.17$ ms ($\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm). $Q_i = 9\%$.

Caratterizzazione di 2^{Tb}

Analisi elementare per $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{TbN}_{18}\text{O}_2$ calcolato: C 49.7, H 3.5, N 25.4, O 3.2; trovato: C 50.2, H 3.8, N 25.7, O 3.4.

IR: $\nu_{\text{BH}} = 2426 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CO}} = 1522 \text{ cm}^{-1}$.

^1H NMR (DMSO- d_6 , 298 K): 152.6 (s, br, 1H, *acetylacetonate-CH*); 70.1 (s, br, 6H, *acetylacetonate- CH_3*); 8.25-6.65 (m, br, 24H, *benzotriazole hydrogen atoms*).

PL (solid sample, $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm, 298 K, nm): 489 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$, 14.5%); 542, 545 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$, 60.8%); 584 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, 14.1%); 622 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, 10.6%).

UV-VIS (CH₂Cl₂, 298 K, nm): ($\epsilon = \text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$); 274 ($\epsilon = 39500 \text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$).

PLE (solid sample, $\lambda_{\text{em}} = 544 \text{ nm}$, 298 K, nm): $\leq 395 \text{ nm}$ (ligand excitation, max 304, 334 nm); 368, 378 (Tb³⁺ excitation).

Luminescent lifetime (solid sample, 298 K): $\tau = 0.37 \text{ ms}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 544 \text{ nm}$). $Q_i = 8\%$.

2.5.3 Sintesi di Ln(OTf)₂(Tbtz) **3**^{Ln} (Ln = Y, Eu, Tb; OTf = SO₃CF₃)

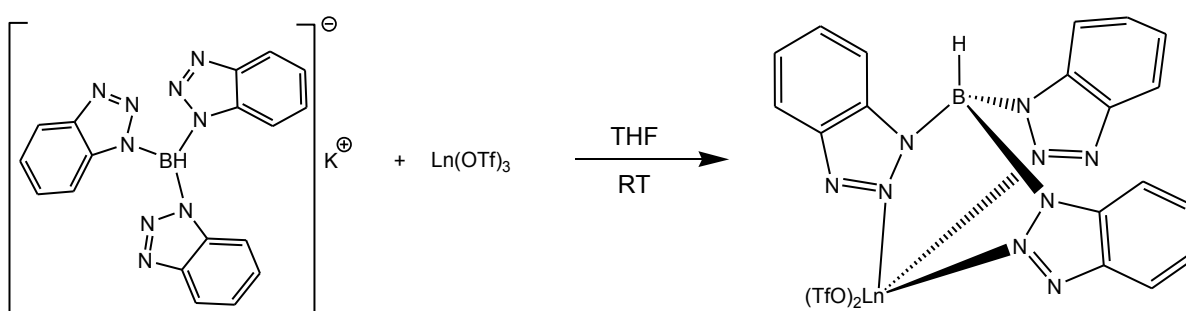


Figura 2.3 Sintesi dei complessi Ln(OTf)₂(Tbtz).

In un pallone da 50 mL è stata sciolta 1 mmol di cloruro di ittrio o dell'opportuno lantanide ed è stata aggiunta una quantità stechiometrica (0.400 g) di K[Tbtz] in THF (20 mL). La miscela di reazione è stata mantenuta sotto vigorosa agitazione magnetica, a temperatura ambiente e in atmosfera inerte per tre ore. Successivamente il volume è stato ridotto a circa 5 mL ed è stato aggiunto diclorometano (5 mL). Dopo centrifugazione, si evapora il solvente a pressione ridotta e si riprende il solido residuo con etere dietilico anidro. Il prodotto finale viene filtrato e asciugato su gooch a pressione ridotta. Resa $\geq 60\%$ in tutti i casi.

Caratterizzazione di **3**^Y

Analisi elementare per C₂₀H₁₃BF₆N₉O₆S₂Y calcolato: C 31.9, H 1.7, N 16.7, O 12.7, S 8.5; trovato: C 31.7, H 1.6, N 16.6, O 12.5, S 7.9.

IR: $\nu_{\text{BH}} = 2445 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{SO}} = 1032 \text{ cm}^{-1}$.

^1H NMR (DMSO- d_6 , 317 K): 7.83, 7.78 (2d, slightly br, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, *benzotriazole- H_5 and benzotriazole- H_6*); 7.26, 7.14 (2t, slightly br, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, *benzotriazole- H_4 and benzotriazole- H_7*).

Caratterizzazione di 3^{Eu}

Analisi elementare per $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{BEuN}_9\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$ calcolato: C 29.4, H 1.6, N 15.4, O 11.8, S 7.9; trovato: C 29.8, H 1.2, N 15.0, O 11.5, S 7.6.

IR: $\nu_{\text{BH}} = 2448 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{SO}} = 1032 \text{ cm}^{-1}$.

UV-VIS (CH_2Cl_2 , 298 K, nm): 272 ($\epsilon = 14500 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$).

PL (solid sample, $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm, 298 K, nm): 579 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, 1.2%); 593 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, 10.3%); 613, 618 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, 40.9%); 650 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, 3.1%); 700 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, 44.5%).

PLE (solid sample, $\lambda_{\text{em}} = 613$ nm, 298 K, nm): ≤ 359 nm (ligand excitation, max 318 nm); 394, 415, 464 (Eu^{3+} excitation).

Luminescent lifetime (solid sample, 298 K): $\tau = 0.41$ ms ($\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm).

$Q_i = 20\%$.

Caratterizzazione di 3^{Tb}

Analisi elementare per $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{BTbN}_9\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$ calcolato: C 29.2, H 1.6, N 15.3, O 11.7, S 7.8; trovato: C 29.5, H 1.8, N 15.1, O 11.9, S 7.7.

IR: $\nu_{\text{BH}} = 2449 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{SO}} = 1032 \text{ cm}^{-1}$.

UV-VIS (CH_2Cl_2 , 298 K, nm): 274 ($\epsilon = 36100 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$).

PL (solid sample, $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm, 298 K, nm): 489 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$, 19.7%); 543 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$, 60.5%); 583 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, 11.2%); 620 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, 8.6%).

PLE (solid sample, $\lambda_{\text{em}} = 512$ nm, 298 K, nm): ≤ 345 nm (ligand excitation, max 303 nm); 351, 369, 378 (Tb^{3+} excitation).

Luminescent lifetime (solid sample, 298 K): $\tau = 0.70$ ms ($\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 544$ nm). $Q_i = 15\%$.

2.6 SINTESI DI MATERIALI POLIMERICI DROGATI CON COMPLESSI LUMINESCENTI

2.6.1 Sintesi di PMMA drogato

I campioni di plexiglas drogato sono stati sintetizzati in glove box. In una tipica preparazione in un vial da 20mL sono stati sciolti 1g di PMMA atattico^[54] e una quantità compresa nell'intervallo 10 μmol - 50 μmol dell'opportuno complesso in diclorometano. La tatticità del polimero è stata verificata registrando lo spettro ¹H NMR in CDCl₃ e confrontandola con quanto riportato in letteratura^[54]) La miscela è stata mantenuta sotto vigorosa agitazione magnetica fino all'ottenimento di una soluzione limpida, che è stata successivamente concentrata per riscaldamento del solvente all'ebollizione. La soluzione è stata poi travasata in uno stampo di polietilene di diametro compreso tra 2 e 4 cm. Nell'arco di tre giorni il solvente residuo è stato lasciato evaporare e il materiale polimerico è stato rimosso dallo stampo e posto alla pressione di 10⁻² torr per due ore.

Caratterizzazione di 1^{Eu}@PMMA

PL (PMMA 0.06g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$, 298 K, nm): 579 (⁵D₀→⁷F₀, 0.9%); 588, 594 (⁵D₀→⁷F₁, 11.7%); 612, 617 (⁵D₀→⁷F₂, 37.2%); 650 (⁵D₀→⁷F₃, 2.7%); 695, 700 (⁵D₀→⁷F₄, 47.5%).

Luminescent lifetime (PMMA 0.06 g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$, 298 K): $\tau = 0.34 \text{ ms}$; Q_i=16%.

Luminescent lifetime (PMMA 0.04 g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$, 298 K): $\tau = 0.33 \text{ ms}$; Q_i=16%.

Luminescent lifetime (PMMA 0.02 g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$, 298 K): $\tau = 0.39 \text{ ms}$; Q_i = 16%.

Luminescent lifetime (PMMA 0.02 g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 700 \text{ nm}$, 298 K): $\tau = 0.35 \text{ ms}$; Q_i = 15%.

PLE (PMMA 0.04 $g_{\text{complex}}/g_{\text{PMMA}}$, $\lambda_{\text{em}} = 700$ nm, 298 K): ≤ 349 nm (ligand excitation, max 311 nm); 361, 394 (Eu^{3+} excitation).

Caratterizzazione di $1^{\text{Tb}}@PMMA$

PL (PMMAg 0.02 $g_{\text{complex}}/g_{\text{PMMA}}$, $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm, 298 K, nm): 489 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$, 18.2%); 544 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$, 56.7%); 583 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, 15.2%); 621 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, 9.9%).

Luminescent lifetime (PMMA 0.02 $g_{\text{complex}}/g_{\text{PMMA}}$, $\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 544$ nm, 298 K): $\tau = 0.61$ ms. $Q_i = 13\%$.

Luminescent lifetime (PMMA 0.04 $g_{\text{complex}}/g_{\text{PMMA}}$, $\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 544$ nm, 298 K): $\tau = 0.60$ ms. $Q_i = 13\%$.

Luminescent lifetime (PMMA 0.06 $g_{\text{complex}}/g_{\text{PMMA}}$, $\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 544$ nm, 298 K): $\tau = 0.63$ ms. $Q_i = 13\%$.

PLE (PMMA 0.04 $g_{\text{complex}}/g_{\text{PMMA}}$, $\lambda_{\text{em}} = 512$ nm, 298 K, nm): ≤ 332 nm (ligand excitation, max 311 nm); 351, 368, 378 (Tb^{3+} excitation).

Caratterizzazione di $2^{\text{Eu}}@PMMA$

PL (PMMA 0.02 $g_{\text{complex}}/g_{\text{PMMA}}$, $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm, 298 K, nm): 579 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, 1.3%); 588, 592, 595 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, 11.3%); 613, 617 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, 42.1%); 650 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, 2.7%); 695, 698 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, 42.6%); $\tau = 0.21$ ms; $Q_i = 11\%$.

PLE (PMMA 0.02 $g_{\text{complex}}/g_{\text{PMMA}}$, $\lambda_{\text{em}} = 700$ nm, 298 K, nm): ≤ 340 nm; 394 (Eu^{3+} excitation).

Luminescent lifetime (PMMA 0.02 $g_{\text{complex}}/g_{\text{PMMA}}$, $\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm, 298 K): $\tau = 0.21$ ms; $Q_i = 9\%$.

Caratterizzazione di $2^{\text{Tb}}@PMMA$

PL (PMMA 0.02 $g_{\text{complex}}/g_{\text{PMMA}}$, $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm, 298 K, nm): 489 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$, 17.3%); 542, 545 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$, 60.1%); 583 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, 13.8%); 621 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, 8.8%).

PLE (PMMA 0.02 $g_{\text{complex}}/g_{\text{PMMA}}$, $\lambda_{\text{em}} = 512$ nm, 298 K, nm): ≤ 390 nm (ligand excitation, max 304, 335 nm); 368, 378 (Tb^{3+} excitation).

Luminescent lifetime (PMMA 0.02 g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{exc} = 320$ nm, $\lambda_{em} = 544$ nm, 298 K): $\tau = 0.86$ ms. $Q_i = 18\%$.

Caratterizzazione di 3^{Eu}@PMMA

PL (PMMA 0.02 g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{exc} = 310$ nm, 298 K, nm): 579 (⁵D₀→⁷F₀, 1.3%); 592 (⁵D₀→⁷F₁, 14.6%); 613, 619 (⁵D₀→⁷F₂, 40.4%); 650 (⁵D₀→⁷F₃, 2.7%); 701 (⁵D₀→⁷F₄, 39.5%).

PLE (PMMA 0.02 g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{em} = 613$ nm, 298 K, nm): ≤ 359 nm (ligand excitation, max 318); 361, 375, 383, 394, 464 (Eu³⁺ excitation).

Luminescent lifetime (PMMA 0.02 g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{exc} = 320$ nm, $\lambda_{em} = 614$ nm, 298 K): $\tau = 0.31$ ms; $Q_i = 10\%$.

Caratterizzazione di 3^{Tb}@PMMA

PL (PMMA 0.02 g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{exc} = 310$ nm, 298 K, nm): 489 (⁵D₀→⁷F₆, 22.9%); 543 (⁵D₀→⁷F₅, 50.3%); 583 (⁵D₀→⁷F₄, 13.3%); 621 (⁵D₀→⁷F₃, 13.6%).

PLE (PMMA 0.02 g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{em} = 544$ nm, 298 K, nm): ≤ 327 nm (ligand excitation, max 285 nm).

Luminescent lifetime (PMMA 0.02 g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{exc} = 320$ nm, $\lambda_{em} = 544$ nm, 298 K): $\tau = 0.85$ ms. $Q_i = 18\%$.

2.6.2 Sintesi di EVA drogato

La preparazione del materiale drogato è avvenuta in glove box, ponendo in un vial da 20 mL 1 g di EVA (poli(etilene-vinilacetato)) e 0.02 g dell'opportuno complesso in diclorometano, a temperatura ambiente e sono vigorosa agitazione magnetica, fino ad ottenere una soluzione limpida. I polimeri drogati sono stati ottenuti seguendo la metodica descritta precedentemente per i campioni a base di PMMA.

Caratterizzazione di 1^{Eu}@EVA

PL (EVA 0.06g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{exc} = 310$ nm, 298 K, nm): 579 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, 0.9%); 592 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, 18.6%); 614 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, 40.4%); 650 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, 3.2%); 696 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, 36.4%).

PLE (EVA 0.04 g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{em} = 614$ nm, 298 K): ≤ 350 nm (ligand excitation, max 309 nm); 361, 275, 380, 394 (Eu³⁺ excitation).

Luminescent lifetime (PMMA 0.02 g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{exc} = 320$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm, 298 K): $\tau = 0.28$ ms; $Q_i = 7\%$.

Caratterizzazione di 1^{Tb}@EVA

PL (EVA 0.02 g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{exc} = 310$ nm, 298 K, nm): 489 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_6$, 27.2%); 543 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_5$, 55.4%); 583 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, 11.1%); 621 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, 6.3%).

PLE (EVA 0.04 g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{em} = 544$ nm, 298 K, nm): ≤ 345 nm (ligand excitation, max 311 nm); 369 (Tb³⁺ excitation).

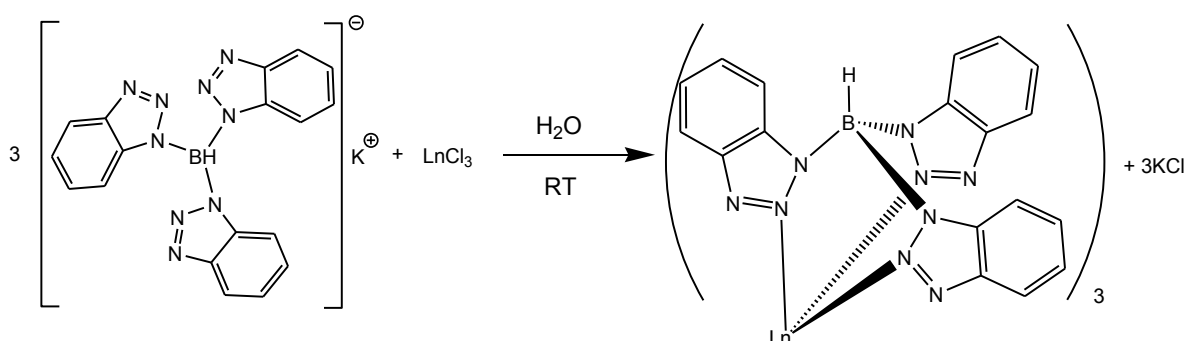
Luminescent lifetime (PMMA 0.02 g_{complex}/g_{PMMA}, $\lambda_{exc} = 320$ nm, $\lambda_{em} = 544$ nm, 298 K): $\tau = 0.38$ ms. $Q_i = 8\%$.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Sintesi di complessi omolettici di ioni Ln^{3+} con il legante tris(benzotriazol-1-il)borato

Il lavoro di tesi è iniziato studiando la sintesi di nuovi complessi omolettici di lantanidi con il legante tridentato azotato anionico tris(benzotriazol-1-il)borato (Tbtz). Tale legante è stato preparato come sale di potassio seguendo una metodica nota in letteratura^[53], ovvero facendo reagire potassio boroidruro e benzotriazolo in condizioni di fusione. La reazione è stata monitorata seguendo lo sviluppo di idrogeno.

Complessi omolettici aventi formula generale $\text{Ln}(\text{Tbtz})_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$) sono stati preparati per reazione di cloruri LnCl_3 , con tre equivalenti di $\text{K}[\text{Tbtz}]$ in acqua leggermente acidificata con HCl , come riportato dallo Schema 3.1:



Schema 3.1: Sintesi dei complessi omolettici $\text{Ln}(\text{Tbtz})_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$).

Lo stesso approccio sintetico è stato impiegato con successo in passato per la sintesi di complessi omolettici aventi formula $\text{Ln}(\text{Tp})_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Dy}$), dove Tp è il legante tris(pirazol-1-il)borato^[59]. L'aggiunta di HCl si è però rivelata necessaria per evitare la formazione di idrossocomplessi inerti per deprotonazione delle acquospecie inizialmente presenti in soluzione ad opera del legante azotato. Una volta isolati i composti sono stabili all'aria, ma assorbono facilmente umidità.

Dopo purificazione, le analisi elementari di tutti i complessi $\text{Ln}(\text{Tbtz})_3$ sono in accordo con le formulazioni proposte e soluzioni 10^{-3} M dei complessi in diclorometano sono non conduttive.

Gli spettri IR di tutti i complessi sono strettamente comparabili e mostrano intorno a 2430 cm^{-1} stiramenti attribuibili ai legami B-H. Come esempio, la Figura 3.1 riporta lo spettro IR di 1^{Eu} .

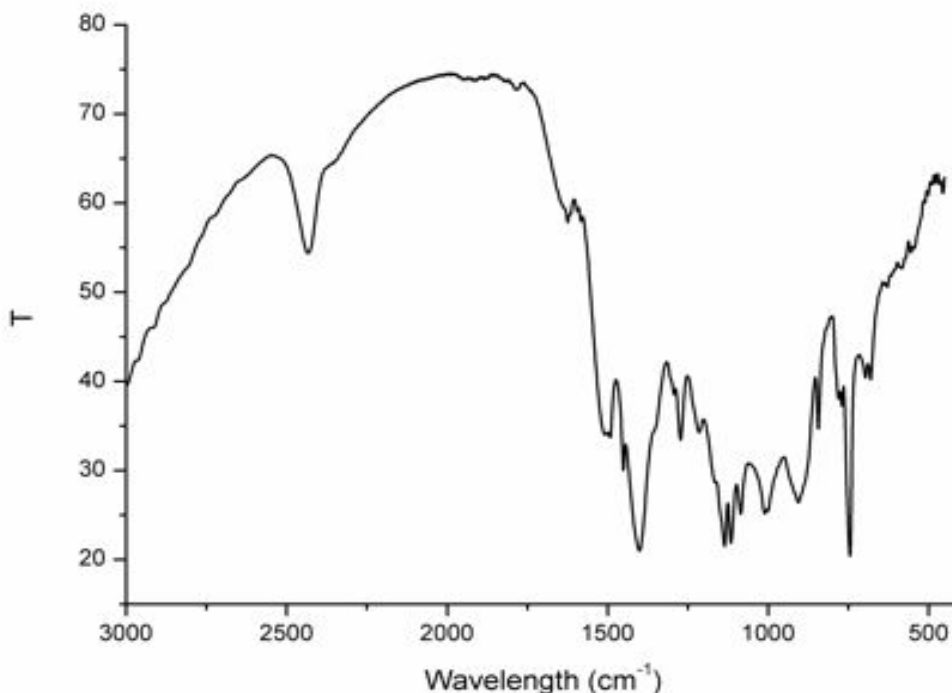


Figura 3.1: Spettro IR del complesso 1^{Eu} in KBr a 298K.

Gli spettri ^1H NMR dei complessi sono stati registrati in dimetilsolfossido deuterato data la relativamente scarsa solubilità di tali specie nei comuni solventi non coordinanti. Inoltre, flussionalità e paramagnetismo rendono difficile l'interpretazione degli spettri in solventi come CD_2Cl_2 e CDCl_3 . In DMSO-d_6 tutti i composti mostrano un singolo set di segnali attribuibili ai protoni benzotriazolici, la cui risoluzione dipende dalla configurazione elettronica del centro metallico. Come esempio, in Figura 3.2 sono riportati gli spettri ^1H NMR di 1^{Y} e 1^{Eu} .

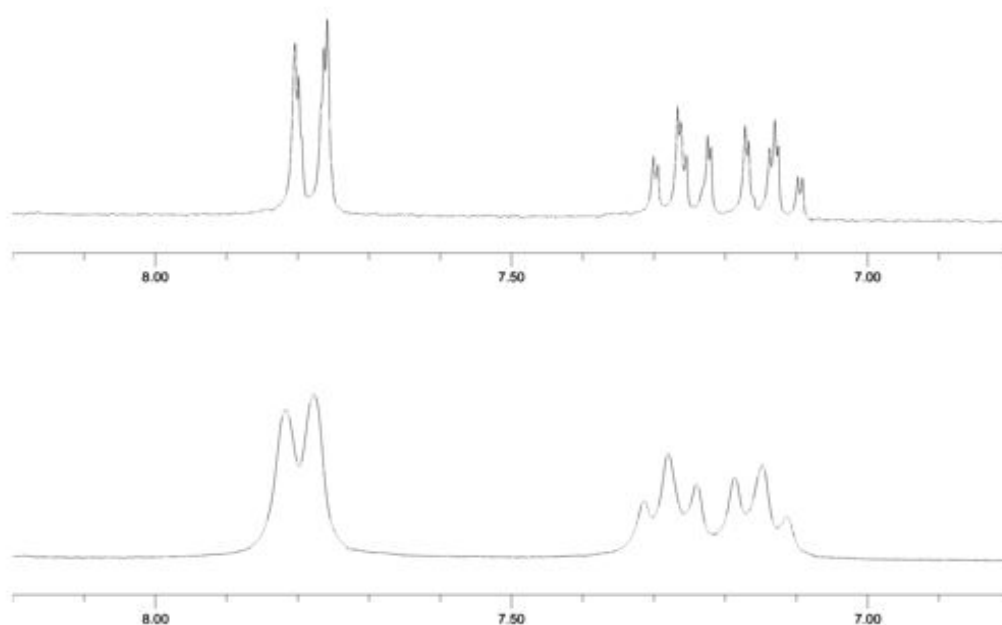
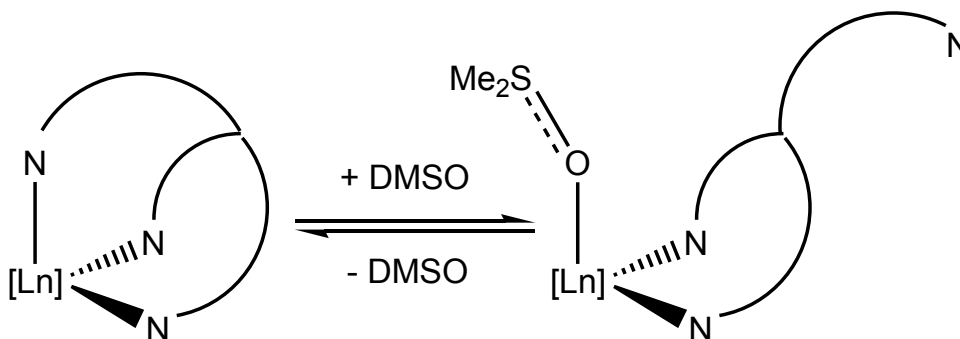


Figura 3.2: Spettri ^1H NMR del complesso 1^{Y} (sopra) e 1^{Eu} (sotto) in DMSO-d_6 a 298 K.

La presenza di un singolo set di segnali implica che tutti gli eterocicli sono equivalenti sulla scala dei tempi NMR. Inoltre, le frequenze di risonanza sono molto scarsamente influenzate dalla presenza di centri con elettroni spaiati, che hanno come effetto principale solo un allargamento dei segnali dovuto al rilassamento paramagnetico. Risultati analoghi sono stati già osservati in passato in spettri ^1H NMR di complessi di tipo $\text{Ln}(\text{Tp})_3$ registrati in DMSO-d_6 e sono stati attribuiti alle capacità coordinanti (via ossigeno) del dimetilsolfossido. Probabilmente si hanno rapidi equilibri di dissociazione dei denti azotati, con saturazione della sfera di coordinazione da parte del DMSO (Schema 1.2):



Schema 1.2: Sostituzione di un dente azotato ad opera del dimetilsolfossido.

La struttura dei complessi omolettici $\text{Ln}(\text{Tbtz})_3$ è stata indagata attraverso ottimizzazione geometrica mediante calcoli DFT del derivato di ittrio 1^{Y} .

L'ittrio ha raggio ionico e comportamento in chimica di coordinazione comparabile con quelli di diversi lantanidi^[6]. Il minor numero atomico e l'assenza di elettroni spaiati dello ione Y^{3+} rendono però i calcoli computazionali molto meno complessi. Gli effetti relativistici sono infatti trascurabili e il diamagnetismo permette di usare un approccio di tipo *restricted*, ovvero di considerare un orbitale molecolare per coppia di elettroni.

La struttura ottimizzata computazionalmente di 1^{Y} è riportata in Figura 3.3:

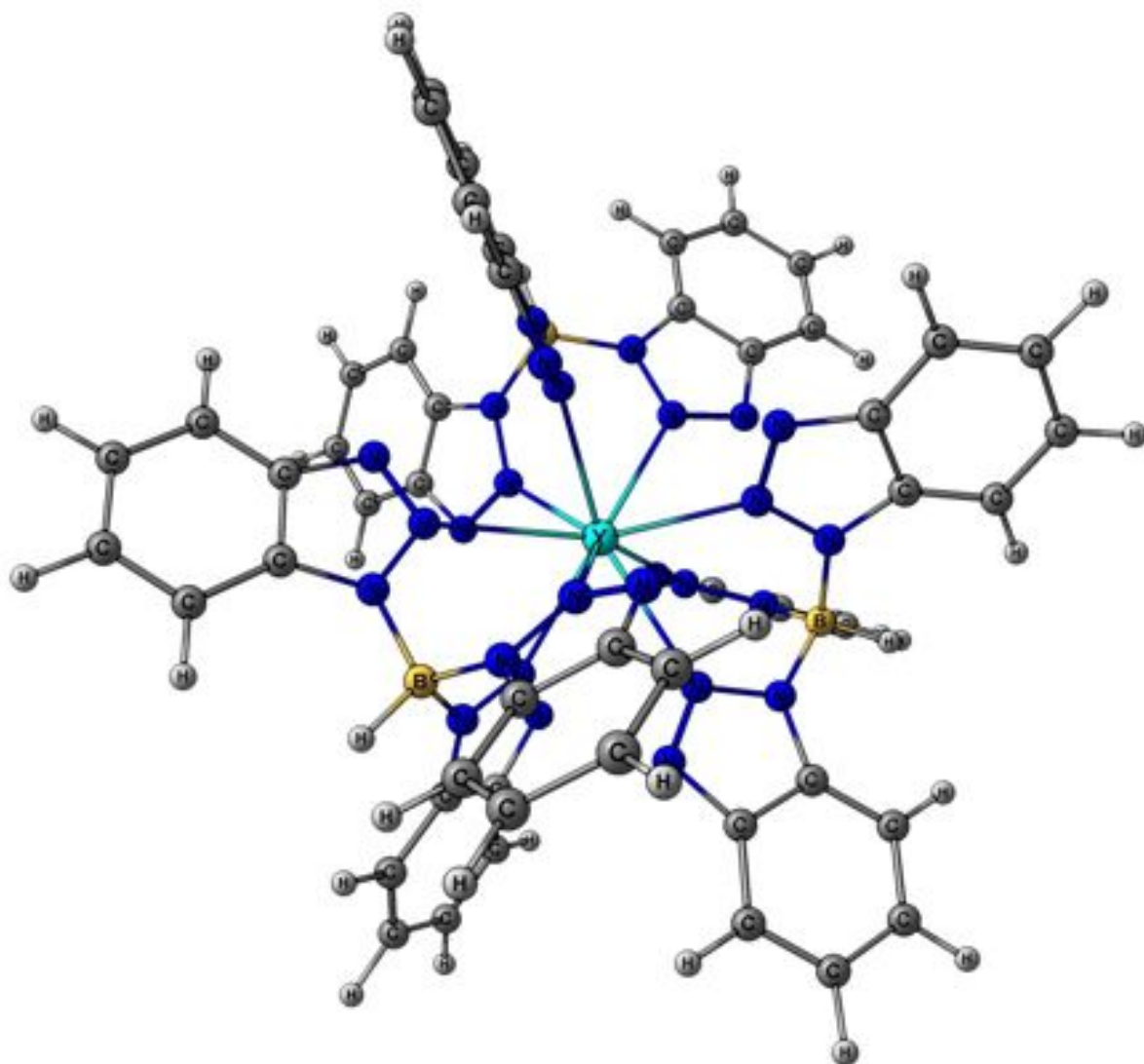


Figura 3.3: Struttura calcolata per il complesso 1^{Y} .

I calcoli sono stati effettuati sia imponendo il gruppo puntuale di simmetria C_{3h} , sia rimuovendo tutti i vincoli di simmetria. Le due ottimizzazioni hanno portato allo stesso risultato e questo implica che il complesso 1^Y ha una geometria stabile altamente simmetrica. In Figura 3.4 è rappresentato un ingrandimento della prima sfera di coordinazione di 1^Y , in cui si osserva che i nove atomi di azoto coordinanti descrivono un prisma trigonale tricappato (gruppo puntuale di simmetria D_{3h}). Una geometria analoga era stata osservata in passato per molti derivati di tipo $Ln(Tp)_3$ ^[59,60]. La distanza di legame Y-N per i sei atomi di azoto descrittivi i vertici del prisma trigonale è pari a 2.497 Å, mentre il legame Y-N per gli altri tre atomi di azoto coordinanti è 2.731 Å. Tali distanze di legame sono molto simili a quelle misurate per $Eu(Tp)_3$, rispettivamente 2.533(2) Å e 2.76(2) Å^[60].

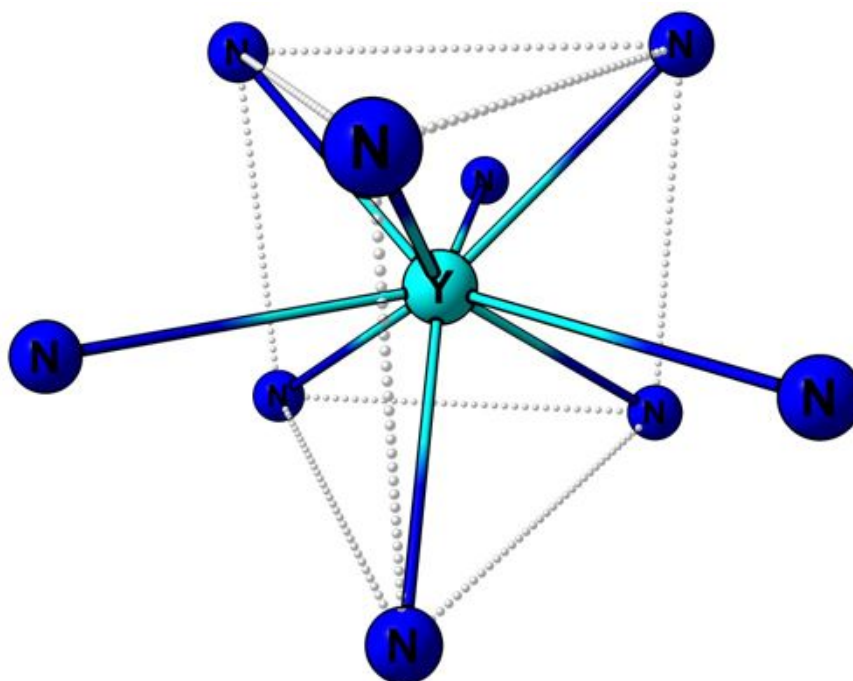


Figura 3.4: struttura della prima sfera di coordinazione calcolata per il composto 1^Y .

Gli spettri UV-vis dei complessi $Ln(Tbtz)_3$ mostrano forti assorbimenti da parte dei leganti per lunghezze d'onda inferiori a 300 nm, con un massimo centrato circa a 278 nm avente coefficiente di estinzione molare massimo intorno a $40000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$. La coordinazione a ioni Ln^{3+} sposta il massimo di assorbimento di circa 10 nm in più rispetto al sale $K[Tbtz]$. A titolo di esempio gli spettri UV-vis in CH_2Cl_2 dei complessi 1^Y , 1^{Eu} e 1^{Tb} sono riportati in Figura 3.5:

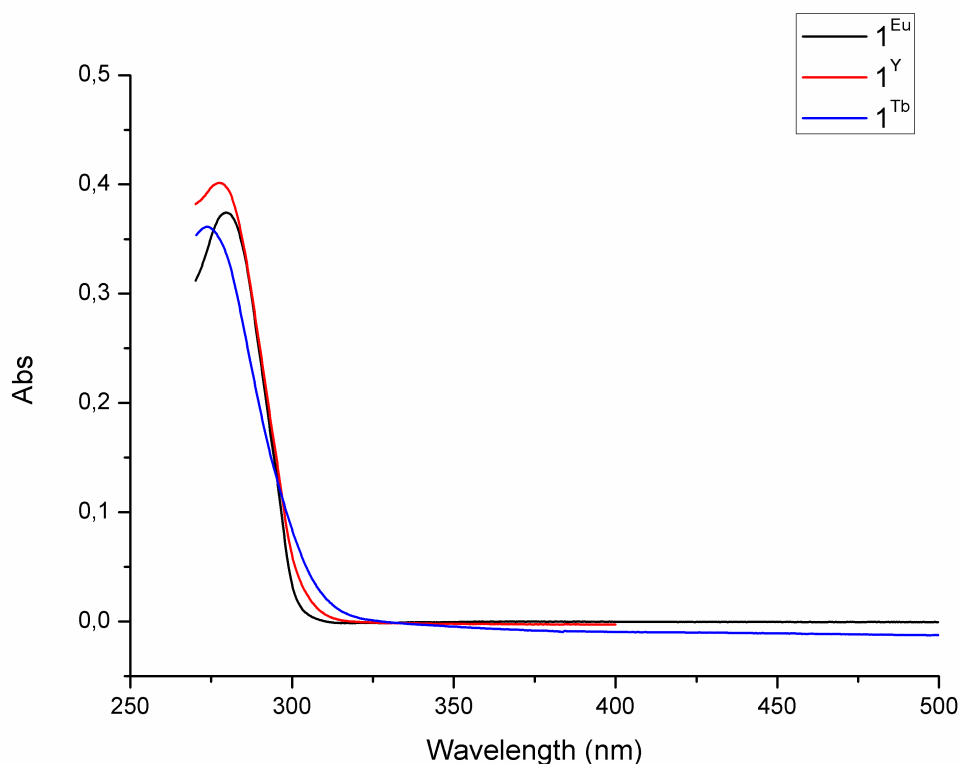


Figura 3.5: Spettro UV-vis di 1^Y , 1^{Eu} e 1^{Tb} (soluzione 10^{-5} M in diclorometano).

La fotoluminescenza di campioni solidi e soluzioni in diclorometano dei complessi $\text{Ln}(\text{Tbtz})_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$), potenziali emettitori nel visibile, è stata inizialmente studiata qualitativamente eccitando le molecole con radiazione UV centrata a 254 nm e 365 nm. Apprezzabile emissione da parte di transizioni f è stata osservata per i complessi di europio e terbio, che sono stati quindi studiati con maggiore dettaglio. È da notare che anche in complessi di tipo $\text{Ln}(\text{Tp})_3$ gli ioni emittenti nel visibile più efficienti sono Eu^{3+} e Tb^{3+} , mentre Sm^{3+} e Dy^{3+} danno scarsa luminescenza^[61]. Tale differenza di comportamento tra ioni Ln^{3+} non è giustificabile semplicemente sulla base dell'energia dei livelli risonanti (Sm^{3+} , $^4G_{5/2}$: 17800 cm^{-1} ; Eu^{3+} , 5D_0 : 17250 cm^{-1} ; Tb^{3+} , 5D_4 : 20430 cm^{-1} ; Dy^{3+} , $^4F_{9/2}$, 20960 cm^{-1}). Un parametro potenzialmente discriminante è invece la differenza energetica tra il livello risonante e il livello a più alta energia dello stato fondamentale (Sm^{3+} , $^6F_{11/2}$; Eu^{3+} , 7F_6 ; Tb^{3+} , 7F_0 ; Dy^{3+} , 6F_3). Tale gap energetico è 14800 cm^{-1} per Tb^{3+} , 12150 cm^{-1} per Eu^{3+} , 7400 cm^{-1} per Sm^{3+} e 7850 cm^{-1} per Dy^{3+} . Il significativamente minore salto energetico di questi due ultimi ioni rende più competitivi processi di decadimento non radiativo^[62].

Lo spettro PL di 1^{Eu} solido riportato in Figura 3.6 mostra le tipiche transizioni ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) caratteristiche di tale centro metallico nell'intervallo compreso tra 580 e 700 nm. La presenza di una sola banda per la transizione ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, a 579 nm, indica la presenza di una sola specie. L'esigua intensità di tale banda è in accordo con un intorno estremamente simmetrico dello ione metallico^[62]. Anche la relativamente bassa intensità della transizione ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, di gran lunga la più intensa nella maggior parte dei complessi fotoluminescenti di Eu^{3+} , indica che nelle molecole sono presenti diversi elementi di simmetria. La banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ è infatti ipersensitiva e la sua intensità è fortemente dipendente dalla presenza di momenti di dipolo elettrico nella molecola. La banda più intensa nello spettro PL di 1^{Eu} è quella corrispondente alla transizione ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, centrata a 699 nm, che copre il 60% dell'emissione totale. Tale risultato, relativamente poco comune, è già stato osservato in passato per il complesso omolettico di europio con il legante tris(pirazolil)borato $Eu(Tp)_3$.

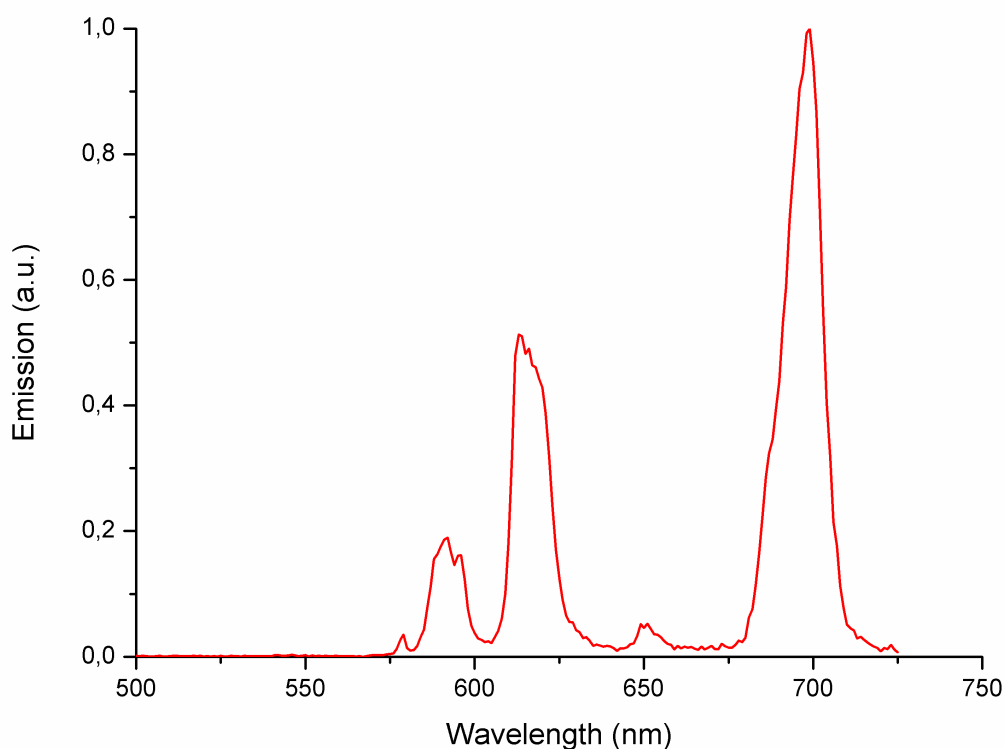


Figura 3.6: Spettro PL del complesso $Eu(Tbtz)_3$ (campione solido, 298 K, $\lambda_{exc} = 310$ nm).

L'efficienza quantica intrinseca Q_i , che descrive il rapporto tra processi di decadimento radiativo (dal centro metallico) e processi di decadimento non radiativo, è stata stimata sulla base delle Equazioni 3.1 e 3.2^[66]:

$$Q = \tau / \tau_{rad}$$

Equazione 3.1: Efficienza quantica intrinseca.

$$\frac{1}{\tau_{rad}} (s^{-1}) = 14.65 (s^{-1}) \eta^3 \frac{I_{5D0 \rightarrow 7F1}}{I_{5D0 \rightarrow 7F1}}$$

Equazione 3.2: Equazione per determinare il tempo di vita τ_{rad} in complessi con europio.

Nell'Equazione 3.2 η è l'indice di rifrazione del mezzo, convenzionalmente posto pari a 1.5 per una polvere. Il valore di τ_{rad} dipende quindi dall'intensità relativa della transizione $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Il valore di τ misurato per 1^{Eu} allo stato solido a temperatura ambiente è pari a 0.34 ms, a cui corrisponde secondo l'Equazione 3.1 una resa quantica pari al 19%. La curva di decadimento esponenziale dalla quale è stato ricavato il valore di τ è riportata in Figura 3.7.

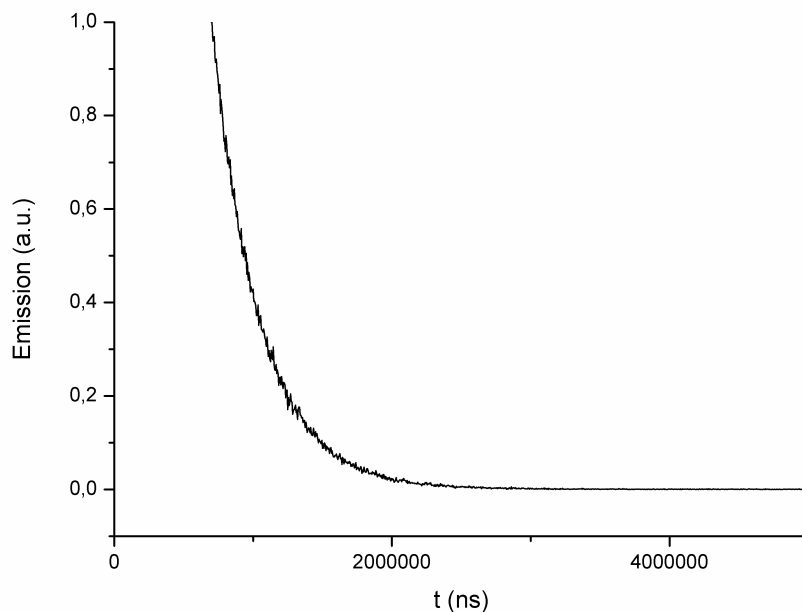


Figura 3.7: Decadimento radiativo della luminescenza nel tempo per il complesso 1^{Eu} (campione solido, 298 K, $\lambda_{exc} = 320$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm).

Il tempo di vita di 1^{Eu} è decisamente inferiore rispetto a quella misurato per $Eu(Tp)_3$, 1.84 ms, e quest'ultimo complesso ha infatti una resa quantica intrinseca decisamente maggiore nelle stesse condizioni, 43%. Ciò nonostante, lo spostamento del massimo di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori ($Eu(Tp)_3$ assorbe a lunghezze d'onda inferiori a circa 250 nm) e l'elevato coefficiente di estinzione molare rendono 1^{Eu} una molecola interessante dal punto di vista della fotoluminescenza. Va inoltre osservato che il legante Tind (tris(indazol-1-il)borato) coordinato allo ione Eu^{3+} non porta ad un apprezzabile effetto-antenna^[28], nonostante si distingua dal tris(benzotriazol-1-il)borato solo per la formale sostituzione dell'atomo di azoto in posizione 3 con un frammento CH. Una possibile spiegazione è che gli stati eccitati del legante a base di benzotriazolo coordinato si trovino ad energia maggiore dei livelli risonanti dello ione Eu^{3+} , al contrario di quanto avviene per il tris(indazol-1-il)borato. Tale supposizione è parzialmente confermata dall'andamento del gap energetico tra gli orbitali di frontiera dei leganti Tp, Tind e Tbtz, calcolato a livello DFT. Il Tp è il legante avente la maggiore differenza HOMO-LUMO, 6.52 eV. Tind ha una differenza energetica molto minore, 4.53 eV. Tbtz, infine, ha una differenza energetica tra orbitali di frontiera leggermente superiore a Tind, 4.84 eV, probabilmente sufficiente perché gli stati eccitati di tale legante siano in grado di trasferire energia ai livelli risonanti di ioni dei lantanidi emettenti nel visibile.

Una differenza fondamentale di $Eu(Tbtz)_3$ rispetto a $Eu(Tp)_3$ è lo spegnimento della fotoluminescenza in acqua e la forte dipendenza della resa quantica dalla presenza di umidità. Inoltre, l'aggiunta di acido metansolfonico a soluzioni di $Eu(Tbtz)_3$ in solvente organico causa il completo spegnimento della luminescenza legata al metallo lasciando solo una debole fluorescenza attribuibile agli eterocicli azotati (Figura 3.10). Tale differenza di comportamento rispetto a $Eu(Tp)_3$ è probabilmente attribuibile alla presenza dell'atomo di azoto in posizione 3 dell'eterociclo, che è in grado di interagire con acqua o con protoni acidi, come mostrato dal modello di $Y(Tbtz)_3 \cdot H_2O$ riportato in Figura 3.8.

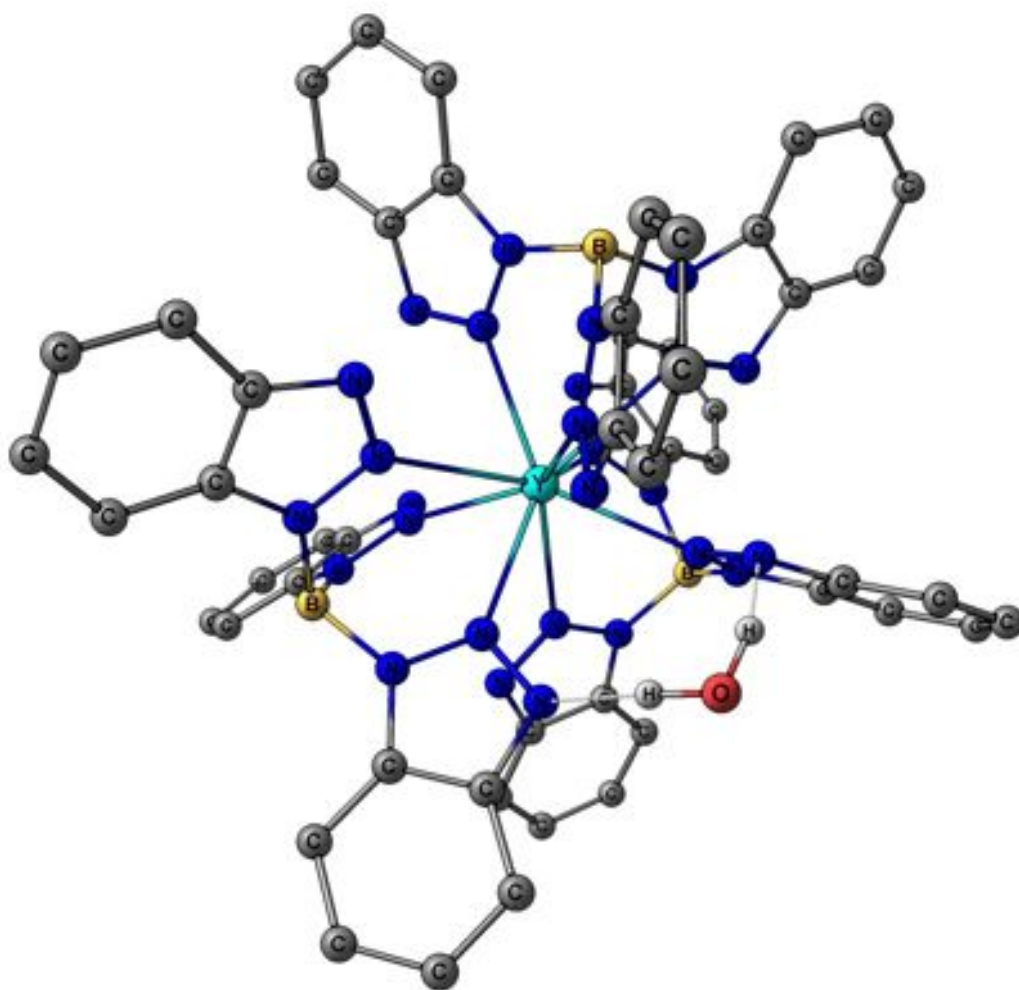


Figura 3.8: Struttura ottimizzata di $Y(Tbtz)_3 \cdot H_2O$.

La formazione di legami a idrogeno tra acqua ed atomi di azoto in posizione 3 degli eterocicli indebolisce scarsamente i legami Y-N, che vengono allungati di 0.03 – 0.04 Å.

Lo spettro di eccitazione (PLE) di 1^{Eu} riportato in Figura 3.9 mostra un significativo effetto-antenna a carico dei leganti coordinanti per lunghezze d'onda inferiori a circa 350 nm, con un massimo a 309 nm. Il dominante contributo dei leganti sulla fotoluminescenza del complesso è facilmente comprensibile confrontando l'intensità della banda centrata a 394 nm, corrispondente all'eccitazione diretta del centro metallico, con il resto dello spettro.

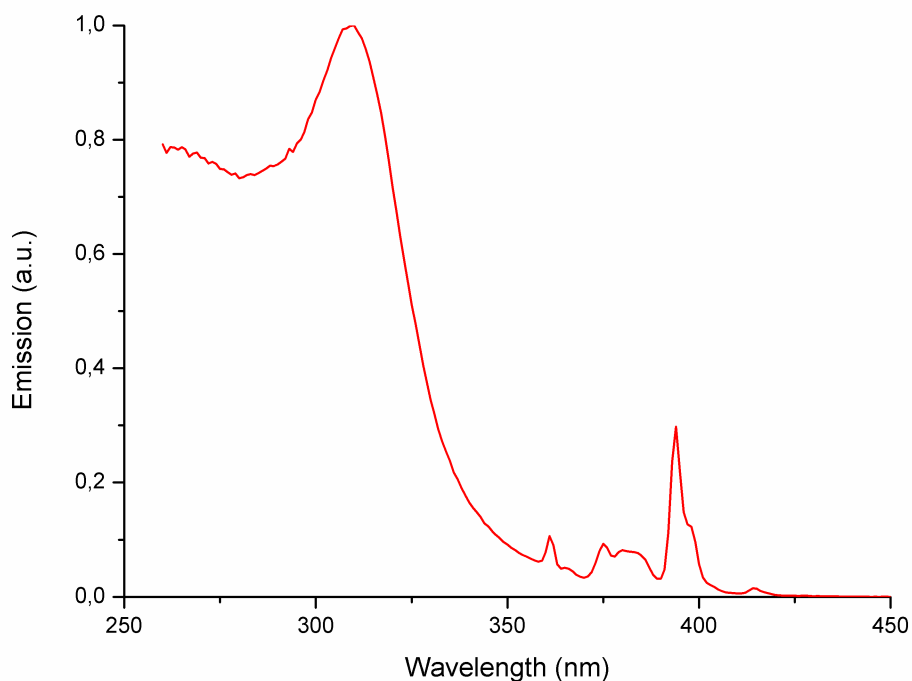


Figura 3.9: PLE del complesso $\text{Eu}(\text{Tbtz})_3$ (campione solido, 298 K, $\lambda_{\text{em}} = 700 \text{ nm}$).

Anche il complesso 1^{Tb} mostra apprezzabile fotoluminescenza sia allo stato solido che in soluzione di solvente non coordinante se eccitato con radiazioni ultravioletta. Esattamente come 1^{Eu} , la presenza di acidi spegne l'emissione proveniente dal centro metallico, come osservabile in Figura 3.10.

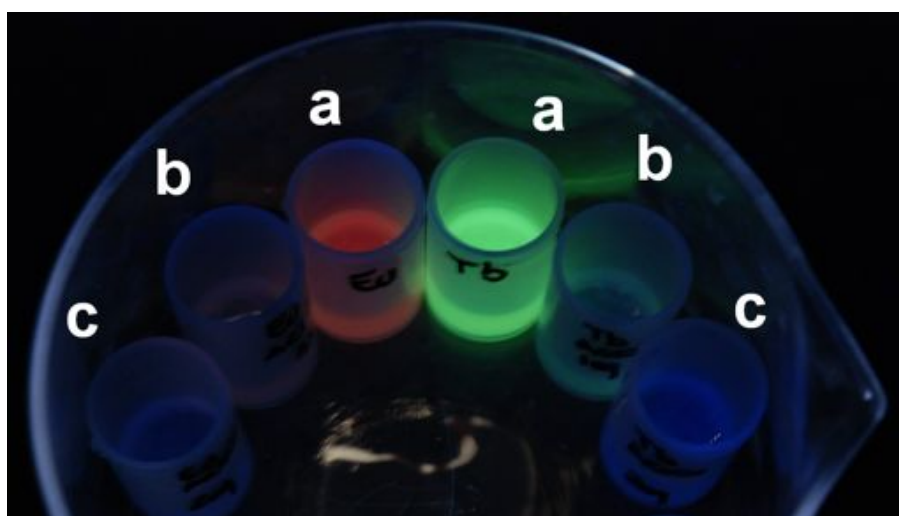


Figura 3.10: Soluzioni 10^{-4} M di 1^{Eu} e 1^{Tb} in diclorometano (a), con aggiunta di un equivalente di acido metansulfonico (b) e con due equivalenti dello stesso acido (c).

Lo spettro PL di un campione solido, riportato in Figura 3.11, mostra quattro bande corrispondenti alle transizioni ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) nell'intervallo compreso tra 450 e 650 nm. La banda più intensa, che copre il 59% dell'emissione totale, è la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ centrata a 542 nm.

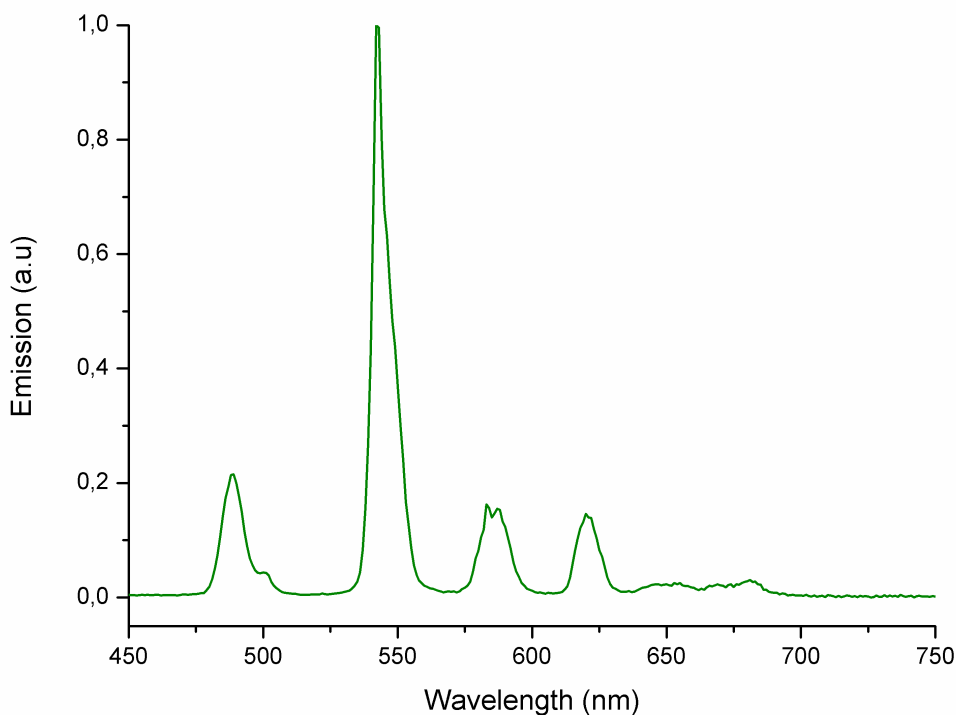


Figura 3.11: Spettro PL del complesso 1^{Tb} (campione solido, 298 K, $\lambda_{exc} = 310$ nm).

Il tempo di vita dell'emissione luminescente, ottenuto per interpolazione dei dati riportati in Figura 3.12, è risultato pari a 0.38 ms, circa un terzo di quello misurato per $Tb(Tp)_3$. Al contrario dei derivati di europio, non esiste una semplice formula analoga all'Equazione 3.2 per il calcolo di τ_{rad} per i complessi di terbio. Ciò nonostante, il valore spesso usato come riferimento in letteratura è $\tau_{rad}(Tb^{3+}) = 4.75$ ms^[63]. La resa quantica intrinseca di 1^{Tb} utilizzando tale dato è pari al 9%.

Lo spettro PLE di 1^{Tb} , riportato in Figura 3.13, mostra un andamento per lunghezze d'onda inferiori a 350 nm comparabile con quanto osservato in precedenza per 1^{Eu} con un massimo della curva di eccitazione a 307 nm.

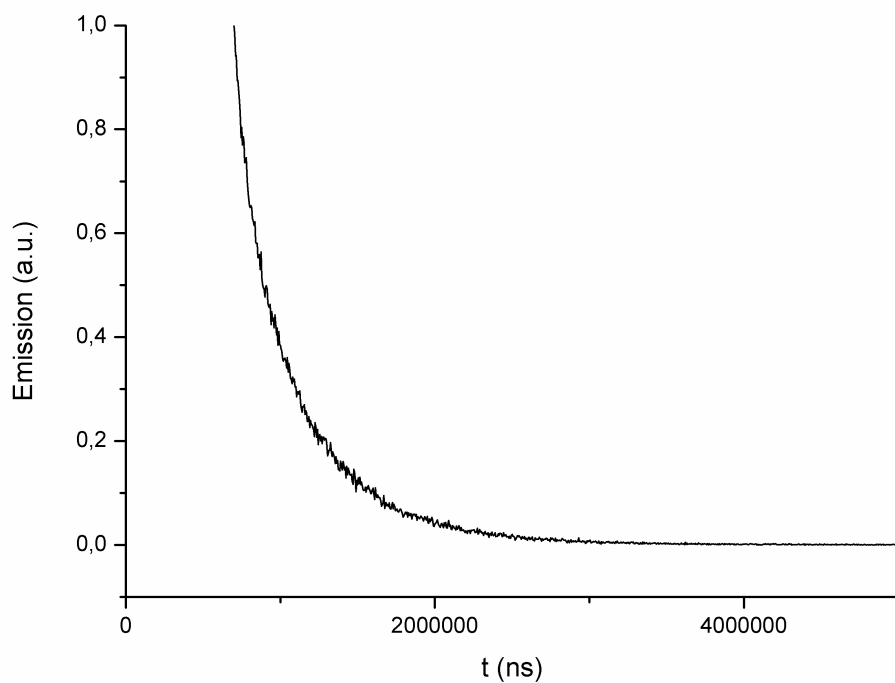


Figura 3.12: Decadimento radiativo della luminescenza nel tempo per il complesso 1^{Tb} (campione solido, 298 K, λ_{exc} = 320 nm, λ_{em} = 544 nm).

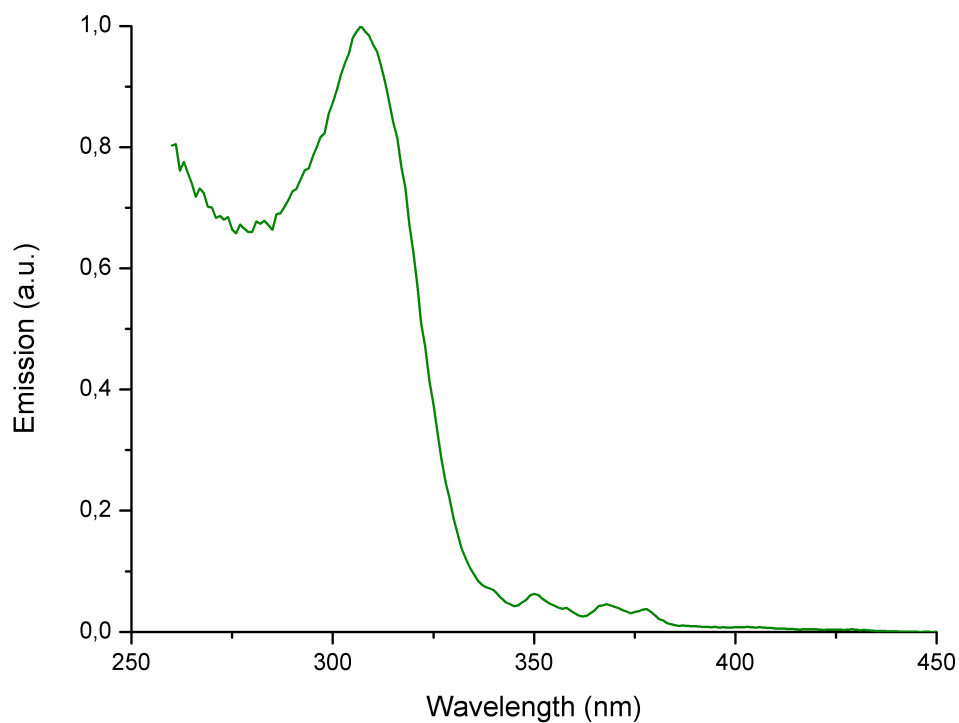


Figura 3.13: Spettro PLE del complesso 1^{Tb} (campione solido, 298 K, λ_{em} = 544 nm).

1^{Eu} e 1^{Tb} sono stati impiegati come droganti per polimeri quali il PMMA e l'EVA al fine di ottenere nuovi materiali luminescenti, indicati come $Ln(Tbtz)_3@PMMA$ e $Ln(Tbtz)_3@EVA$. Materiali aventi concentrazioni di cromoforo nell'intervallo compreso tra 0.02 e 0.06 $g_{complex}/g_{polymer}$ sono stati realizzati dissolvendo polimero e complesso in diclorometano e rimuovendo lentamente il solvente. I materiali a più elevata concentrazione di drogante hanno mostrato una leggera perdita di trasparenza rispetto al polimero puro (Figura 3.14).

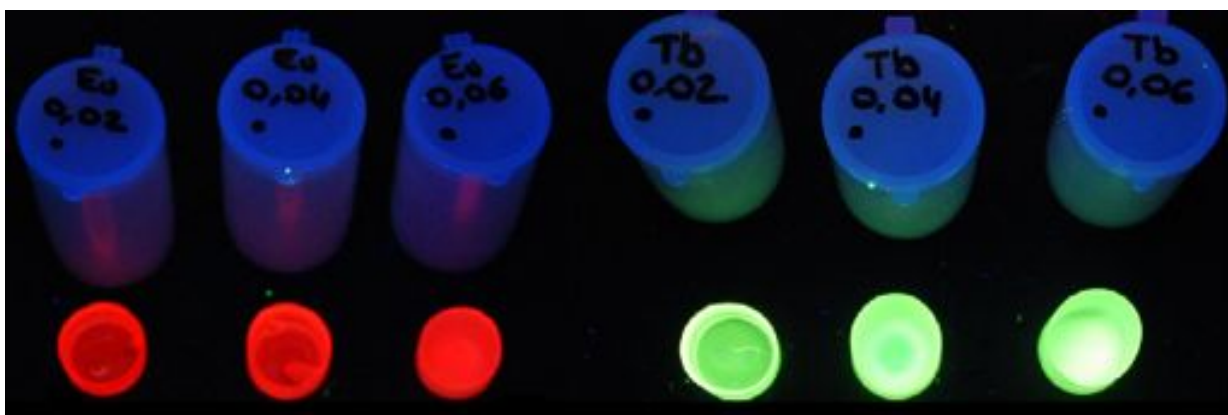


Figura 3.14: Complessi di europio (sinistra) e terbio (destra) incapsulati in PMMA a diverse concentrazioni: 0.02, 0.04 e 0.06 $g_{complex}/g_{PMMA}$.

Gli andamenti degli spettri PL dei campioni $Ln(Tbtz)_3@PMMA$ si sono rivelati sostanzialmente indipendenti dalla concentrazione di cromoforo e assolutamente paragonabili a quelli dei complessi puri, come osservabile nella Figura 3.15. Tale risultato implica che la sfera di coordinazione intorno ai centri metallici non viene alterata in modo significativo dall'inglobamento in poli(metilmetacrilato). Anche gli spettri PLE di campioni di $Ln(Tbtz)_3@PMMA$ ($Ln = Eu, Tb$) sono pressoché identici a quelli dei composti puri e sono indipendenti dalla concentrazione del cromoforo nel polimero.

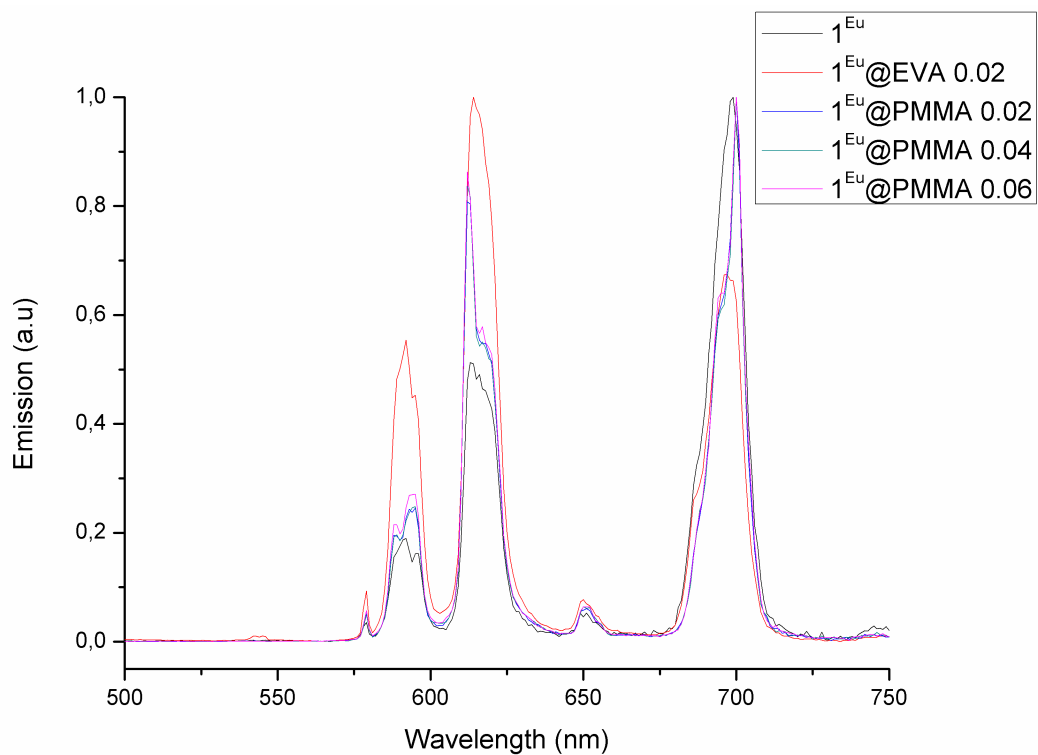


Figura 3.15: sovrapposizione degli spettri PL dei composti puri solidi di europio e in matrici polimeriche (PMMA e EVA) a diverse concentrazioni (campione solido, 298 K, λ_{exc} = 310 nm).

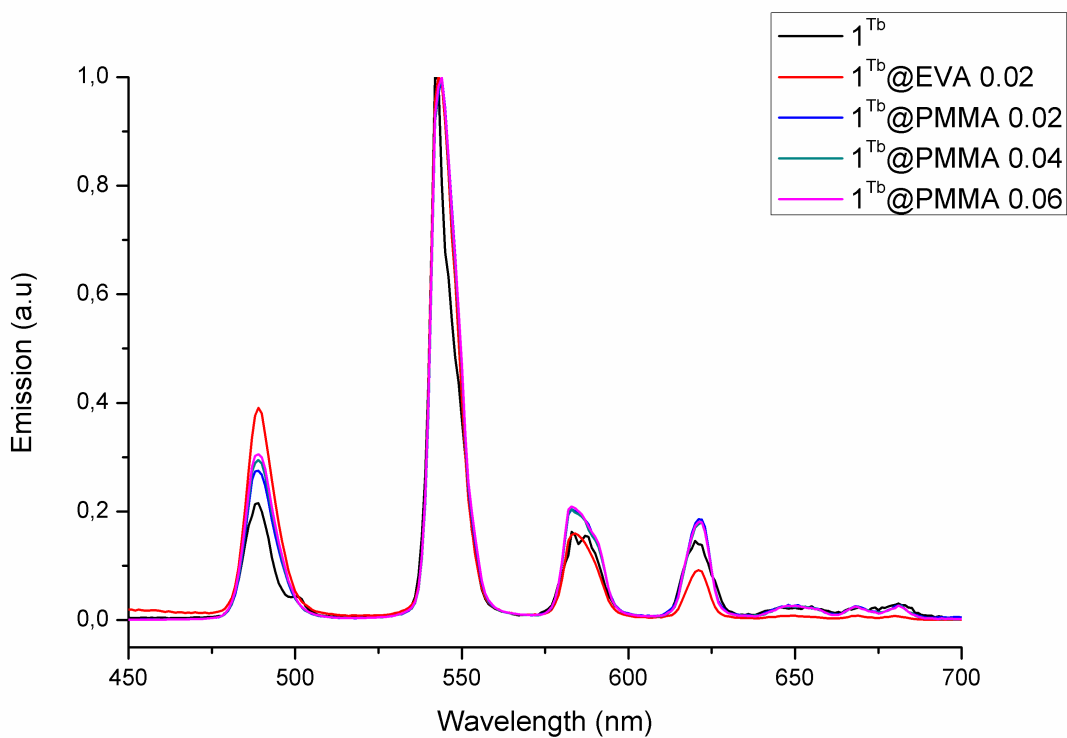


Figura 3.16: sovrapposizione degli spettri PL dei composti puri solidi di terbio e in matrici polimeriche (PMMA e EVA) a diverse concentrazioni (campione solido, 298 K, λ_{exc} = 310 nm).

Lo spettro PL di **Eu(Tbtz)₃@EVA**, riportato in Figura 3.15, è invece significativamente diverso rispetto a quello del cromoforo puro e dei campioni **Eu(Tbtz)₃@PMMA**. In particolare si osserva una significativa riduzione dell'intensità relativa della banda ⁵D₀→⁷F₄, che potrebbe dipendere da una diminuzione della simmetria del complesso a causa dell'interazione del centro metallico con le catene polimeriche. Lo spettro di **Tb(Tbtz)₃@EVA** è simile a quello del complesso puro o inglobato in PMMA (Figura 3.16), ma lo spettro di emissione dello ione Tb³⁺ è meno dipendente dall'intorno del centro metallico rispetto a Eu³⁺.

In Tabella 3.1 sono riportati i valori di τ per i composti polimerici e, per confronto, i dati relativi ai complessi puri.

	Tempi di vita (τ) (ms)
Eu(Tbtz) ₃	0.34
Eu(Tbtz) ₃ @EVA 0.02	0.28
Eu(Tbtz) ₃ @PMMA 0.02	0.39
Eu(Tbtz) ₃ @PMMA 0.04	0.33
Eu(Tbtz) ₃ @PMMA 0.06	0.34
Tb(Tbtz) ₃	0.38
Tb(Tbtz) ₃ @EVA 0.02	0.38
Tb(Tbtz) ₃ @PMMA 0.02	0.61
Tb(Tbtz) ₃ @PMMA 0.04	0.60
Tb(Tbtz) ₃ @PMMA 0.06	0.63

Tabella 3.1: Valori di tempi di vita dell'emissione nel tempo per i composti Ln(Tbtz)₃, Ln(Tbtz)₃@PMMA e Ln(Tbtz)₃@EVA (Ln = Eu, Tb).

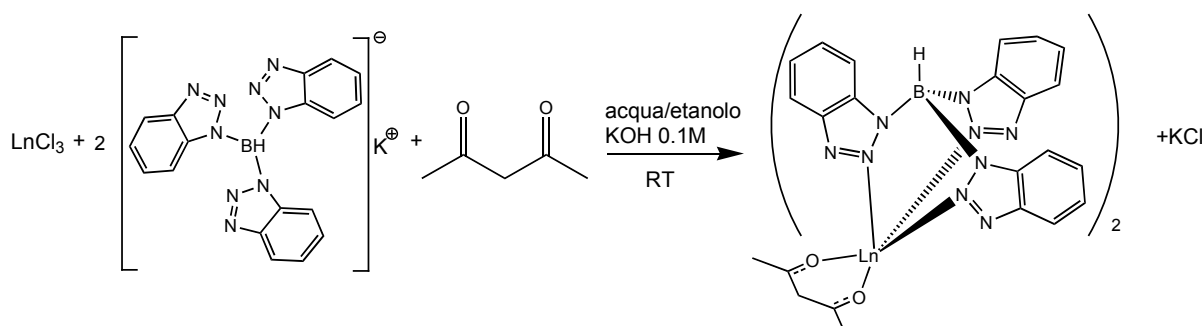
Dalla tabella si osserva che i tempi di vita dei campioni Ln(Tbtz)₃@PMMA non sono influenzati significativamente dalla concentrazione, il che significa che nell'intervallo considerato il *self quenching* è trascurabile. I tempi di vita sono simili a quelli del complesso puro nel caso di **Eu(Tbtz)₃@PMMA**, un dato che può indicare che gli oscillatori C-H presenti nel polimero svolgono un ruolo comparabile alle tracce di umidità a cui è esposto il campione solido puro per quanto riguarda il decadimento non radiativo. Nel caso del terbio, invece, per il quale i legami C-H sono meno

efficienti nello spegnimento della luminescenza, si osserva un deciso incremento del valore di τ , che aumenta di circa il 60% rispetto al campione solido. La resa quantica intrinseca Q_i è intorno al 16% per i campioni di **Eu(Tbtz)₃@PMMA** e circa 13% per **Tb(Tbtz)₃@PMMA**. Nel caso di **Eu(Tbtz)₃@EVA** il valore di τ è inferiore sia al complesso puro solido che ai campioni spazio **Eu(Tbtz)₃@PMMA**, in accordo con una significativa modifica della sfera di coordinazione del centro metallico ad opera del polimero inglobante, come già supposto sulla base dello spettro PL. La resa quantica Q_i di **Eu(Tbtz)₃@EVA** è pari al 4%. Anche il tempo di vita di **Tb(Tbtz)₃@EVA** risulta decisamente inferiore rispetto ai campioni **Tb(Tbtz)₃@PMMA**, confermando la forte influenza della natura del polimero inglobante sulla fotoluminescenza.

3.2 Complessi di ioni Ln^{3+} con (tris(benzotriazol-1-il)borato e acetilacetato

Lo studio della chimica di coordinazione del legante tris(benzotriazol-1-il)borato nei confronti di ioni Ln^{3+} è proseguito tentando di sintetizzare specie aventi sfera di coordinazione mista azoto-ossigeno.

Complessi aventi formula $\text{Ln}(\text{acac})(\text{Tbtz})_2\mathbf{2}^{\text{Ln}}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$; acac = acetilacetato) sono stati ottenuti per reazione dell'opportuno sale LnCl_3 con una miscela di potassio tris(benzotriazol-1-il)borato e acetilacetato in acqua/etanolo, come rappresentato nello Schema 3.3:



Schema 3.3: Sintesi dei complessi $\mathbf{2}^{\text{Ln}}$.

La stessa strategia di sintesi è stata applicata con successo in passato da Moss e collaboratori per la sintesi di $\text{Ln}(\text{acac})(\text{Tp})_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Yb}$)^[64].

Le proprietà fotoluminescenti dei complessi $\text{Ln}(\text{Tbtz})_3$ hanno orientato la scelta dei centri metallici verso europio e terbio, oltre al diamagnetico ittrio.

I dati provenienti dalle analisi elementari sono in accordo con le formulazioni proposte e i complessi si comportano da non conduttori in soluzione di diclorometano.

Gli spettri IR mostrano intorno a 2425 cm^{-1} una banda attribuibile agli stiramenti B-H. La presenza dell'acetilacetato coordinato è confermata da una banda intorno a 1520 cm^{-1} dovuta agli stiramenti dei carbonili. Come esempio, la Figura 3.17 riporta lo spettro IR di $\mathbf{2}^{\text{Eu}}$.

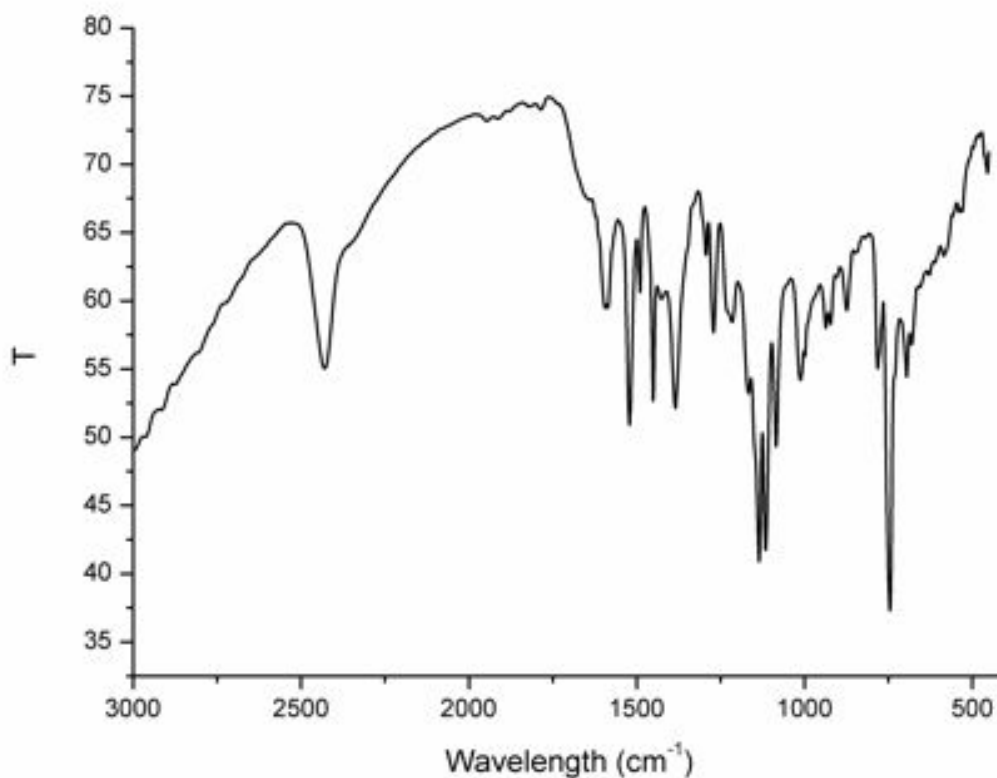


Figura 3.17: Spettro IR del complesso $\mathbf{2}^{\text{Eu}}$ in KBr a 298 K.

Lo spettro ^1H NMR di 2^{Y} in DMSO-d_6 mostra a campi bassi i segnali dei protoni dei benzotriazoli. Intorno a 5.4 ppm è osservabile il protone del CH del legante acetilacetato. I due gruppi metilici corrispondono ad un singoletto intorno a 1 ppm. Lo spettro del complesso analogo di europio mostra segnali molto simili per quanto concerne i leganti azotati mentre i due segnali dell'acetilacetato hanno valori di spostamento chimico minori di zero, -2.02 ppm il CH e -3.5 i metili. Questo dato indica che il legante acetilacetato è più fortemente influenzato dallo shift paramagnetico del tris(benzotriazol-1-il)borato, risultato spiegabile ammettendo che il chelante ossigeno-donatore sia saldamente coordinato al centro metallico anche impiegando dimetilsolfossido come solvente, al contrario del legante azotato. Questa ipotesi è confermata dallo spettro ^1H NMR del complesso di terbio 2^{Tb} in DMSO-d_6 , nel quale i segnali aromatici cadono nella regione usuale, mentre i segnali attribuibili allo ione acetilacetato hanno valori di spostamento chimico di 70 (CH_3) e 152 (CH) ppm. Lo spettro di 2^{Eu} è riportato come esempio in Figura 3.18.

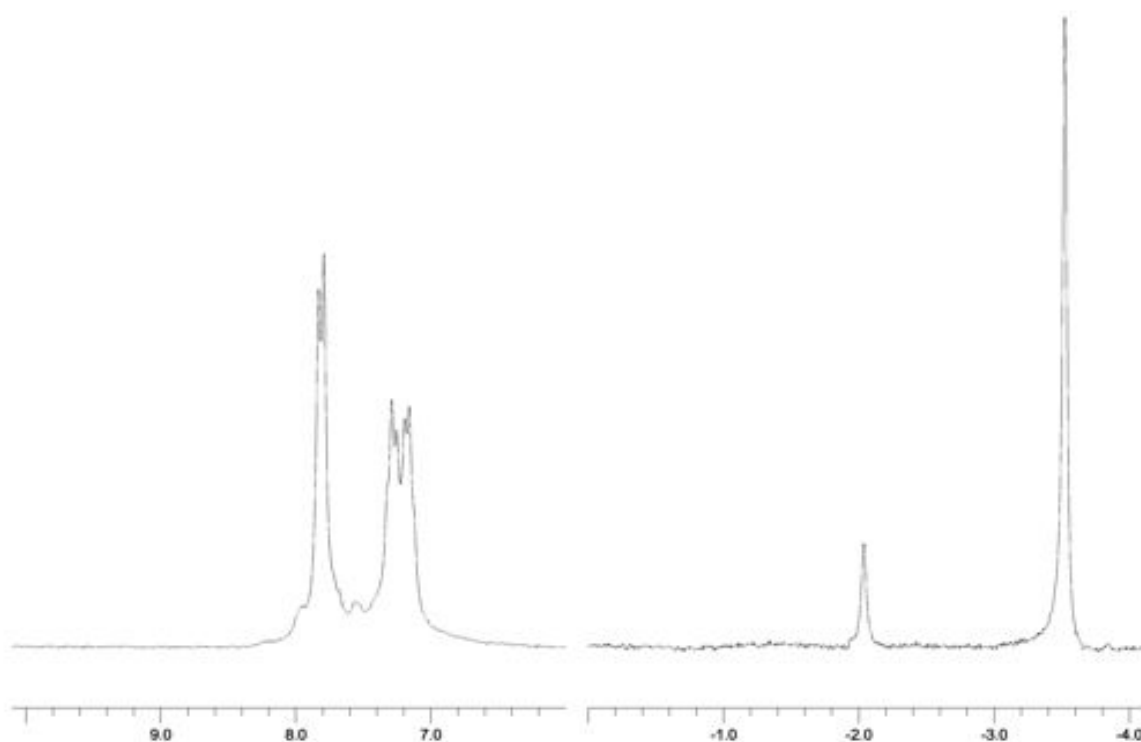


Figura 3.18: Spettro ^1H NMR di 2^{Eu} in DMSO-d_6 e 298K.

Le geometria dei complessi $\text{Ln}(\text{acac})(\text{Tbtz})_2$ è stata studiata ottimizzando computazionalmente il complesso 2^Y , riportato in Figura 3.19.

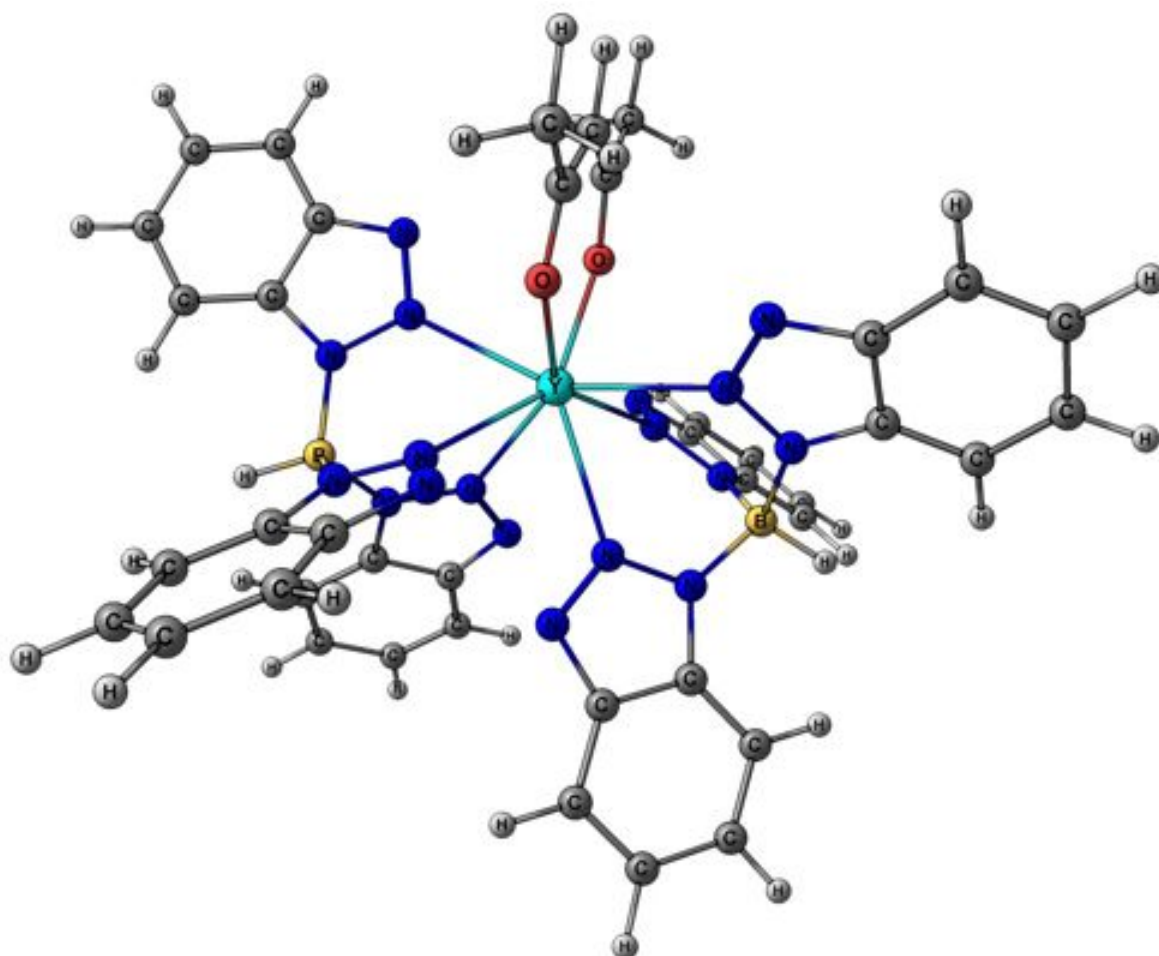


Figura 3.19: Struttura ottimizzata del complesso 2^Y .

Il complesso appartiene al gruppo puntuale di simmetria C_2 . Il numero di coordinazione è 8 e la prima sfera di coordinazione è descrivibile come un antiprisma quadrato distorto come rappresentato in Figura 3.20. I due leganti azotati sono tra loro equivalenti e le tre distanze di legame Y-N per ciascun Tbtz coordinato sono tra loro simili, pari a 2.517 Å, 2.568 Å e 2.589 Å. I legami Y-O hanno lunghezza pari a 2.218 Å, comparabile con quelle riportate per diversi acetilacetato-complessi di tale centro metallico^[12].

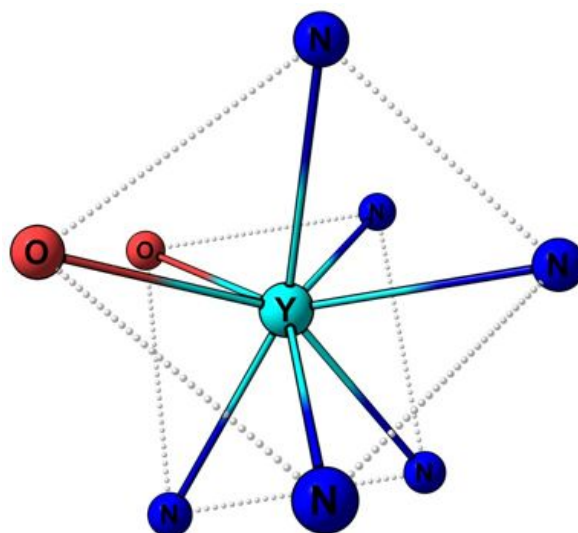


Figura 3.20: Struttura della prima sfera di coordinazione del composto 2^Y ottenuta per ottimizzazione computazionale del complesso.

I complessi di europio e terbio sono apprezzabilmente fotoluminescenti allo stato solido e in soluzione di solvente non coordinante. Gli spettri UV-vis come quello riportato in Figura 3.21 mostrano forti assorbimenti di radiazione per lunghezze d'onda inferiori a 325 nm.

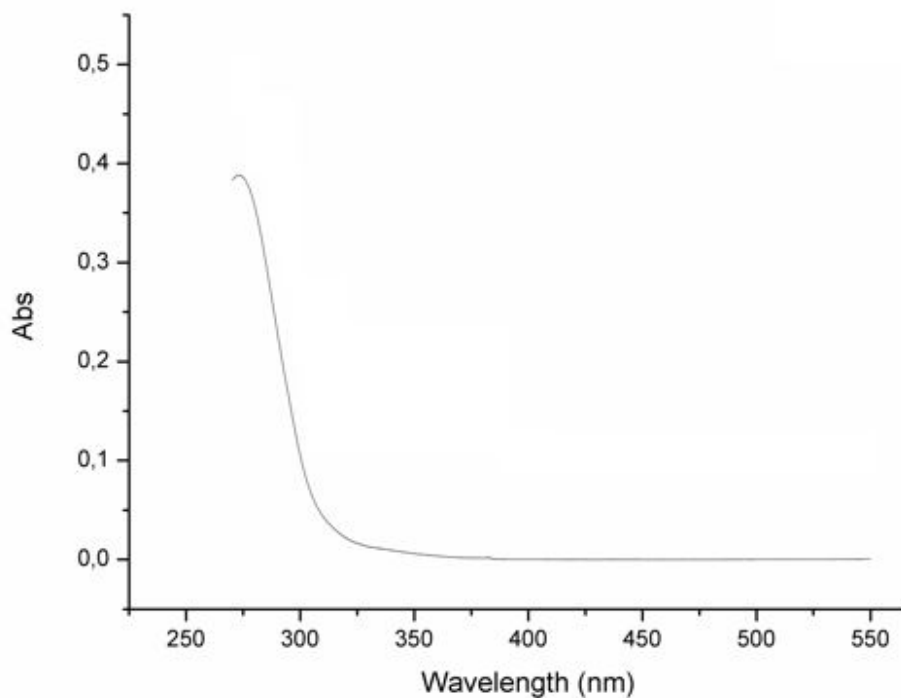


Figura 3.21: Spettro UV-vis di una soluzione 10^{-5} M in diclorometano di 2^{Eu} .

Lo spettro PL di 2^{Eu} solido riportato in Figura 3.22 mostra le tipiche emissioni di Eu^{3+} spazio ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). La banda più intensa è quella corrispondente alla transizione ipersensitiva ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, centrata a 613 nm, al contrario di quanto osservato per 1^{Eu} , in accordo con una diminuzione della simmetria molecolare.

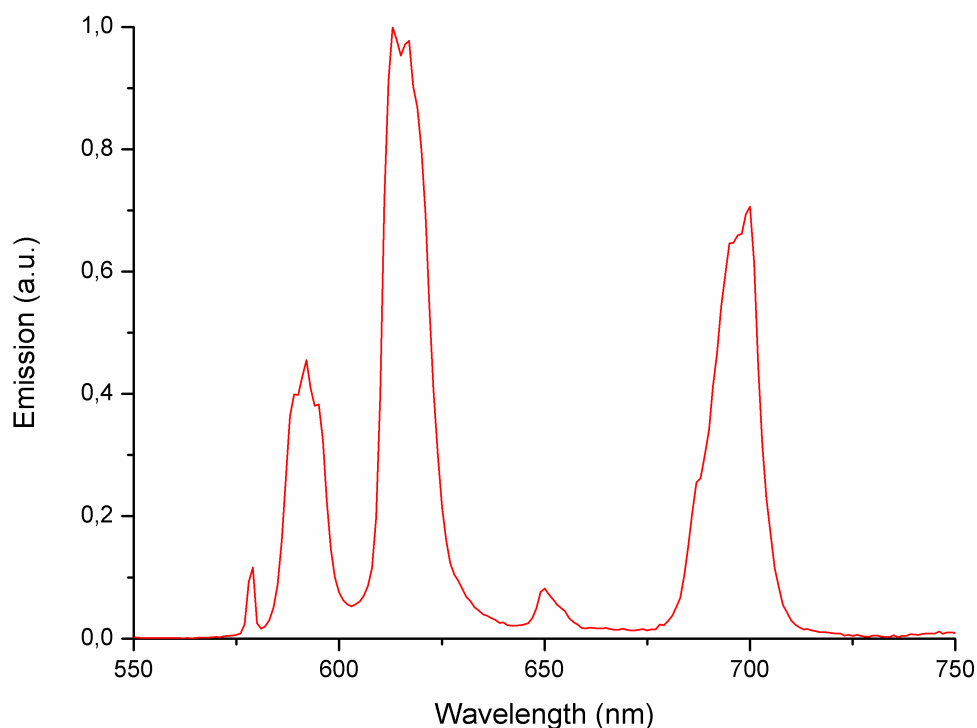


Figura 3.22: Spettro PL del composto 2^{Eu} (campione solido, 298 K, $\lambda_{exc} = 310$ nm).

Il tempo di vita dell'emissione luminescente è stato misurato come descritto nel capitolo precedente per 1^{Eu} . La Figura 3.23 mostra il decadimento dell'emissione a 612 nm nel tempo. Il valore di τ è pari a 0.17 ms, corrispondente ad una resa quantica intrinseca pari al 7%, valore decisamente inferiore rispetto a quello di 1^{Eu} , 19%. Tale risultato è probabilmente imputabile alla minore saturazione della sfera di coordinazione che rende più agevole la coordinazione di molecole d'acqua.

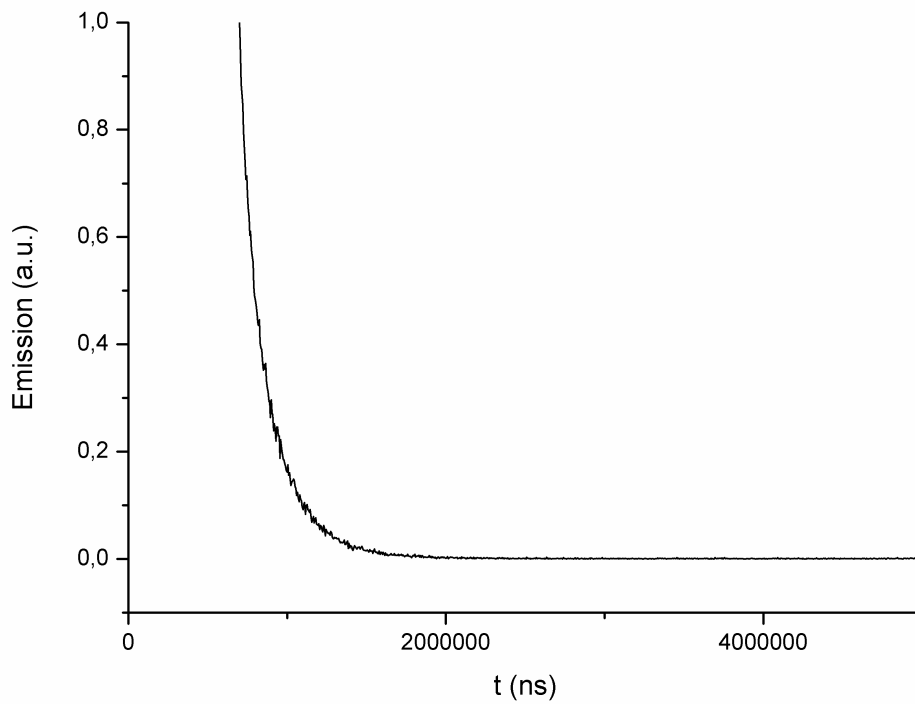


Figura 3.23: Decadimento della luminescenza nel tempo del complesso 2^{Eu} (campione solido, 298 K, $\lambda_{exc} = 320$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm).

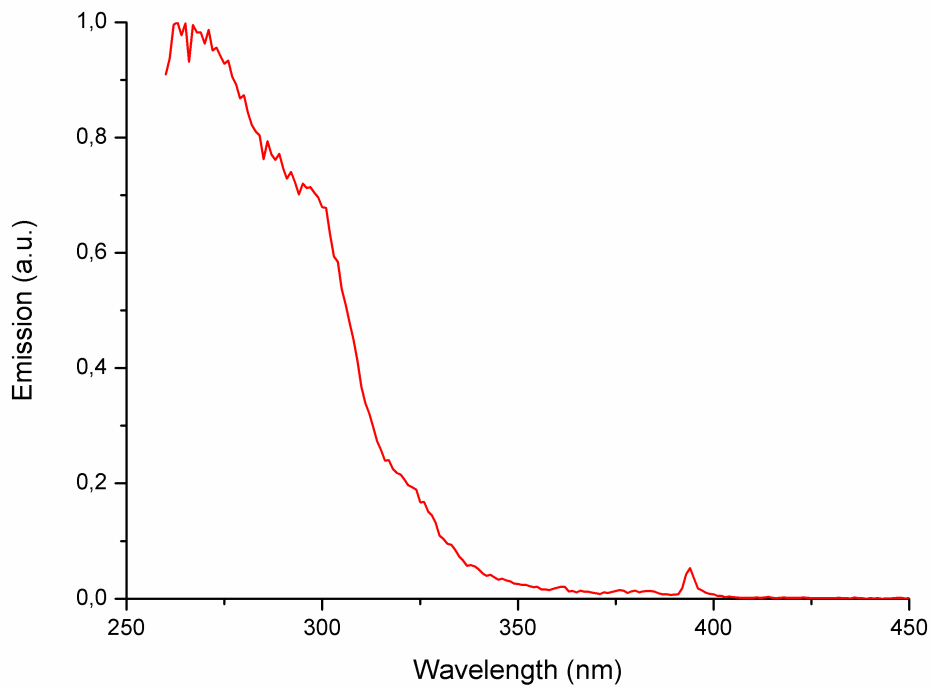


Figura 3.24: Spettro PLE del composto 2^{Eu} (campione solido, 298 K, $\lambda_{em} = 700$ nm).

Lo spettro PLE (Figura 3.24) mostra che l'introduzione del legante acetilacetionato non altera significativamente l'intervallo di lunghezze d'onda per il quale si ha effetto-antenna da parte dei leganti, che resta limitato a λ inferiori 350 nm.

Lo spettro PL di **2**^{Tb} (Figura 3.25) mostra nell'intervallo compreso tra 450 e 700 nm le bande corrispondenti alle transizioni $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$). Anche per questa molecola la banda di emissione più intensa corrisponde alla transizione $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$, come è comune nei complessi di Tb³⁺.

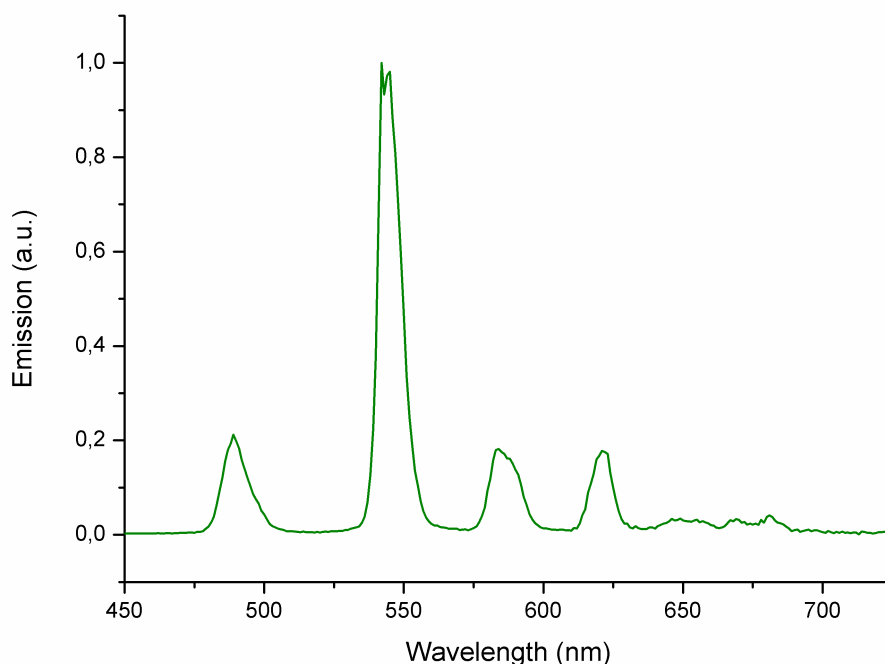


Figura 3.25: Spettro PL del composto **2**^{Tb} (campione solido, 298 K, $\lambda_{exc} = 310$ nm).

Il tempo di vita dell'emissione luminescente (Figura 3.26) è pari a 0,37 ms, abbastanza vicino a quello ottenuto per **1**^{Tb} nelle stesse condizioni, 0,43 ms. Come illustrato in precedenza, il decadimento non radiativo ad opera di oscillatori O-H influenza meno il terbio dell'eurobio. Inoltre, il minor raggio ionico di Tb³⁺ rispetto a Eu³⁺ rende probabilmente leggermente meno agevole la coordinazione di molecole d'acqua al centro metallico.

Lo spettro PLE di **2**^{Tb} rappresentato in Figura 3.27 mostra che l'eccitazione può avvenire per $\lambda < 400$ nm, con un massimo a 334 nm. Le due bande a 368 e 378 nm sono attribuibili all'eccitazione diretta del centro metallico.

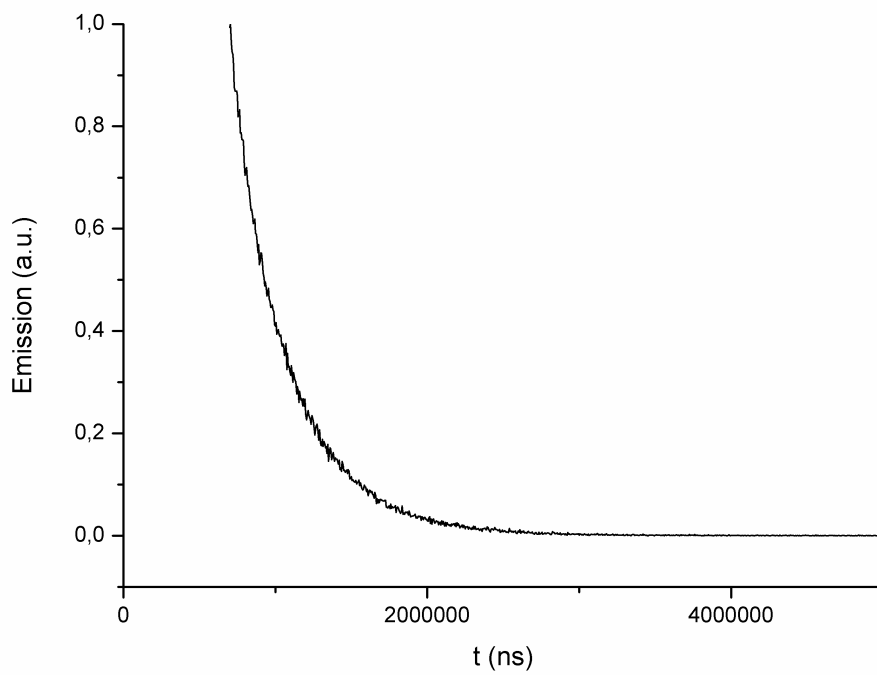


Figura 3.26: Decadimento della luminescenza nel tempo del complesso 2^{Tb} (campione solido, 298 K, $\lambda_{exc} = 320$ nm, $\lambda_{em} = 544$ nm).

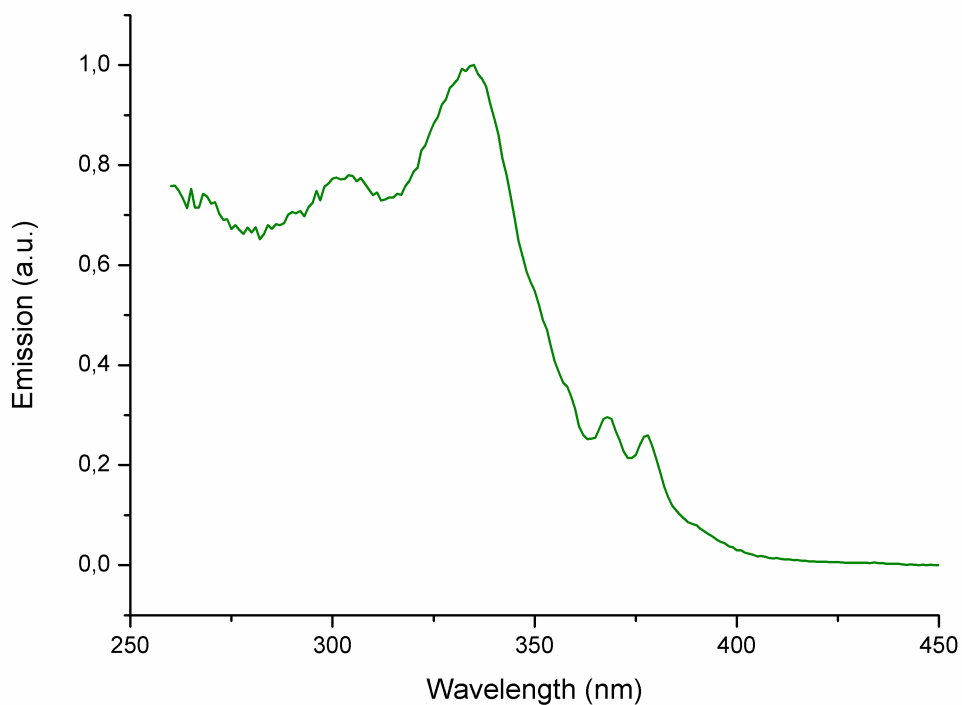


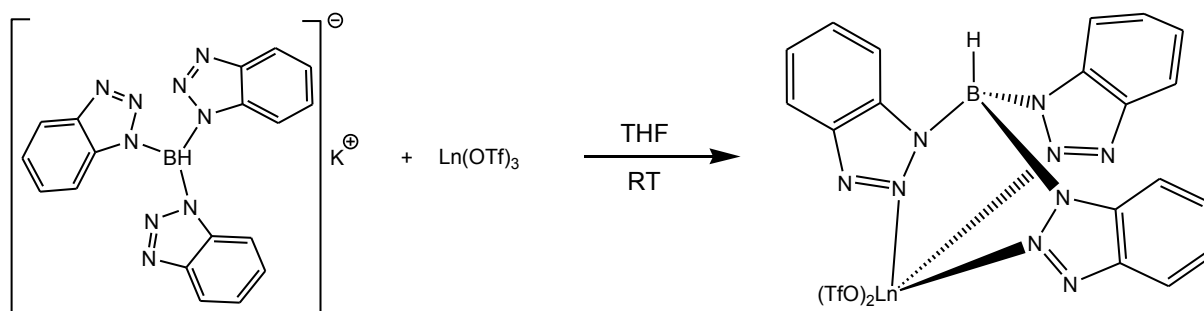
Figura 3.27: Spettro PLE di 2^{Tb} (campione solido, 298 K, $\lambda_{em} = 544$ nm).

I complessi $\text{Ln}(\text{acac})(\text{Tbtz})_2$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) sono stati impiegati come droganti per la preparazione di materiali fotoluminescenti a base di PMMA.

Gli spettri PL e PLE dei materiali plastici drogati sono sostanzialmente comparabili con quelli dei complessi puri, risultato che indica che le sfere di coordinazione non sono alterate dall'incapsulamento in poli(metilmetacrilato), come già osservato per $\text{Ln}(\text{Tbtz})_3@PMMA$. Il tempo di vita di $\text{Eu}(\text{acac})(\text{Tbtz})_2@PMMA$ è pari a 0.21 ms, corrispondente ad una resa quantica dell'11%. Nel caso di $\text{Tb}(\text{acac})(\text{Tbtz})_2@PMMA$ il valore di τ è invece pari a 0.86 ms. L'incapsulamento in PMMA porta quindi ad un modesto incremento dei valori di t nel caso del derivato di europio a un deciso aumento del tempo di vita per quanto riguarda il derivato di terbio, confermando i risultati ottenuti precedentemente con i materiali di tipo $\text{Ln}(\text{Tbtz})_3@PMMA$.

3.3 Triflato-complessi di ioni Ln^{3+} con (tris(benzotriazol-1-il)borato

Gli studi inerenti la sintesi di complessi di lantanidi con tris(benzotriazol-1-il)borato e leganti ossigenati nella sfera di coordinazione è proseguito con la preparazione di triflato-complessi aventi formula generale $\text{Ln}(\text{OTf})_2(\text{Tbtz})$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$; $\text{OTf} = \text{SO}_3\text{CF}_3$). Tali composti sono stati ottenuti per reazione degli opportuni triflati anidri $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ con un equivalente del sale di potassio del legante azotato in THF a temperatura ambiente come rappresentato nello Schema 3.4:



Schema 3.4: Sintesi di $\text{Ln}(\text{OTf})_2(\text{Tbtz})$.

Le analisi elementari sono in accordo con le formulazioni proposte e misure di conducibilità confermano che tali specie sono neutre.

Lo spettro ^1H NMR del derivato diamagnetico $\mathbf{3}^{\text{Y}}$ mostra i segnali dei protoni benzotriazolici nella regione aromatica (Figura 3.28). Non si osservano segnali attribuibili a molecole di THF coordinate. Le risonanze sono leggermente allargate in DMSO-d_6 , probabilmente a causa di fenomeni di flussionalità.

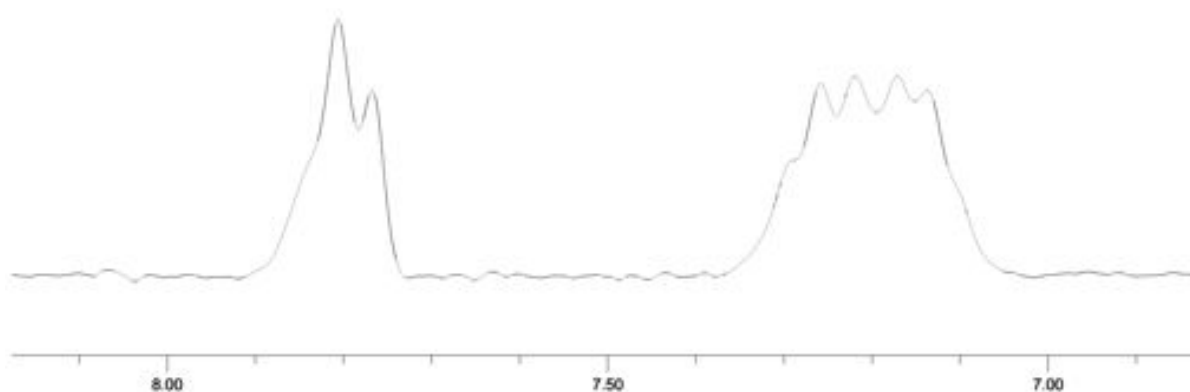


Figura 3.28: Spettro ^1H NMR di $\mathbf{3}^{\text{Y}}$ in DMSO-d_6 e 298K.

Gli spettri IR dei tre complessi $\mathbf{3}^{\text{Ln}}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$) sono strettamente simili e mostrano una banda attribuibile agli stiramenti B-H intorno a 2445 cm^{-1} . La presenza del triflato coordinato al centro metallico è confermata dalla banda intorno a 1032 cm^{-1} attribuibile ad uno stiramento S-O. La Figura 3.29 riporta lo spettro IR di $\mathbf{3}^{\text{Tb}}$.

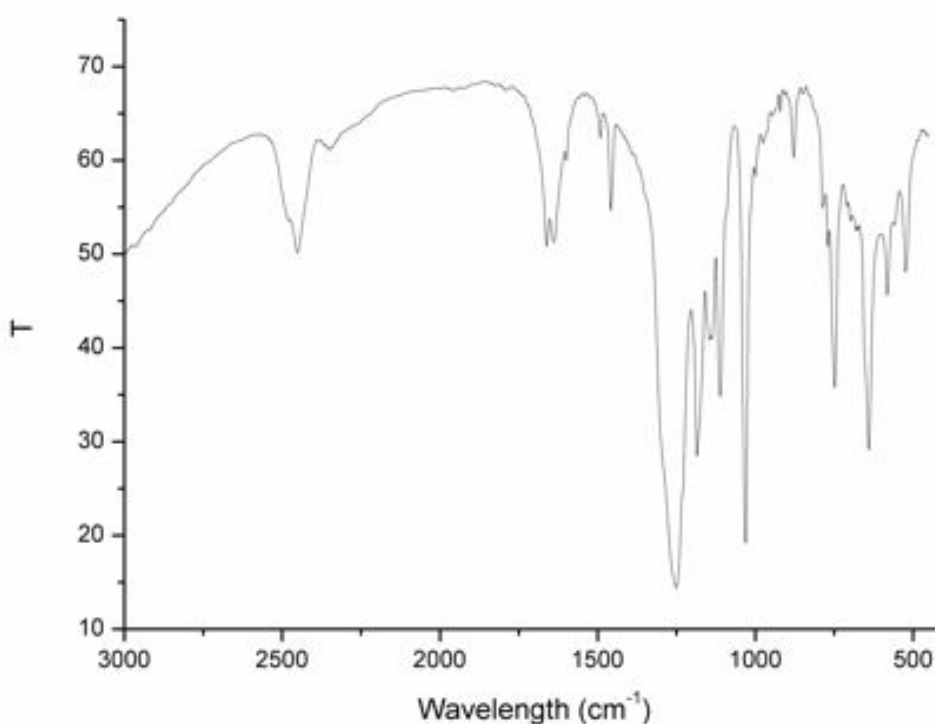


Figura 3.29: Spettro IR del complesso 3^{Tb} in KBr a 298 K.

Come si può osservare in Figura 3.29 la banda relativa allo stiramento B-H è sdoppiata e questo può indicare una struttura allo stato solido più complicata di quanto fa presumere la formula $Ln(OTf)_2(Tbtz)$. Un composto mononucleare di un lantanide con una simile formula appare inoltre poco saturo coordinativamente. Come per i composti precedenti, le strutture sono state indagate mediante calcoli DFT sui derivati di ittrio. In particolare, sono state ottimizzate le geometrie di $Y(OTf)_2(Tbtz)$ e del complesso dimerico $[Y(OTf)_2(Tbtz)]_2$, che sono riportate nelle Figure 3.30 e 3.31. La scelta di studiare specie dimeriche è dovuta al fatto che in letteratura sono presenti esempi in cui il legante triflato agisce da ponte tra due centri Ln^{3+} ^[67].

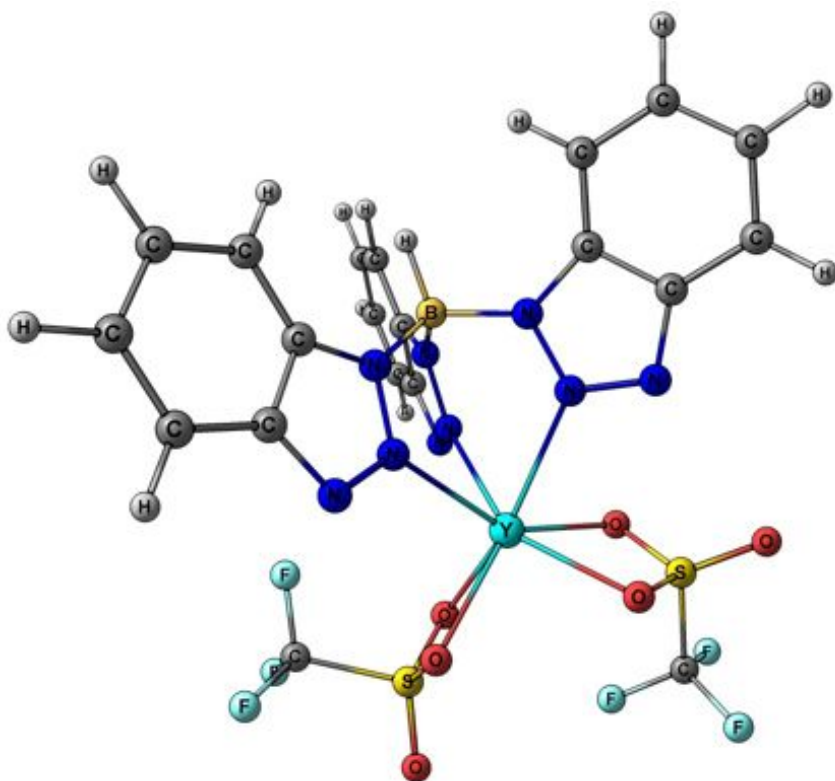


Figura 3.30: Struttura ottimizzata per il composto mononucleare $Y(OTf)_2(Tbtz)$.

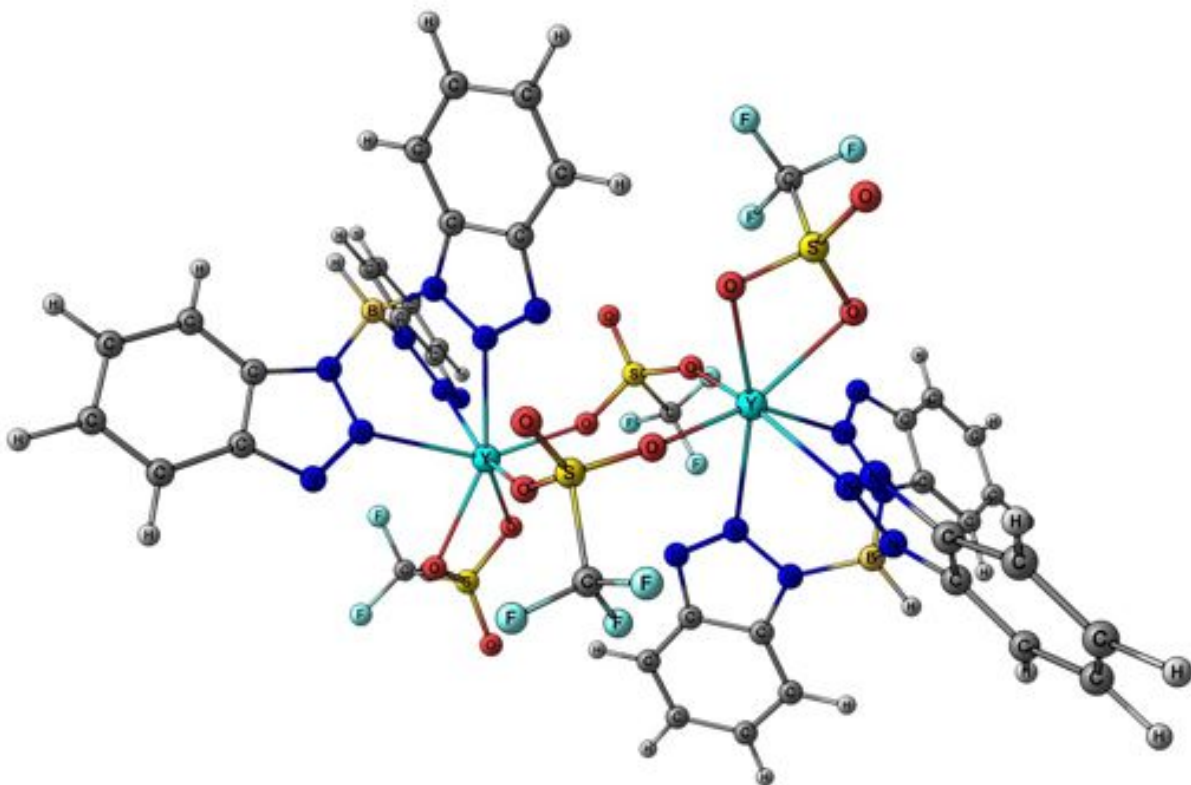


Figura 3.31: Struttura ottimizzata per il dimero $[Y(OTf)_2(Tbtz)]_2$.

La struttura dimera è decisamente più stabile di quella mononucleare, avendo un'energia (riferita alla formula $Y(OTf)_2(Tbtz)$) circa 19 Kcal mol^{-1} inferiore. Il legante azotato coordina il centro metallico con tutti e tre i denti. I leganti triflato si comportano da bidentati: per due di essi (uno per centro metallico) il modo di coordinazione è κ^2 , come già osservato per altri triflato-complessi di lantanidi^[65], mentre gli altri due agiscono da ponte. Il numero di coordinazione dei centri metallici è perciò 7. Non sono state ottenute strutture stabili in cui tutti e quattro i leganti OTf agiscono da ponte. le distanze di legame medie (A) sono riportate in Tabella 3.2. Come si può osservare, la distanza Y-O è significativamente più corta per i triflati agenti da ponte.

	Distanza di legame medie
Y-N	2.470
Y-O (triflato- κ^2)	2.384
Y-O (triflato- μ)	2.470

Tabella 3.2: Distanze di legame ottenute da calcoli teorici per il complesso $Y(OTf)_2(Tbtz)$.

Gli spettri UV-vis mostrano andamenti per $\lambda < 325 \text{ nm}$ assolutamente comparabili a quelli descritti precedentemente per $Ln(Tbtz)_3$. Lo spettro di 3^{Eu} è riportato in Figura 3.32 come esempio.

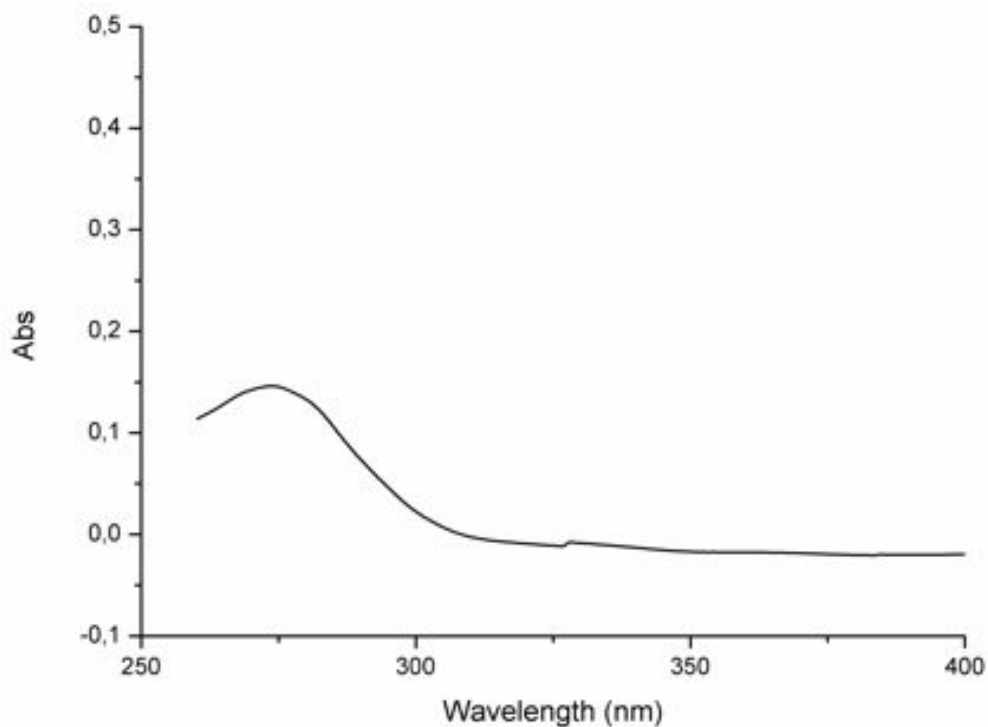


Figura 3.32: Spettro UV-vis del composto 3^{Eu} 10^{-5} M in diclorometano.

Anche per il composto 3^{Eu} lo spettro PL (Figura 3.33) mostra le tipiche emissioni dello ione Eu^{3+} ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). Le bande più intense, corrispondenti alle transizioni ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, hanno il massimo rispettivamente a 613 e 700 nm.

Il valore di τ per il campione solido a 298 K è pari a 0.41 ms (Figura 3.34) e la resa quantica intrinseca corrisponde al 20%, comparabile a quella di 1^{Eu} .

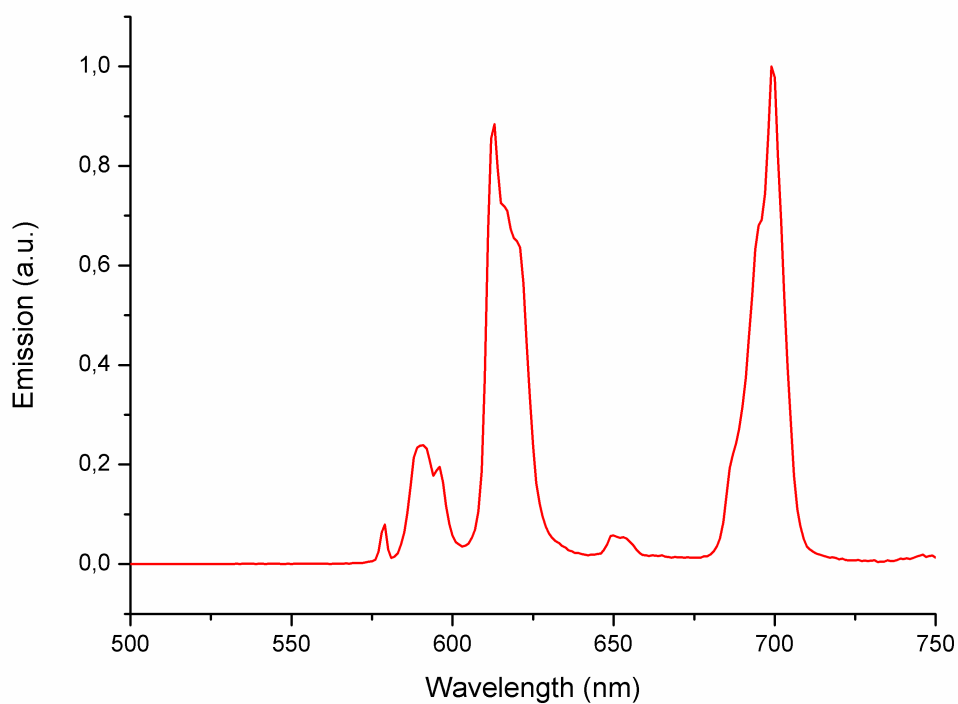


Figura 3.33: Spettro PL del composto 3^{Eu} (campione solido, 298 K, $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm).

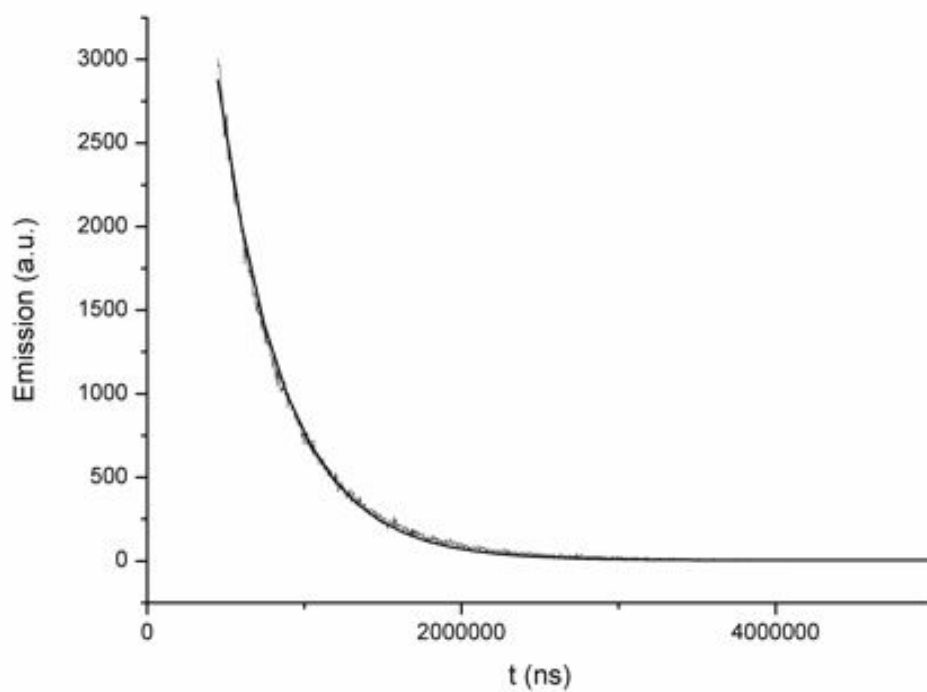


Figura 3.34: Decadimento della luminescenza nel tempo del complesso 3^{Eu} (campione solido, 298 K, $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm).

Lo spettro PLE del complesso 3^{Eu} riportato in Figura 3.35 mostra un significativo effetto-antenna da parte dei leganti coordinati per λ inferiori a 360 nm, con un massimo a 318 nm. Le bande osservate a 394 e 464 nm corrispondono a eccitazioni dirette del centro metallico.

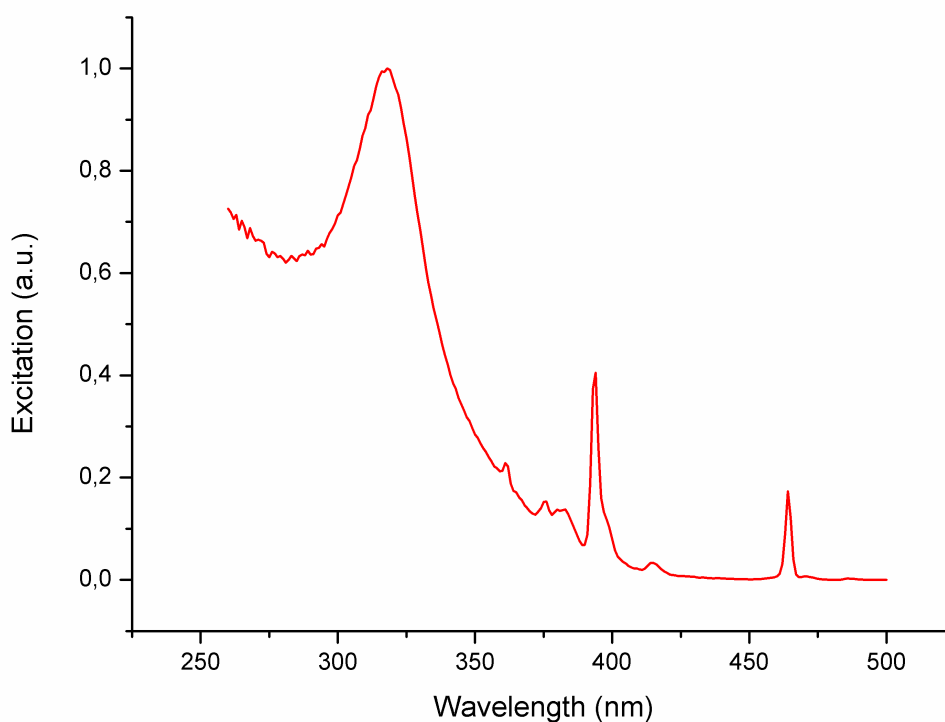


Figura 3.35: Spettro PLE di 3^{Eu} (campione solido, 298 K, $\lambda_{em} = 613$ nm).

Lo spettro PL del composto 3^{Tb} (Figura 3.36) mostra nell'intervallo tra 450 e 650 nm le tipiche quattro bande relative alle transizioni $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) e, analogamente ai complessi 1^{Tb} e 2^{Tb} , la banda più intensa (60% dell'area totale) è quella corrispondente alla transizione $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$, il cui massimo è centrato a 543 nm. Il tempo di vita dell'emissione luminescente, ottenuto per interpolazione dei dati riportati in Figura 3.37, è risultato pari a 0.70 ms, valore decisamente superiore rispetto a 1^{Tb} e 3^{Tb} (rispettivamente 0.43 e 0.38 ms); la resa quantica intrinseca Q_i risulta del 15%.

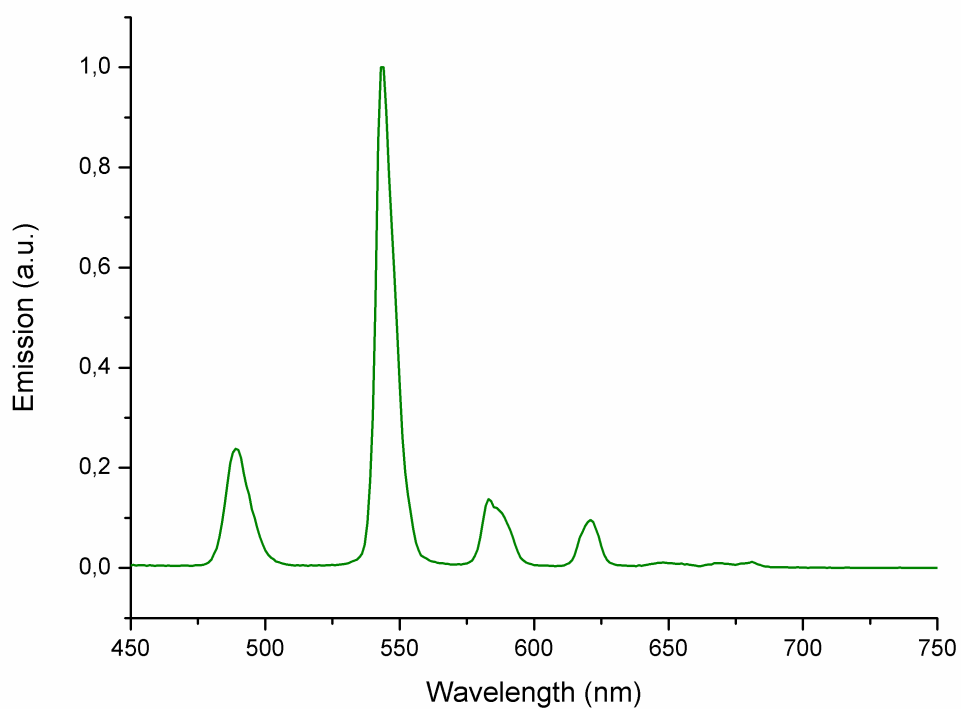


Figura 3.36: Spettro PL del composto 3^{Tb} (campione solido, 298 K, $\lambda_{exc} = 310$ nm).

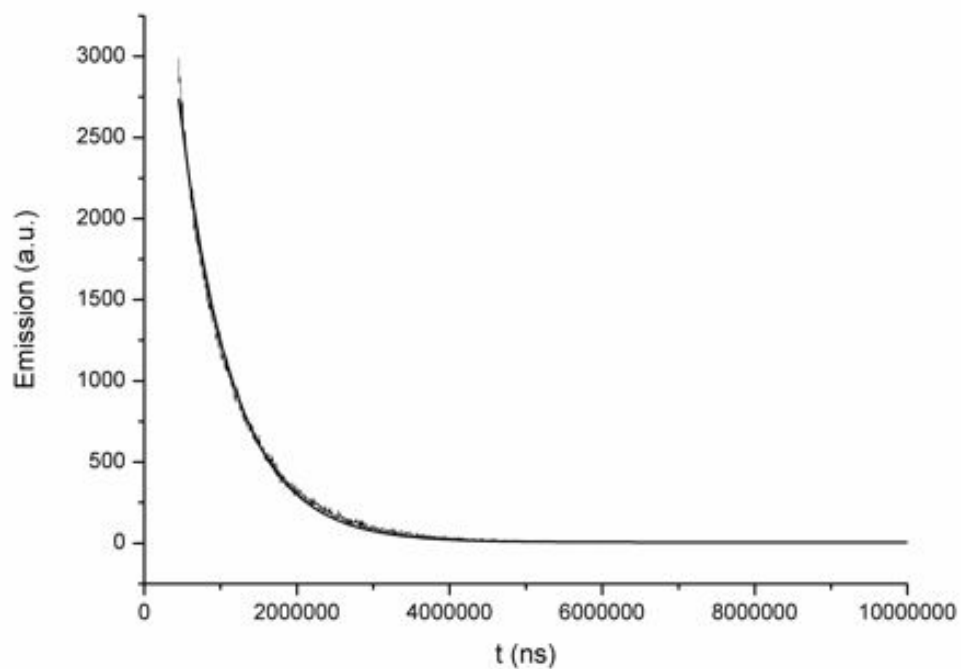


Figura 3.37: Decadimento della luminescenza nel tempo del complesso 3^{Tb} (campione solido, 298 K, $\lambda_{exc} = 320$ nm, $\lambda_{em} = 544$ nm).

Lo spettro PLE rappresentato in Figura 3.38 mostra che l'eccitazione del legante avviene per $\lambda < 345$ nm.

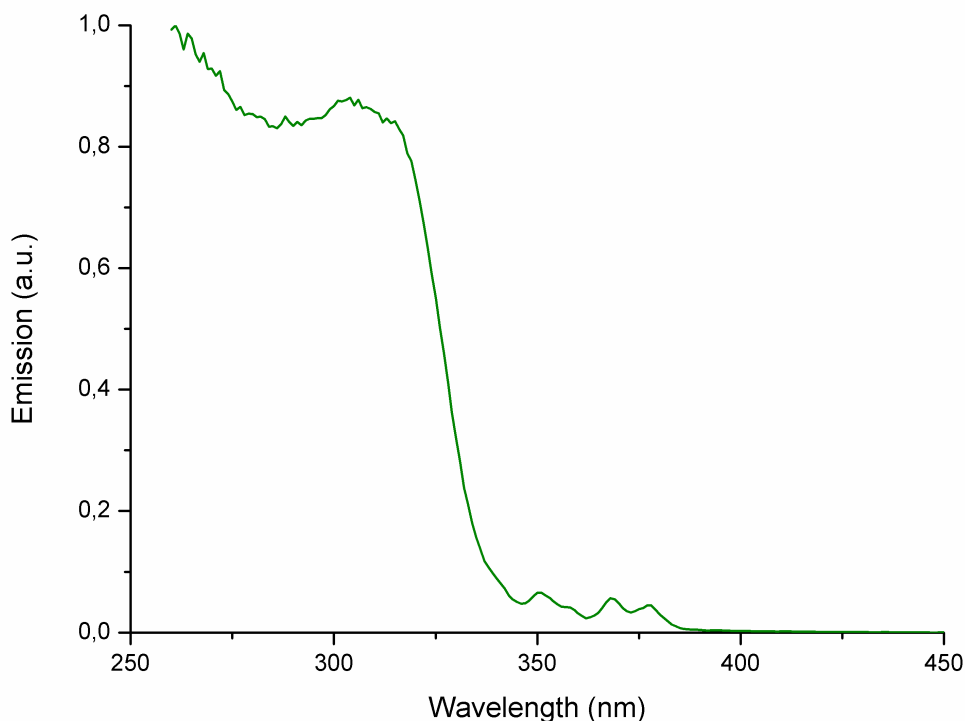


Figura 3.38: Spettro PLE di 3^{Tb} (campione solido, 298 K, $\lambda_{em} = 544$ nm).

Come per i precedenti composti, sono stati realizzati materiali a base di PMMA contenenti i nuovi triflato-complessi e ne sono state studiate le proprietà fotoluminescenti. Per quanto riguarda lo spettro PL di **Eu(OTf)₂(Tbtz)@PMMA** si è osservata una leggera diminuzione dell'intensità della banda corrispondente alla transizione $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ rispetto al composto puro (Figura 3.39), anche se la molteplicità dei segnali dovuta all'effetto Stark resta invariata. Il tempo di vita è pari a 0.31 ms e la resa quantica corrispondente è del 10%, valore inferiore rispetto a quello del complesso puro (20%). Tali risultati possono indicare una interazione delle catene polimeriche del PMMA con il cromoforo. Lo spettro PLE di **Eu(OTf)₂(Tbtz)@PMMA** ha mostrato un andamento comparabile a quello del composto puro.

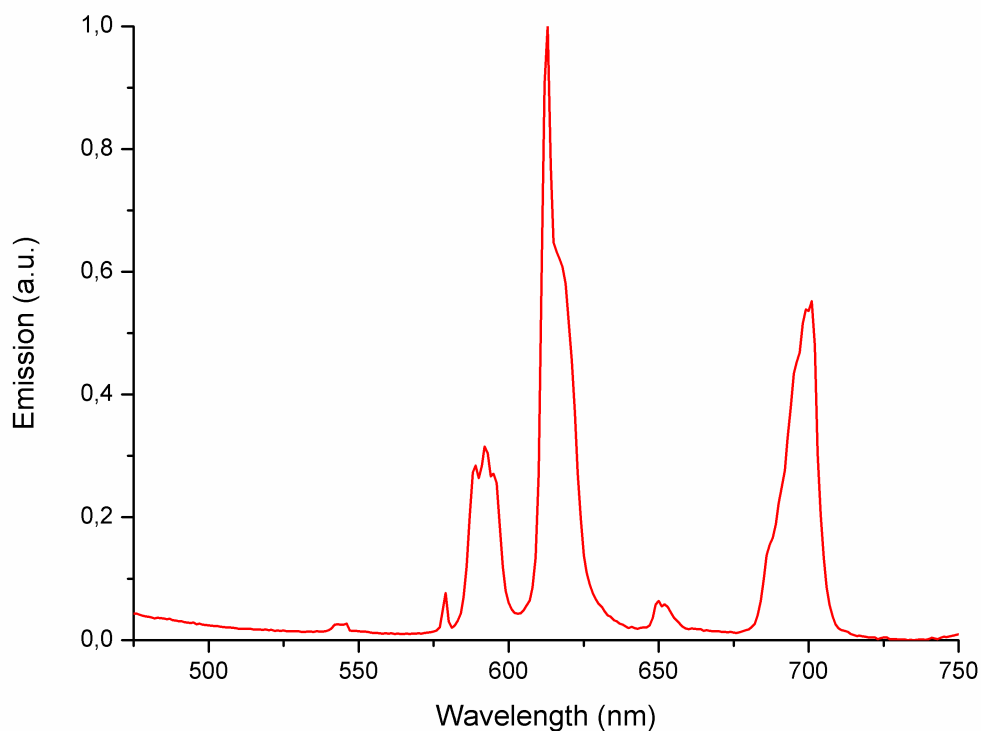


Figura 3.39: Spettro PL del composto **Eu(OTf)₂(Tbtz)@PMMA** (campione solido, 298 K, $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm).

Gli spettri PL e PLE di **Tb(OTf)₂(Tbtz)@PMMA** si presentano sostanzialmente simili al composto solido puro. Il tempo di vita τ è pari a 0.85 ms, superiore a quello del composto solido puro (0.70 ms) e corrispondente ad una resa quantica Q_i pari al 18%. L'incapsulamento in PMMA porta quindi a risultati opposti passando da europio a terbio, probabilmente a causa della diversa influenza degli oscillatori C-H sullo spegnimento della luminescenza di questi due centri metallici.

4 CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stata studiata la chimica di coordinazione del legante tris(benzotriazol-1-il)borato (Tbtz) nei confronti di ioni trivalenti dei lantanidi, con la preparazione di complessi aventi uno, due o tre leganti polidentati coordinati ai centri metallici.

Misure di fotoluminescenza hanno mostrato la capacità di Tbtz di agire nei confronti degli ioni emettenti nel visibile Eu^{3+} e Tb^{3+} . La comparazione delle rese quantiche intrinseche con complessi del legante tris(pirazol-1-il)borato (Tp) ha indicato che la luminescenza dei derivati Ln-Tbtz è maggiormente influenzata da fenomeni di decadimento radiativo rispetto a specie analoghe con il legante Tp. Si è però osservato che la sostituzione dell'eterociclo pirazolato con il benzotriazolato permette di catturare radiazione in un intervallo molto più ampio dello spettro UV e con maggiori coefficienti di assorbimento. L'introduzione di un secondo legante-antenna nella sfera di coordinazione, lo ione acetilacetato, ha portato ad un peggioramento della resa quantica intrinseca.

L'incapsulamento in matrici polimeriche dei cromofori ha permesso di ottenere materiali plastici fotoluminescenti. Il polimero EVA ha mostrato di influenzare maggiormente la sfera di coordinazione dei complessi di tipo $\text{Ln}(\text{Tbtz})_3$ rispetto al PMMA. In molti casi la resa quantica dei materiali polimerici è risultata superiore a quella dei cromofori puri. I materiali con le migliori prestazioni sono risultati essere **$\text{Eu}(\text{Tbtz})_3@PMMA$** per quanto concerne l'emissione nella regione del rosso e **$\text{Tb}(\text{OTf})_2(\text{Tbtz})@PMMA$** tra gli emettitori nella regione del verde.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Szabadv'ary ,*Episodes from the History of the Rare Earth Elements*, 11 (Ed.: C.H. Evans) Kluwer, Dordrecht (1988) 33.
- [2] G. W. Urbain, P. Weiss, F. Trombe, *Compte Rendus*, 200 (1935) 2132.
- [3] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, (Ed.: Wiley), Rutland, UK (2006).
- [4] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, VI edizione, (Ed.: Wiley) New York (1999).
- [5] N. Henderson, *Aldrich Materials Science*, 6, 2 (2010).
- [6] D.A. Johnson, *J. Chem. Educ.*, 57 (1980) 475.
- [7] S. I. Weissman *J. Chem. Phys.*, 10 (1942) 214.
- [8] C. Yang, L. Fu, *Angew. Chem. Int.*, 43 (2004) 5009.
- [9] S. Klink, *Synthesis and photophysics of light-converting lanthanide complexes* PhD Thesis, ISBN 90-3651436-3.
- [10] a) L. Armelao, S. Quici, *Coord. Chem. Rev.*, 254 (2010) 4283;
b) J. Rocha, L.D. Carlos, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 926;
c) S.V. Eliseeva, J. C.G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 189;
d) K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 109 (2009) 4283;
e) A. D'Aleo, A. Picot, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 10258;
f) A. D'Aleo, A. Picot, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 10269.
- [11] M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala, C. Matachescu, *J. Lumin.*, 75, 149 (1997).
- [12] K. Binnemans , *Rare Earth beta-diketonates*, K.A. Gschneidner Jr., J.C.G. Bünzli, V.K. Percharsky (Eds.), *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 25, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [13] J.A. Fernanedes, *J. Lumin.*, 113 (2005) 50-63.
- [14] a) I.B. Liss, W.G. Bos, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39 (1977) 443;
b) J.M. Koehler, W.G. Bos, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3 (1967) 545.
- [15] G.A. Crosby, R.E. Whan, R.M. Alire, *J. Chem. Soc.*, 34 (1961) 743.
- [16] G.A. Crosby, R.E. Whan, J.J. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1962) 2493.
- [17] L.R. Crisler, *US Patent*, 3, 919 (1975) 214.
- [18] N.A. Stump, G.K. Schweitzer, *Spettrosc. Lett.*, 25 (1992) 1421.
- [19] M. George, C. Golden, *Inorg. Chem.*, 45 (2006) 1739-1744.
- [20] a) A. Gassner, C. Duhot, *Inorg. Chem.*, 47, 17 (2008);
b) A. D'Aleo, A. Picot, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 10269-10279.
- [21] a) D. Guillaumont, H. Bazin, *Chem. Phys. Chem.*, 8 (2007) 480-488;
b) R. Rodriguez-C., F. Avecilla, *Inorg. Chem.*, 41, 21 (2002).
- [22] S. Trofimenko, *Scorpionate: The Coordination Chemistry of polypyrazolilborate Ligands*, Imperial College Press, London (1999).

- [23] a) K.W.Bagnall, J. Edward, J.H.G. Preez, R.F. Warren, *J.Chem.Soc., Dalton Trans*, (1975) 140-143;
 b) K.W.Bagnall, A.C. Tempest, J.Takatas, A.P. Masino, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 12 (1976) 555-557;
- [24] a) W.D.Moffats, J. Takats, *Inorg. Chim. Acta*, 139 (1987) 75-7;
 b) D.L. Reger, S.J. Knox, *Inorg. Chem.*, 29(1990) 416-419.
- [25] N. Marques, A. Sella; *Chem. Rev.*, 102, 6 (2002) 2157.
- [26] A.C. Hillier, S. Liu, *J.Inorg. Chem.*, 39 (2000) 2635-2644.
- [27] G.M. Davies, R.J.Aarons, G. R. Motson, *Dalton Trans*. (2004) 1136-1144.
- [28] Tesi di Laurea Stefania Roppa a.a. 2010/2011 Università Ca' Foscari Venezia.
- [29] a) J.D. Mackenzie, Ed.; *Sol-Gel Optics III*, SPIE Proceedings Series. (1994) 2288;
 b) R. Reisfeld, C. Jörgensen, *J. Structure and Bonding.*, 77 (1992) 207;
 c) L.CI. Klein, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 23 (1993) 437.
- [30] a) T.Adachi, S. Sakka, *J. Mater. Sci.*, 22 (1987) 4407;
 b) T.Adachi, S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, 99 (1988) 118.
- [31] L.R. Matthews, E.T.Knobbe, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 1679.
- [32] a) Yan, B., Zhang, H.J., Wang, S.B., Ni, J.Z., *Mater.Chem. Phys.*, 51, 92 (1997);
 b) Streck, W., Sokolnicki, J., Legendziewicz, J., Maruszewski, K., Reisfeld, R., *Opt. Mater.*, 13, 41 (1990).
- [33] a) Thomas, I. M.; Payne, S.A.; Wilke, G. D.; *J. Non-Cryst. Solids.*, 151, 183 (1992);
 b) Fujiyama, T.; Yokoyama, T.; Hori, M.; Sasaki, M.; *J. Non-Cryst. Solids.*, 135, 198 (1991).
- [34] 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.
- [35] K.Binnemans, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 191.
- [36] D. Sendor, U.Kynast, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1570.
- [37] X.C: Gao, C. Koeppen, *Appl. Opt.*, 37 (1998) 7100.
- [38] V.W.W.Yam, K.K.W. Lo, *Coord. Chem. Rev.*, 184 (1999) 157.
- [39] A. Beeby, S.W. Botchway, I.M.Clarkson, *J. Photochem. Photobiol.*, 57, 83 (2000).
- [40] a) G.M. Davies, S.J.A. Pope, H. Adams, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 4656;
 b) S. Faulkner, S.J.A. Pope, *Appl. Spectros. Rev.*, 40, 1 (2005).
- [41] a) D. Guo, C.Y.Duan, F. Lu, Y. Hasegawa, Q.J. Meng, S. Yanagida, *Chem. Commun.*, 148 (2004);
 b) S. Faulkner, S.J.A. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 10526;
 c) G.A.Hebbink, S.I. Klink, L. Grave, P.G.B.O. Alink, F. Van Veggel, *ChemPhysChem*3 (2002) 1014;
 d) R.S.Dickins, S. Aime, A.S. Batsanov, A. Beeby, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 12697.
- [42] J.G.Bunzli, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 2729-2755.
- [43] T. Yamada, S. Shinoda, H. Tsukube, *Chem. Commun.* (2002) 218.
- [44] a) See T.Gunnlaugsson, D.A. MacDonail, *Chem. Commun.* (2000) 93;
 b) D. Parker, J.A.G. Williams, *Chem. Commun.*, (1998) 245;
 c) D. Parker, K.Senanaayake, J.A.G. Williams, *Chem. Commun.* (1997) 1777.

- [45] N. Arnaud, J. George, *Analyst*, 122 (1997) 143.
- [46] a) A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 167;
 b) K. Kuriki, Y. Koike, Y. Okamoto, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 2347.
- [47] a) Y. Oshishi, T. Kanamori, T. Kitagawa, *Opt. Lett.*, 16 (1991) 1747;
 b) L.H. Slooff, A. Polman, M.P.O. Wolbers, *J. Appl. Phys.*, 83 (1998) 497.
- [48] a) J. Kido, K. Nagai, *Chem. Lett.* (1990) 657;
 b) J. Bünzli, S. Comby, *J. Rare Earths* (2007) 257-274.
- [49] S. Eliseeva, J. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 189-227.
- [50] B.S. Richards, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) 2329–2337.
- [51] a) E. Klampaftis, D. Ross, K.R. McIntosh, B.S. Richards, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (2009) 1182–1194;
 b) B.S. Richards, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) 1189–1207;
 c) T. Trupkea, A. Shalava, B.S. Richards, P. Wu, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) 3327–3338.
- [52] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, *Purification Of Laboratory Chemicals*, 3rd edition, pergamon Press, Oxford, 1988
- [53] a) F.J. Lalor, S.M. Miller, N. Garvey, *Polyhedron*, 9, 1 (1990) 63-68;
 b) G.G. Lobbia, F. Marchetti, M. Pellei, *Inorg. Chim. Acta*, 357 (2004) 4247-4256;
 c) K. Shiu, F. Shen, *J. Organomet. Chem.*, 372 (1989) 251-261.
- [54] *Physical Properties of Polymers Handbook* Mark, James E. II ed. (2007)
 ISBN 978-0-387-31235-4.
- [55] C.Y. Lin, M.W. George, P.M.W. Gill, *Aust. J. Chem.*, 57 (2004) 365-370.
- [56] a) W.J. Henre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Rev.*, 103 (2003) 1793-1874;
 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*, 1, John Neumann Institute for Computing, NIC Series, Julich (2000) 479-508.
- [57] a) C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, second ed. John Wiley&Sons, Chichester, UK (2004);
 b) F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, second ed. John Wiley&Sons, Chichester, UK (2007).
- [58] 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, L.F. Molnar, Y. Jung, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, S.T. Brown, A.T.B. Gilbert, L.V. Slipchenko.
- [59] Tesi di Laurea Mattia Gatto a.a. 2010/2011, Università Ca' Foscari Venezia.
- [59] a) H. Reddmann, C. Apostolidis, O. Walter, H.D. Amberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 632 (2006) 1405;
 b) H. Reddmann, C. Apostolidis, O. Walter, J. Rebizant, H.D. Amberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631 (2005) 1487;
 c) H.D. Amberger, H. Reddmann, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629

- (2003) 147;
- d) C. Apostolidis, J. Rebizant, B. Kanellakopoulos, R. Von Ammon, E. Dornberg, *Polyhedron*, 16 (1997) 1057.
- [60] C. Apostolidis, J. Rebizant, O. Walter, B. Kanellakopoulos, H. Reddmann, H.D. Amberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628 (2002) 2013.
- [61] M. Bortoluzzi, G. Paolucci, M. Gatto, S. Roppa, F. Enrichi, *J. Lumin.*, 132 (2012) 2378-2384.
- [62] W. DeW. Horrocks Jr., M. Albin, *Lanthanide Ion Luminescence in Coordination Chemistry and Biochemistry, Progress in Inorganic Chemistry*, S.J. Lippard (Ed.), vol. 31, John Wiley and Sons (2007).
- [63] J.L. Vázquez-Ibar, A.D. Weinglass, H.R. Kaback, *PNAS* 99 (2002) 3487.
- [64] M.A.J. Mossm C.J. Jones, A.J. Edward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1989) 1393-1989.
- [65] J. Fawcett, A.W.G. Platt, D.R. Russell, *Polyhedron*, 21 (2002) 287.
- [66] M.H.V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 1542.
- [67] G. Paolucci, J. Zanon, V. Lucchini, W.-E. Damrau, E. Siebel, R.D. Fischer, *Organometallics* 21 (2002) 1088.