

UNIVERSITÀ DI PISA
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale



UNIVERSITÀ DI PISA

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI COMPLESSI
CHIRALI DI LANTANIDI VIA NMR E
SPETTROSCOPIA CHIROOTTICA

Tesi di Laurea Magistrale

Relatore:
Prof. Lorenzo Di Bari

Controrelatore:
Dott. Andrea Pucci

Candidato:
Francesco Zinna

Anno accademico 2012/2013

DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE

Laurea Magistrale in CHIMICA

Curriculum Organico

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI COMPLESSI
CHIRALI DI LANTANIDI VIA NMR E
SPETTROSCOPIA CHIROOTTICA

Relatore:

Prof. Lorenzo Di Bari

Controrelatore:

Dott. Andrea Pucci

Candidato:

Francesco Zinna

Sessione di laurea 17/09/2013

Anno accademico 2012-2013



1343



Indice

I	Introduzione	1
1	Generale	5
1.1	Proprietà spettroscopiche	5
1.1.1	Proprietà emissive	6
1.2	β -dichetonati	8
1.3	Proprietà chiroottiche di complessi di Ln^{3+}	9
1.3.1	Dicroismo circolare elettronico centrato sui leganti	9
1.3.2	Luminescenza circolarmente polarizzata	9
1.3.3	Meccanismi CPL	10
2	Studio di complessi di lantanidi tramite spettroscopia NMR	15
2.1	Nozioni di NMR di sistemi paramagnetici	15
2.1.1	Shift indotto dai lantanidi	15
2.1.2	Aumento della velocità di rilassamento indotto dai lantanidi	16
2.1.3	Misura della velocità di rilassamento longitudinale	18
2.1.4	Processi di scambio chimico	18
2.2	Assegnazione di uno spettro paramagnetico	20
2.2.1	Isostrutturalità e determinazione strutturale	20
II	Risultati e discussione	23
3	Tienoilcanforati	25
3.1	Introduzione del sostituente tienilico	25
3.1.1	Preparazione del legante tienoilcanfora	25
3.1.2	Preparazione del complesso <i>tetrakis</i> -tienoilcanforato di Europio	25
3.1.3	Preparazione del complesso 1,10-fenantrolina- <i>tris</i> -tienoilcanforato di Europio	29
4	Benzoilcanforati	33
4.1	Introduzione del sostituente fenilico	33
4.2	Sintesi della benzoilcanfora	33
4.3	Preparazione del complesso <i>tetrakis</i> -benzoilcanforato di Europio	34
4.3.1	Proprietà ottiche	34
4.3.2	Caratteristiche strutturali	35

5	Eptafluorobutirilcarvonati	39
5.1	Caratteristiche della catena perfluoroalchilica	39
5.2	Sintesi dell'eptafluorobutirilcarvone	39
5.3	Sintesi del complesso <i>tetrakis</i> -eptafluorobutirilcarvonato di Europio . . .	40
5.3.1	Proprietà ottiche	40
5.3.2	Caratteristiche strutturali	42
6	Applicazioni in sistemi optoelettronici di complessi chirali di lantanidi	49
6.1	Misure del g_{lum} a stato solido	49
6.2	Costruzione di un LED chirale	50
6.2.1	Dispositivi LED e CP-LED	50
6.2.2	Struttura di un O-LED	50
6.2.3	Impiego del complesso $CsEu(hfbc)_4$ nella costruzione di un dispositivo elettroottico	51
7	Conclusioni	53
III	Parte sperimentale	55
8	Strumenti e Sintesi	57
8.1	Solventi e reagenti	57
8.2	Preparazione della tienoilcanfora	58
8.2.1	Preparazione di $KLn(THC)_4$	58
8.2.2	Preparazione di $KLn(THC)_4fen$	58
8.3	Preparazione della benzoilcanfora	59
8.3.1	Preparazione di $KLn(BZC)_4$	59
8.4	Preparazione dell'eptafluorobutirilcarvone	59
8.4.1	Preparazione si $CsLn(hfbcv)_4$	60
8.5	Preparazione di <i>film</i> di $CsEu(hfbc)_4$	60
	Bibliografia	61

Elenco delle figure

1.1	Energie dei livelli degli ioni Ln^{3+} [12]	5
1.2	Percorso energetico durante l'emissione sensibilizzata[1]	7
1.3	Trasferimento di tipo Dexter[16]	7
1.4	Cs-Eu-(3)-eptaffluorobutirilcanforato	10
1.5	Struttura in soluzione ($CDCl_3$) del complesso $CsYb(hfbc)_4$ [29] (vedi 2.2.1)	13
1.6	Meccanismo di <i>coupling dinamico</i> [30]	14
2.1	Grafico dei $\delta_{Ln_k,i}^{para}$ contro i $\delta_{Yb,i}^{para}$ per i sistemi $Ln(hfbc)$ [29]	21
3.1	Schema sintetico della tienoilcanfora	26
3.2	Schema della preparazione dei complessi $KLn(THC)_4$	26
3.3	Spettro di assorbimento del complesso $KEu(THC)_4^a$	27
3.4	Spettro ECD del complesso $KEu(THC)_4^a$	27
3.5	Numerazione dei protoni del legante tienoilcanforato	28
3.6	Schema della preparazione dei complessi $Ln(THC)_3fen$	29
3.7	Spettro di assorbimento del complesso $Eu(THC)_3fen^a$	30
3.8	Spettro ECD del complesso $Eu(THC)_3fen^a$	30
3.9	Spettro di emissione del complesso $Eu(THC)_3fen$ (polvere)	31
4.1	Schema di sintesi della benzoilcanfora	33
4.2	Schema della preparazione dei complessi $KLn(THC)_4$	34
4.3	Spettro di emissione di soluzioni $1, 3 \cdot 10^{-3} M$ del complesso $KEu(BZC)_4$ in miscele di glicerolo/etanolo	35
4.4	Spettro di assorbimento del complesso $KEu(BZC)_4$ in miscele di glicerolo/etanolo ^a	36
4.5	Spettri CD del complesso $KEu(BZC)_4$: in CH_3CN (alto); in miscela glicerolo-etanolo 20 % v/v (sinistra); in pasticca di KCl (destra)	36
4.6	Spettro di CPL del complesso $KEu(BZC)_4$ in soluzione glicerolo/etanolo al 30 % v/v	37
4.7	Numerazione dei protoni del legante benzoilcanforato	37
4.8	Grafico dei $\delta_{Eu,i}^{para}$ contro i $\delta_{Tb,i}^{para}$ per i sistemi $KLn(BZC)_4$	38
5.1	Schema di sintesi del legante eptafluorobutirilcarvonato	40
5.2	Schema della preparazione dei complessi $CsLn(hfbcv)_4$	41
5.3	Immagine di una deposizione di una soluzione in acetonitrile di $CsEu(hfbcv)_4$ su una lastra di silice, osservata sotto irraggiamento a 365 nm	41
5.4	Spettri del complesso $CsEu(hfbcv)_4$ in CH_3CN : UV (sinistra) e CD (destra)	42

5.5	Spettro di emissione del complesso $CsEu(hfbcv)_4$ depositato su una lamina di quarzo ($\lambda_{exc}=370$ nm)	43
5.6	Spettro di CPL del complesso $CsEu(hfbcv)_4$ depositato su una lamina di quarzo ($\lambda_{exc}=370$ nm)	44
5.7	Spettro 1H -NMR del complesso $CsTb(hfbcv)_4$ in CH_3CN	45
5.8	Numerazione dei protoni del legante eptafluorobutirilcarvonato	45
5.9	Grafico dei $\delta_{Ln,i}^{para}$ contro i $\delta_{Pr,i}^{para}$ per i sistemi $CsLn(hfbcv)_4$	46
5.10	Struttura in soluzione (CH_3CN) del complesso $CsPr(hfbcv)_4$	47
5.11	Spettro 1H -NMR della miscela $Pr(hfbcv)_3/CsPr(hfbcv)_4$	47
5.12	Evoluzione dei segnali del Me_9 relativi alla specie <i>tris</i> $Pr(hfbcv)_3$ e <i>tetrakis</i> $CsPr(hfbcv)_4$ a concentrazioni crescenti di DMSO (dal basso verso l'alto 0, 1, 2, 5 e 10 μ L)	48
5.13	Grafico dei $\delta_{Pr,i}^{para}$ del complesso $Pr(hfbcv)_3$ a varie concentrazioni di DMSO contro i $\delta_{Pr,i}^{para}$ a concentrazione di DMSO nulla	48
6.1	Schema della struttura di un O-LED[51]	51
6.2	Spettro di elettroluminescenza di $CsEu(hfbcv)_4$ (spettro ottenuto dal Dott. Giovanella del CNR-ISMAL di Milano)	52

Elenco delle tabelle

1.1	Regole di selezione per transizioni atomiche[12]	6
1.2	Classificazione delle transizioni sui lantanidi secondo F. Richardson[27]	11
1.3	Classificazione delle transizioni per forza di dipolo elettrico, forza rotazionale e fattore di asimmetria[27]	12
1.4	Classificazione delle transizioni emissive nei complessi di Eu^{3+} [27]	12
3.1	<i>Shift</i> paramagnetici relativi ai protoni dei complessi $KLn(THC)_4$ e riferimenti diamagnetici $KLu(THC)_4$	29
3.2	<i>Shift</i> paramagnetici relativi ai protoni dei complessi $Ln(THC)_3fen$	32
4.1	<i>Shift</i> paramagnetici relativi ai protoni dei complessi $KLn(BZC)_4$	37
5.1	<i>Shift</i> paramagnetici relativi ai protoni dei complessi $CsLn(hfbcv)_4$ e riferimenti diamagnetici $(CsLa(hfbcv)_4)$	43
6.1	Valori di g_{lum} ottenuti per $CsEu(hfbc)_4$ in un <i>film</i> di PMMA (6,8 % w/w) e in soluzione di $CHCl_3$ 2 mM[25]	50

Tavola delle abbreviazioni

BZC	Benzoilcanforato
CD	Circular dichroism
CPL	Circularly Polarized Luminescence
CP-LED	Circularly Polarized Light emitting Diode
DFT	Density Functional Theory
DMSO	Dimetilsolfossido
ECD	Electronic Circular dichroism
ETL	Electron transmitting layer
EXSY	Exchange Spectroscopy
fen	1,10-fenantrolina
FRET	Foster Resonant Energy Transfer
hfbc	Eptafluorobutirilcanforato
hfbcv	Eptafluorobutirilcarvonato
HMBC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
HTL	Hole Transmitting layer
ITO	Indium-Tin Oxide
LED	Light emitting diode
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
OXD7	2,2'-(1,3-fenilene)bis[5-(4-tertbutilfenil)-1,3,4-ossadiazolo]]
PEDOT	poli(3,4-etilenediossitifene)
PMMA	polimetilmetacrilato
PSS	poli(stirenesolfonato)
PVK	(poli(9-vinilcarbazolo)
ROESY	Rotating frame Overhauser Effect Spectroscopy
TD-DFT	Time Dependent Density Functional Theory
THC	Tienoilcanforato
TTA	2-tienoiltrifluoroacetilacetionato
UV-VIS	Ultraviolet-Visible

Sommario

I lantanidi mostrano caratteristiche spettroscopiche peculiari dovute alla natura degli orbitali $4f$; in emissione presentano righe strette, comparabili con quelle dell'atomo isolato, la cui frequenza non ha una forte dipendenza dall'ambiente intorno al metallo e quindi dai leganti. Questi ultimi svolgono però il loro ruolo assorbendo la radiazione luminosa e trasferendo al lantanide l'energia, secondo i meccanismi descritti nel paragrafo 1.1.1. Complessi di lantanidi chirali hanno suscitato interesse per le loro possibili applicazioni come emettitori di luce circolarmente polarizzata (CPL) in quanto mostrano fattori di anisotropia di luminescenza (g_{lum}) talvolta dell'ordine di 0, 1-0, 5 (0 corrisponde all'emissione di un fascio di luce non polarizzato mentre $|2|$ è il massimo teorico) fino all'attuale valore estremo di 1,38 registrato nel caso del complesso eterobimetallico $CsEu(hfbc)_4$. Recentemente è stato visto che un meccanismo di *coupling dinamico*, in cui i momenti elettrici di transizione indotti sul legante si accoppiano con il momento magnetico generato dalla transizione sul metallo, può spiegare gli alti valori di g_{lum} osservati per questi sistemi; in un sistema ottacoordinato di geometria C_4 la situazione antiprismatica è quella che fornisce le migliori condizioni per l'instaurarsi di questo tipo di meccanismo (vedi 1.3.3).

La conoscenza della struttura del complesso, della dinamica e della possibile esistenza di varietà conformazionali diventa dunque necessaria per interpretarne le caratteristiche spettroscopiche.

L'NMR paramagnetica permette di indagare in dettaglio i parametri strutturali e dinamici sopra elencati, attraverso gli *shift* di pseudocontatto e i tempi di rilassamento. Tali valori sperimentali possono essere ricavati utilizzando sapientemente le tecniche che la moderna spettroscopia NMR mette a disposizione: è dunque possibile ottenere le informazioni strutturali necessarie applicando attentamente i principi e le equazioni che regolano tali fenomeni. I principi fondamentali di questa tecnica di indagine stereochimica sono esposti nel Capitolo 2.

Nel corso di questo lavoro è stato seguito un approccio multidisciplinare che permettesse la progettazione e la sintesi di nuovi leganti da impiegare nella preparazione di nuovi complessi di Europio(III) che presentassero:

- buone proprietà ottiche per garantire emissioni elevate nel visibile (in particolare nel rosso) in seguito a fotoeccitazione nel vicino UV o a elettrostimolazione;
- una geometria adatta per garantire un alto valore di g_{lum} in accordo con il meccanismo di *coupling dinamico*.

Dei complessi ottenuti sono state indagate le proprietà ottiche in assorbimento (UV-VIS) e in emissione, le proprietà chiroottiche (ECD, CPL) e le proprietà strutturali tramite NMR. A questo scopo, sono stati sintetizzati complessi a base di altri lantanidi, dei quali è stata verificata l'isostrutturalità lungo l'intera serie o una porzione di essa.

Nel corso di questo lavoro

- sono stati sintetizzati tre nuovi leganti dichetonati chirali enantiopuri e i relativi complessi con vari lantanidi a differente stechiometria;
- sono stati assegnati i relativi spettri NMR;
- sono stati chiariti alcuni degli aspetti che regolano l'equilibrio tra complessi di formula LnL_3 e $MLnL_4$ (M è un metallo alcalino) ed è stata messa a punto una tecnica per assegnare tali specie, che in alcuni casi sono in equilibrio in soluzione;
- sono stati registrati gli spettri UV-VIS, CD e, nel caso di complessi emissivi, la fluorescenza e la CPL in soluzione e allo stato solido;
- è stato intrapreso uno studio preliminare sull'elettroluminescenza di $CsEu(hfbc)_4$, allo scopo di gettare le basi per l'applicazione di questa tecnica ai complessi di più recente preparazione (vedi 6.2).

Tra le varie specie sintetizzate, si è osservato che il complesso di formula $CsEuL_4$, sintetizzato utilizzando un nuovo legante dichetonato ottenuto a partire dal carvone, ha:

- mostrato ottime capacità emissive in soluzione e soprattutto allo stato solido;
- fatto registrare uno dei più alti g_{lum} mai riportati per un complesso di Ln^{3+} (0,82, vedi 5.3.1).

In sintesi, in questo lavoro di tesi si dimostra come un approccio razionale, basato sulla stereochimica e sulle proprietà spettroscopiche dei leganti organici, permette di ottenere complessi emissivi chirali di Europio con ottime proprietà ottiche e chiroottiche, sfruttando una reattività semplice su substrati naturali enantiopuri e a basso costo.

Parte I

Introduzione

Le virtù dei lantanidi

Nonostante il loro nome¹, i lantanidi trovano oggi largo impiego in vari settori della tecnologia; come noto lungo la serie dei lantanidi si ha il riempimento degli orbitali $4f$, che conferisce a questi metalli proprietà uniche: la peculiarità degli orbitali $4f$ è che sono interni rispetto agli orbitali $6s$, $6p$ e $5d$ il che fa sì che molte delle loro proprietà spettroscopiche siano largamente indipendenti dall'ambiente circostante; il loro spettro di emissione è infatti caratterizzato da righe molto strette (comparabili con transizioni atomiche) ed è caratteristico di ciascuno ione [1, 2, 3]. In particolare, sfruttando il fenomeno dell'emissione sensibilizzata, complessi di lantanidi trivalenti (Ln^{3+}), hanno trovato impiego come convertitori di spettro per applicazioni nel fotovoltaico[4, 5] riuscendo, grazie all'ampio *shift di Stokes*, ad assorbire la radiazione solare nel vicino ultravioletto e rimettere energia a lunghezze d'onda più lunghe (nel verde, nel rosso e persino nel vicino infrarosso) che in questo modo può essere impiegata da un convenzionale pannello fotovoltaico. Ancora, sono impiegati come emettitori in dispositivi LED e OLED[6, 7], come amplificatori di segnale nel campo delle telecomunicazioni[8] e come base per inchiostri speciali utilizzati nelle eurobanconote. Più recentemente complessi chirali di lantanidi hanno mostrato attività chiroottiche inusuali quali alti fattori di g_{lum} [9] (vedi 1.3.2) e la capacità di intensificare il segnale di dicroismo circolare vibrazionale dei leganti[10] (effetto LIVE). Infine il paramagnetismo associato a questi ioni li rende adatti ad essere usati come agenti di contrasto in risonanza magnetica per immagini (in particolare complessi a base di Gd) e fa sì che la struttura dei loro complessi possa essere indagata utilizzando le tecniche NMR[11] (vedi Capitolo 2).

Scopo del lavoro

Sistemi emettitori di luce circolarmente polarizzata da impiegare, ad esempio, come sonde per molecole in sistemi biologici, hanno suscitato da alcuni anni un notevole interesse. Date le eccezionali proprietà come emettitore di luce circolarmente polarizzata ($g_{lum} = 1,38$) riportate per un complesso eterobimetallico a base di un legante canforato ($CsEu(hfbc)_4$, vedi 1.3.2), unite alla recente comprensione delle caratteristiche strutturali necessarie per avere alti fattori di g_{lum} , si è pensato di sintetizzare complessi a base di lantanidi che mostrassero alta emissione totale, oltre che buone proprietà chiroottiche. Dal momento che complessi a base di 2-tienoiltrifluoroacetilacetato ($Eu(TTA)_3$, vedi 1.2) avevano mostrato alte rese quantiche, è parso ragionevole tentare la sintesi di un legante che avesse come scheletro una molecola di canfora con in posizione 2 un gruppo 2-tienoile, da utilizzare per la preparazione di un complesso *tetrakis* di Europio. In prospettiva pareva anche interessante la sintesi di sistemi *tris* con la sfera di coordinazione saturata da una molecola donatrice bidentata come la fenantrolina e la sintesi di leganti

¹Il nome *lantanidi* deriva dal greco $\lambda\nu\theta\alpha\nu\epsilon\upsilon\nu$ (*stare nascosti*) a causa della difficoltà che incontrarono ad essere separati gli uni dagli altri e per le loro proprietà esotiche che li distinguono dal resto della transizione.

in cui venisse variato il sostituente in posizione 2 della canfora in modo da soddisfare i requisiti energetici relativi alla posizione del tripletto per avere un trasferimento efficiente al metallo (vedi 1.1.1).

Inoltre, reputando il ruolo della catena perfluoroalchilica fondamentale per l'ottenimento di una struttura rigida, grazie alle interazioni dei dipoli $C - F$ con il catione alcalino, e quindi per buone proprietà emissive e chiroottiche, è stato sintetizzato un nuovo legante per acilazione del carvone con un derivato dell'acido eptafluorobutirrico, il quale è stato poi utilizzato per la sintesi del complesso *tetrakis* di *Eu*. Per la caratterizzazione strutturale via spettroscopia NMR di tutti questi sistemi sono stati sintetizzati complessi di altri lantanidi e gli shift e i tempi di rilassamento sono stati messi a confronto utilizzando le tecniche riportate in 2.2.1.

Capitolo 1

Generale

1.1 Proprietà spettroscopiche

Le proprietà spettroscopiche degli ioni trivalenti di lantanidi (Ln^{3+}) sono descrivibili nello schema di accoppiamento di Russel-Saunders; si possono costruire i simboli di termine atomico nel modo usuale ($^{2S+1}L_J$) prendendo in considerazione il numero quantico di spin totale dello ione, S , il momento angolare orbitale totale, L ed il termine di accoppiamento spin-orbita[12] ($J = L + S$, Figura 1.1). Le transizioni elettroniche avvengono

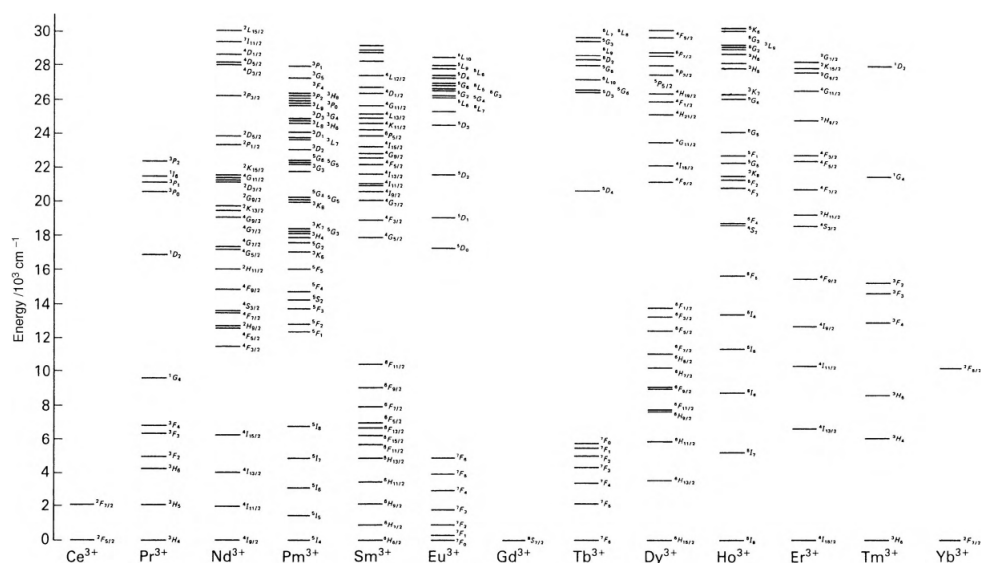


Figura 1.1: Energie dei livelli degli ioni Ln^{3+} [12]

quindi tra questi livelli, mentre gli effetti del campo dei leganti, contrariamente a quanto accade per gli elementi della serie d , sono molto più piccoli (dell'ordine di 100 cm^{-1} e possono quindi essere trattati come perturbazioni) in quanto gli orbitali f sono schermati dagli orbitali più esterni $5s$ e $5p$. Le righe di assorbimento ed emissione appaiono dunque strette, comparabili a quelle relative agli ioni isolati. Le transizioni di dipolo magnetico $f \rightarrow f$ sono permesse per simmetria (cfr. Tabella 1.1) ma hanno una bassa forza del-

l'oscillatore, le transizioni di dipolo elettrico invece, sebbene proibite per simmetria (cfr. *regola di Laporte*[12]) in un ambiente centrosimmetrico, acquistano intensità sotto gli effetti del campo dei leganti o di altri meccanismi, quali accoppiamenti vibronici e mescolamento con funzioni d'onda di parità opposta (e.g. orbitali $5d$, orbitali dei leganti, etc.). L'accoppiamento spin-orbita rilassa la regola di selezione $\Delta S = 0$; tali transizioni sono dunque osservabili in assorbimento anche se con coefficienti di estinzione molto bassi ($\epsilon \approx 10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Alcune di queste transizioni sono però estremamente sensibili all'ambiente dei coordinazione (*hypersensitive transitions*[1, 15]) in quanto la loro intensità aumenta notevolmente al diminuire della simmetria del complesso; tali transizioni sono transizioni di dipolo elettrico indotto con carattere quadrupolare (cfr. ancora Tabella 1.1) che avvengono tramite un meccanismo di accoppiamento tra la distribuzione quadrupolare della densità elettronica dovuta agli elettroni $4f$ del lantanide ed il dipolo del legante[12].

Tabella 1.1: Regole di selezione per transizioni atomiche[12]

Dipolo elettrico	Dipolo magnetico	Quadrupolo elettrico
$\Delta J = 0, \pm 1$ ($0 \leftrightarrow 0$)	$\Delta J = 0, \pm 1$ ($0 \leftrightarrow 0$)	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ ($0 \leftrightarrow 0, 1$ o $\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$)
$\Delta M = 0, \pm 1$	$\Delta M = 0, \pm 1$	$\Delta M = 0, \pm 1 \pm 2$
cambiamento di parità	mantenimento di parità	mantenimento di parità
$\Delta l = \pm 1$	$\Delta l = 0$	$\Delta l = 0, \pm 2$
$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
$\Delta L = 0, \pm 1$ ($0 \leftrightarrow 0$)	$\Delta L = 0$ ($0 \leftrightarrow 0$)	$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$ ($0 \leftrightarrow 0, 1$)

1.1.1 Proprietà emissive

Tali transizioni possono essere però convenientemente osservate in emissione se, come già proposto da Werssman nel 1942[14], il lantanide si trova in un complesso con leganti capaci di assorbire la radiazione luminosa e di trasferire l'energia ad un livello eccitato del centro metallico sul quale avviene poi l'emissione (emissione sensibilizzata).

Un legante dotato di un gruppo cromoforico capace di assorbire la radiazione luminosa tramite una transizione elettricamente permessa (e.g. una transizione $\pi \rightarrow \pi^*$, nel caso dei dichetonati) passa, in seguito all'eccitazione, ad uno stato di singoletto (S_1). In seguito, grazie all'accoppiamento spin-orbita, dovuto alla presenza di un atomo pesante, può avvenire una conversione intersistema ad uno stato di tripletto T_1 . A questo punto l'energia può essere trasmessa al livello $4f$ energeticamente più vicino del lantanide il quale emette radiazione luminosa (Figura 1.2).

Mentre la conversione intersistema compete con la fluorescenza, il processo di trasferimento energetico legante-metallo, essendo relativamente lento, compete con la fosforescenza del legante; d'altra parte, sebbene ci siano alcuni casi riportati in letteratura[15], il tempo di vita del singoletto è troppo breve per trasferire in modo efficiente direttamente energia al metallo[1].

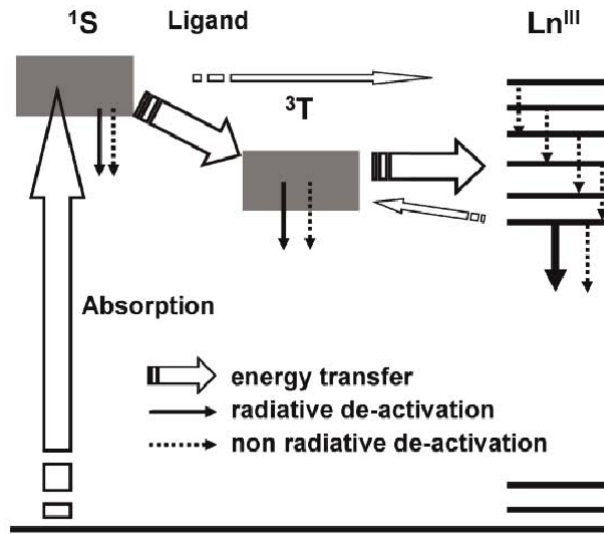


Figura 1.2: Percorso energetico durante l'emissione sensibilizzata[1]

Meccanismi di trasferimento energetico

I meccanismi che governano il trasferimento di energia sono riconducibili a due casi: *Foster resonant energy transfer* (FRET), e *Dexter*. Il meccanismo di tipo Dexter avviene tramite una sovrapposizione degli orbitali del legante e del metallo in quanto coinvolge il trasferimento di due elettroni (cfr. Figura 1.3[16]). Lo spettro di fosforescenza del legante

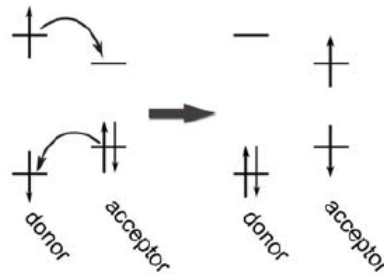


Figura 1.3: Trasferimento di tipo Dexter[16]

$(F_d(\nu))$ deve avere quindi una sovrapposizione non nulla con la banda di assorbimento del lantanide accettore $(\epsilon_a(\nu))$ e la costante che descrive il trasferimento di energia al metallo k_{DET} è[17]:

$$k_{DET} = \frac{2\pi}{h} e^{-\frac{2R}{L}} \int_0^{\infty} F_d(\nu) \epsilon_a(\nu) d\nu \quad (1.1)$$

con

$$\int_0^{\infty} F_d(\nu) d\nu = \int_0^{\infty} \epsilon_a(\nu) d\nu = 1 \quad (1.2)$$

dove R è la distanza tra il donatore e l'accettore e L è la somma dei rispettivi raggi di van der Waals.

Il meccanismo di tipo Foster coinvolge un accoppiamento tra il momento di dipolo associato allo stato di tripletto T_1 con quello associato agli orbitali $4f$; in questo caso la costante di trasferimento k_{FET} è[1]:

$$k_{FET} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (1.3)$$

dove τ_0 è il tempo di vita della fluorescenza del donatore in assenza dell'accettore, R la distanza tra il donatore e l'accettore e R_0 la distanza R a cui si ha il 50% del trasferimento che per i lantanidi vale generalmente 5-20 Å, e può comunque essere stimata dai dati spettroscopici, tenendo conto che, a meno di una costante numerica α , è uguale a:

$$R_0^6 = \alpha \kappa^2 Q_d \eta^{-4} \left[\frac{\int_0^\infty \epsilon_a(\nu) F_d(\nu) \nu^4 d\nu}{\int_0^\infty F_d(\nu) d\nu} \right] \quad (1.4)$$

con Q_d la resa quantica del donatore in assenza dell'accettore, η l'indice di rifrazione e κ un parametro che dipende dall'orientazione dei dipoli del donatore e dell'accettore approssimabile con $\kappa \approx \frac{2}{3}$ nel limite isotropo.

Condizioni per un efficiente trasferimento energetico

Qualunque sia il meccanismo coinvolto, affinché il trasferimento energetico sia efficiente, la separazione energetica tra il tripletto del donatore e il livello accettore del lantanide deve essere compresa tra 2500-3500 cm^{-1} [1], per valori superiori infatti la sovrapposizione tra il livello donatore ed accettore è scarsa, mentre per valori inferiori diventa non trascurabile il fenomeno di retro-trasferimento metallo-legante attivato termicamente. La presenza di tale trasferimento fa sì che il tempo di vita della luminescenza dipenda dalla temperatura, in particolare all'aumentare della temperatura lo stato luminescente del lantanide viene disattivato in quanto il retro-trasferimento è un processo endotermico[17]. Il legante deve essere quindi attentamente progettato tenendo conto dei suoi livelli elettronici e spesso è necessaria una ottimizzazione fine della sua struttura.

1.2 β -dichetonati

Data l'ossofilicità degli ioni Ln^{3+} , i β -dichetonati sono buoni coordinanti per i lantanidi, permettono abbastanza agevolmente la preparazione di complessi sia *tris* che *tetrakis* e la natura bidentata del legante permette di ottenere sistemi spesso stabili e facilmente maneggiabili all'aria. È da notare che le specie *tetrakis* sono coordinativamente sature e sono specie ioniche in cui la natura del controcatone (generalmente un catione alcalino ma anche uno ione ammonio) può giocare un ruolo fondamentale nel definirne la struttura e le proprietà spettroscopiche, mentre le specie *tris* sono neutre ma coordinativamente insature e tendono a coordinare assialmente molecole di acqua o di solvente o altre basi di Lewis (e.g. bipyridili, fenantrolina). Inoltre i β -dichetonati si sono rivelati particolarmente efficienti nella sensibilizzazione dell' Eu^{3+} : la modifica dei sostituenti alle posizioni

1 e 3 permettono di ottimizzare in modo opportuno i livelli energetici, in più il centro metallico si trova sufficientemente vicino agli atomi di ossigeno per avere il trasferimento di energia (circa 2,3-2,4 Å, e, come visto, entrambi i meccanismi di trasferimento dipendono in modo critico dalla distanza donatore accettore)[18]. In particolare sono stati preparati complessi $Eu(TTA)_3L$ (TTA = 2-tienoiltrifluoroacetilacetato, L un legante bidentato per completare la sfera di coordinazione del lantanide) con ottime proprietà emissive[19, 1]: il complesso con L=dibenzilsolfossido mostrava al 2011 la resa quantica a stato solido più alta misurata per un complesso di Eu^{3+} (85%)[20, 19]. Dato il coefficiente di estinzione associato alla transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ sui β -dichetonati ($\epsilon > 10^4$) e l'ampio *shift di Stokes* che tali complessi sono in grado di raggiungere ($\lambda_{abs} \approx 350$ nm e $\lambda_{em} \approx 610$ nm per Eu^{3+}), β -dichetonati di Eu^{3+} sono stati impiegati con risultati incoraggianti come convertitori di spettro in celle fotovoltaiche[21] e come droganti in LED organici[6, 7].

1.3 Proprietà chiroottiche di complessi di Ln^{3+}

1.3.1 Dicroismo circolare elettronico centrato sui leganti

Nel caso di complessi di Ln^{3+} chirali non racemi, è osservabile un segnale di dicroismo circolare elettronico (ECD) centrato sui leganti. In funzione delle loro proprietà spettroscopiche, nella regione di assorbimento degli usuali cromofori organici, non sono presenti transizioni del metallo di forza dell'oscillatore apprezzabile; inoltre, nel caso dei lantanidi, il dicroismo circolare centrato sul legante non è apprezzabilmente influenzato da quello centrato sul metallo, in quanto il legame metallo-legante è ben descritto da un'interazione quasi puramente elettrostatica. Data la sensibilità di questa spettroscopia per gli aspetti strutturali, è possibile, almeno in linea teorica, ottenere informazioni riguardanti la conformazione assunta dai leganti e la loro mutua posizione nello spazio. Infine è da notare che essendo la spettroscopia elettronica una spettroscopia *veloce*, i processi di scambio tra leganti e la maggior parte dei processi dinamici che tali complessi possono subire in soluzione sono lenti su questa scala dei tempi e le informazioni così ottenibili sono complementari a quelle ottenute tramite la spettroscopia NMR (Vedi Cap. 2).

1.3.2 Luminescenza circolarmente polarizzata

Sistemi luminescenti chirali non racemi sono in linea di principio in grado di emettere con intensità diverse la luce circolarmente polarizzata destra da quella sinistra, il fenomeno è indicato come *luminescenza circolarmente polarizzata* (CPL). Il parametro convenientemente utilizzato per quantificare questo fenomeno è il *fattore di anisotropia di luminescenza* g_{lum} , definito[22, 23]:

$$g_{lum} = \frac{I_L - I_R}{(I_L + I_R)/2} = \frac{\Delta I}{I_{TOT}} \quad (1.5)$$

dove I_L e I_R sono le intensità rispettivamente del fascio circolarmente polarizzato sinistro e destro, g_{lum} vale dunque 0 per campioni racemi o non chirali e $|2|$ è il valore massimo che può assumere. Nel caso di complessi chirali di lantanidi, le transizioni $f \rightarrow f$

si prestano, per le caratteristiche descritte finora, ad essere studiate tramite misure di CPL; molti complessi di lantanidi, ed in particolare di Europio, infatti mostrano g_{lum} dell'ordine di 0, 1-0, 5 e persino di 1, 38 nel caso eccezionale del complesso *tetrakis* Cs-Eu-(3)-eptaffluorobutirilcanforato (d'ora in poi $CsEu(hfbc)_4$, Figura 1.4), mentre per molecole organiche è dell'ordine di 10^{-2} - 10^{-3} [9, 24, 25]. Al contrario dell'ECD centrato sui leganti, il segnale di CPL risente solo dell'ambiente più prossimo al metallo, ed è sensibile a variazioni nell'ambiente di coordinazione, è stato dunque possibile impiegare questi sistemi come sonde per anioni e per il pH sia in *in vitro* che *in cellulo*, grazie alla selettività della tecnica dovuta alle caratteristiche emissive di tali complessi[9, 26].

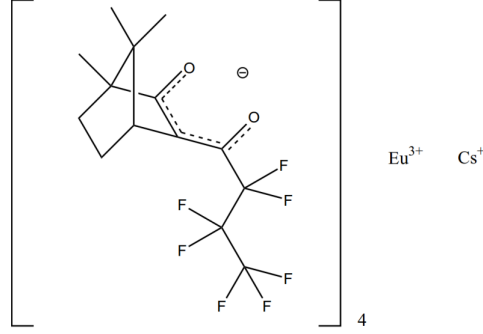


Figura 1.4: Cs-Eu-(3)-eptaffluorobutirilcanforato

1.3.3 Meccanismi CPL

Come già detto, tutte le transizioni di tipo $f \rightarrow f$ sono elettricamente proibite se non si prendono in considerazione la perturbazione dovuta al legante ed il mescolamento della transizione con orbitali di opposta parità. Come noto, ad una transizione è associata un'attività chiroottica se la sua forza rotazionale è diversa da 0; la forza rotazionale R_{ij} di una transizione tra uno stato i ed uno stato j è definita come[22]:

$$R_{ij} = \Im[\langle i | \hat{\boldsymbol{\mu}} | j \rangle \cdot \langle j | \hat{\boldsymbol{m}} | i \rangle] = \Im \boldsymbol{\mu}_{ij} \cdot \boldsymbol{m}_{ji} \quad (1.6)$$

dove $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ e $\hat{\boldsymbol{m}}$ sono rispettivamente gli operatori associati al momento di transizione elettrico e magnetico e quindi la transizione magneticamente permessa deve acquistare un momento di dipolo elettrico; questo può avvenire tramite due meccanismi limite: *coupling statico* e *coupling dinamico*.

Coupling statico

Sotto gli effetti del campo disimmetrico dei leganti, l'hamiltoniano per gli elettroni f , \hat{H}_{4f} , può essere scritto[27]:

$$\hat{H}_{4f} = \hat{H}_{4f}(SLJ) + \hat{H}_{SO} + \hat{V}_g + \hat{V}_u \quad (1.7)$$

dove il primo termine contiene il termine di energia cinetica degli elettroni, la repulsione elettrone-elettrone e l'attrazione elettrone-nucleo, il secondo termine contiene l'accoppiamento spin-orbita, mentre il termine \hat{V}_g descrive il mescolamento J - J e la separazione

tra i livelli J ed opera all'interno degli stati $4f$, ed il termine \hat{V}_u descrive il mescolamento degli stati $4f$ con stati di opposta parità (questi ultimi due operatori sono infatti rispettivamente *gerade* ed *ungerade* sotto l'operazione di inversione) e fa sì che gli orbitali $4f$ si mescolino con le configurazioni $4f^{N-1}5d$ e $4f^{N-1}ng$ per acquistare $\mu_{ij} \neq 0$ e quindi forza rotazionale.

Trattando come perturbatori gli ultimi tre termini dell'equazione 1.7, Richardson classificò le transizioni dei lantanidi in base ai termini perturbativi da considerare per ottenere momenti di dipolo elettrico e magnetico non nulli (Tabella 1.2).

Tabella 1.2: Classificazione delle transizioni sui lantanidi secondo F. Richardson[27]

Tipo	ΔS	ΔL	ΔJ
1	0	0	$0, 1 (J \neq 0 \neq J')$
2	0	0	$1 (J \circ J' = 0)$
3	0	> 0	$0, 1 (J \neq 0 \neq J')$
4	0	> 0	$1 (J \circ J' = 0)$
5	0	≥ 0	$2 \leq \Delta J \leq 6 (J \circ J' = 0)$
6	0	≥ 0	$2, 4 \circ 6 (J \circ J' = 0)$
7	0	≥ 0	$3 \circ 5 (J \circ J' = 0)$
8	0	≥ 0	$0 (J \circ J' = 0)$
9	> 0	≥ 0	$0, 1 (J \neq 0 \neq J')$
10	> 0	≥ 0	$1 (J \circ J' = 0)$
11	> 0	≥ 0	$2 \leq \Delta J \leq 6 (J \circ J' = 0)$
12	> 0	≥ 0	$2, 4 \circ 6 (J \circ J' = 0)$
13	> 0	≥ 0	$3 \circ 5 (J \circ J' = 0)$
14	> 0	≥ 0	$0 (J \circ J' = 0)$

Inoltre lo stesso Richardson propose un'ulteriore suddivisione in classi delle transizioni in base al loro carattere relativo (Tabella 1.3[27]):

- classe E , caratterizzata da un'alta forza di dipolo elettrico
- classe R , caratterizzata da un'alta forza rotazionale
- classe D , caratterizzata da un alto fattore di asimmetria

Alla classe R appartengono le transizioni permesse magneticamente ed elettricamente e mostrano un intenso segnale CD e CPL, mentre alla classe D appartengono transizioni magneticamente permesse ma elettricamente proibite: in questa classe vanno dunque ricercate le transizioni associate ad un g_{lum} alto; infatti considerando la forza rotazionale R_{ij} e la forza di dipolo $D_{ij} = |\mathbf{m}_{ij}|^2 + |\boldsymbol{\mu}_{ji}|^2$:

$$g_{lum} = \frac{4R_{ij}}{D_{ji}} = \frac{4|\mathbf{m}_{ij}|}{|\boldsymbol{\mu}_{ji}|} \cos \theta_{\mathbf{m}, \boldsymbol{\mu}} \quad (1.8)$$

nell'approssimazione che $D_{ji} = |\boldsymbol{\mu}_{ji}|^2$, con $\theta_{\mathbf{m}, \boldsymbol{\mu}}$ l'angolo tra il momento di dipolo di transizione elettrico e quello magnetico; si vede dunque che, a parità di $\theta_{\mathbf{m}, \boldsymbol{\mu}}$, g_{lum} alti si

Tabella 1.3: Classificazione delle transizioni per forza di dipolo elettrico, forza rotazionale e fattore di asimmetria[27]

Classe	Tipo di transizione ^a	Classe	Tipo di transizione ^a
forza di dipolo elettrico relativo			
<i>EI</i>	1, 3, 5, 6	<i>EIII</i>	2, 4, 7, 8
<i>EII</i>	9, 11, 12	<i>EIV</i>	10, 13, 14
<i>EI > EII > EIII > EIV</i>			
forza rotazionale relativa			
<i>RI</i>	1,	<i>RIII</i>	4, 7, 8, 10, 11, 12
<i>EII</i>	2, 3, 5, 6, 9	<i>RIV</i>	13, 14
<i>RI > RII > RIII > RIV</i>			
fattore di asimmetria relativo			
<i>DI</i>	2, 10	<i>DIII</i>	3, 5, 6, 11, 12
<i>DII</i>	2, 4, 7, 8, 9, 13, 14		
<i>DI > DII > DIII</i>			

^a cfr. Tabella 1.2.

ottengono per transizioni con $|\boldsymbol{\mu}_{ji}| \approx 0$ e $|\boldsymbol{m}_{ij}| > 0$.

Considerando un complesso di Europio luminescente, ci si aspetta che la transizione ipersensitiva ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ a 613 nm sia intensa, mentre ci si aspetta un fattore g_{lum} alto per la transizione ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ a 590 nm (Tabella 1.4[27]).

Tabella 1.4: Classificazione delle transizioni emissive nei complessi di Eu^{3+} [27]

Transizione	$\lambda_{appr.}$	classificazione		
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	580 nm	<i>EIV</i>	<i>RIV</i>	<i>DII</i>
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	590 nm	<i>EIV</i>	<i>RIII</i>	<i>DI</i>
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	613 nm	<i>EII</i>	<i>RIII</i>	<i>DIII</i>
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	650 nm	<i>EIV</i>	<i>RIV</i>	<i>DII</i>
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	690 nm	<i>EII</i>	<i>RIII</i>	<i>DIII</i>

Per questo meccanismo, nel caso di complessi ottacoordinati con simmetria assiale, il segnale CD o CPL segue un andamento con l'*angolo di twist* α del tipo $\cos 4\alpha$: dovrebbe dunque annullarsi per $\alpha = 0^\circ, 90^\circ$ e 45° (i primi due casi corrispondono ad un prisma a base quadrata mentre l'ultimo ad un antiprisma) ed essere massimo per $\alpha = 22,5^\circ$ [28].

Coupling dinamico

Il valore insolitamente grande del g_{lum} associato alla transizione ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ nel complesso $CsEu(hfbc)_4$, non può essere razionalizzato ricorrendo solo al meccanismo di *coupling statico*, in quanto studi della geometria del complesso in soluzione, determinata tramite NMR (vedi 2.2.1), condotti da Di Bari et al., hanno mostrato che il valore dell'angolo

di *twist* è di $-41,4^\circ$, il che conferisce al complesso una geometria quasi idealmente antiprismatica fornendo un poliedro di coordinazione achirale[29]; d'altra parte neanche la chiralità intrinseca del legante da sola è sufficiente a spiegare tale valore. Il caso è

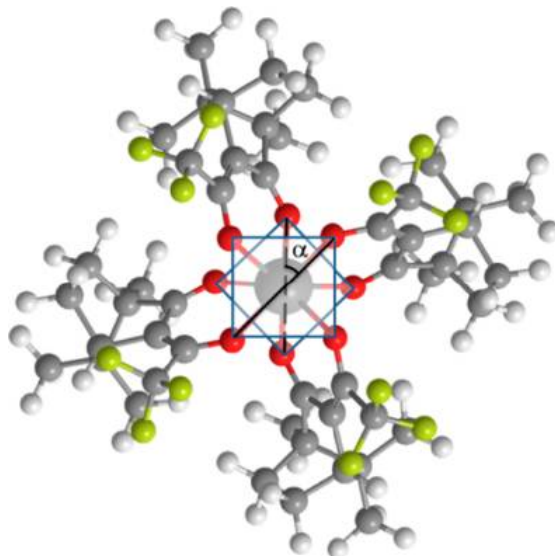


Figura 1.5: Struttura in soluzione ($CDCl_3$) del complesso $CsYb(hfbc)_4$ [29] (vedi 2.2.1)

però spiegabile ricorrendo al modello di *coupling dinamico* che si basa sull'interazione tra il momento di multipolo elettrico principale della transizione centrata sul lantanide (quadrupolo) e il momento di dipolo elettrico sui leganti che tale transizione induce.

Prendiamo qualitativamente in considerazione il caso di un complesso appartenente alla classe di simmetria C_4 (come appunto $CsEu(hfbc)_4$). In Figura 1.6 sono rappresentati due delle 4 porzioni β -dichetonato coordinanti il centro metallico sul quale è centrata una transizione di carattere quadrupolare (che appartiene alla rappresentazione irriducibile E nel gruppo puntuale considerato) a cui è associato un momento magnetico \mathbf{m}_{Ln} diretto, nella convenzione qui adottata, lungo l'asse y . Il quadrupolo induce un momento di dipolo elettrico $\boldsymbol{\mu}_{lig}$ sulla transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ allineata sul piano del dichetonato; nel caso a bassa energia (oscillatori in anti-fase, come riportato in Figura 1.6), le componenti che appartengono alla rappresentazione irriducibile A (dirette lungo l'asse z) si annullano tra loro, mentre le componenti che appartengono alla rappresentazione E (dirette lungo y) danno luogo ad un dipolo $\boldsymbol{\mu}_{Dyn.Coup.}$ allineato con \mathbf{m}_{Ln} , in questo modo la transizione acquista forza rotazionale tramite un'interazione quadrupolo (Ln)-dipolo indotto (legante). Per questo tipo di meccanismo il valore massimo di accoppiamento si ha in una geometria antiprismatica, in cui l'angolo di *twist* è uguale a 45° .

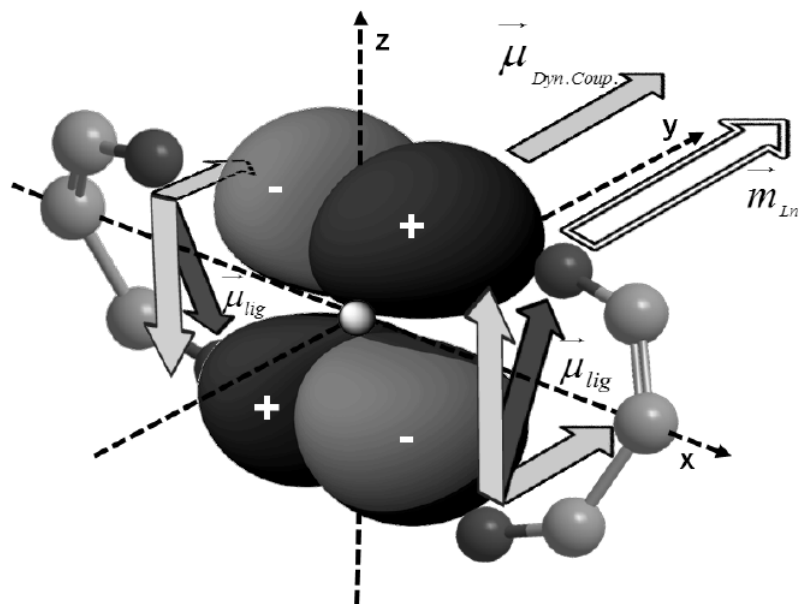


Figura 1.6: Meccanismo di *coupling dinamico*[30]

Capitolo 2

Studio di complessi di lantanidi tramite spettroscopia NMR

2.1 Nozioni di NMR di sistemi paramagnetici

2.1.1 Shift indotto dai lantanidi

In un complesso lantanidico (eccetto che per i complessi a base di Lantanio e di Lutezio), i nuclei osservati all’NMR risentono di uno *shift paramagnetico* (o *shift iperfine*); lo *shift* paramagnetico osservato si compone di due termini: $\delta^{para} = \delta^c + \delta^{pc}$, dove δ^c è lo *shift di contatto* (detto anche *shift di contatto di Fermi*) e deriva dal fatto che l’elettrone ha una probabilità non nulla di trovarsi sul nucleo osservato, tale contributo si propaga tramite i legami covalenti ed ha generalmente effetto fino a 4 legami, a meno di coniugazioni estese[31].

Al contrario δ^{pc} è detto *shift di pseudocontatto* e deriva dal fatto che in presenza di un campo magnetico i momenti magnetici degli elettroni spaiati si riorientano parzialmente, il che crea un campo magnetico aggiuntivo che interagisce con il nucleo osservato. In presenza di leganti, gli effetti di campo cristallino sulla combinazione dei contributi degli spin e degli orbitali al momento angolare totale fanno sì che il tensore della suscettività magnetica divenga anisotropo¹, e dunque lo shift subito da ciascun nucleo dipende dalla sua orientazione, oltre che dalla sua distanza relativa dal nucleo paramagnetico[31, 32].

In termini quantitativi si ha che il momento di dipolo magnetico indotto $\boldsymbol{\mu}$ e il campo magnetico esterno \mathbf{B}_0 sono direttamente proporzionali tramite il tensore della suscettività magnetica $\tilde{\chi}$ [31, 33]:

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{\tilde{\chi}\mathbf{B}_0}{\mu_0} \quad (2.1)$$

¹È da notare che il contributo di pseudocontatto è nullo per il Gd^{3+} , a causa della configurazione elettronica $4f^7$.

Il campo magnetico aggiuntivo \mathbf{B}' sentito da un nucleo a distanza r dal centroide della distribuzione elettronica è:

$$\mathbf{B}' = \frac{1}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\mu}r^2 - 3(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} = \tilde{\mathbf{T}}\boldsymbol{\mu} = \tilde{\mathbf{T}}\tilde{\boldsymbol{\chi}}\mathbf{B}_0 \quad (2.2)$$

con

$$\tilde{\mathbf{T}} = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{r^5} \begin{pmatrix} 3x^2 - r^2 & xy & xz \\ yx & 3y^2 - r^2 & yz \\ zx & zy & 3z^2 - r^2 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

In seguito ad una riorientazione isotropa, lo *shift* di pseudocontatto sarà dunque $\delta^{pc} = -\frac{1}{3}tr(\tilde{\mathbf{T}}\tilde{\boldsymbol{\chi}})$, ossia, orientando gli assi cartesiani lungo le componenti principali del tensore della suscettività:

$$\delta^{pc} = \frac{1}{12\pi} \left[\left(\chi_{zz} - \frac{\chi_{xx} + \chi_{yy}}{2} \right) \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} + \frac{3}{2}(\chi_{xx} - \chi_{yy}) \frac{\sin^2\theta \cos 2\varphi}{r^3} \right] \quad (2.4)$$

con θ e φ i due angoli che definiscono insieme ad r la posizione del nucleo in questo sistema di riferimento. Nel caso di molecole con una simmetria C_3 o superiore, essendo $\chi_{xx} = \chi_{yy} = \chi_{\perp}$, e $\chi_{zz} = \chi_{\parallel}$, la 2.4 diventa:

$$\delta^{pc} = D \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \quad (2.5)$$

con $D = \frac{1}{12\pi}(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$.

In conclusione il *chemical shift* osservato per un nucleo sarà la somma del contributo iperfine e di un contributo diamagnetico:

$$\delta^{obs} = \delta^{dia} + \delta^c + \delta^{pc} \quad (2.6)$$

Data la natura principalmete elettrostatica delle interazioni tra il lantanide e gli atomi donatori del complesso, il contributo di contatto è piccolo rispetto al termine di pseudocontatto ed inoltre si esaurisce entro 3/4 legami dal centro metallico, la 2.6 può dunque con buona approssimazione essere ridotta a:

$$\delta^{obs} = \delta^{dia} + \delta^{pc} \quad (2.7)$$

Il contributo diamagnetico può essere stimato in prima approssimazione prendendo come riferimento gli shift dei nuclei nel legante libero o meglio, prendendo come riferimento gli *shift* di complessi analoghi di La^{3+} o Lu^{3+} , in questo modo, visto che D dipende principalmete dalla natura del metallo, la 2.5 fornisce un'informazione sulla posizione del nucleo osservato nel complesso.

2.1.2 Aumento della velocità di rilassamento indotto dai lantanidi

In un complesso paramagnetico inerte, ossia in assenza di fenomeni di scambio chimico, un nucleo è caratterizzato da una velocità di rilassamento (ρ^{obs}) che è la somma di un contributo paramagnetico (ρ^{para}) e di uno diamagnetico (ρ^{dia}). Il contributo paramagnetico deriva da due meccanismi: il *rilassamento dipolare* ed il *rilassamento di Curie*.

Rilassamento dipolare

Il rilassamento dipolare deriva dall'interazione diretta del nucleo con gli elettroni spaiati del centro paramagnetico e dipende dal tempo di correlazione (τ_c) tramite la funzione di densità spettrale. Il tempo di correlazione complessivo del sistema dipende da un contributo elettronico (τ_s), uno rotazionale (τ_r) ed uno dovuto allo scambio chimico (τ_m); si ha dunque: $\tau_c^{-1} = \tau_s^{-1} + \tau_r^{-1} + \tau_m^{-1}$; per sistemi di medio-piccole dimensioni, come quelli trattati in questo lavoro, il τ_r^{-1} è dell'ordine di $10^{11} - 10^9 \text{ sec}^{-1}$, mentre τ_s^{-1} è dell'ordine di 10^{13} sec^{-1} , se il contributo di scambio è trascurabile si ha che: $\tau_c^{-1} \approx \tau_s^{-1}$. In tal caso si ha che la velocità di rilassamento longitudinale ρ_1^{dip} è descritta da[32]:

$$\rho_1^{dip} = \frac{2}{15} \frac{A^{dip}}{r^6} f_1^{dip}(\omega, \tau_c) \quad (2.8)$$

Dove A^{dip} è una costante dipendente dal momento angolare totale J del lantanide e $f_1^{dip}(\omega, \tau_c)$ un termine che contiene le funzioni di densità spettrale. Analogamente, per la velocità di rilassamento trasversale ρ_2^{dip} :

$$\rho_2^{dip} = \frac{1}{15} \frac{A^{dip}}{r^6} f_2^{dip}(\omega, \tau_c) \quad (2.9)$$

Dal momento che per i campi comunemente utilizzati in spettroscopia NMR, si ha che $(\omega\tau_c)^2 \ll 1$, i termini $f^{dip}(\omega, \tau_c)$ possono essere approssimati come $f_1^{dip}(\omega, \tau_c) \approx 10\tau_c$ e $f_2^{dip}(\omega, \tau_c) \approx 20\tau_c$, il che riduce la 2.8 e la 2.9 a:

$$\rho_1^{dip} = \rho_2^{dip} = \frac{4}{3} \frac{A^{dip}}{r^6} \tau_c \quad (2.10)$$

e dunque le velocità di rilassamento trasversale e longitudinale sono uguali per il meccanismo di rilassamento dipolare.

Rilassamento di Curie

Il rilassamento di Curie deriva dal fatto che il nucleo, dato il tempo di vita del suo stato eccitato, si accoppia con il momento magnetico medio dell'intera molecola generato dalla polarizzazione elettronica indotta dal campo magnetico esterno; per questo tipo di accoppiamento il tempo di correlazione è dato da il tempo di correlazione rotazionale ² (trascurando ancora lo scambio chimico) e si ha che:

$$\rho_1^{Curie} = \frac{2}{5} \frac{A^{Curie}}{r^6} f_1^{Curie}(\omega, \tau_r) \quad (2.11)$$

$$\rho_2^{Curie} = \frac{1}{5} \frac{A^{Curie}}{r^6} f_2^{Curie}(\omega, \tau_r) \quad (2.12)$$

² τ_r può essere stimato dall'equazione di Stokes: $\tau_r = \frac{\eta M_R}{d N_A k_b T}$, con η la viscosità della soluzione, M_R la massa molare della molecola, d la densità della soluzione, N_A il numero di Avogadro e k_b la costante di Boltzmann.

Dove A^{Curie} è una costante che dipende, oltre che dal momento angolare totale J , dalla temperatura come $\frac{1}{T^2}$ ³ e dal campo magnetico esterno. Ancora nell'ipotesi che $(\omega\tau_c)^2 \ll 1$, $f_1^{Curie}(\omega, \tau_r) \approx 6\tau_r$ e $f_2^{Curie}(\omega, \tau_r) \approx 7\tau_r$ e dunque, anche in questa approssimazione, il contributo di Curie, al contrario di quello dipolare, è diverso per i due rilassamenti:

$$\rho_1^{Curie} = \frac{6}{5} \frac{A^{Curie}}{r^6} \tau_r \quad (2.13)$$

$$\rho_2^{Curie} = \frac{7}{5} \frac{A^{Curie}}{r^6} \tau_r \quad (2.14)$$

2.1.3 Misura della velocità di rilassamento longitudinale

Come visto finora, per entrambi i meccanismi esaminati, il contributo paramagnetico al rilassamento longitudinale e trasversale contiene, tramite la dipendenza da r , informazioni sulla posizione del nucleo nel complesso. Mentre il tempo di rilassamento trasversale può essere stimato dalla larghezza della riga, il tempo di rilassamento longitudinale può essere misurato facilmente ricorrendo ad una sequenza di *inversion recovery*. In un esperimento di *inversion recovery*, la magnetizzazione M_{0z} viene invertita da un impulso a 180° , trascorso un tempo durante il quale la magnetizzazione decade parzialmente, viene fatto seguire un impulso a 90° per riportare la magnetizzazione sul piano xy , immediatamente il ricevitore registra il decadimento dell'induzione libera (FID). La sequenza viene ripetuta facendo intercorrere tempi diversi t tra i due impulsi; da un'analisi del profilo di intensità di ciascun picco in funzione del tempo tra gli impulsi si può ricavare il tempo di rilassamento longitudinale T_1 tramite una regressione sull'equazione che descrive l'andamento della magnetizzazione lungo z in funzione di t :

$$M_z(t) = M_{0z}(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (2.15)$$

A questo punto il contributo paramagnetico al rilassamento longitudinale si può stimare come $\rho_1^{para} = \frac{1}{T_1} - \rho_1^{dia}$; ρ_1^{dia} può essere approssimato come la velocità di rilassamento del nucleo nel legante libero ρ_1^{free} , o ancora prendendo come riferimento i complessi di La^{3+} o Lu^{3+} ; per piccole molecole vale in genere $0,5-1 \text{ sec}^{-1}$, mentre $\frac{1}{T_1}$ è generalmente superiore di 1-2 ordini di grandezza.

2.1.4 Processi di scambio chimico

Scambio veloce

Come noto un processo si definisce veloce su scala NMR se la sua costante cinetica k è $k \gg 2\pi\omega_0\Delta\delta$ (con ω_0 la frequenza di Larmor e $\Delta\delta$ la differenza di *chemical shift* del segnale nelle due o più specie coinvolte), in questo caso si vede un solo *set* di segnali ad un *chemical shift* che è $\delta = \sum_i x_i\delta_i$ (δ_i e x_i sono rispettivamente i *chemical shift* per un dato segnale e la frazione molare della specie i -esima). Questo è spesso il caso di equilibri

³Tenendo conto che $\tau_c \propto \frac{\eta}{T}$, complessivamente $\rho_1^{Curie}, \rho_2^{Curie} \propto \frac{1}{T^3}$.

in cui è coinvolta una coordinazione assiale da parte del lantanide di molecole di acqua o di solvente. Rispetto al corrispondente segnale diamagnetico, il segnale associato è:

- spostato di alcuni *ppm* a campi più alti o più bassi in dipendenza dal segno di D ;
- la riga è più larga di alcuni Hertz;
- la sua velocità di rilassamento ρ_1 è più grande e comparabile con quella degli altri segnali paramagnetici.

Da un'analisi sulla larghezza di riga è possibile capire se è attivo un equilibrio su questa scala di tempi; per un segnale paramagnetico la larghezza a metà altezza di una riga $\Delta\nu$ può essere stimata tenendo conto di tutti i contributi presenti:

$$\Delta\nu_i = \frac{\rho_i}{\pi} \quad (2.16)$$

$$\Delta\nu = \Delta\nu_{dia} + \Delta\nu_J + \Delta\nu_{dip} + \Delta\nu_{Curie} \quad (2.17)$$

dove $\Delta\nu_{dia}$ è il contributo diamagnetico alla larghezza di riga (in genere circa $1Hz$)⁴, $\Delta\nu_J$ è dovuto alla eventuale presenza di accoppiamenti J non risolti e $\Delta\nu_{dip}$ e $\Delta\nu_{Curie}$ derivano rispettivamente dal rilassamento dipolare e di Curie e possono essere calcolati dalle equazioni 2.10 e 2.13 disponendo di una stima di τ_s e τ_r ; se la larghezza della riga osservata è maggiore di quella calcolata, allora è probabile che sia attivo un meccanismo di scambio a regime veloce. È inoltre possibile raffreddare il campione seguendo l'allargamento delle righe coinvolte nello scambio fino all'eventuale raggiungimento della temperatura di decoalescenza; tuttavia tale approccio è spesso limitato dal severo allargamento delle righe dovuto all'aumentare della velocità del rilassamento di Curie con $\frac{1}{T^3}$ che può portare a righe larghe fino a qualche migliaio di Hz, rendendole talvolta indistinguibili dalla linea di base.

Scambio lento

Al contrario se $k \ll 2\pi\omega_0\Delta\delta$, l'equilibrio attivo è lento sulla scala dei tempi NMR e si osserva un *set* di segnali per ogni specie che partecipa allo scambio. In questo caso ricade talvolta l'equilibrio tra specie *tris* e *tetrakis* nel caso di complessi omolettici di lantanidi e lo scambio tra legante libero e complesso in quanto, a causa del paramagnetismo, $\Delta\delta = |\delta_{complesso} - \delta_{legante}|$ può essere molto grande. In questi casi può essere utile ricorrere alla registrazione di mappe EXSY tramite la sequenza NOESY; per molecole medio-piccole i *cross-peak* dovuti all'effetto nucleare Overhauser hanno segno opposto rispetto ai picchi sulla diagonale, mentre quelli dovuti al trasferimento di magnetizzazione per scambio chimico hanno lo stesso segno⁵. Il *mixing time* dell'esperimento deve essere

⁴In questo contributo è considerato anche l'allargamento dovuto all'inomogeneità del campo

⁵Nel caso di molecole grandi per avere ancora questa differenziazione di segno nei *cross-peak* è necessario ricorrere a sequenze ROESY, che però, a causa della larghezza spettrale associata ai segnali paramagnetici, richiedono forti campi di *spin-lock* che possono generare artefatti e surriscaldare il campione.

dello stesso ordine del tempo di rilassamento longitudinale dei segnali osservati, per cui per ottenere le informazioni EXSY è necessario che anche lo scambio avvenga in modo apprezzabile durante tale tempo, si ha dunque che la costante di equilibrio deve essere $k > 5\frac{1}{T_1}$ [31]. Questo può porre gravi limitazioni nella registrazioni di mappe EXSY su sistemi fortemente paramagnetici (e.g. complessi a base di Tb), a cui sono associati tempi di rilassamento longitudinali corti (anche dell'ordine di 1 msec).

2.2 Assegnazione di uno spettro paramagnetico

L'assegnazione di uno spettro paramagnetico protonico è spesso ben lontana dall'essere banale. Per quanto detto finora, si hanno segnali:

- dispersi su tutta la finestra spettrale (spesso molto larga), il cui *chemical shift* è difficile da prevedere a priori;
- molto larghi a causa dei meccanismi di rilassamento che spesso impediscono di riconoscerne la molteplicità.

Tuttavia utilizzando le tecniche che la moderna spettroscopia NMR mette a disposizione, ed un'attenta applicazione dei principi fin qui esposti il compito può diventare relativamente semplice. Particolarmente utili risultano le mappe NOESY che, come già visto, danno anche informazioni sugli scambi chimici, in particolare se sono attivi equilibri legante libero-legato, è possibile un'assegnazione diretta della spettro paramagnetico se si conosce l'assegnazione dello spettro del legante. Sequenze HSQC e HMBC permettono di conoscere i *chemical shift* direttamente ed indirettamente legati ai protoni, tuttavia ancora nel caso di sistemi fortemente paramagnetici, il rilassamento trasversale può portare a significative perdite della magnetizzazione, e quindi del segnale, durante il tempo di *total delay* (τ) che deve essere dell'ordine di $1/J_{H-C}$ ⁶. Infine la misura del tempo di rilassamento trasversale, oltre a dare informazioni geometriche secondo le equazioni 2.10 e 2.13, permette di distinguere i segnali paramagnetici da quelli diamagnetici nel caso non sia possibile farlo basandosi solo sulla larghezza della riga o sugli *shift* [31].

2.2.1 Isostrutturalità e determinazione strutturale

Spesso complessi di lantanidi mostrano isostrutturalità lungo tutta la serie o lungo una sua porzione, è quindi possibile utilizzare un *set* di *shift* ed i relativi rilassamenti completamente assegnati tramite le tecniche appena discusse per assegnare gli *shift* di un complesso di un altro lantanide. Infatti nel caso sia trascurabile il contributo di contatto, i δ_i^{para} sono direttamente conoscibili per sottrazione dei δ_i^{dia} , a loro volta estraibili dagli *shift* di complessi diamagnetici (*La* e *Lu*), e sono descritti dall'equazione 2.5 in cui i termini geometrici θ e r relativi allo stesso nucleo sono uguali in complessi isostrutturali. Il rapporto tra i $\delta_{Ln_k,i}^{para}$ relativi ad un complesso di un lantanide Ln_k ed i $\delta_{Ln_{ref},i}^{para}$ relativi

⁶la costante di accoppiamento scalare protone carbonio J_{H-C} vale circa 150-130 Hz nel caso ad un legame, mentre vale 0-10 Hz nel caso a due o tre legami.

ad un complesso di riferimento è costante ed è dunque possibile graficarli ottenendo una retta passante per l'origine con pendenza uguale al rapporto $D_{Ln_k}/D_{Ln_{ref}}$ (cfr. ancora con l'equazione 2.5). Una buona linearità conferma l'ipotesi di isostrutturalità. Operando in maniera inversa, sotto le stesse ipotesi, è possibile utilizzare le risonanze del complesso paramagnetico di riferimento per stimare le risonanze di un altro complesso della serie tramite l'equazione:

$$\delta_{Ln_k,i}^{obs} = \frac{D_{Ln_k}}{D_{Ln_{ref}}} \cdot \delta_{Ln_{ref},i}^{para} + \delta_{dia} \quad (2.18)$$

Per una stima del rapporto $D_{Ln_k}/D_{Ln_{ref}}$ tra i vari lantanidi, vedi il riferimento [32]. Nel caso del già citato del complesso $CsEu(hfbc)_4$, lo studio NMR ha mostrato un'eccellente linearità sugli *shift* paramagnetici di vari sistemi $CsLn(hfbc)_4$ e quindi il mantenimento dell'isostrutturalità lungo tutta la serie (Figura 2.1)[29].

Poiché gli *shift* paramagnetici ed i tempi di rilassamento contengono le informazioni

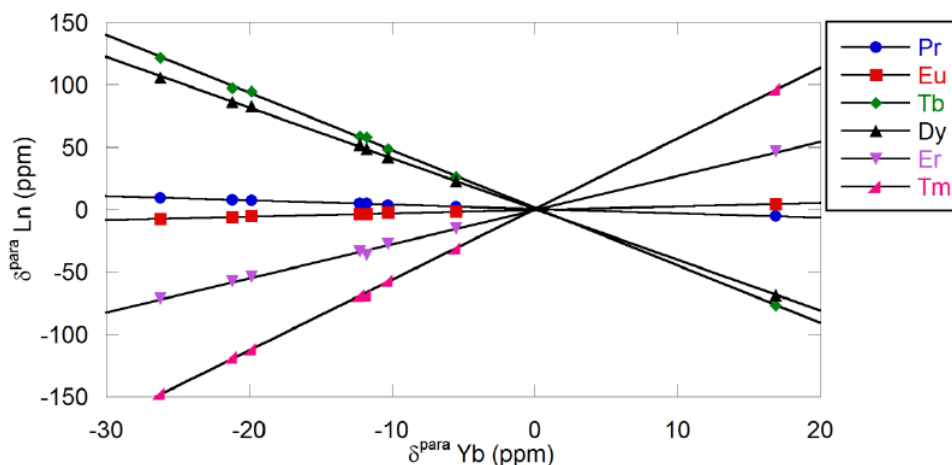


Figura 2.1: Grafico dei $\delta_{Ln_k,i}^{para}$ contro i $\delta_{Yb,i}^{para}$ per i sistemi $Ln(hfbc)$ [29]

relative alle posizioni dei nuclei osservati, è possibile utilizzarli per risalire alla struttura del complesso in soluzione; per questo scopo è conveniente utilizzare la struttura del legante preottimizzata al livello di meccanica molecolare o superiore (e.g. tramite metodi DFT) ed un *set* di dati ottenuti via NMR per un complesso di riferimento (spesso l'Yb risulta una buona scelta a causa di *shift* di pseudocontatto grandi e bassi contributi di contatto). Facendo un *fit* non lineare è possibile avere informazioni su:

- le componenti del tensore della suscettività magnetica $\tilde{\chi}$, e quindi l'orientazione degli assi principali del complesso;
- il tempo di correlazione τ_c ;
- la posizione del lantanide.

Tale adattamento può essere convenientemente fatto utilizzando una *routine* Fortran sviluppata da Di Bari et al. chiamata PERSEUS (*Paramagnetic Enhanced Relaxation*

and Shifts for Eliciting Ultimate Structures), la quale minimizza tramite il metodo dei gradienti il funzionale[34]:

$$F = \frac{\sum_i A_i (\delta_{i,calc}^{pc} - \delta_{i,exp}^{pc})^2}{\sum_i (\delta_{i,exp}^{pc})^2} + \frac{\sum_j B_j (\rho_{j,calc}^{para} - \rho_{j,exp}^{para})^2}{\sum_j (\rho_{j,exp}^{para})^2} + \frac{\sum_k C_k (r_{k,calc} - r_{k,exp})^2}{\sum_k (r_{k,exp})^2} \quad (2.19)$$

dove r_k è la distanza tra il lantanide e gli atomi donatori (circa 2.4 Å nel caso dei dicetonati), mentre i fattori A_i , B_j , C_k permettono di pesare ogni dato sperimentale in base all'affidabilità attribuitagli. Per valutare la bontà del *fit* è definito il valore di accordo (AF(%)) rispetto ad uno dei parametri sperimentali x , come:

$$AF(\%) = \sqrt{\frac{\sum_i (x_{i,calc} - x_{i,exp})^2}{\sum_i (x_{i,exp})^2}} \cdot 100 \quad (2.20)$$

Questo approccio ha permesso di determinare la struttura del complesso $CsEu(hfbc)_4$ in soluzione di cloroformio riportata in Figura 1.5[29].

Parte II

Risultati e discussione

Capitolo 3

Tienoilcanforati

3.1 Introduzione del sostituito tienilico

Nel tentativo di unire le eccezionali proprietà chiroottiche del complesso $CsEu(hfbc)_4$ con buone proprietà emissive, si è pensato di sostituire la catena perfluoroalchilica presente sul legante eptafluorobutirilcanforato con altri gruppi che mostrassero una coniugazione più estesa per spostare verso il visibile l'assorbimento del complesso. In questo modo si verrebbe a modificare il livello di tripletto in modo da soddisfare più efficientemente i requisiti per il trasferimento di energia dal legante al livello accettore 5D_0 dell'Europio. In particolare, il complesso $Eu(TTA)_3L$ (con $L = 1,10$ -fenantrolina) mostrava un massimo di assorbimento a circa 340 nm (contro quello a circa 315 nm mostrato da $CsEu(hfbc)_4$) e una distanza tra il tripletto ed il livello accettore 5D_0 dell'Europio di 2620 cm^{-1} , che corrisponde ad una differenza ottimale per il trasferimento di energia, conferendo al complesso una resa quantica del 72%[19]. Si è dunque deciso di iniziare sostituendo la catena perfluoroalchilica con un raggruppamento 2-tienile per ottenere un legante da utilizzare per la preparazione di complessi *tetrakis* e *tris* con fenantrolina.

3.1.1 Preparazione del legante tienoilcanfora

Dal momento che la sintesi della tienoilcanfora non è riportata in letteratura, si è deciso di operare una reazione di tipo Claisen deprotonando la (+)-canfora con litiodiisopropilammide (LDA) ed acilandola con un derivato dell'acido 2-tienoilcarbossilico; a questo scopo l'impiego del cloruro acido aveva consentito l'ottenimento del prodotto solo in tracce a causa della prevalente formazione del prodotto di O-acilazione nelle condizioni impiegate. L'impiego dell'estere etilico ha invece permesso l'ottenimento del prodotto, purificato tramite cristallizzazione, con rese accettabili (vedi Figura 3.1).

3.1.2 Preparazione del complesso *tetrakis*-tienoilcanforato di Europio

Per la sintesi del complesso *tetrakis*-tienoilcanforato di Europio ($KEu(THC)_4$) si è operato in condizioni simili a quelle riportate per la preparazione di complessi analoghi[35,

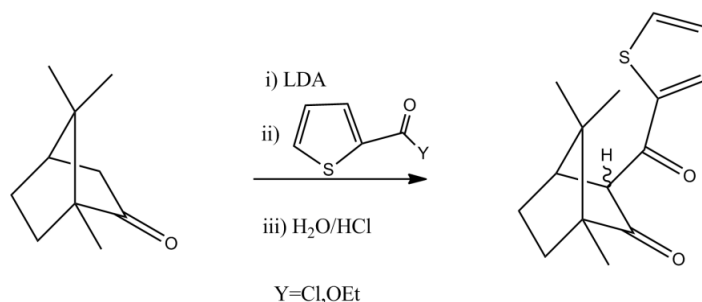


Figura 3.1: Schema sintetico della tienoilcanfora

36, 37], lavorando in ambiente anidro, in etanolo come solvente. A quattro equivalenti di tienoilcanfora, deprotonati usando *tert*-butossido di potassio come base, è stato aggiunto un equivalente di $EuCl_3$ anidro e la reazione è stata lasciata a circa $60^\circ C$ per cinque ore (Figura 3.2). Lo spettro 1H -NMR, registrato in acetonitrile deuterato, mostrava la presenza di ancora circa un 30 % di legante libero e tale quantità rimaneva costante anche conducendo la reazione per tempi più lunghi. Inoltre l'acqua residua presente nel solvente deuterato risultava spostata verso campi alti (0, 29 ppm contro i 2, 13 ppm attesi) a causa della sua coordinazione alla posizione assiale del complesso.

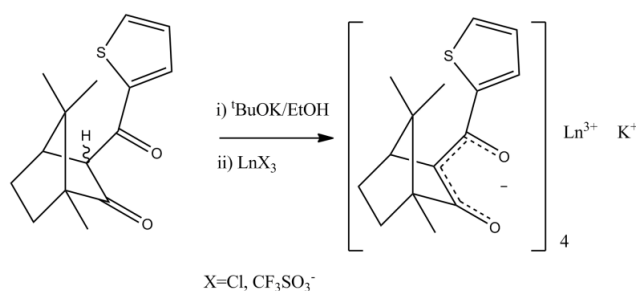


Figura 3.2: Schema della preparazione dei complessi $KLn(THC)_4$

Proprietà spettroscopiche

L'assorbimento del complesso $KEu(THC)_4$ in acetonitrile risultava avere due massimi a 365 nm e 260 nm con coefficiente di estinzione dell'ordine di $10^4 M^{-1}cm^{-1}$ (Figura 3.3); un'analisi computazionale a livello TD-DFT effettuata sull'anione ha permesso di attribuire la transizione a bassa energia alla transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ e quelle ad alta energia ad una transizione HOMO \rightarrow LUMO+1 con una componente a trasferimento di carica tra il dichetonato e il sostituente tienilico. Lo spettro di dicroismo circolare elettronico (Figura 3.4) non era di immediata interpretazione a causa di una componente eccitonica dovuta agli accoppiamenti tra i cromofori presenti sulle molecole dei leganti vicini tra loro nel complesso, complicata dalla flussionalità della specie (vedi oltre) e di una componente

intrinseca dovuta al *twist* elicoidale imposto dalla conformazione assunta dalla porzione tienilica.

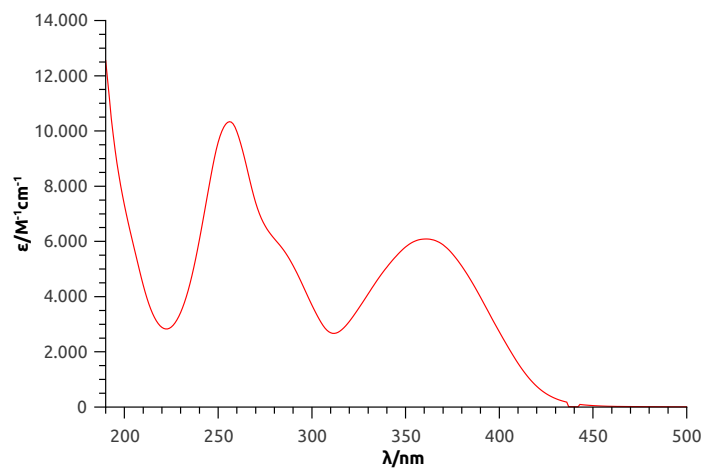


Figura 3.3: Spettro di assorbimento del complesso $KEu(THC)_4^a$
^a Solvente CH_3CN , cammino ottico 0,5 mm.

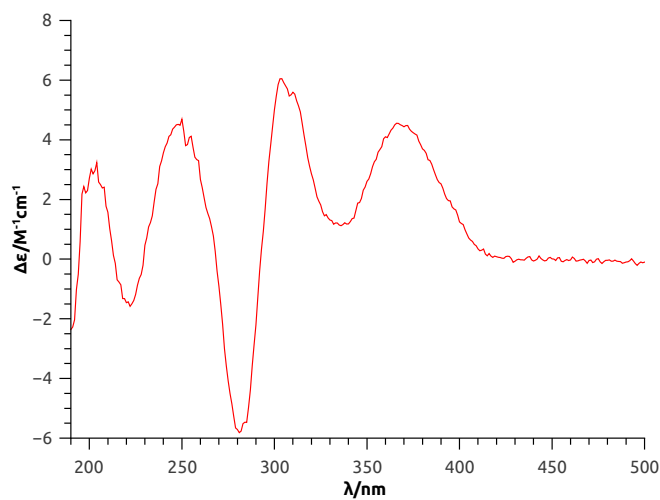


Figura 3.4: Spettro ECD del complesso $KEu(THC)_4^a$
^a Solvente CH_3CN , cammino ottico 0,5 mm.

Contrariamente alle nostre aspettative, il complesso $KEu(THC)_4$ non mostrava alcuna proprietà emissiva misurabile ed in fluorescenza era visibile solo una debole emissione nel verde attribuita al legante.

Caratteristiche strutturali

Gli spettri NMR, eccetto dove indicato diversamente, sono stati registrati in acetonitrile- d_3 , dato che

- i complessi studiati sono tutti abbastanza solubili in acetonitrile (solubilità $\approx 10^{-3}$ M);
- gli spettri di assorbimento e CD sono registrati in acetonitrile che fornisce un *cut-off* a lunghezze d'onda molto basse¹;
- la scelta apparentemente più ovvia del cloroformio non è praticabile in quanto i complessi si decompongono velocemente a causa dell'acidità residua del solvente.

Per la determinazione strutturale del complesso $KEu(THC)_4$ è stato necessario sintetizzare complessi analoghi a base di altri lantanidi, a questo scopo sono stati scelti il *Tm* e l'*Yb* che mostrano *shift* di pseudocontatto piuttosto grandi ed il *Lu* per i riferimenti diamagnetici. La registrazione di mappe EXSY ha permesso di identificare un equilibrio di scambio lento libero-legato per tutti i complessi, grazie al quale è stato possibile assegnare la maggior parte dei segnali degli spettri protonici (per la tecnica vedi 2.2, per l'assegnazione vedi Figura 3.5 e Tabella 3.1).

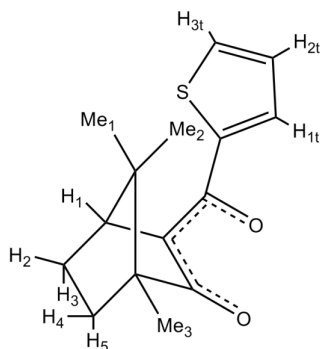


Figura 3.5: Numerazione dei protoni del legante tienoilcanforato

L'analisi della larghezza di riga in tutti gli spettri ha mostrato la presenza di un riarrangiamento strutturale all'interno dei complessi in regime intermedio, e quindi la loro natura flussionale in soluzione. Questo fa sì che non si abbia isostrutturalità lungo tutta la serie il che non permette di avere linearità tra gli *shift* paramagnetici dei vari complessi. Per comprendere la natura delle specie coinvolte nell'equilibrio sono stati tentati esperimenti a bassa temperatura arrivando fino a -40 °C in acetonitrile e fino a -90 °C in tetraidrofurano-d8 ed in toluene-d8; tuttavia l'allargamento delle righe dovuto al rilassamento di Curie ha impedito il raggiungimento della decoalescenza (vedi 2.1.2 e 2.1.4).

È stata anche indagata l'influenza del catione alcalino sulla stabilità della struttura: il complesso di potassio è stato trattato con un eccesso di cloruri di vari metalli alcalini (litio, sodio, cesio), e sottoposto ad analisi 1H -NMR; lo spettro NMR mostrava in tutti i casi righe estremamente larghe a causa della presenza di equilibri in regime intermedio in soluzione, si è dunque concluso che il catione alcalino non gioca un ruolo fondamentale nella stabilizzazione della struttura.

¹190 nm con un cammino ottico di 1 cm.

Tabella 3.1: *Shift* paramagnetici relativi ai protoni dei complessi $KLn(THC)_4$ e riferimenti diamagnetici $KLu(THC)_4$

Protoni	Eu (ppm)	Yb (ppm)	Tm (ppm)	Lu (ppm)
Me_1	-1,56	-5,51	-36,03	0,72
Me_2	2,25	17,01	12,97	0,31
Me_3	-0,02	-12,07	-15,02	0,74
1	/	-19,87	/	2,78
2	1,49	-12,26	-43,34	1,22
3	-1,08	-20,99	-45,36	1,05
4	0,61	-10,18	-13,34	2,05
5	-0,39	-26,09	-25,27	1,52
1t	-1,25	/	-0,73	7,40
2t	-1,14	/	-7,33	/
3t	-2,42	/	-17,71	/

3.1.3 Preparazione del complesso 1, 10-fenantrolina-*tris*-tienoilcanforato di Europio

Per cercare di rendere più efficiente il trasferimento legante-lantanide e cercare di impedire l'eventuale *quenching* dell'emissione dovuto alla presenza di acqua coordinata al complesso *tetrakis* $KEu(THC)_4$, si è provata la sintesi del complesso *tris* con fenantrolina, che essendo un legante bidentato occupa due posizioni intorno al lantanide competendo con la coordinazione dell'acqua. Per la sintesi del complesso 1, 10-fentrolina-*tris*-tienoilcanforato di Europio ($Eu(THC)_3fen$) si è operato in condizioni analoghe a quelle descritte per la preparazione di $KEu(THC)_4$, lavorando con tre equivalenti di tienoilcanfora, tert-butossido di potassio come base ed un equivalente di 1, 10-fentrolina (Figura 3.6). Ancora l'analisi 1H -NMR mostrava la presenza di circa un 30% di legante libero tuttavia l'acqua residua del solvente non era significativamente spostata, indicando che in questo caso è preferita la coordinazione al centro metallico della fenantrolina.

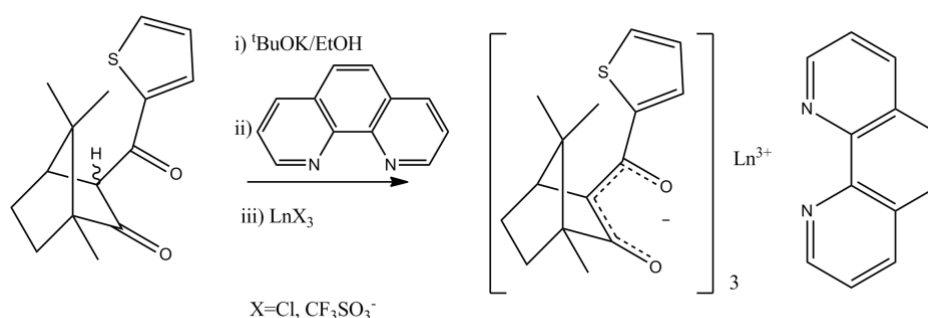


Figura 3.6: Schema della preparazione dei complessi $Ln(THC)_3fen$

Proprietà ottiche

Lo spettro di assorbimento ricalcava quello del sistema $KEu(THC)_4$ con l'aggiunta di due bande ad alte energie dovute al sostituito fenantrolinico (Figura 3.7), mentre lo spettro ECD mostrava ancora un profilo complesso dovuto ad effetti analoghi a quelli presenti in $KEu(THC)_4$, con l'aggiunta di accoppiamenti non degeneri tra i vari cromofori (Figura 3.8).

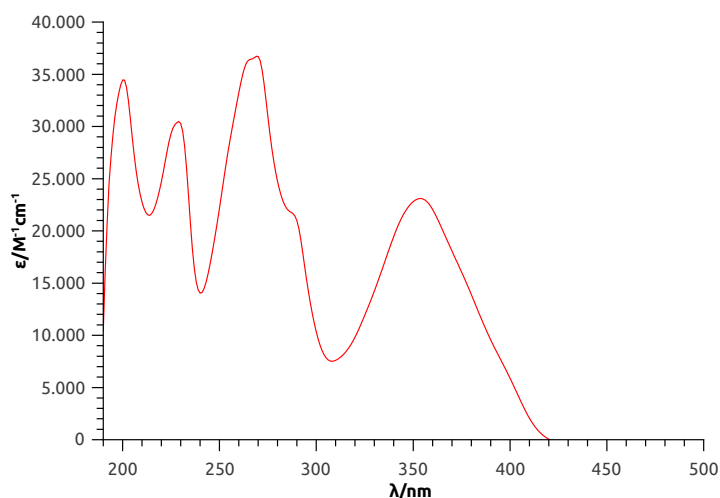


Figura 3.7: Spettro di assorbimento del complesso $Eu(THC)_3fen^a$
^a Solvente CH_3CN , cammino ottico 0,5 mm.

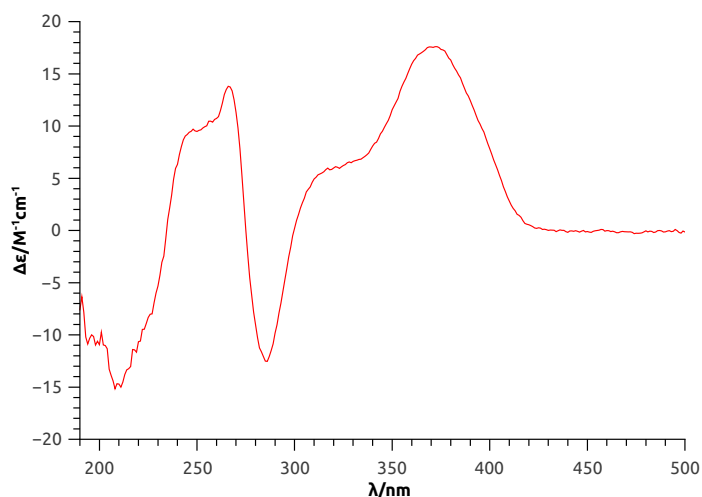


Figura 3.8: Spettro ECD del complesso $Eu(THC)_3fen^a$
^a Solvente CH_3CN , cammino ottico 0,5 mm.

Il complesso si mostrava solo molto debolmente emissivo allo stato solido; lo spettro di emissione registrato sulla polvere eccitando a 395 nm mostrava una componente intorno ai 470 nm, dovuta alla fluorescenza del legante e la transizione ipersensitiva ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ a

612 nm (Figura 3.9). In soluzione invece la luminescenza risultava completamente spenta, probabilmente a causa degli equilibri attivi in soluzione all'interno del complesso (vedi oltre) che forniscono una via efficiente di decadimento non radiativo dello stato eccitato. Per misurare il livello di tripletto del complesso è stato necessario preparare il complesso di *Gd* il cui livello più basso ${}^6P_{7/2}$ è troppo alto per accettare energia dai leganti (cfr. Figura 1.1) e misurarne la fosforescenza che corrisponde alla transizione $T_1 \rightarrow S_0$ [7]. Il livello di tripletto, misurato in una soluzione congelata di CH_2Cl_2 , si trovava a 2,23 eV (17986 cm^{-1} , 556 nm), ossia solo 686 cm^{-1} più alto rispetto al livello 5D_0 dell'*Eu*, a distanza dunque non ottimale per il trasferimento energetico (vedi 1.1.1).

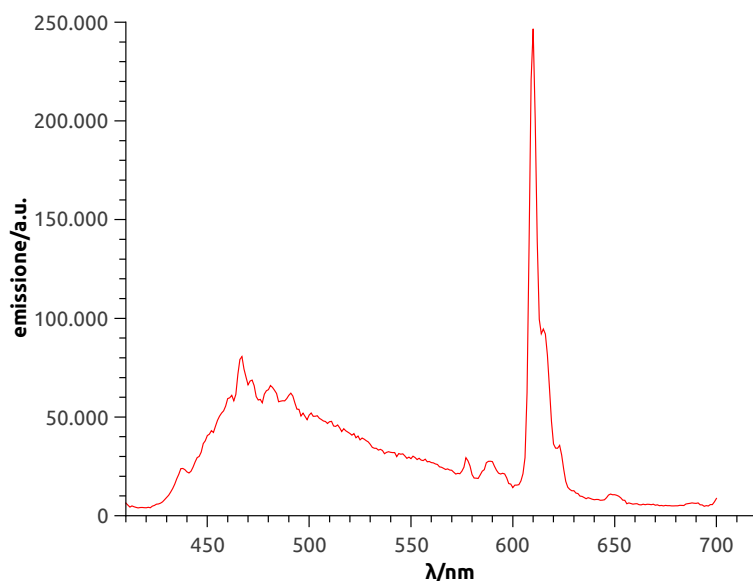


Figura 3.9: Spettro di emissione del complesso $Eu(THC)_3fen$ (polvere)

Caratteristiche strutturali

Anche in questo caso, oltre al complesso di *Eu*, sono stati sintetizzati i complessi di *Tm* e di *Lu* per i riferimenti diamagnetici. Per complessi del genere ci si aspetta una geometria C_1 per la quale l'equazione che descrive gli *shift* paramagnetici è la 2.4 e non più la 2.5, e quindi è attesa la presenza di tre *set* di segnali distinti attribuibili alle tre molecole di canforato presenti in ogni complesso in quanto non sono equivalenti per simmetria. Tuttavia si è osservata la presenza di un solo *set* di segnali per le tre molecole di canforato a causa evidentemente di una flussionalità che fa sì che il complesso assuma in soluzione una simmetria media di tipo C_3 . Le risonanze dei protoni sono state assegnate ricorrendo a mappe NOESY-EXSY, HSQC e HMBC: *shift* paramagnetici relativi ai complessi di *Eu* e *Tm* sono riportati in Tabella 3.2.

Tabella 3.2: *Shift* paramagnetici relativi ai protoni dei complessi $Ln(THC)_3fen$

Protoni	Eu (ppm)	Tm (ppm)
Me_1	-0,88	0,00
Me_2	-1,93	-5,75
Me_3	0,04	-9,00
1	-1,26	-21,63
2	-2,72	-22,62
3	-2,89	-17,04
4	-0,65	-13,56
5	-1,99	-12,98
1t	-3,44	-16,96
2t	-1,59	/
3t	-1,64	/

Capitolo 4

Benzoilcanforati

4.1 Introduzione del sostituito fenilico

I complessi a base di tienoilcanforato mostravano un livello del tripletto troppo basso in energia di almeno 1800 cm^{-1} per poter trasferire efficientemente energia al metallo; dal momento che un sostituito meno elettron-ricco determina uno spostamento del tripletto verso il blu, si è pensato di sostituire la porzione tienoilica con un raggruppamento benzoile.

4.2 Sintesi della benzoilcanfora

Per la sintesi della benzoilcanfora si è operato nelle stesse condizioni impiegate per la sintesi della tienoilcanfora (vedi 3.1.1). La (+)-canfora è stata deprotonata con liti-diisopropilammide (LDA) ed acilata con l'estere etilico dell'acido benzoico; il prodotto ottenuto è stato poi purificato tramite cristallizzazione ottenendo i due diastereoisomeri *exo* ed *endo* (Figura 4.1).

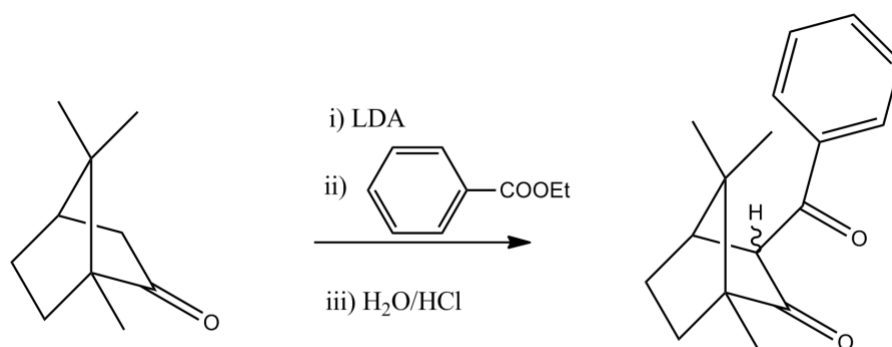


Figura 4.1: Schema di sintesi della benzoilcanfora

4.3 Preparazione del complesso *tetrakis*-benzoilcanforato di Europio

Per la sintesi del complesso *tetrakis*-tienoilcanforato di Europio ($KEu(BZC)_4$) si è operato nelle stesse condizioni impiegate per la preparazione di $KEu(THC)_4$ (vedi 3.1.2), lavorando ancora in ambiente anidro, in etanolo come solvente; a quattro equivalenti di benzoililcanfora, deprotonati usando tert-butossido di potassio come base, è stato aggiunto un equivalente di $EuCl_3$ anidro e la reazione è stata lasciata a circa 60 °C per cinque ore (Figura 4.2). Lo spettro 1H -NMR mostrava la presenza di circa un 40 % di legante libero ma l'acqua residua non risultava spostata.

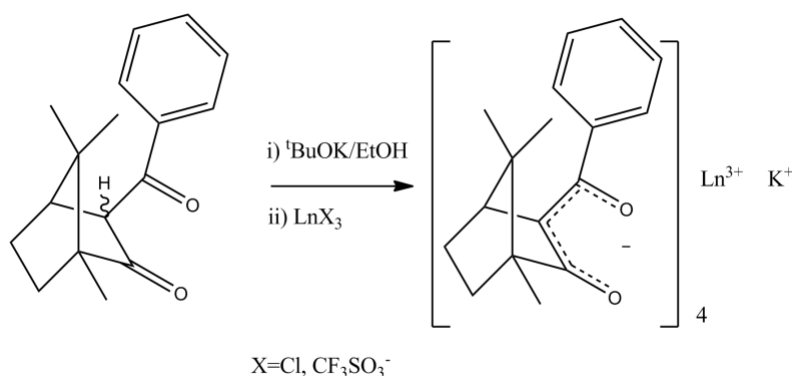


Figura 4.2: Schema della preparazione dei complessi $KLn(THC)_4$

4.3.1 Proprietà ottiche

Il complesso di *Eu* risultava emettere allo stato solido ma risultava completamente spento nella maggior parte dei solventi organici (etanolo, acetonitrile, dimetilsolfossido, etere, diclorometano), forse ancora a causa della flussionalità della specie. L'aggiunta di glicerolo ad una soluzione del complesso in etanolo mostrava invece l'emissione rossa attesa che aumentava d'intensità fino circa ad un 30 % v/v di glicerolo per poi diminuire (Figura 4.3).

Il fenomeno potrebbe essere spiegato tenendo conto che in un ambiente molto viscoso come quello fornito da miscele di etanolo e glicerolo¹, i riarrangiamenti risultano rallentati rendendo il trasferimento energetico più efficiente in analogia con quanto avviene allo stato solido. A concentrazioni troppo alte di glicerolo probabilmente avviene una decomposizione della specie, come sembrerebbe anche indicare il drastico calo dell'assorbimento che si ha intorno al 40 % v/v di glicerolo (Figura 4.4).

Lo spettro CD registrato in una miscela di glicerolo-etanolo risultava molto diverso rispetto a quello misurato in acetonitrile ed a quello misurato a stato solido, indicando un diverso arrangiamento strutturale nei tre casi (Figura 4.5).

¹La viscosità dell'etanolo è di 2 cP, mentre quella del glicerolo è di circa 1000 cP a 25 °C

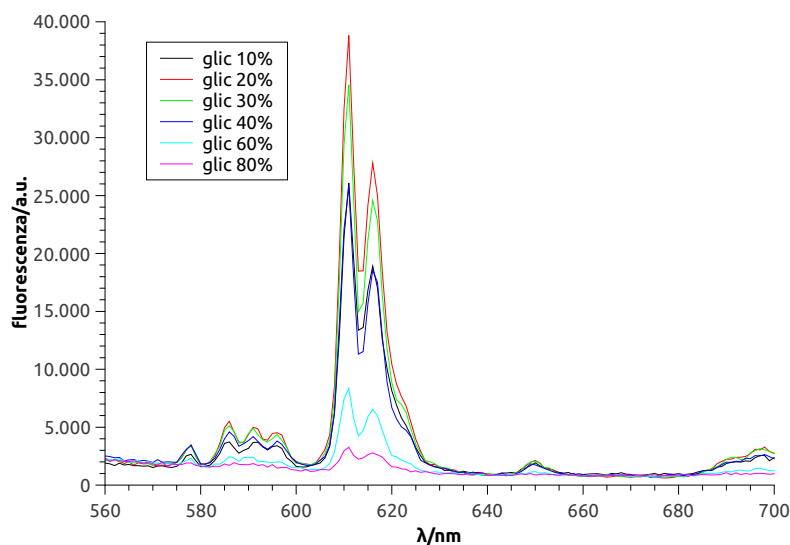


Figura 4.3: Spettro di emissione di soluzioni $1,3 \cdot 10^{-3} M$ del complesso $KEu(BZC)_4$ in miscele di glicerolo/etanolo

Infine lo spettro CPL sulla soluzione in glicerolo/etanolo al 30 %, in corrispondenza della transizione ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ a 590 nm, mostrava un g_{lum} modesto (0,03) (Figura 4.6).

4.3.2 Caratteristiche strutturali

Gli spettri 1H -NMR registrati sui complessi $KLn(BZC)_4$, con $Ln = Eu, Tb, Tm$ e Yb , hanno mostrato ancora la flussionalità della specie in soluzione e le mappe EXSY hanno evidenziato lo scambio tra il legante libero ed il complesso (*mixing time* 50-200 msec); la presenza di righe molto larghe non ha permesso l'assegnazione delle risonanze per i complessi di Tm e Yb , mentre l'assegnazione per i complessi di Eu e Tb è riportata in Tabella 4.1 (cf. Figura 4.7). È interessante notare come questi ultimi due complessi mostrino tra loro isostrutturalità: graficando gli *shift* paramagnetici del complesso di Eu contro quelli del complesso di Tb si ottiene una retta con pendenza $-0,050$, valore molto simile a quello prevedibile in base alla teoria ($-0,048$)[32] (Figura 4.8).

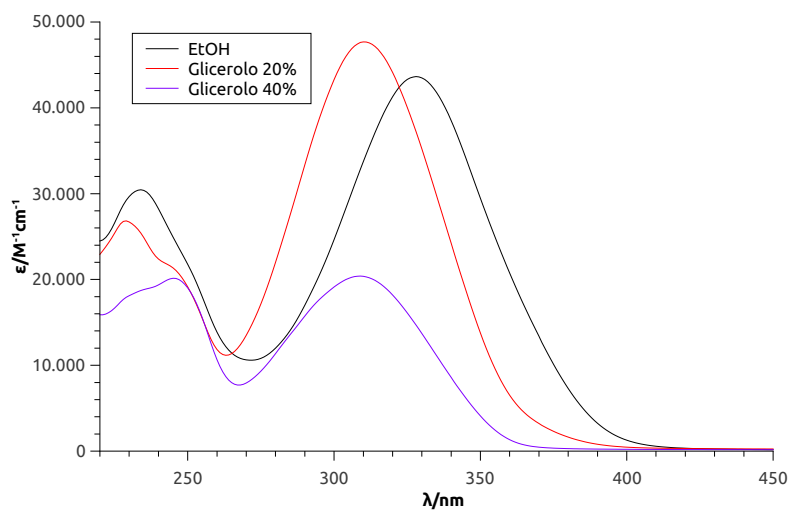


Figura 4.4: Spettro di assorbimento del complesso $KEu(BZC)_4$ in miscele di glicerolo/etanolo^a

^a Cammino ottico 0,1 cm.

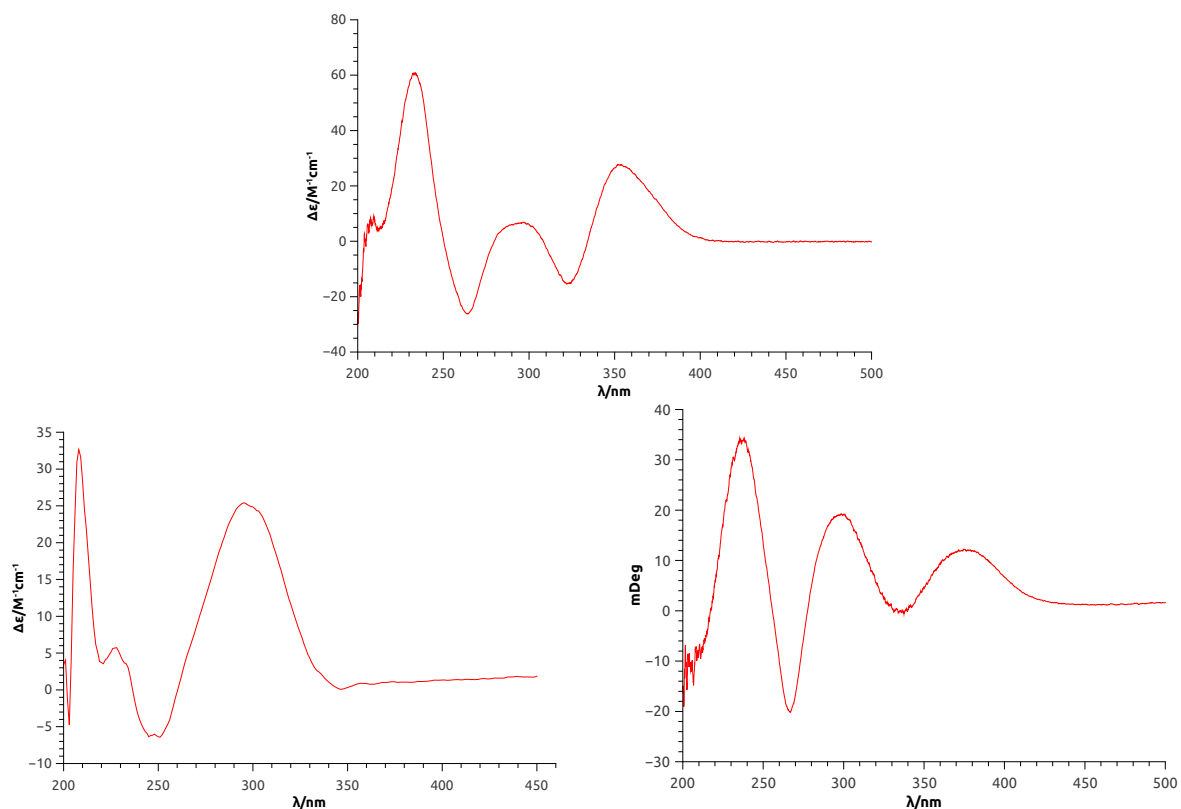


Figura 4.5: Spettri CD del complesso $KEu(BZC)_4$: in CH_3CN (alto); in miscela glicerolo-etanolo 20% v/v (sinistra); in pasticca di KCl (destra)

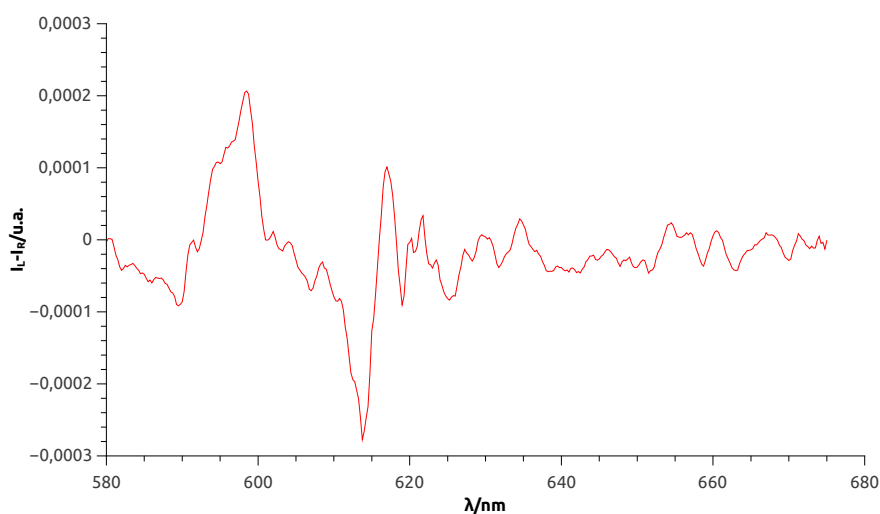


Figura 4.6: Spettro di CPL del complesso $KEu(BZC)_4$ in soluzione glicerolo/etanolo al 30 % v/v

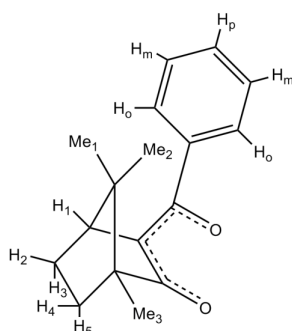


Figura 4.7: Numerazione dei protoni del legante benzoilcanforato

Tabella 4.1: *Shift* paramagnetici relativi ai protoni dei complessi $KLn(BZC)_4$

Protoni	Eu (ppm)	Tb (ppm)
Me_1	-1,10	22,92
Me_2	2,96	-47,00
Me_3	0,24	/
1	0,59	-9,87
2	0,02	/
3	-0,91	20,88
4	1,22	-20,54
5	-0,20	12,55
o	-2,80	58,51
m	-1,16	37,66
p	-0,90	27,00

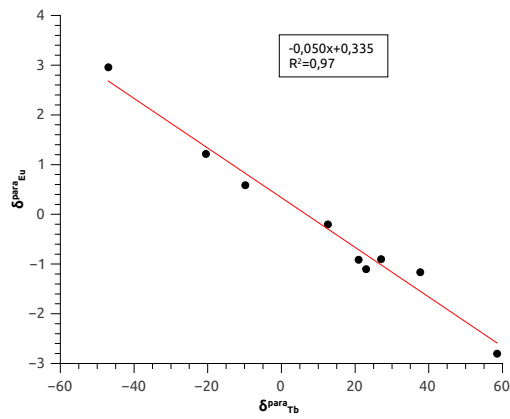


Figura 4.8: Grafico dei $\delta_{Eu,i}^{para}$ contro i $\delta_{Tb,i}^{para}$ per i sistemi $KLn(BZC)_4$

Capitolo 5

Eptafluorobutirilcarvonati

5.1 Caratteristiche della catena perfluoroalchilica

L'esperienza relativa al complesso $CsEu(hfbc)_4$ ha mostrato il ruolo chiave della catena perfluoroalchilica nella stabilizzazione dei canforati; l'interazione tra i dipoli $C - F$ con il controcatone alcalino conferisce all'intera struttura una rigidità strutturale ed un'inerzia chimica fondamentale per avere buone proprietà emissive e di CPL. Nel caso dei sistemi $MEu(hfbc)_4$ il Cs^+ si mostrava il miglior controcatone, mentre altri cationi alcalini conducevano ad un equilibrio tra la specie *tetrakis* e la specie *tris* [29]. Per riprodurre lo stesso tipo di interazioni si è deciso di sintetizzare un dichetonato che avesse come scheletro una molecola di carvone e portasse come sostituente una catena perfluoropropilica (eptafluorobutirilcarvone), da impiegare per la preparazione di complessi *tetrakis* di Lantanidi per studiarne le proprietà strutturali, oltre che ottiche e chiroottiche, e l'influenza del controcatone alcalino.

5.2 Sintesi dell'eptafluorobutirilcarvone

Per la sintesi dell'eptafluorobutirilcarvone si è utilizzato una reazione di condensazione tra il carvone e l'estere etilico dell'acido eptafluorobutirrico impiegando come base LDA. Per avere la deprotonazione in posizione 2 si è reso necessario lavorare a basse temperature ($-90^\circ C$), in quanto la deprotonazione della posizione 4 porta alla formazione dell'enoato esteso termodinamicamente favorito; tuttavia, nonostante queste precauzioni, si è ottenuta una miscela dei prodotti acilati alle posizioni 2 e 4 che però è stato possibile separare per cromatografia *flash* ottenendo il prodotto desiderato chimicamente puro con una resa del 30 % (Figura 5.1).

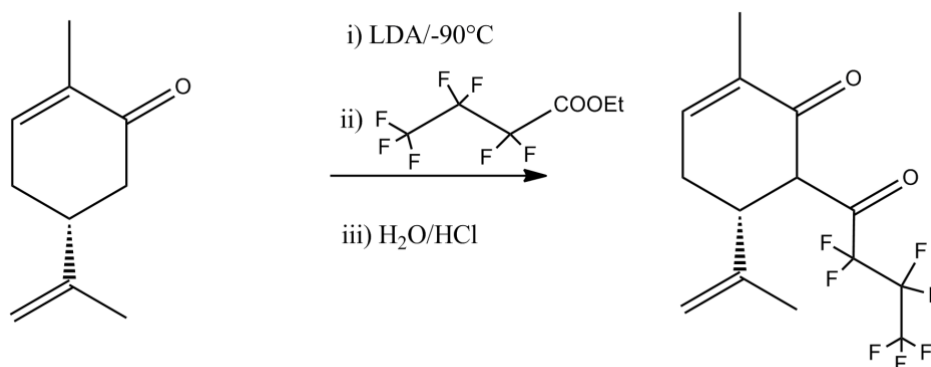


Figura 5.1: Schema di sintesi del legante eptafluorobutirilcarvonato

5.3 Sintesi del complesso *tetrakis*-eptafluorobutirilcarvonato di Europio

L'impiego delle condizioni utilizzate da Kaizaki et al.[38] per la sintesi del complesso $CsEu(hfbc)_4$, che prevedevano un sistema bifasico $CHCl_3$ /acqua, $CsCl$ come fonte di Cs^+ e trietilammina come base, si sono dimostrate in questo caso inefficaci portando alla formazione del prodotto solo in tracce. Si è dunque tentato di operare in un sistema omogeneo, utilizzando metanolo come solvente, e $CsOH$ come base e fonte di Cs^+ ; tuttavia, nonostante l'ottenimento del prodotto, in tali condizioni avviene sul legante la reazione di retrocondensazione con un'ulteriore evoluzione che porta alla formazione di specie oligomeriche. Ancora l'impiego della trietilammina e $CsCl$ in metanolo portava alla formazione di una miscela dei complessi *tris* e *tetrakis*. Infine, impiegando ancora metanolo come solvente, ed una quantità stechiometrica rispetto al legante di $CsCO_3$, si è ottenuto il complesso *tetrakis* come unica specie paramagnetica (Figura 5.2); tuttavia la complessazione non raggiunge la completezza ed una purificazione del complesso dal legante libero rimasto non è stata possibile, principalmente a causa della sua alta solubilità in tutti i solventi provati (metanolo, etanolo, dimetilsolfossido, acetonitrile, etere, tetraidrofurano, cloroformio, diclorometano, toluene, esano). Una solubilità su un intervallo di polarità così ampio può derivare dal fatto che la coppia ionica $[Eu(hfbcv)_4]^-/Cs^+$ può essere più o meno intima in dipendenza dalla natura polare o apolare del solvente.

5.3.1 Proprietà ottiche

Il complesso di *Eu* mostrava un'emissione nel rosso molto intensa chiaramente visibile irradiando a 365 nm con un comune lampada da laboratorio sia la soluzione che il grezzo di reazione solido, anche tracce di complesso rimaste su filtri o sul fondo del pallone mostravano una intensa emissione (Figura 5.3).

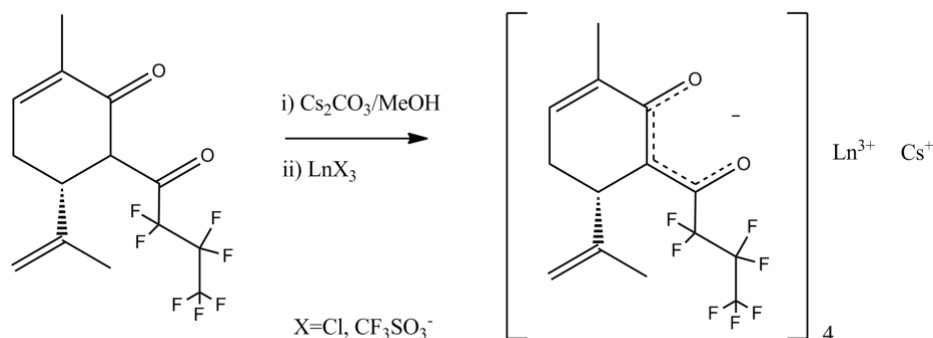


Figura 5.2: Schema della preparazione dei complessi $\text{CsLn}(\text{hfbcv})_4$

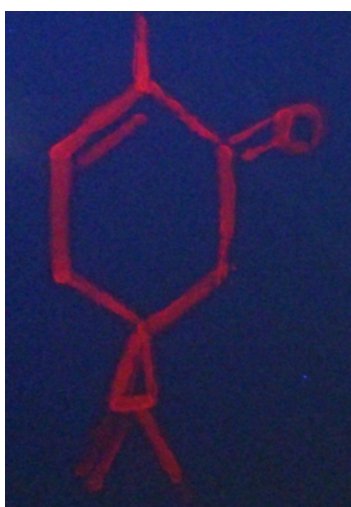


Figura 5.3: Immagine di una deposizione di una soluzione in acetonitrile di $\text{CsEu}(\text{hfbcv})_4$ su una lastra di silice, osservata sotto irraggiamento a 365 nm

Lo spettro di assorbimento registrato in acetonitrile mostrava due assorbimenti a 345 e 242 nm attribuibili rispettivamente alla transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ del dichetonato ed alla transizione sul doppio legame coniugato al carbonile. Lo spettro CD invece non è eccitonico ma è molto intenso e consiste in una larga banda negativa in corrispondenza dell'assorbimento a bassa energia e di due bande positive alle alte energie (Figura 5.4).

Lo spettro di emissione mostra le transizioni caratteristiche per un complesso di Europio (vedi Figura 5.5), lo spettro CPL risulta abbastanza intenso in soluzione di CH_3CN con un g_{lum} di circa 0,2 per la transizione ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

Lo spettro di CPL registrato su una deposizione del complesso su una lamina di quarzo risulta invece insolitamente intenso con bande ben definite su tutta la regione spettrale osservata. È stato possibile calcolare un g_{lum} di

- 0,19 per la transizione ipersensitiva ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ a 613 nm;
- -0,47 per la transizione ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (di classe *DII* secondo Richardson, vedi Tabella

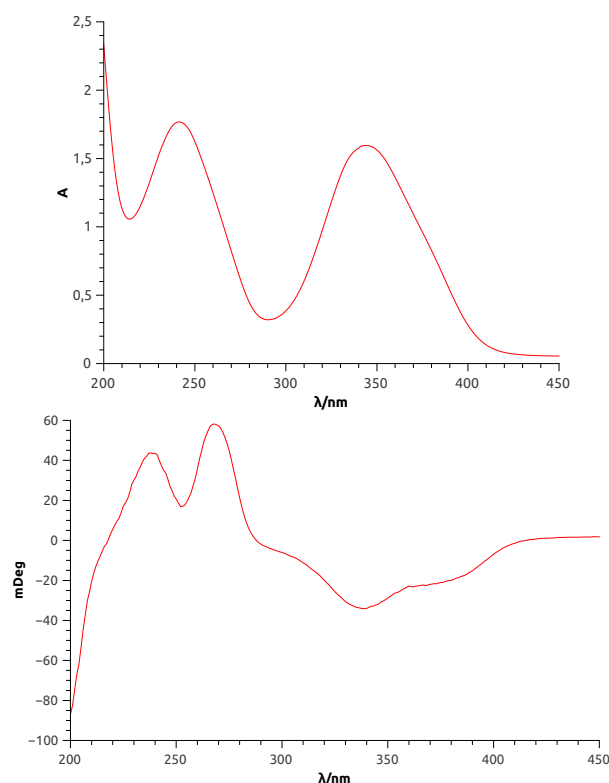


Figura 5.4: Spettri del complesso $CsEu(hfbcv)_4$ in CH_3CN : UV (sinistra) e CD (destra)

1.3) a 655 nm;

- $-0,82$ per la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ a 596 nm (vedi Figura 5.6).

Quest'ultimo valore risulta, al meglio delle nostre conoscenze, il valore di g_{lum} più alto misurato per un complesso di Ln^{3+} dopo il valore registrato per $CsEu(hfbcv)_4$, e risulta comparabile con il valore di $0,78$ misurato per il *tris*-(3-trifluoro-acetil-(+)-canforato) di Europio, che era fino al 2008 (i.e. fino alla pubblicazione dei risultati relativi a $CsEu(hfbcv)_4$) il valore più alto ottenuto per un sistema contenente un Ln^{3+} [24]. Il valore da noi ottenuto è comunque significativamente più alto rispetto ai valori massimi ottenuti per complessi chirali con leganti a base di idrossi-2-isoftalimmide, piridildiammide o idrossi-2-piridinone ($g_{lum} < 0,29$)[9].

5.3.2 Caratteristiche strutturali

Per la determinazione strutturale del complesso $CsEu(hfbcv)_4$ ci si è concentrati sulla prima parte della serie lantanidica sintetizzando i complessi di *La* (per i riferimenti diamagnetici), *Ce*, *Pr*, *Nd* e *Tb* (per quest'ultimo vedi Figura 5.7).

Le righe 1H -NMR erano sufficientemente strette per essere compatibili con specie *non* flussionali, e l'acqua residua nel solvente deuterato non risultava spostata rispetto al suo riferimento diamagnetico.

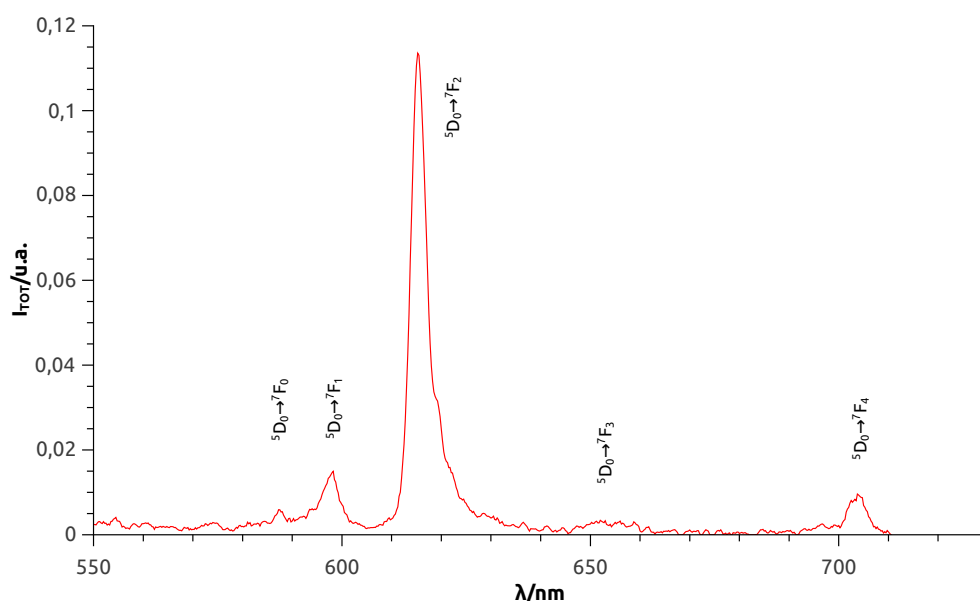


Figura 5.5: Spettro di emissione del complesso $CsEu(hfbcv)_4$ depositato su una lamina di quarzo ($\lambda_{exc}=370$ nm)

L'assegnazione delle risonanze 1H -NMR è stata effettuata tramite l'impiego di mappe NOESY, HSQC e HMBC ed è riportata in Tabella 5.1 (cfr. Figura 5.8).

Tabella 5.1: *Shift* paramagnetici relativi ai protoni dei complessi $CsLn(hfbcv)_4$ e riferimenti diamagnetici ($CsLa(hfbcv)_4$)

Protoni	Pr (ppm)	Ce (ppm)	Nd (ppm)	Eu (ppm)	Tb (ppm)	La (ppm)
Me_9	-4,33	-1,38	-0,97	1,16	-29,11	1,66
Me_{10}	1,73	1,11	0,96	-0,88	20,00	1,66
3	2,24	1,37	2,20	-3,06	29,54	6,17
4a	1,08	0,25	0,07	-1,63	11,52	3,27
4b	1,91	/	0,15	-0,86	23,15	2,94
5	4,03	2,29	2,07	-1,99	37,90	3,44
8a	5,39	3,50	2,96	-3,09	70,78	4,64
8b	2,42	1,64	1,42	-1,07	28,36	4,51

I complessi $CsLn(hfbcv)_4$ fin qui indagati si sono rivelati essere isostrutturali, infatti, prendendo come riferimento gli *shift* paramagnetici del complesso di Pr e graficandoli contro quelli dei complessi degli altri lantanidi, si ottiene una ragionevole linearità (Figura 5.9).

Prendendo ancora in considerazione gli *shift* paramagnetici 1H e ^{13}C -NMR del $CsPr(hfbcv)_4$ e le velocità di rilassamento longitudinali ρ_1 , è stato possibile stabilire la geometria per il complesso di Pr e quindi, data l'isostrutturalità, anche per il complesso di Eu , utiliz-

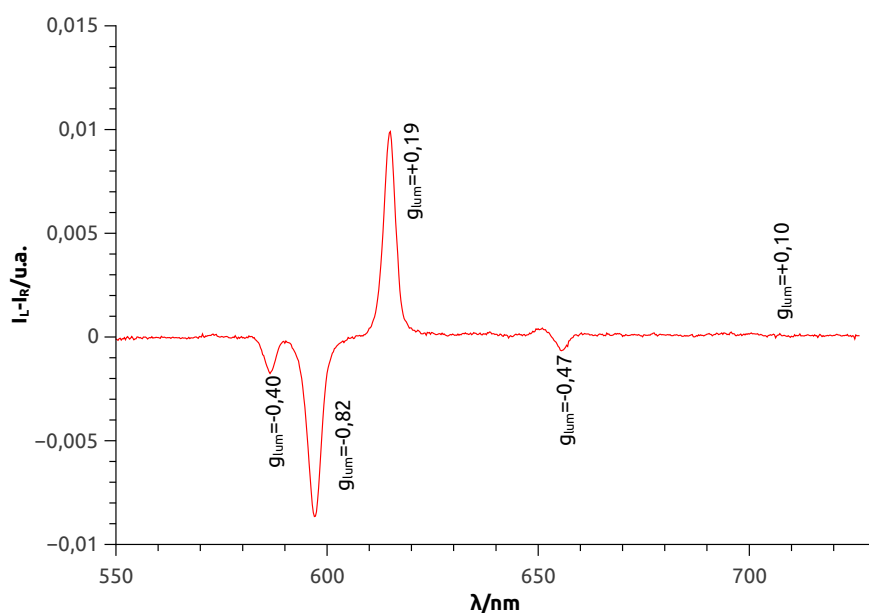


Figura 5.6: Spettro di CPL del complesso $CsEu(hfbcv)_4$ depositato su una lamina di quarzo ($\lambda_{exc}=370$ nm)

zando la *routine* PERSEUS (vedi 2.2.1)¹. Il complesso risulta avere una geometria quasi antiprismatica di tipo C_4 con angolo di *twist* di circa 35° (Figura 5.10).

Complessi *tris* e *tetrakis*

Come detto in 5.3, l'impiego di trietilammina come base nella preparazione dei complessi $CsLn(hfbcv)_4$ portava ad una miscela contenente sia la specie *tris* sia la specie *tetrakis* che risultavano in scambio lento tra loro sulla scala dei tempi NMR (*mixing time* 200 msec). Sulla base solo degli spettri NMR non è possibile dire a priori quale *set* di picchi appartenga alla specie *tris* e quale alla specie *tetrakis*, è stato dunque escogitato il seguente esperimento. Prendendo ancora come riferimento il complesso di *Pr*, si è notato che l'acqua residua del solvente risultava spostata a campi alti a causa della coordinazione assiale con la specie *tris* che è coordinativamente insatura, l'aggiunta quindi in quantità crescenti di una specie più coordinante, come il dimetilsolfossido (DMSO), che si sostituisce all'acqua, ha permesso di osservare sullo spettro NMR:

- lo spostarsi dei segnali relativi alla specie *tris*;
- che gli *shift* della specie *tetrakis*, che è coordinativamente satura, *non* non ne erano influenzati;
- che l'acqua si muoveva verso lo *shift* atteso per l'acqua non coordinata (2, 13 ppm in CH_3CN);

¹Nel calcolo non è possibile includere tutta la catena perfluorurata ed è quindi sostituita nell'immagine con un raggruppamento CF_3 per ragioni grafiche.

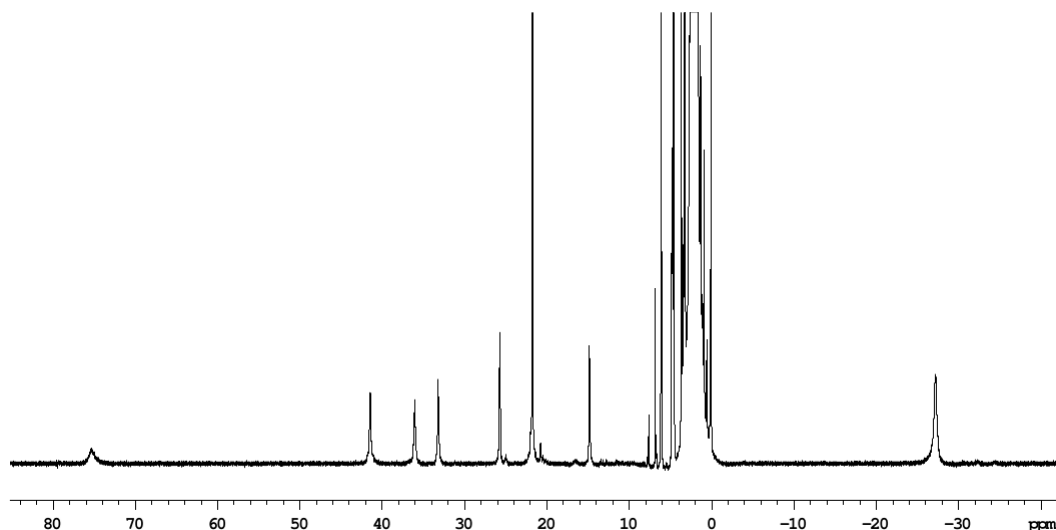


Figura 5.7: Spettro 1H -NMR del complesso $CsTb(hfbcv)_4$ in CH_3CN

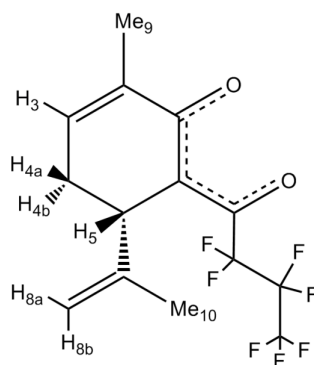


Figura 5.8: Numerazione dei protoni del legante eptafluorobutirilcarvonato

- che il DMSO si muoveva verso campi alti;
- che l'equilibrio *tetrakis-tris* si spostava verso quest'ultimo.

Nella Figura 5.12 è riportata l'evoluzione dei segnali del Me_9 relativi alle due specie nel corso dell'aggiunta di DMSO, si noti che il segnale a sinistra (specie *tris*) si sposta verso campi bassi, mentre il segnale a destra (specie *tetrakis*) rimane fisso, ed il cambiamento del rapporto tra gli integrali.

Può essere interessante notare che nella coordinazione con il DMSO, la struttura del complesso *tris* rimane invariata e lo spostamento dei *chemical shift* è dovuta solo al cambiamento delle componenti del tensore della suscettività magnetica; infatti riportando in grafico gli *shift* paramagnetici del complesso alle varie concentrazioni di DMSO contro gli *shift* paramagnetici registrati a concentrazione di DMSO nulla, si ottengono delle rette (Figura 5.13).

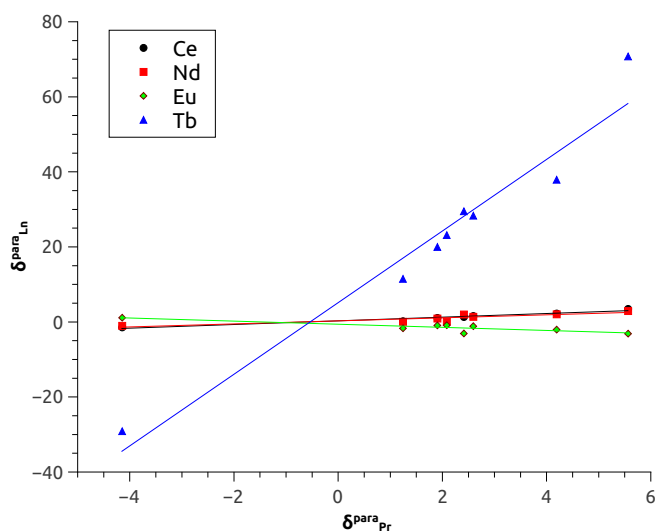


Figura 5.9: Grafico dei $\delta_{Ln,i}^{para}$ contro i $\delta_{Pr,i}^{para}$ per i sistemi $CsLn(hfbcv)_4$

Influenza del catione alcalino

Nei complessi $MLn(hfbc)_4$ il catione alcalino aveva un ruolo strutturale nel garantire la stabilità strutturale del complesso e l'inerzia chimica e di conseguenza le sue proprietà ottiche e chiroottiche. Il catione alcalino infatti interagisce con i dipoli dei legami $C - F$ della catena perfluoroalchilica e tali interazioni dovrebbero aumentare di intensità salendo lungo il primo gruppo[39, 40]; tuttavia era stato visto[29] che la stabilità strutturale aumentava in modo contrario rispetto a quanto atteso e raggiungeva un massimo con il Cs^+ , il quale evidentemente aveva dimensioni ottimali per potersi incapsulare nella struttura del complesso.

Per indagare la presenza di comportamenti analoghi nel caso dei complessi $MLn(hfbcv)_4$, il complesso di $Cs - Pr$ è stato fatto equilibrare con cationi alcalini di tutta la serie; via NMR è stato possibile osservare che:

- con il Li^+ le righe del complesso si allargavano significativamente indicando la presenza di equilibri in scambio intermedio, lo spettro rimaneva invariato anche dopo alcuni giorni;
- con Na^+ , K^+ e Rb^+ , le righe rimanevano invariate (sia come *chemical shift* che come larghezza)

Dunque il complesso, con l'eccezione del Li^+ , non è sensibile al tipo di catione alcalino impiegato.

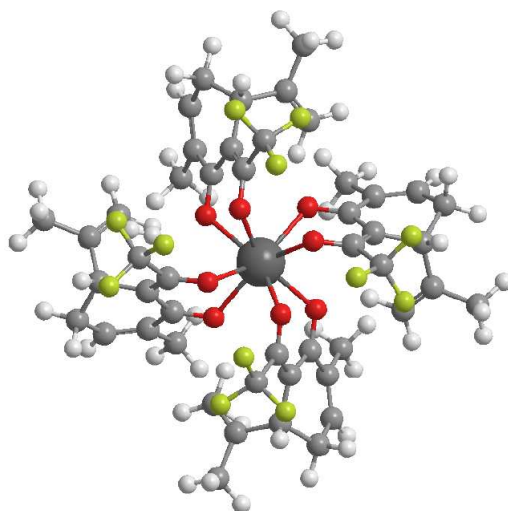


Figura 5.10: Struttura in soluzione (CH_3CN) del complesso $CsPr(hfbcv)_4$

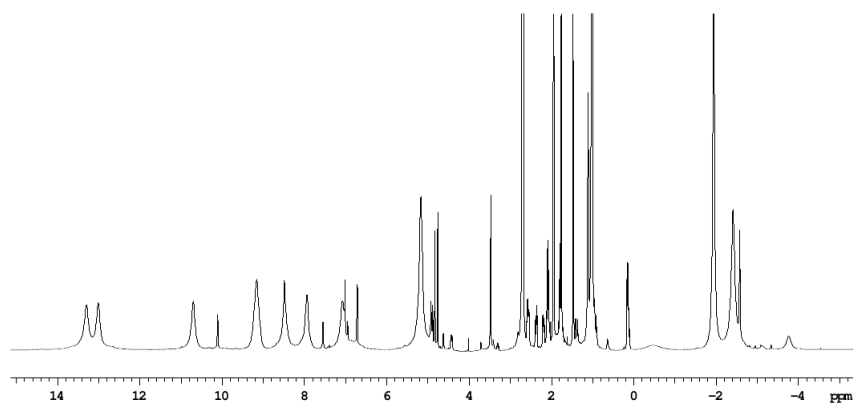


Figura 5.11: Spettro 1H -NMR della miscela $Pr(hfbcv)_3/CsPr(hfbcv)_4$

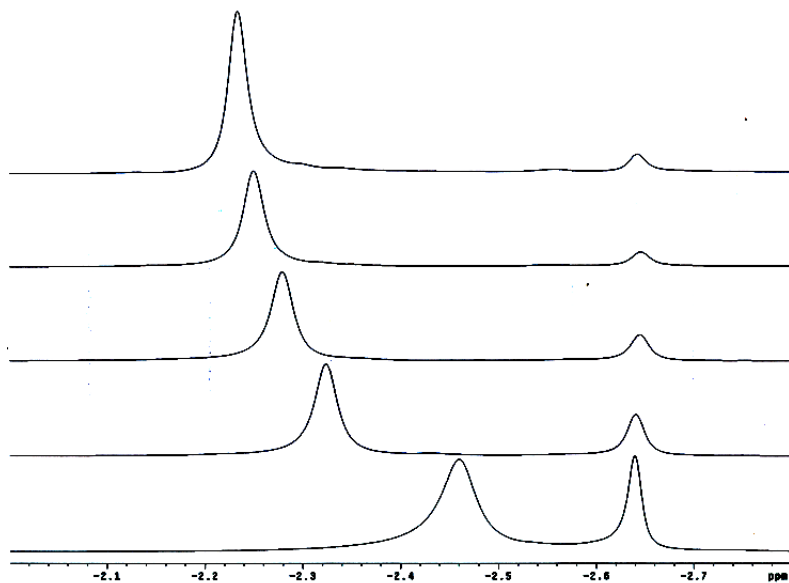


Figura 5.12: Evoluzione dei segnali del Me_9 relativi alla specie *tris* $Pr(hfbcv)_3$ e *tetrakis* $CsPr(hfbcv)_4$ a concentrazioni crescenti di DMSO (dal basso verso l'alto 0, 1, 2, 5 e 10 μL)

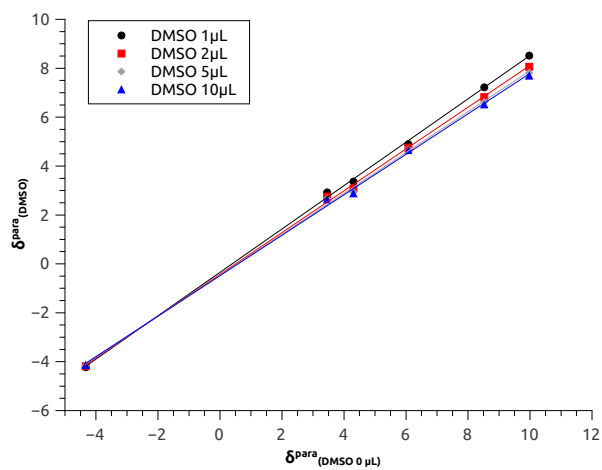


Figura 5.13: Grafico dei $\delta_{Pr,i}^{para}$ del complesso $Pr(hfbcv)_3$ a varie concentrazioni di DMSO contro i $\delta_{Pr,i}^{para}$ a concentrazione di DMSO nulla

Capitolo 6

Applicazioni in sistemi optoelettronici di complessi chirali di lantanidi

6.1 Misure del g_{lum} a stato solido

Al meglio delle nostre conoscenze in letteratura non sono riportati valori di g_{lum} misurati su deposizioni o *film* ottenuti da complessi di Ln^{3+} . Per molte applicazioni, elencate nell'introduzione, quali in particolare i dispositivi elettroottici e i sistemi di marcatura anticontraffazione, è indispensabile che le proprietà chiroottiche siano almeno preservate anche allo stato solido, in generale sotto forma di dispersione in una matrice organica, possibilmente polimerica.

Abbiamo dunque deciso di deporre dei *film* polimerici contenenti quantità variabili di $CsEu(hfbc)_4$. La solubilità di questo complesso si è rivelata scarsa in polistirene ma abbastanza buona in polimetilmetacrilato (PMMA). Sono stati preparati *film* in PMMA di spessore di circa 50-70 μm a concentrazioni variabili (1,8-6,8 % w/w) di complesso per verificarne le proprietà chiroottiche. Gli spettri CD mostravano che le proprietà chiroottiche si preservavano anche nella matrice polimerica, anche se a concentrazioni superiori al 6 % w/w il complesso non risultava omogeneamente disperso nel *film*, dando origine al fenomeno di *absorption flattening*¹ con conseguente distorsione dello spettro CD; gli spettri di emissione e CPL invece non apparivano distorti.

Lo spettro di emissione era debole per concentrazioni inferiori al 3 %, mentre era intenso per campioni più concentrati. In particolare un *film* contenente il complesso al 6,8 % w/w presentava uno spettro di emissione non significativamente diverso rispetto a quello registrato in soluzione di $CHCl_3$ 2 mM; le frequenze delle bande non risultavano spostate e le intensità relative si conservavano: il rapporto tra la transizione ipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e la transizione $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ risultava essere di circa 7,5 sia in soluzione che

¹In caso di sistemi non omogenei si ha un appiattimento sul massimo della curva di assorbimento ed una caratteristica distorsione del segnale di dicroismo corrispondente[41, 42]. Tale fenomeno non va confuso con un fenomeno di semplice saturazione.

nella matrice polimerica. Al contrario i g_{lum} misurati nella matrice polimerica risultavano superiori a quelli misurati in soluzione (cfr. Tabella 6.1).

Tabella 6.1: Valori di g_{lum} ottenuti per $CsEu(hfbc)_4$ in un *film* di PMMA (6,8 % w/w) e in soluzione di $CHCl_3$ 2 mM[25]

λ/nm	g_{lum} in film di PMMA	g_{lum} in soluzione di $CHCl_3$ [25]
585 nm	1,13	0,55
595 nm	1,45	1,38
612 nm	-0,53	-0,23
653 nm	0,26	0,51

6.2 Costruzione di un LED chirale

6.2.1 Dispositivi LED e CP-LED

I dispositivi *light emitting diodes* (LED) si basano sul fenomeno dell'elettroluminescenza, in cui un materiale emette energia sotto forma di radiazione luminosa in seguito al passaggio di corrente elettrica.

Complessi di Ln^{3+} sono largamente adoperati nella fabbricazione di LED[7, 43, 44] a causa della possibilità che offrono nella costruzione di sistemi elettroottici caratterizzati da un'emissione quasi monocromatica che evita problemi di autoassorbimento e che li rende adatti per molti impieghi, e.g. come amplificatori di segnale in telecomunicazioni.

Recentemente sono stati messi a punto LED a base di polimeri semiconduttori (poli-(p-fenilenvinilene), poli-(p-fenilene), polifluoreni, poli(p-fenilene)tinilene, politiofene) in grado di emettere, in seguito a elettrostimolazione, luce circolarmente polarizzata (CP-LED). La polarizzazione dell'elettroluminescenza è dovuta alla presenza di strutture polimeriche supramolecolari chirali indotte dalla presenza di catene chirali sullo scheletro del polimero o da piccole molecole droganti. Sono stati così ottenuti CP-LED con fattori di anisotropia di elettroluminescenza (g_{EL}) che variavano in valore assoluto da 10^{-3} a 0,35[45, 46, 47, 48, 49, 50].

6.2.2 Struttura di un O-LED

Un LED, ed in particolare un LED a base di semiconduttori organici (O-LED), è formato da (Figura 6.1)

- un catodo (generalmente di *Ba* o *Ca* protetti dall'ossidazione da una copertura di *Al*) dal quale vengono immessi gli elettroni nel dispositivo;

- uno strato trasmettitore di elettroni (ETL) a base di un materiale organico che funge anche da strato emissivo;
- uno strato trasmettitore di lacune (HTL) (generalmente poli(3,4-etilenediossiofene) unito a poli(stirenesolfonato), PEDOT:PSS, per aumentarne la solubilità in acqua e facilitarne la deposizione);
- un anodo (generalmente Ossido di Indio-Stagno, ITO) dal quale vengono iniettate le lacune.

Gli elettroni fluiscono dunque dal catodo all'HOMO dell'ETL, qui grazie alla configurazione del dispositivo, passano al LUMO emettendo fotoni (si ha la ricombinazione elettrone-lacuna) ed infine al LUMO dell'HTL ed all'anodo.

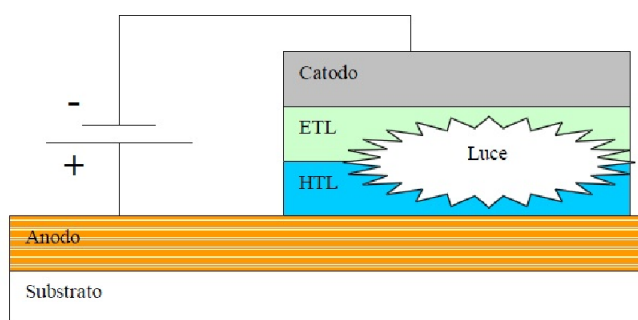


Figura 6.1: Schema della struttura di un O-LED[51]

6.2.3 Impiego del complesso $CsEu(hfbc)_4$ nella costruzione di un dispositivo elettroottico

In collaborazione con il Dott. Giovanna del CNR-ISMAL di Milano è stato messo a punto, nel suo laboratorio, un dispositivo elettroluminescente utilizzando il complesso $CsEu(hfbc)_4$ che, come detto, presentava valori di g_{lum} in *film* di 1,45 a 595 nm e $-0,53$ a 612 nm.

Il LED è stato fabbricato utilizzando il sistema ITO/PEDOT:PSS come anodo/HTL, PVK:OXD7: $CsEu(hfbc)_4$ (poli(9-vinilcarbazolo):2,2'-(1,3-fenilene)bis[5-(4-tertbutilfenil)-1,3,4-ossadiazolo]) come sistema emettitore ed un catodo di Ba/Al. Questa particolare *blend* è stata ottimizzata in modo tale che fosse ridotto il rumore e l'elettroluminescenza del legante che altrimenti potrebbero sovrastare l'emissione dell'Europio; lo spettro di elettroluminescenza del dispositivo (Figura 6.2) ricalca ancora quello ottenuto dal *film* in PMMA dello stesso complesso, sia per quanto riguarda la frequenza delle transizioni sia per le intensità relative delle bande, è pertanto ragionevole pensare che allo stesso modo si preservino anche le proprietà chiroottiche. Su tale dispositivo verranno condotte misure per stimare il valore di g_{EL} .

Un valore $> 0,5$ mostrerebbe la fattibilità di un CP-LED caratterizzato da un'architettura semplice, capace di emettere luce circolarmente polarizzata con una buona efficienza senza dover ricorrere a sistemi più complessi (e.g. impiego del *photon recycling*[52]). In futuro potranno essere messi a punto sistemi analoghi con complessi chirali di lantanidi che presentino un g_{EL} ancora più alto o comunque un buon compromesso tra quest'ultimo valore e la resa quantica di elettroluminescenza.

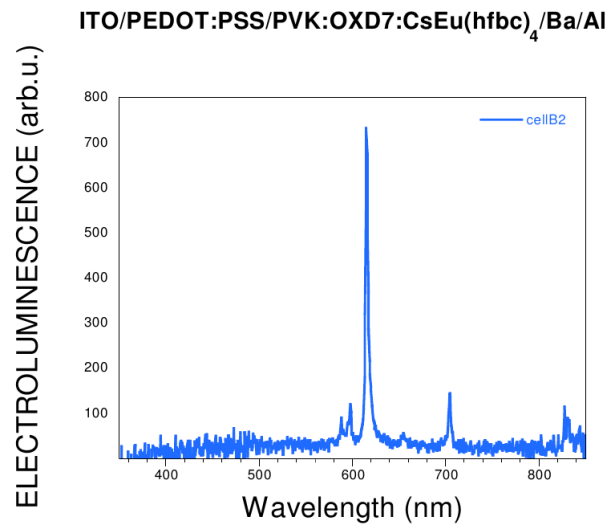


Figura 6.2: Spettro di elettroluminescenza di $CsEu(hfbc)_4$ (spettro ottenuto dal Dott. Giovanella del CNR-ISMAL di Milano)

Capitolo 7

Conclusioni

Nel corso di questo lavoro sono stati sintetizzati tre leganti β -dichetonato chirali utilizzati per la preparazione di nuovi complessi di Europio(III).

Di tutti i complessi sono state studiate le principali caratteristiche spettroscopiche (assorbimento, CD, NMR) allo scopo di studiarne struttura e dinamica in soluzione.

In particolare, dato l'interesse per le proprietà di luminescenza e CPL, si è visto che:

- il complesso $KEu(THC)_4$ non si mostra emissivo a causa delle sue caratteristiche strutturali e della sua flussionalità in soluzione;
- il complesso $Eu(THC)_3fen$ ha solo deboli proprietà emissive in quanto il suo livello di tripletto era di almeno 1800 cm^{-1} più basso in energia rispetto al valore richiesto per avere un trasferimento energetico efficiente;
- il complesso $KEu(BZC)_4$ mostra una certa emissione allo stato solido e in alcuni solventi (quali miscele di glicerolo/etanolo), mostrando però valori di g_{lum} modesti.

Per il complesso $CsEu(hfbcv)_4$ si è visto che:

- è una specie rigida e non flussionale in acetonitrile, al contrario degli altri complessi sintetizzati;
- è presente isostrutturalità in soluzione di acetonitrile su tutta la porzione della serie indagata ($Ce-Tb$), è stato dunque possibile determinarne la struttura;
- mostra ottime proprietà emissive sia in soluzione che allo stato solido;
- mostra un g_{lum} di circa 0,2 in soluzione e di 0,82 su una deposizione; tale valore è il più alto riportato per un complesso di Ln^{3+} dopo il valore registrato per $CsEu(hfbc)_4$.

È stata poi messa a punto una tecnica per distinguere e assegnare via NMR le specie $MLnL_4$ e LnL_3 . Infine è stato intrapreso uno studio preliminare sull'elettroluminescenza di $CsEu(hfbc)_4$, allo scopo di gettare le basi per l'applicazione di questa tecnica ai complessi di più recente preparazione.

In conclusione si dimostra che sfruttando leganti sintetizzati a partire da molecole chirali enantiopure a basso costo è possibile progettare e preparare complessi emissivi chirali di Europio con ottime proprietà ottiche e chiroottiche e che un'applicazione concertata e intelligente delle numerose tecniche spettroscopiche (UV-VIS, fluorescenza, NMR, CD, CPL) può permettere una profonda comprensione delle relazioni tra le proprietà ottiche e chiroottiche e la struttura molecolare.

Parte III
Parte sperimentale

Capitolo 8

Strumenti e Sintesi

Gli spettri NMR sono stati registrati con uno spettrometro Varian INOVA-600 operante alla frequenza di 600 MHz per il protone e 150 MHz per il carbonio; come riferimento è stato utilizzato il segnale del solvente. Nell'attribuzione dei picchi sono state usate le seguenti abbreviazioni:

- **s** singoletto
- **d** doppietto
- **dd** doppio doppietto
- **t** tripletto
- **m** multipletto

Gli spettri UV-VIS sono stati registrati con uno spettrofotometro JASCO V-650, gli spettri ECD sono stati registrati con uno spettropolarimetro JASCO J-710, gli spettri di fluorescenza sono stati registrati con un fluorimetro *Horiba Jobin Yvon FluoroLog[®]-3* con geometria a 90°, gli spettri CPL sono stati registrati con uno strumento *home-made* descritto nel riferimento [53] con le miglorie descritte nel riferimento [54].

8.1 Solventi e reagenti

Per la sintesi dei complessi sono stati utilizzati: $La(OTf)_3$, $CeCl_3$, $EuCl_3$, $TbCl_3$, $Gd(OTf)_3$, $Tm(OTf)_3$ (Aldrich); $PrCl_3$, $NdCl_3$, $Lu(OTf)_3$ (Strem); $YbCl_3$ (Alpha Aesar).

Per la deposizione dei *film* è stato impiegato PMMA Sigma Aldrich $M_W \approx 350000$.

Per la registrazione degli spettri UV-VIS, ECD e di fluorescenza è stato utilizzato acetonitrile Sigma-Aldrich CHROMASOLV[®].

Per la registrazione degli spettri NMR sono stati impiegati solventi ARMAR Chemicals (99,8 atom%D).

L'etere dietilico è stato refluito su *Na* e distillato, l'isopropilammina è stata refluita su *NaOH* e distillata, Tutte le sintesi sono state condotte sotto atmosfera di N_2 in vetreria anidrificata in stufa.

8.2 Preparazione della tienoilcanfora

Ad un pallone contenente 10 mL (72 mmol) di iPr_2NH in 100 mL di etere dietilico sono stati aggiunti 45,2 mL (72 mmol) di nBuLi 1,6 M in 100 mL di etere. Dopo 2 h sono stati aggiunti 10 mg (66 mmol) di (+)-canfora ed il sistema è stato lasciato per una notte a temperatura ambiente. La miscela è stata poi raffreddata a 0 °C, sono stati aggiunti 15,7 mL (86 mmol) di 2-tiofenilcarbossilato di etile ed è stata tenuta sotto agitazione per 4 h. La miscela è stata idrolizzata con una soluzione $\approx 3N$ di HCl (100 mL) ed estratta con etere (3x100 mL); le fasi organiche ricombinate sono state lavate con acqua fino a neutralità (6x100 mL), essiccate su Na_2SO_4 ed il solvente allontanato a pressione ridotta. Il grezzo ottenuto è stato purificato mediante cristallizzazione ($EtOH/H_2O:8/2$), ottenendo 2,5 g di un solido bianco.

1H -NMR ($CDCl_3$, 25 °C, *exo* + *endo*), δ (ppm): 0,86 (s, CH_3); 0,97 (s, CH_3); 0,99 (s, CH_3); 1,03 (s, CH_3); 1,04 (s, CH_3); 1,10 (s, CH_3); 1,51 (m); 1,69 (m); 1,79 (m); 2,53 (t); 3,01 (d); 4,10 (dd); 7,13 (t); 7,16 (t); 7,51 (d); 7,58 (d); 7,65 (d); 7,69 (d).

8.2.1 Preparazione di $KLn(THC)_4$

A 170 mg (0,64 mmol) di tienoilcanfora sciolti in 10 mL di etanolo assoluto sono stati aggiunti 75 mg (0,64 mmol) di tBuOK e lasciati per circa 30 minuti a 60 °C. Sono state poi aggiunte 0,16 mmol di LnX_3 ($X=Cl^-$ o $CF_3SO_3^-$) e la miscela di reazione è stata tenuta per 4-5 h a 60 °C. Il solvente è stato poi rimosso a pressione ridotta. Nel caso di $X=Cl^-$, il complesso è stato ripreso in Et_2O e filtrato su un filtro ad oliva, il solvente è stato poi nuovamente rimosso a pressione ridotta.

1H -NMR (CD_3CN , 25 °C, singoletti larghi)

δ (ppm) ($Ln=Eu$): -0,06 (3H); 0,25; 0,65 (3H); 1,23; 1,36; 2,33; 3,18 (3 H); 5,43; 6,08; 6,56.

δ (ppm) ($Ln=Tm$): -43,61; -41,62; -34,53 (3H); -22,55; -14,35 (3H); -12,01; -9,86; 0,48; 6,49; 13,9 (3H).

δ (ppm) ($Ln=Yb$): -24,52; -19,94; -17,09; -11,33 (3H); -11,04; -8,13; -4,79 (3H); 17,32 (3H).

δ (ppm) ($Ln=Lu$): 0,31 (3H); 0,72 (3H); 0,74 (3H); 1,05; 1,22; 1,57; 2,05; 2,78; 7,40.

8.2.2 Preparazione di $KLn(THC)_4fen$

A 142 mg (0,54 mmol) di tienoilcanfora sciolti in 10 mL di etanolo anidro sono stati aggiunti 60 mg (0,54 mmol) di tBuOK e lasciati per circa 30 minuti a 60 °C. Sono stati poi aggiunti 33 mg (0,18 assoluto) di 1,10-fenantrolina e 0,18 mmol di LnX_3 ($X=Cl^-$ o $CF_3SO_3^-$) e la miscela di reazione è stata tenuta per 4-5 h a 60 °. Il solvente è stato poi rimosso a pressione ridotta. Nel caso di $X=Cl^-$, il complesso è stato ripreso in Et_2O e filtrato su un filtro ad oliva, il solvente è stato poi nuovamente rimosso a pressione ridotta. Il complesso è stato cristallizzato per lenta evaporazione del tetraidrofurano.

1H -NMR (CD_3CN , 25 °C, singoletti larghi)

δ (ppm) ($Ln=Eu$): -1,56; -1 (3H); -0,52; -0,24; -0,21 (3H); 0,00; 1,07; 1,54 (3H); 4,37; 5,63; 6,21.

δ (ppm) ($Ln=Tm$): -20,89; -19,90; -15,71; -11,84; -11,23; -9,15; -8,31; -8,31; -7,5 (3H); -4,82 (3H).

8.3 Preparazione della benzoilcanfora

Ad un pallone contenente 10 mL (72 mmol) di iPr_2NH in 100 mL di etere dietilico sono stati aggiunti 45,2 mL (72 mmol) di nBuLi 1,6 M in 100 mL di etere. Dopo 2 h sono stati aggiunti 10 mg (66 mmol) di (+)-canfora ed il sistema è stato lasciato per una notte a temperatura ambiente. La miscela è stata poi raffreddata a 0 °C, sono stati aggiunti 12,3 mL (86 mmol) di benzoato di etile ed è stata tenuta sotto agitazione per 4 h. La miscela è stata idrolizzata con una soluzione $\approx 3N$ di HCl (100 mL) ed estratta con etere (3x100 mL); le fasi organiche ricombinate sono state lavate con acqua fino a neutralità (6x100 mL), essiccate su Na_2SO_4 ed il solvente allontanato a pressione ridotta. Il grezzo ottenuto è stato purificato mediante cristallizzazione ($EtOH/H_2O:8/2$), ottenendo 1,5 g di un solido bianco.

1H -NMR ($CDCl_3$, 25 °C, *exo* + *endo*), δ (ppm): 0,83 (s, CH_3); 0,94 (s, CH_3); 0,98 (s, CH_3); 1,02 (s, CH_3); 1,03 (s, CH_3); 1,04 (s, CH_3); 1,61-1,82 (m); 2,52 (t); 2,84 (d); 4,24 (dd); 7,43 (m); 7,44 (m); 7,47 (t); 7,58 (t); 7,67 (m); 7,92 (d).

8.3.1 Preparazione di $KLn(BZC)_4$

A 170 mg (0,68 mmol) di benzoilcanfora sciolti in 10 mL di etanolo assoluto sono stati aggiunti 82 mg (0,68 mmol) di tBuOK e lasciati per circa 30 minuti a 60 °. Sono state poi aggiunte 0,17 mmol di LnX_3 ($X=Cl^-$ o $CF_3SO_3^-$) e la miscela di reazione è stata tenuta per 4-5 h a 60 °C. Il solvente è stato poi rimosso a pressione ridotta. Nel caso di $X=Cl^-$, il complesso è stato ripreso in Et_2O e filtrato su un filtro ad oliva, il solvente è stato poi nuovamente rimosso a pressione ridotta.

1H -NMR (CD_3CN , 25 °C, singoletti larghi)

δ (ppm) ($Ln=Eu$): -0,06 (3H); 0,25; 0,65 (3H); 1,23; 1,36; 2,33; 3,18 (3H); 5,43; 6,08; 6,56.

δ (ppm) ($Ln=Tb$): -47,00 (3H); -20,54; -9,87; 12,55; 20,88; 22,92 (3H); 27,00; 37,66; 58,51.

8.4 Preparazione dell'eptafluorobutirilcarvone

Ad un pallone contenente 7,5 mL (53 mmol) di iPr_2NH in 60 mL di etere dietilico sono stati aggiunti 21,6 mL (53 mmol) di nBuLi 2,5 M in 100 mL di etere; dopo 1 h, il sistema è stato raffreddato a -90 °C e sono stati aggiunti 8,0 mL (53 mmol) di (-)-carvone; dopo 2 h, sono stati aggiunti 9,7 mL (56 mmol) di eptafluorobutirrato di etile. La miscela è stata tenuta sotto agitazione e lasciata tornare a temperatura ambiente

durante la notte. La miscela è stata idrolizzata con 60 mL di una soluzione $\approx 3N$ di HCl ed estratta con etere (2x100 mL); le fasi organiche ricombinate sono state lavate con acqua fino a neutralità (5x100 mL), essiccate su Na_2SO_4 ed il solvente allontanato a pressione ridotta. Il grezzo ottenuto è stato purificato per cromatografia *flash* (SiO_2 ; CH_2Cl_2 /etere di petrolio:8/2), ottenendo 5,5 g di un liquido rosso-marrone (resa 30%). 1H -NMR ($CDCl_3$, 25 °C, forma *eno*), δ (ppm): 1,74 (s, 3H); 1,90 (s, 3H); 2,57 (m, 2H); 3,56 (m, 1H); 4,52 (m, 1H); 4,84 (m, 1H); 6,50 (m, 1H); 16,48 (s, 1H).

8.4.1 Preparazione di $CsLn(hfbcv)_4$

A 260 mg (0,75 mmol) di eptafluorobutirilcarvone sciolti in 10 mL di metanolo sono stati aggiunti 254 mg (0,75 mmol) di Cs_2CO_3 e lasciati per circa 30 minuti a 60 °. Sono state poi aggiunte 0,19 mmol di LnX_3 ($X=Cl^-$ o $CF_3SO_3^-$) e la miscela di reazione è stata tenuta per 30 minuti a temperatura ambiente. Il solvente è stato poi rimosso a pressione ridotta. Nel caso di $X=Cl^-$, il complesso è stato ripreso in Et_2O e filtrato su un filtro ad oliva, il solvente è stato poi nuovamente rimosso a pressione ridotta.

1H -NMR (CD_3CN , 25 °C, singoletti larghi)

δ (ppm) ($Ln=La$): 1,66 (6H); 2,94; 3,27; 3,44; 4,51; 4,64; 6,17.

δ (ppm) ($Ln=Ce$): 0,28 (3H); 2,77 (3H); 3,52; 5,73; 6,15; 7,54; 8,14.

δ (ppm) ($Ln=Pr$): -2,67 (3H); 3,39 (3H); 4,35; 4,85; 6,93; 7,47; 8,41; 10,03.

δ (ppm) ($Ln=Nd$): 0,69 (3H); 2,62 (3H); 3,09; 3,34; 5,51; 5,93; 7,6; 8,19.

δ (ppm) ($Ln=Eu$): 0,78 (3H); 1,45; 1,55; 1,64; 2,08; 2,82 (3H); 3,11; 3,44.

δ (ppm) ($Ln=Tb$): -27,21 (3H); 14,81; 21,74 (3H); 25,71; 33,19; 36,03; 41,45; 75,26.

^{13}C -NMR

δ (ppm) ($Ln=La$): 16,2; 21,1; 40,1; 112,2; 135,9.

δ (ppm) ($Ln=Ce$): 15,0; 23,4; 31,0; 42,3; 115,0; 133,8.

δ (ppm) ($Ln=Pr$): 23,9; 33,3; 42,8; 116,0; 134,6.

δ (ppm) ($Ln=Nd$): 15,2; 22,6; 31,8; 39,2; 114,8; 135,4.

δ (ppm) ($Ln=Eu$): 18,4; 21,3; 25,3; 43,8; 110,9; 132,8.

8.5 Preparazione di *film* di $CsEu(hfbc)_4$

Circa 60 mg di polimetilmetacrilato pesati accuratamente sono stati sciolti in 4 mL di $CHCl_3$ sotto un leggero riscaldamento. Alla soluzione è stata aggiunta l'opportuna quantità di $CsEu(hfbc)_4$ disciolto in 0,5 mL di $CHCl_3$ ed il tutto è stato tenuto sotto agitazione per circa 1 h. La soluzione è stata versata in una capsula in Teflon di circa 3 cm di diametro, posta su un piano livellato e lasciato evaporare il solvente, ottenendo *film* di circa 50-70 μm di spessore.

Ringraziamenti

Si ringrazia il Dott. Umberto Giovnella del CNR-ISMAL di Milano per gli spettri di elettroluminescenza, il prof. Sergio Abbate, la prof.ssa Giovanna Longhi e Ettore Castiglioni dell'Università di Brescia per l'ospitalità nel loro laboratorio e per aver potuto utilizzare il loro strumento per le misure di CPL.

Desidero ringraziare Gennaro Pescitelli, Sebastiano Di Pietro, Claudio Resta e Roberto Berardozi per i consigli e l'aiuto nello svolgimento di questo lavoro.

Bibliografia

- [1] J.-C. G. Bünzli, C. Piguet; *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 1048–1077.
- [2] Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida; *J Photoch. Photobio. C*, **2004**, *5*, 183–202.
- [3] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhaktaa, R. J. T. Houka; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1330–1352.
- [4] E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh, B. S. Richards; *Sol. Energ. Mater.*, **2009**, *93*, 1182–1194.
- [5] G. Katsagounos, E. Stathatos, N. B. Arabatzis, A. D. Keramidas, P. Lianos; *J. Lumin.*, **2011**, *131*, 1776–1781.
- [6] M. D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A. P. Saab, M. B. O'Regan, G. C. Bazan, V. I. Srdanov, A. J. Heeger; *Adv. Mater.*, **1999**, *11(16)*, 1349–1354.
- [7] U. Giovanella, M. Pasini, C. Freund, C. Botta, W. Porzio, S. Destri; *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 2290–2295.
- [8] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva; *J. Rare Earth*, **2010**, *28(6)*, 824–841.
- [9] J. Muller; *Dalton Trans.*, **2009**, *113*, 9692–9707.
- [10] S. Lo Piano, S. Di Pietro; L. Di Bari; *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 11996–11998.
- [11] P. Hermann, J. Kotek, V. Kubiček, I. Lukeš; *Dalton Trans.*, **2008**, 3027–3047.
- [12] S. Cotton; *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, **2006**.
- [13] B. G. Wybourne, L. Smentek; *Optical Spectroscopy of Lanthanide, Magnetic and Hyperfine Interactions*, Boca Raton (FL): Taylor & Francis Group, **2007**.
- [14] S. I. Weissman; *J. Chem. Phys.*, **1942**, *10*, 214–217.
- [15] C. Yang, L.-M. Fu, Y. Wang, J.-P. Zhang, W.-T. Wong, X.-C. Ai, Y.-F. Qiao, B.-S. Zou, L.-L. Gui; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5009–5013.
- [16] F. Artizzu; *Tesi di dottorato*, Università degli Studi di Cagliari, **2007**.

- [17] S. I. Klink *Tesi di dottorato*, Università di Twente, **2000**.
- [18] C. Huang; *Rare Earth Coordination Chemistry, Fundamentals and Applications*, Singapore: John Wiley & Sons (Asia), Pte Ltd, **2007**.
- [19] C. Freund, W. Porzio, U. Giovanella, F. Vignali, M. Pasini, S. Destri, A. Mech, S. Di Pietro, L. Di Bari, P. Mineo; *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 5417–5429.
- [20] O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. Gonçalves e Silva, C. D. Donega, S. Alves; *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *282*, 233-238.
- [21] Y. Ma, Y. Wang; *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 972–990.
- [22] N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody; *Circular Dichroism: Principles and Applications*, Wiley, **2000**.
- [23] N. Berova, P. L. Polavarapu, K. Nakanishi, R. W. Woody; *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy, Instrumentation, Methodologies, and Theoretical Simulations*, Wiley (New Jersey), **2012**.
- [24] J. L. Lunkley, D. Shirotani, K. Yamanari, S. Kaizaki, G. Muller; *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 13814–13815.
- [25] J. L. Lunkley, D. Shirotani, K. Yamanari, S. Kaizaki, G. Muller; *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 12724–12732.
- [26] R. Carr, N. H. Evans, D. Parker; *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7673–7686.
- [27] F. S. Richardson; *Chem. Soc. Rev.*, **1980**, *19*, 2806–2812.
- [28] J. I. Bruce, D. Parker, S. Lopinski, R. D. Peacock; *Chirality*, **2002**, *14*, 562-567.
- [29] S. Di Pietro, L. Di Bari; *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 12007–12014.
- [30] S. Di Pietro *Tesi di dottorato*, Università di Pisa, **2012**.
- [31] L. Di Bari, P. Salvadori; *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2854–2879.
- [32] I. Bertini *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, *150*, 1–292.
- [33] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi; *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.*, **2002**, *40*, 249-273.
- [34] L. Di Bari, G. Pintacuda, S. Ripoli, P. Salvadori; *Magn. Reson. Chem.*, **2002**, *40*, 396–405.
- [35] L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson, J. C. Caris; *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 5117–5125.
- [36] G. Yu, Y. Liu, X. Wu, D. Zhu; *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 2537-2541.

- [37] M. A. Guedes, T. B. Paolini, M. C. F. C. Felinto, J. Kai, L. A. O. Nunes, O. L. Malta, H. F. Brito; *J. Lumin.*, **2011**, *131*, 99–103.
- [38] D. Shirotani, T. Suzuki, S. Kaizaki; *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 6111–6113.
- [39] H. Plenio; *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 3363–3384.
- [40] D. O'Hagan; *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 308–319.
- [41] E. Castiglioni, S. Abbate, G. Longhi, R. Gangemi; *Chirality*, **2007**, *19*, 491-496.
- [42] E. Castiglioni, P. Biscarini, S. Abbate; *Chirality*, **2009**, *21*, E28-E36.
- [43] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest; *J. Appl. Phys.*, **2000**, *87*, 8049-8055.
- [44] Z. Chen, F. Ding, F. Hao, M. Guan, Z. Bian, B. Ding, C. Huang; *New J. Chem.*, **2010**, *34*, 487–494.
- [45] E. Peeters, M. P. T. Christiaans, R. A. J. Janssen, H. F. M. Schoo, H. P. J. M. Dekkers, E. W. Meijer; *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9909-9910.
- [46] Y. H. Geng, A. Trajkovska, S. W. Culligan, J. J. Ou, H. M. Chen, D. Katsis, S. H. Chen; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 14032-14038.
- [47] M. Oda, S. C. J. Meskers, H. G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher; *Synth. Met.*, **2000**, *111*, 575-577.
- [48] M. Oda, H.-G. Nothofer, G. Lieser, U. Scherf, S. C. J. Meskers, D. Neher; *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 362-365.
- [49] M. Oda, H.-G. Nothofer, U. Scherf, V. Šunjić, D. Richter, W. Regenstein, D. Neher; *Macromolecules*, **2002**, *35*, 6792-6798.
- [50] Y. Yang, R. Correa da Costa, D.-M. Smilgies, A. J. Campbell, M. J. Fuchter; *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 2624-2628.
- [51] S. Squarcini; *Tesi di laurea*, Università di Padova, **2011**.
- [52] M. Grell, M. Oda, K. S. Whitehead, A. Asimakis, D. Neher, D. D. C. Bradley; *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 577-580.
- [53] E. Castiglioni, S. Abbate, G. Longhi; *Appl. Spectrosc.*, **2010**, *64*, 1416-1419.
- [54] E. Castiglioni, S. Abbate, F. Lebon, G. Longhi; *Chirality*, **2012**, *24*, 725-730.