



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale
in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

Sintesi di complessi metallici del blocco d e del blocco f con un nuovo legante triazolico bidentato

Relatore

Ch. Prof. Alberto Scriveranti

Correlatore

Ch. Prof. Marco Bortoluzzi

Laureando

Andrea Morandini

Matricola 989104

Anno Accademico

2016 / 2017

...Ai miei genitori per avermi regalato gli anni più belli della mia vita e per essere stati sempre presenti in ogni momento e in ogni mia scelta...

...GRAZIE...

INDICE

1 INTRODUZIONE	4
1.1 - 1,2,3 TRIAZOLI	5
2 SCOPO DELLA TESI	12
3 RISULTATI E DISCUSSIONE	14
3.1 - SINTESI DELLA 2-(<i>TERT</i> -BUTIL-1,2,3-TRIAZOL-4-IL)PIRIDINA	15
3.1.1 - Sintesi della 2-etinilpiridina	17
3.1.2 - Sintesi della <i>tert</i> -butilazide	19
3.1.3 - Sintesi della 2-(<i>tert</i> -butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina	20
3.2 SINTESI DEI COMPLESSI METALLICI	21
3.2.1 - Complessi di Palladio, Platino e Oro	21
3.2.2 - Complessi del gruppo 3 e della serie dei lantanidi	25
4 PARTE SPERIMENTALE	33
4.1 - STRUMENTAZIONE E METODI ANALITICI	34
4.2 - PURIFICAZIONE SOLVENTI	36
4.3 - REAGENTI E SOLVENTI	36
4.4 - SINTESI DEI LEGANTI	38
4.4.1 - Sintesi della 2-((trimetilisilil)etinil)piridina	38
4.4.2 - Deprotezione della 2-((trimetilisilil)etinil)piridina	39
4.4.3 - Sintesi della <i>tert</i> -butilazide	42
4.4.4 - Sintesi della 2-(<i>tert</i> -butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina	43
4.4.5 - Sintesi del sale sodico della bromomalonaldeide	47
4.5 - SINTESI DEI PRECURSORI	48
4.5.1 - Sintesi di $K[AuCl_4] \cdot 2H_2O$	48
4.5.2 - Sintesi di $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_3]$ (Ln = Y, Eu, Tb)	49

4.5.3 - Sintesi di $[MCl_2(CH_3CN)_2]$ (M = Pd, Pt)	50
4.5.4 - Sintesi di $[AuBr_3(4-CN-py)]$	51
4.5.5 - Sintesi di $[PtCl_2(COD)]$	51
4.6 - SINTESI DI COMPLESSI METALLICI	52
4.6.1 - Sintesi di $[PdCl_2L]$	52
4.6.2 - Sintesi di $[PtCl_2L]$	55
4.6.3 - Sintesi di $[AuCl_3L]$	57
4.6.4 - Sintesi di $[AuBr_3L]$	59
4.6.5 - Sintesi di $[Ln(\kappa^2-NO_3)_3L_2]$ (Ln = Y, Eu, Tb)	60
4.6.6 - Sintesi di $[Ln(dbm)_3L]$ (Ln = Eu, Tb)	66
4.6.7 - Sintesi di $[Eu(BrMA)_3L]$	74
4.7 - PREPARAZIONE DI PLASTICHE DROGATE	77
4.7.1 - Preparazione di film di PMMA drogato con $[Eu(dbm)_3L]$	77
4.7.2 - Rivestimento di celle fotovoltaiche con film di EVA	79
4.8 - CALCOLI COMPUTAZIONALI	80
5 CONCLUSIONI	81
6 BIBLIOGRAFIA	84

1. INTRODUZIONE

1.1 1,2,3-TRIAZOLI

Negli ultimi anni lo studio e l'utilizzo di specie di sintesi contenenti unità 1,2,3-triazoliche (figura 1.1.1) sono stati oggetto di grande interesse da parte della comunità scientifica. La funzionalità triazolica ha proprietà che la rendono di grande interesse per molti campi di utilizzo, dalla farmacologia alla biochimica fino alla chimica dei materiali^[1].

Il triazolo è un composto eterociclico aromatico contenente tre atomi di azoto che partecipano alla costituzione di un sistema π -delocalizzato. I centri *N2* e *N3* partecipano alla formazione del sestetto elettronico π mediante un elettrone a testa, formalmente localizzato in orbitali ibridi sp^2 , mentre il terzo atomo di azoto *N1* partecipa alla formazione del sestetto elettronico tramite una coppia di elettroni π localizzati in un orbitale p perpendicolare al piano dell'eterociclo. La diversa struttura elettronica differenzia la reattività degli atomi di azoto. L'azoto *N1* ha comportamento simile ai sistemi pirrolici, essendo il legame N1-H caratterizzato da debole acidità ($pK_a = 9.3$, confrontabile con HCN), mentre gli azoti *N2* e *N3* possiedono una reattività analoga a quella degli eterocicli piridinici^[2].

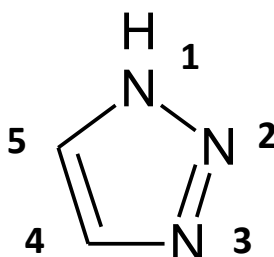


Figura 1.1.1 Struttura del 1H-1,2,3-triazolo

I primi esempi di sintesi del 1,2,3-triazolo furono ad opera di Rolf Huisgen, un chimico tedesco che negli anni '60 si dedicò alle reazioni di cicloadizione 1,3-

dipolare. La formazione di triazoli per reazione tra azidi ed alchini terminali è probabilmente la classe di cicloaddizioni più importanti da lui messa a punto. Una cicloaddizione 1,3-dipolare prevede l'interazione tra un composto 1,3-dipolare, come un'azide, e un composto dipolarofilo, come un alchene o un alchino, che porta alla formazione di un composto ciclico a cinque termini^[3-5]. La reazione originale di Huisgen però non è regioselettiva, in quanto porta ad una miscela dei regioisomeri 1,4 e 1,5 disostituiti approssimativamente in rapporto 1:1 (Figura 1.1.2).

Circa 20 anni dopo la scoperta di Huisgens, Sharpless e Medal all'inizio del nuovo millennio, in maniera indipendente, riuscirono a dimostrare che attraverso l'utilizzo di catalizzatori a base di Cu(I) era possibile ottenere in maniera quantitativa e regioselettiva unità triazoliche 1,4-disostituite^[5-6].

Per questa reazione Sharpless^[7] coniò il termine *click chemistry*, definizione che egli propose di usare per indicare tutte quelle reazioni chimiche che possiedono caratteristiche di elevata *atom economy*. In particolare, le reazioni *click* devono procedere in condizioni blande con rese quantitative, è vincolante che richiedano semplici ed economiche procedure di purificazione e che utilizzino solventi a basso impatto ambientale. Negli anni seguenti alla scoperta di Sharpless e Medal sono stati messi a punto sistemi catalitici a base di rutenio che portano ad ottenere regioselettivamente l'isomero 1,5 disostituito^[8-9] (Figura 1.1.2).

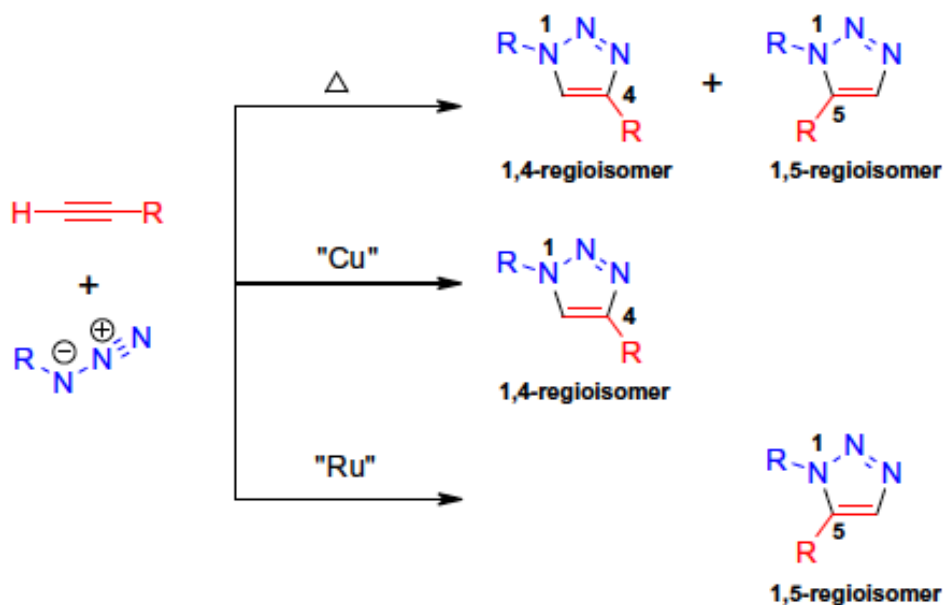


Figura 1.1.2 Regioselettività della cicloaddizione 1,3-dipolare tra un'azide e un alchino.

La sintesi di triazoli Cu(I)-catalizzata viene comunemente indicata con l'acronimo *CuAAC* (*Cu catalyzed Azide-Alkyne Coupling*). È usuale che il catalizzatore venga generato *in situ* per riduzione di sali di Cu(II). Si utilizza un riducente economico come il sodio ascorbato e la reazione avviene a temperatura ambiente senza particolari precauzioni, in solventi a basso impatto ambientale tra cui l'acqua; generalmente la reazione è completa in un arco di tempo che va dalle 6 alle 36 ore^{[7][10]}.

Il meccanismo di reazione (Figura 1.1.3) è stato chiarito da Rostovtsev *et al.*^[11] e prevede l'iniziale formazione di un acetiluro **I** coordinato al centro di Cu(I). Il centro metallico reagisce successivamente con l'azide presente nell'ambiente di reazione per formare un azido-acetiluro complesso **II**. Una struttura di questo tipo permette un attacco nucleofilo da parte del doppietto elettronico condiviso dagli atomi C4-C5 dell'acetiluro all'azoto N3 dell'azide, con formazione di un metallaciclo a sei termini **III**. Si ha infine la formazione

dell'anello triazolico **IV** per attacco nucleofilo del doppietto elettronico di *N1* dell'azide all'atomo C5 dell'acetiluro. La protonazione di **IV** avviene ad opera di un protone proveniente dal solvente, permettendo di ottenere il prodotto desiderato e allo stesso tempo di ripristinare il catalizzatore.

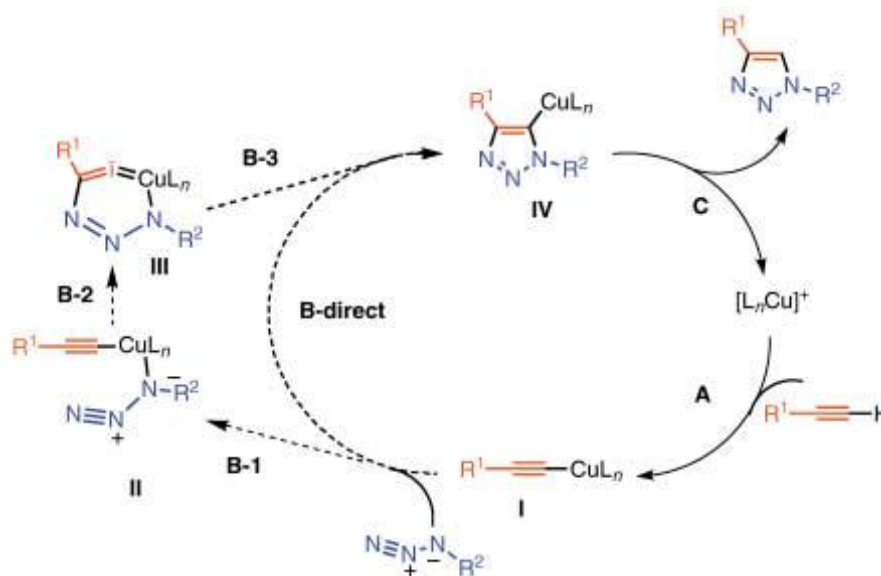


Figura 1.1.3 Ciclo catalitico della reazione CuAAC

Sono presenti in letteratura^[12] anche esempi di precursori catalitici a base di Cu(I) ($\text{CuOTf} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ e $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_6]$) che non richiedono l'utilizzo di agenti riducenti. Le reazioni impieganti questi catalizzatori richiedono l'utilizzo di solventi come l'acetonitrile e un'equivalente di base azotata.

Risolto il problema della sintesi regioselettiva di molecole contenenti il gruppo 1,2,3,-triazolo, negli anni 2000 si è assistito, *inter alia*, ad una grande crescita del numero di ricerche dedicate all'utilizzo di triazoli come leganti per metalli dei gruppi principali o per i metalli dei blocchi *d* ed *f*^[13]. Infatti le unità 1,2,3-triazoliche 1,4-disostituite sono in grado di coordinare un centro metallico attraverso atomi diversi, come gli atomi di azoto *N3* e *N2*, rendendo il legante molto versatile^[14]. (Figura 1.1.4)

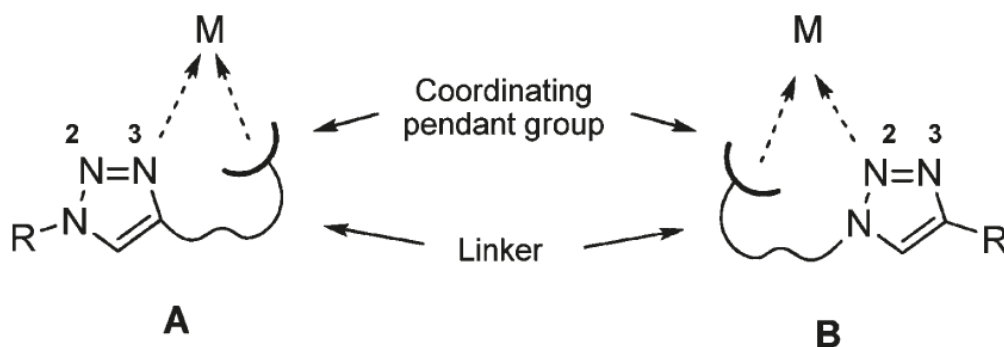


Figura 1.1.4 Rappresentazione schematica del legame coordinativo di leganti chelanti contenenti l'unità triazolica

La chimica di coordinazione e organometallica di composti 1,2,3-triazolici su centri metallici del blocco *d* è stata oggetto di numerose recenti review^{[15][16]}. Il gruppo di van Koten ha preparato dei complessi di platino (II) e di palladio (II) con una serie di leganti di triazolici monodentati studiandone la coordinazione. I dati cristallografici da loro ottenuti mostrano che l'unità triazolica coordina attraverso l'atomo di azoto *N3* e in esperimenti di scambio di leganti i triazoli si sono mostrati comparabili a piridine e imidazoli^[17]. Il gruppo triazolico è un sistema ricco di elettroni e porta ad un aumento di energia degli orbitali molecolari non occupati (LUMOs). Questo effetto destabilizza processi di *metal to ligand charge transfer* (MLCT) rispetto a leganti come il 2,2'-bipiridile e la 2,2':6',2''-terpiridina.

Un particolare stimolo per lo sviluppo di nuovi leganti triazolici deriva dal fatto che alcuni composti di coordinazione del rutenio contenenti leganti di questo tipo sono di grande interesse farmaceutico per le loro proprietà antiproliferative e antimetastatiche^[18].

Il gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto il presente lavoro di tesi ha rivolto particolare attenzione, negli ultimi anni, all'impiego di complessi

triazolici (figura 1.1.5) come catalizzatori in reazioni di Suzuki-Miyaura^[19]. Un esempio di legante [N,N]-donatore impiegato è riportato in Figura 2.1.5.

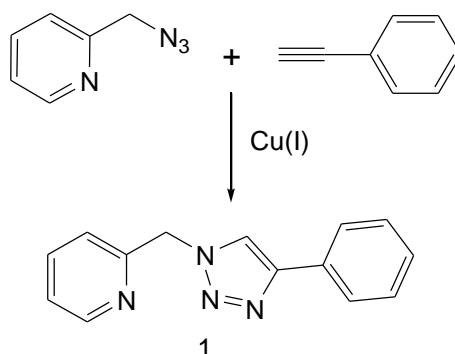


Figura 1.1.5 Esempio di triazolo *N,N* chelante impiegato come catalizzatore nella reazione di Suzuki-Miyaura

La natura *click* della CuAAC permettere di introdurre facilmente diverse funzionalità sui leganti triazolici. Ad esempio, è stato possibile preparare un legante [N,S]-donatore che si è dimostrato estremamente attivo nella reazione di Suzuki-Miyaura. (figura 1.1.6)

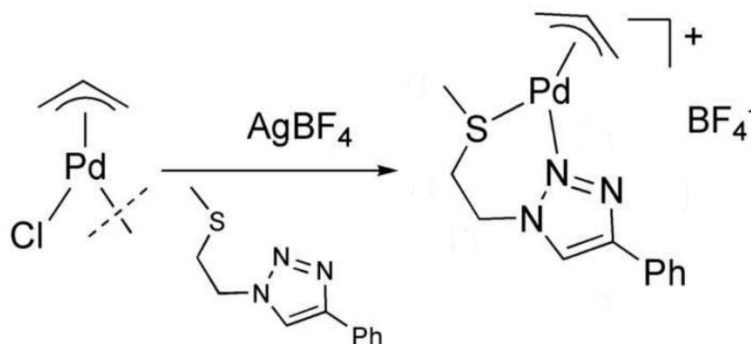


Figura 1.1.6 Schema di sintesi di un allil complesso di palladio contenente un legante triazolico [N,S]-donatore utilizzato come catalizzatore per reazioni di Suzuki-Miyaura.

La modularità della CuAAC ha inoltre permesso di sintetizzare leganti triazolici compatibili con l'ambiente acquoso^[20]. E' stato possibile preparare sistemi catalitici utilizzabili in acqua o in ambienti bifasici acqua-solvente organico che hanno mostrato buona attività in reazioni di Suzuki-Miyaura e nella idrogenazione di doppi legami C=C e C=O^[21].

In tempi più recenti Il gruppo di ricerca presso il quale è stata svolta l'attività di tirocinio ha esteso le proprie ricerche alla sintesi e alla caratterizzazione leganti triazolici in grado di formare complessi stabili con lantanidi^[22-25]. I leganti contenenti il gruppo 1,2,3-triazolico hanno infatti attirato interesse nella chimica di coordinazione non solo degli elementi di transizione, ma anche in quella degli ioni metallici del gruppo 3 e della serie dei lantanidi. Ad esempio, Il loro impiego è stato proposto per la separazione e purificazione degli ioni lantanidi^[26-27], come agenti di rilassamento e come "*shift reagents*" utilizzati in studi NMR di molecole di interesse biologico^[28], per la sintesi di nuovi complessi luminescenti ^[29], per la preparazione di polimeri di coordinazione^[30], dendrimeri e *frameworks* metallorganici^[31].

2.SCOPO DELLA TESI

Lo scopo principale del presente lavoro di Tesi è lo studio della chimica di coordinazione di un legante *N,N*-chelante di tipo triazolil-piridinico, 2-(*tert*-butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina (Figura 2.1).

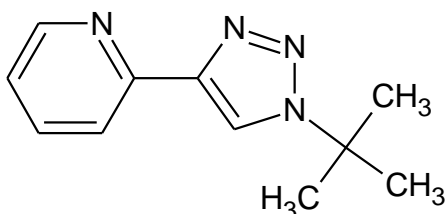


Figura 2.1 Struttura chimica del legante 2-(*tert*-butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina

L'indagine sperimentale sarà incentrata sulla sintesi di complessi con centri metallici del gruppo *d* (Pd^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+}) e della serie dei lantanidi (Eu^{3+} , Tb^{3+}). La caratterizzazione dei derivati di centri metallici quali Eu^{3+} , Tb^{3+} sarà affiancata da uno studio dettagliato sulle loro proprietà fotoluminescenti. I nuovi complessi aventi le proprietà più interessanti verranno impiegati per la preparazione di materiali plastici drogati, in particolare verranno utilizzate matrici di polimetilmetacrilato (PMMA) e del copolimero etilene-acetato di vinile (EVA).

La coordinazione tra il legante e i centri metallici sarà investigata mediante spettroscopia NMR, spettroscopia IR e tramite l'ausilio di simulazioni computazionali.

Preliminare a queste indagini sarà l'ottimizzazione della sintesi del legante. Uno studio approfondito si è reso necessario al fine di ottimizzare alcuni *step*, in particolare la purificazione del prodotto che si forma dalla *click reaction*.

3.RISULTATI E DISCUSSIONE

In letteratura sono molteplici i casi in cui leganti elettron-ricchi e molto ingombrati dimostrano di possedere qualità eccezionali se utilizzati in catalisi. Un esempio ben documentato è l'uso di fosfine basiche ingombrate nelle reazioni di idrogenazione^[32-33] e di *cross-coupling*^[34], dove la presenza di sostituenti *tert*-butilici nei leganti sembra giocare un ruolo decisivo e positivo sulla loro efficacia in molte reazioni metallo-catalizzate. Nonostante la chimica dei triazoli sia già molto sviluppata, non erano stati fatti studi in questo senso. Per questo motivo abbiamo voluto sintetizzare un legante triazolico molto basico ed ingombrato, che potesse essere usato sia con metalli del blocco *d* per studi di catalisi omogenea, che con metalli della serie dei lantanidi come sistema "antenna".

3.1 SINTESI DELLA 2-(*TERT*-BUTIL-1,2,3-TRIAZOL-4-IL)PIRIDINA

La sintesi del legante oggetto del presente lavoro di Tesi era stata riportata da Seebach nel 1977^[35]. La sintesi elaborata da Seebach non era basata sull'accoppiamento azide alchino, ma richiedeva una sequenza di step sintetici che prevedevano l'uso di nitrosamine, piridincarbonitrili e litio diisopropilamide. Le rese erano modeste e quindi questo legante non trovò nessuna applicazione in chimica di coordinazione (figura 3.1.1).

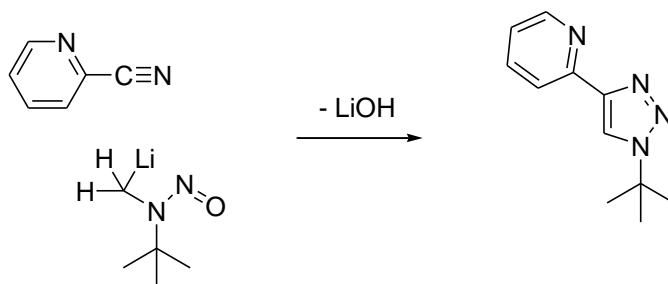


Figura 3.1.1 Sintesi di Seebach della 2-(butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina

Al giorno d'oggi i triazoli, come già detto precedentemente, vengo sintetizzati attraverso la CuAAC ed è quindi teoricamente possibile ottenere il triazolo target facendo reagire la *tert*-butil azide con la 2-etinilpiridina. La *tert*-butilazide è stata ottenuta partendo dal *tert*-butanolo, mentre la 2-etinilpiridina è stata sintetizzata tramite una reazione di cross-coupling di Sonogashira. La strategia sintetica completa è mostrata in figura 3.1.2.

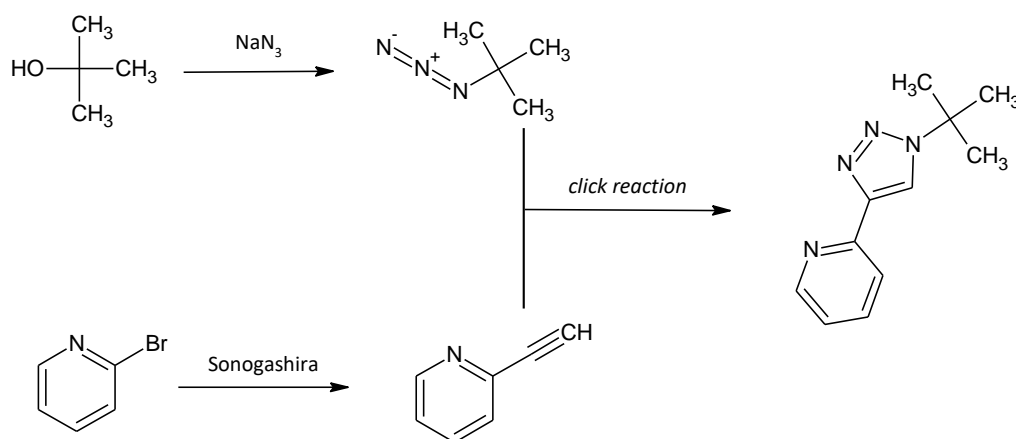


Figura 3.1.2 Strategia di sintesi per la 2-(butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina

3.1.1 Sintesi della 2-etinilpiridina

La sintesi è condotta secondo il metodo descritto in letteratura da S. Atobe *et al.*^[36] mediante una reazione di *cross-coupling* di Sonogashira palladio-catalizzata (figura 3.1.3).

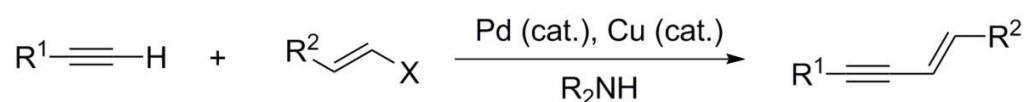


Figura 3.1.3 Reazione di Sonogashira

Vengono utilizzati la 2-bromopiridina e l'acetilene protetto con un gruppo trimetilsilile come precursori. La protezione dell'acetilene è necessaria per evitare la formazione di dimeri etinilpiridinici. Il sistema catalitico è a base di $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e di CuI, la reazione viene condotta in trietilammina che è sia il solvente di reazione che la base che serve ad eliminare l'acido bromidrico formatosi. Il ciclo catalitico della reazione è riportato in figura 3.1.4 e si divide in due elementi. Nel primo il ciclo opera il palladio e il gruppo arilico dà addizione ossidativa legandosi al palladio, mentre nel secondo ciclo, che interessa il rame, si forma un acetiluro. Il processo di transmetallazione porta ambedue i gruppi organici sull'atomo di palladio. L'eliminazione riduttiva forma il prodotto finale e ripristina le specie catalitiche iniziali^[37].

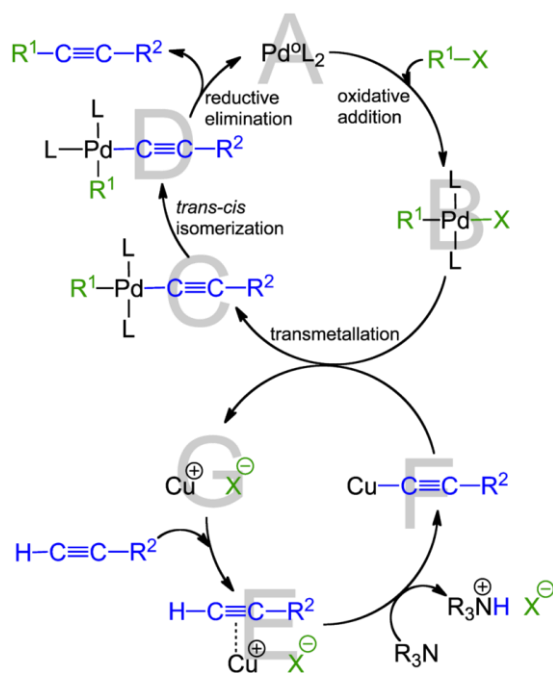


Figura 3.1.4 Ciclo di reazione Pd/Cu catalizzata di Sonogashira

Questo tipo di reazioni dà sempre come sottoprodotto la molecola che si forma per *coupling* tra due unità aceteniche, detto addotto di *homocoupling* che va separato dal prodotto desiderato. La 2-trimetilsililetinilpiridina è stata caratterizzata tramite GC-MS. Nello spettro (vedi figura 4.4.2 riportata in paragrafo 4.4.1) si nota il picco molecolare a $m/z = 175$ e la progressiva perdita dei metili del gruppo trimetilsilil ($m/z = 160$ [$\text{M} - \text{CH}_3$] $^+$), $m/z = 145$ [$\text{M} - 2 \text{CH}_3$] $^+$, $m/z = 130$ [$\text{M} - 3 \text{CH}_3$] $^+$, $m/z = 106$ [$\text{M} - \text{SiMe}_3$] $^+$.

La deprotezione con eliminazione del gruppo trimetilsilile avviene tramite idrolisi basica con calcio carbonato utilizzando direttamente la miscela di reazione ottenuta dalla reazione di *coupling*, senza purificazione intermedia. A fine reazione il prodotto viene distillato a pressione ridotta con microdistillatore e recuperato sotto forma di un liquido incolore trasparente. La caratterizzazione è stata eseguita tramite ^1H NMR e ^{13}C NMR (figure 4.4.4,

4.4.5 riportate in paragrafo 4.4.2) utilizzando come solvente del cloroformio deuterato. Nello spettro protonico sono visibili distintamente i segnali della piridina che cadono nella zona aromatica. Il primo doppietto più deschermato per effetto della vicinanza all'atomo di azoto è il protone in posizione 6 a 8.6 ppm, segue il multipletto del protone in posizione 5 a 7.67 ppm, il doppietto del protone in posizione 3 a 7.49 ppm e il multipletto del protone in posizione 4 a 7.28 ppm, sotto il quale cade anche il segnale della frazione protonata del cloroformio. Fuori dalla zona aromatica, a 3.16 ppm troviamo il singoletto del protone acetilenico.

3.1.2 Sintesi della *tert*-butilazide

Di norma le azidi alchiliche vengono preparate a partire dai loro derivati alogenati tramite processi di sostituzione nucleofila con sali alcalini di azidi^[38]. Inizialmente la strategia da noi adottata prevedeva l'uso di un precursore bromurato, il *tert*-butilbromuro. Il prodotto ricavato da questa sintesi però ha creato problematiche nella reazione click successiva, si ipotizza per via della presenza di tracce del precursore bromurato non reagito che ha portato ad una bassa resa nel prodotto desiderato. Si è quindi deciso di adottare una via sintetica alternativa che prevede l'utilizzo del *tert*-butanolo come precursore.

La sintesi è condotta secondo il metodo descritto in letteratura da *J. C. Bottaro et al.*^[39]. In questa sintesi si rende necessario l'uso di particolari accortezze in quanto viene generato *in situ* l'acido azotidrico che è estremamente tossico. È necessario assicurarsi che la ventilazione della cappa sia ben efficiente e non entrare mai in contatto con il prodotto. L'acido azotidrico è generato *in situ* per reazione della sodio azide con l'acido solforico, questa specie poi è in grado di far avvenire il processo di sostituzione nucleofila sul butanolo. Il

prodotto a fine reazione è facilmente separabile dalla miscela in quanto forma una fase superiore ben distinta che viene poi lavata con lavaggi basici. La caratterizzazione del prodotto viene fatta tramite spettroscopia ^1H NMR (figura 4.4.6 riportata in paragrafo 4.4.3), che evidenzia un singoletto a 1.28 ppm dovuto ai tre gruppi metilici tra loro equivalenti.

3.1.3 Sintesi della 2-(*tert*-butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina

La *Click Reaction* tra la 2-etinilpiridina e la *tert*-butilazide è stata condotta secondo il metodo descritto in letteratura da A. Bolje *et al.*^[40] in un sistema *t*-BuOH/H₂O, a temperatura ambiente e in atmosfera inerte, in presenza di un sistema catalitico CuSO₄·5H₂O/sodio ascorbato. Le rese sono modeste, ma salgono molto quando la reazione viene condotta nello stesso ambiente di reazione a 60 °C.

Il *work up* del grezzo di reazione è stato oggetto di diverse prove al fine di ottimizzarlo. In un primo momento si è deciso di seguire un metodo utilizzato molte volte in sintesi di triazoli presso il gruppo di ricerca. Il grezzo di reazione viene dapprima portato a secchezza tramite evaporatore rotante e poi estratto con CH₂Cl₂. Questo tipo di *work up* però trascina anche derivati del rame utilizzato come catalizzatore, che presumibilmente viene portato in soluzione organica per complessazione ad opera del triazolo stesso. Si è resa necessaria quindi la messa a punto di una nuova procedura di purificazione. Inizialmente si è utilizzata una tecnica di cromatografia su colonna, mantenendo invariato il metodo di estrazione iniziale, ma le rese però risultavano molto basse anche se la tecnica dava un prodotto puro. Durante le varie fasi del lavoro si è potuto notare come il triazolo cristallizzasse facilmente in etere etilico e si è quindi provato a estrarre il grezzo con diverse aliquote di etere etilico, per poi filtrarle

su un piccolo strato di gel di silice. Con questa semplice ed economica procedura si ottiene un triazolo molto pulito e con buone rese (resa del 58% in prodotto isolato). Il prodotto è stato caratterizzato tramite spettroscopie ^1H NMR, ^{13}C NMR, HSQC e HMBC. L'analisi dello spettro ^1H NMR del prodotto (figura 4.4.9 riportata in paragrafo 4.4.4) conferma l'avvenuta cicloaddizione. Si osservano infatti nello spettro un singoletto a 8.61 ppm relativo al protone piridinico in posizione 6, i multipletti dei protoni 4 e 5 piridinici a 7.24 ppm e 7.80 ppm, il doppietto del protone piridinico in posizione 3 a 8.22 ppm, il singoletto del protone triazolico a 8.24 ppm e infine il singoletto dei protoni *tert*-butilici a 1.74 ppm.

3.2 SINTESI DEI COMPLESSI METALLICI

3.2.1 Complessi di palladio, platino e oro

Dopo aver ottimizzato la sintesi del legante 2-(*tert*-butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina (L), preliminari studi di chimica di coordinazione hanno riguardato centri metallici aventi configurazione elettronica d^8 , in particolare Pd(II), Pt(II) e Au(III). I risultati ottenuti sono riassunti nella Figura 3.2.1.

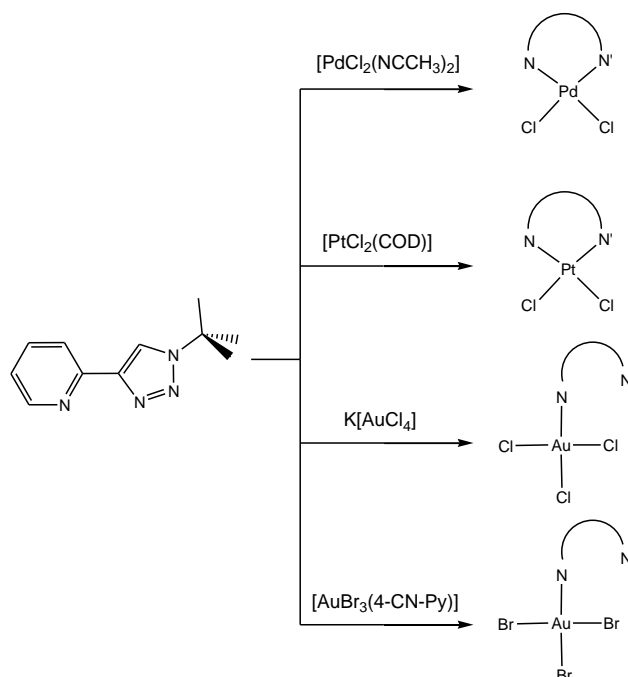


Figura 3.2.1. Sintesi di complessi di centri metallici d^8 con il legante 2-(*tert*-butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina.

Per reazione del legante con una quantità stechiometrica di $[\text{PdCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ e $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ (COD = 1,5-cicloottadiene) sono stati isolati con elevata resa alogeno-complessi neutri aventi formula generale $[\text{MCl}_2\text{L}]$ (M = Pd, Pt). I dati di caratterizzazione sono in accordo con le formulazioni proposte. Gli spettri ^1H NMR (figure 4.6.3. e 4.6.7 riportate in paragrafo 4.6.1 e 4.6.2) mostrano in entrambi i casi un unico *set* di risonanze, composto nella regione delle alte frequenze da un singoletto attribuibile all'atomo di idrogeno triazolico e da quattro multipletti dovuti agli atomi di idrogeno piridinici. Un singoletto intenso a campi alti corrisponde al gruppo *tert*-butilico. La coordinazione del legante è confermata, oltre che dalla variazione di *chemical shift* rispetto alla molecola libera, dalla presenza di una costante di accoppiamento $^3J_{\text{PtH}}$ (34.5 Hz) tra l'isotopo ^{195}Pt e l'atomo di idrogeno piridinico *orto* all'azoto. Lo spettro

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR di $[\text{PdCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (figura 4.6.4 riportata in paragrafo 4.5.1) fornisce ulteriore conferma alla formulazione proposta, mostrando cinque risonanze nella regione aromatica dovute a frammenti CH non equivalenti e due singoletti per atomi di carbonio *ipso*. Nella regione delle basse frequenze sono infine presenti le due risonanze attese per gli atomi di carbonio del frammento *tert*-butilico.

L'impiego di $\text{K}[\text{AuCl}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ come precursore ha portato all'isolamento di un composto avente formula generale $[\text{AuCl}_3\text{L}]$, nel quale il legante agisce da monodentato. Tale comportamento è già stato osservato in passato, per esempio con il legante 2-[(4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)metil]piridina[24]. Lo spettro ^1H NMR (figura 4.6.9 riportata in paragrafo 4.6.3) a temperatura ambiente è composto da risonanze leggermente allargate, suggerendo comportamento flussionale della specie. L'abbassamento della temperatura porta ad una riduzione della larghezza dei segnali e alla comparsa di due ulteriori *set* di risonanze di debole intensità, attribuibili ad isomeri di $[\text{AuCl}_3\text{L}]$ (rapporto isomerico a 203 K: 1.00 / 0.08 / 0.06). Nel legante 2-(*tert*-butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina possono infatti coordinare il centro metallico sia l'atomo di azoto piridinico, sia i due atomi di azoto sp^2 dell'anello triazolico. Sia il protone triazolico che il protone piridinico *orto* all'azoto presentano valori di *chemical shift* più elevati nei due isomeri minoritari rispetto al *set* principale, rendendo difficile una assegnazione degli isomeri basata sullo spostamento chimico. Va infine sottolineato che la riduzione di temperatura porta ad una significativa variazione degli spostamenti chimici dell'isomero principale, in particolare del segnale triazolico, che si sposta ad alte frequenze di 0.2 ppm. Questo effetto può essere imputato ad interazioni intramolecolari ione-dipolo tra centro metallico e eterociclo non coordinato, presenti in diversi composti di

oro(III)^[41]. Calcoli DFT confermano che i tre isomeri possibili di $[\text{AuCl}_3\text{L}]$ presentano energia strettamente confrontabile e che interazioni ione-dipolo sono possibili per due delle tre specie considerate (figura 3.2.2). La formale sostituzione di Cl con Br nella sfera di coordinazione dell'oro, realizzata utilizzando $\text{AuBr}_3(4\text{-CN-py})$ (4-CN-py = 4-cianopiridina) come precursore, ha portato all'isolamento di un complesso che presenta un solo insieme di risonanze ^1H NMR *sharp* a temperatura ambiente, suggerendo che in quest'ultimo caso sia presente solo una specie in soluzione. Tentativi di ottenere specie chelate aventi formula $[\text{AuX}_2\text{L}]^+$ per reazione dei complessi $[\text{AuX}_3]$ con sali d'argento si sono rivelati infruttuosi a causa della rapida decomposizione dei prodotti.

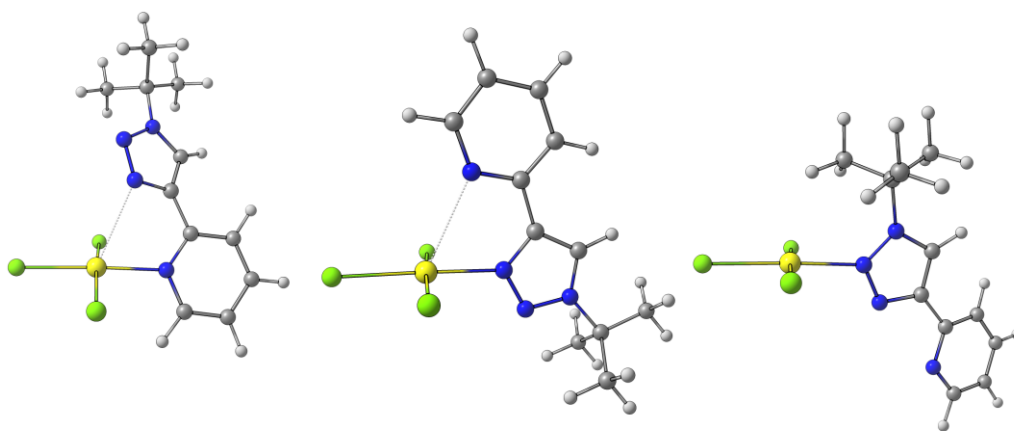
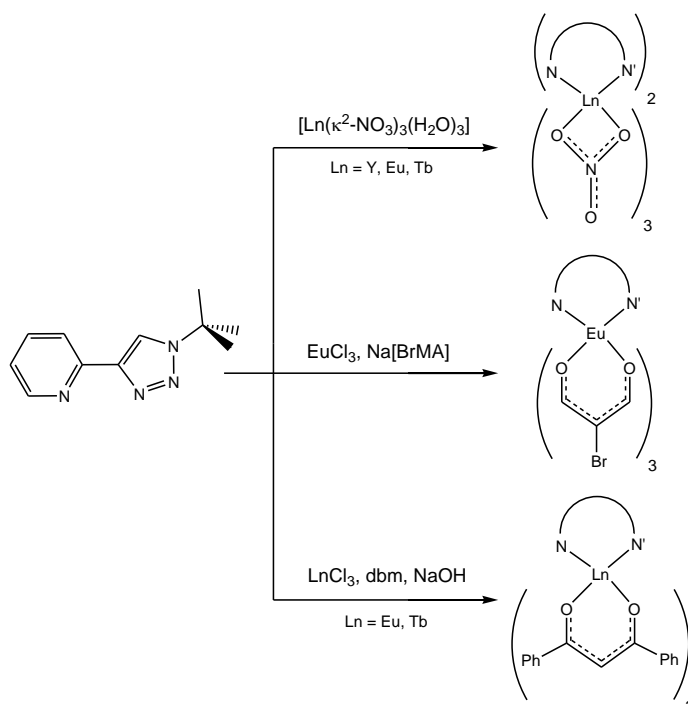


Figura 3.2.2. Geometrie ottimizzate computazionalmente (funzionale DFT EDF2) degli isomeri di $[\text{AuCl}_3\text{L}]$.

3.2.2 Complessi del gruppo 3 e della serie dei lantanidi

Lo studio inerente la chimica di coordinazione del legante 2-(*tert*-butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina è stato successivamente esteso ad elementi del gruppo 3 (Y) e del blocco f (Eu, Tb). I composti isolati sono rappresentati nella figura 3.2.3.



Schema 3.2.3 Sintesi di complessi di centri metallici d^8 con il legante 2-(*tert*-butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina.

Per reazione tra $\text{Ln}(\kappa^2\text{-NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$) e due equivalenti del legante piridin-triazolico in THF a temperatura ambiente sono stati ottenuti complessi aventi formula generale $[\text{Ln}(\kappa^2\text{-NO}_3)_3\text{L}_2]$, isolati allo stato solido e caratterizzati. I composti sono instabili in presenza di umidità e le

caratterizzazioni sono state condotte mantenendo l'atmosfera inerte. Il modo di coordinazione κ^2 dello ione nitrato è confermato dallo spettro IR (figura 4.6.13 riportata in paragrafo 4.6.4) del derivato di europio, che mostra stiramenti intensi tra 1491 e 1475 cm^{-1} dovuti ai legami N=O non partecipanti alla coordinazione, oltre a stiramenti asimmetrici ν_{NO_2} tra 1313 e 1300 cm^{-1} e simmetrici ν_{NO_2} intorno a 1029 cm^{-1} [42]. In presenza di umidità lo spettro cambia sensibilmente, con la comparsa tra l'altro di un segnale relativo allo ione nitrato in forma non coordinata. Nello spettro IR sono infine presenti segnali di media intensità associati a stiramenti C=N e C=C del legante organico. Il cluster più intenso nello spettro ESI-MS del derivato di europio in soluzione di metanolo è attribuibile al catione $[\text{Ln}(\kappa^2\text{-NO}_3)_2\text{L}_2]^+$, associato alla perdita di uno ione nitrato da parte del complesso. Gli spettri ^1H NMR (figura 4.6.11 e 4.6.12 riportati in paragrafo 4.6.4) dei complessi in soluzione di DMSO- d_6 mostrano risonanze strettamente confrontabili con quelle del legante libero a causa della sostituzione del piridin-triazolo da parte del dimetilsolfossido nella sfera di coordinazione[43]. Utilizzando acetone deuterato come solvente si ha un elevato allargamento delle risonanze protoniche dei derivati di europio e terbio a causa del rilassamento paramagnetico, tanto che l'unico segnale facilmente assegnabile di $[\text{Eu}(\kappa^2\text{-NO}_3)_3\text{L}_2]$ è quello *tert*-butilico, mentre non è stato possibile registrare lo spettro ^1H NMR di $[\text{Tb}(\kappa^2\text{-NO}_3)_3\text{L}_2]$.

Il complesso $[\text{Eu}(\kappa^2\text{-NO}_3)_3\text{L}_2]$ allo stato solido mostra intensa luminescenza (figura 4.6.14 riportata in paragrafo 4.6.4) nel rosso (coordinate CIE: $x = 0.621$, $y = 0.346$) per eccitazione con luce nel vicino ultravioletto. Lo spettro di emissione a temperatura ambiente è composto da bande attribuibili alle transizioni $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0 \dots 6$) del centro metallico, la più intensa delle quali

corrisponde a $J = 2$ e cade a 616 nm. La presenza di una sola specie emettente è supportata dalla presenza di una sola transizione ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. La divisione in almeno due sottolivelli Stark della banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e l'elevato rapporto ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, circa 5:1, indicano una bassa simmetria della prima sfera di coordinazione dello ione europio^[44]. Abbassando la temperatura del campione con un bagno ad azoto liquido è stato possibile registrare uno spettro di emissione in cui fossero osservabili anche emissioni luminescenti a carico dei leganti (Figura 3.2.4). la banda centrata a 490 nm è attribuibile ad emissione dallo stato di tripletto del legante piridin-triazolico coordinato. La sovrapposizione di segnali rende impossibile una precisa individuazione del primo punto di flesso della banda a minore energia, ma è comunque possibile stimare che lo stato di tripletto della 2-(*tert*-butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina coordinata sia tra 21600 e 22500 cm^{-1} , leggermente superiore rispetto a quello del legante 1,10-fenantrolina (phen), 21480 cm^{-1} ^[45]. Non stupisce quindi che, diversamente da $[\text{Tb}(\kappa^2\text{-NO}_3)_3(\text{phen})_2]$, il complesso $[\text{Tb}(\kappa^2\text{-NO}_3)_3\text{L}_2]$ (figura 4.6.16 riportato in paragrafo 4.6.4) mostri intensa emissione nel verde per eccitazione con luce ultravioletta (coordinate CIE: $x = 0.336$, $y = 0.589$), con uno spettro di emissione composto da bande dovute alle transizioni ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6 \dots 0$) del centro metallico. Il segnale più intenso cade a 545 nm e corrisponde alla transizione ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. La maggiore energia dello stato di tripletto della 2-(butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina rispetto alla 1,10-fenantrolina permette probabilmente un migliore trasferimento energetico al livello risonante 5D_4 dello ione terbio, che si trova a 20430 cm^{-1} ^[46].

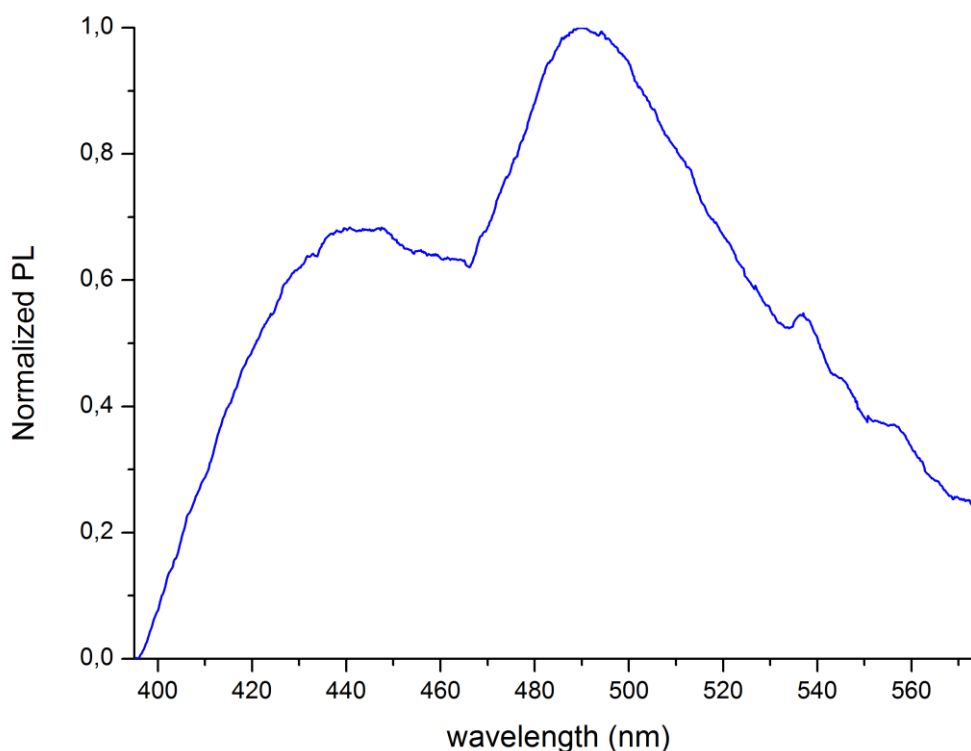


Figura 3.2.4. Porzione dello spettro di emissione a bassa temperatura di $[Eu(\kappa^2-NO_3)_3L_2]$ solido.

La studio su nuovi complessi di ioni trivalenti dei lantanidi con il legante 2-(*tert*-butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina è proseguito cercando di sostituire lo ione nitrato con chelanti O-donatori anionici organici, in particolare con le basi coniugate della bromomalonaldeide (BrMA) e del dibenzoilmetano (dbm). Per reazione di $EuCl_3$ con tre equivalenti di $Na[BrMA]$ e successivamente con il legante piridin-triazolico è stato ottenuto un complesso avente formula $[Eu(BrMA)_3L]$, isolato allo stato solido e caratterizzato. La presenza dei leganti BrMA è evidenziata nello spettro IR da due bande di forte intensità a 1541 e 1376 cm^{-1} , associate a stiramenti dei gruppi carbonilici combinate con vibrazioni C-C coinvolgenti il carbonio in posizione *alfa*. Lo spettro IR mostra

inoltre bande di media intensità caratteristiche del legante 2-(*tert*-butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina. La presenza di quest'ultimo è confermata dal caratteristico set di risonanze osservabile nello spettro ^1H NMR in DMSO- d_6 (figura 4.6.27 in paragrafo 4.6.6). Diversamente dal legante piridin-triazolico, la base coniugata della bromomalonaldeide rimane coordinata al centro metallico in presenza di DMSO e il segnale ^1H NMR aldeidico subisce un forte spostamento paramagnetico a campi alti rispetto all'intervallo usuale, cadendo a 5.55 ppm. Il paramagnetismo dello ione europio determina anche l'elevata larghezza del segnale ($\Delta\nu_{1/2} = 90$ Hz).

Apprezzabile luminescenza nel rosso è osservabile (figura 4.6.28 in paragrafo 4.6.6) irradiando $[\text{Eu}(\text{BrMA})_3\text{L}]$ con luce ultravioletta (coordinate CIE: $x = 0.547$, $y = 0.374$), ma l'intensità di emissione è inferiore rispetto al corrispondente nitrato-complesso. Lo spettro di emissione di $[\text{Eu}(\text{BrMA})_3\text{L}]$ solido a temperatura ambiente mostra una banda allargata centrata a 511 nm relativa ad emissione da parte dei leganti, oltre alle tipiche transizioni $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ del centro metallico. Circa il 75% dell'emissione totale avviene da parte dello ione europio e il segnale più intenso corrisponde alla transizione $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, che è separata in due bande centrate a 612 e 624 nm per effetto Stark. La presenza di apprezzabile emissione dai leganti è attribuibile al relativamente basso livello energetico dello stato di tripletto del legante BrMA coordinato^[47], che comporta *back-energy transfer* dal livello risonante del centro metallico. La popolazione dello stato di tripletto è probabilmente alla base della relativamente debole luminescenza di $[\text{Eu}(\text{BrMA})_3\text{L}]$, dato che gli stati eccitati dei leganti possono più facilmente perdere energia attraverso processi vibrazionali rispetto ai livelli spin-orbita degli ioni lantanidi, che vedono coinvolti orbitali non partecipanti ai legami chimici. Nel caso del legante BrMA,

gli oscillatori CH aldeidici sono i principali imputati del decadimento non radiativo del complesso. Data la ridotta intensità di emissione di $[\text{Eu}(\text{BrMA})_3\text{L}]$, dovuta alle caratteristiche elettroniche del legante BrMA, non è stata tentata la sintesi dell'analogo complesso di terbio.

I complessi $[\text{Ln}(\text{dbm})_3\text{L}]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) sono stati preparati facendo reagire l'opportuno sale LnCl_3 con una soluzione alcoolica del legante piridin-triazolico e di $\text{Na}[\text{dbm}]$. Lo spettro ^1H NMR del derivato di europio in CDCl_3 (figura 4.6.19 in paragrafo 4.6.5) presenta bande troppo allargate per consentire la caratterizzazione, non solo per via del rilassamento paramagnetico, ma anche per il parziale blocco della flessibilità dei leganti causato dall'ingombro sterico. L'uso di dimetilsolfossido deuterato come solvente ha permesso di rimuovere il legante piridin-triazolico dalla sfera di coordinazione e di osservarne le tipiche risonanze. I leganti dbm nel complesso residuo mostrano due segnali per i frammenti CH metinici ($\delta = 7.66$ e 7.20 ppm), in rapporto di intensità 1 : 2, oltre a un insieme di multipletti corrispondenti agli anelli fenilici. Nel caso dell'analogo specie di terbio l'elevato paramagnetismo ha precluso la caratterizzazione NMR. I due composti presentano però spettri IR (figura 4.6.19 in paragrafo 4.6.5) strettamente confrontabili, caratterizzati da un insieme di intense risonanze tra 1600 e 1400 cm^{-1} associate a stiramenti dei frammenti β -dichetonici. La formazione dei complessi ipotizzati è stata infine confermata dalla struttura ottenuta per diffrazione dei raggi X su un cristallo di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$. Come osservabile in Figura 3.2.5 il centro metallico è octacoordinato e il legante piridin-triazolico forma un metallaciclo a cinque membri. la geometria di coordinazione è antiprismatica quadrata.

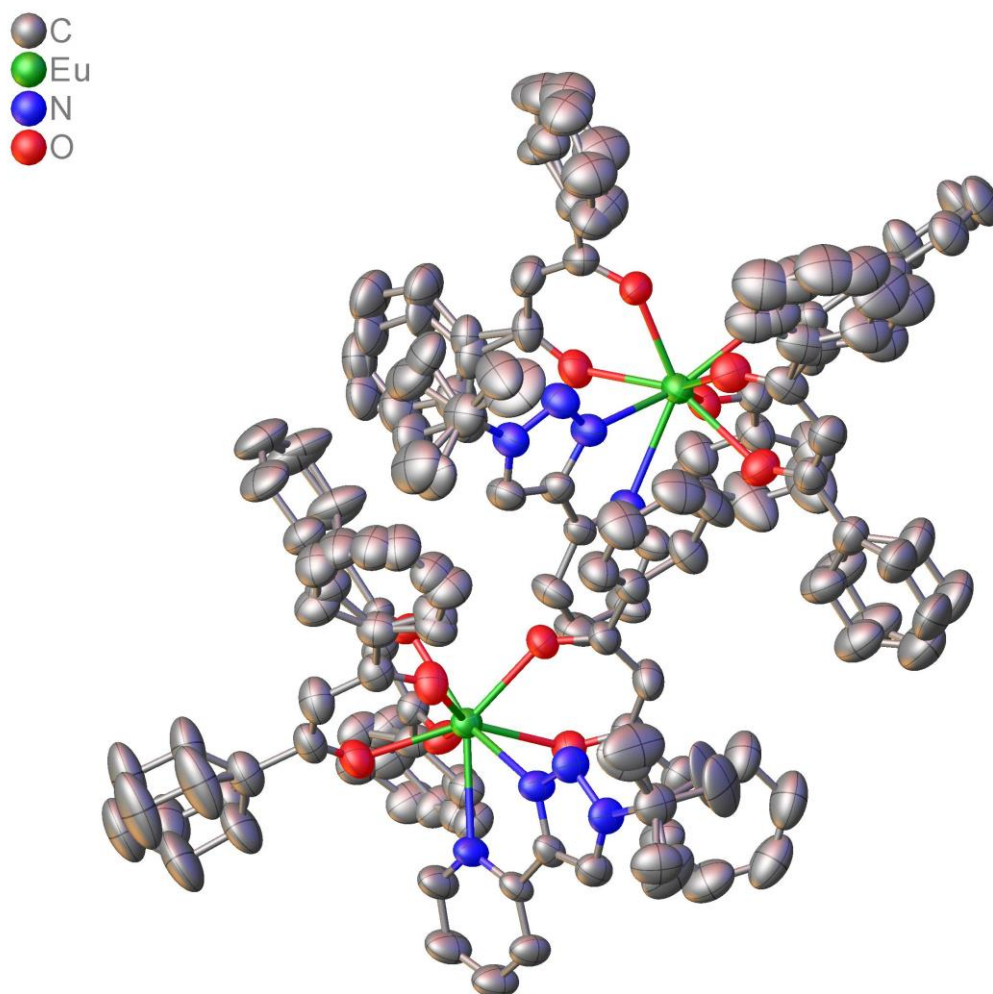


Figura 3.2.5. Struttura ottenuta per diffrazione dei raggi X su $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$

Il complesso $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$ mostra elevata luminescenza nel rosso per eccitazione sia nell'ultravioletto che nel violetto. Lo spettro di eccitazione (PLE) (figura 4.6.22 in paragrafo 4.6.5) conferma che l'emissione dello ione europio può essere indotta per assorbimento dei leganti a lunghezze d'onda inferiori a 500 nm. Lo spettro di emissione (figura 4.6.21 riportata in paragrafo 4.6.5) mostra esclusivamente bande ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ e la transizione ipersensitiva ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (612 – 625 nm) rappresenta circa l'81% dell'emissione totale. L'elevato

rapporto ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (circa 17:1) e la divisione in tre sottolivelli della banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ sono in accordo con la bassa simmetria della prima sfera di coordinazione determinata per diffrazione dei raggi X. Le coordinate CIE sono $x = 0.662$ e $y = 0.338$ e determinano purezza cromatica unitaria dell'emissione. Il tempo di vita dell'emissione luminescente di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$ è risultato pari a 0.461 ms e ha permesso di determinare una resa quantica intrinseca intorno al 47%. La sostituzione dell'eurobio con il terbio ha portato ad una specie caratterizzata da scarsissima fotoluminescenza, risultato dovuto allo scarso *match* fra gli stati eccitati dello ione terbio e del legante dbm coordinato^[48].

L'elevata solubilità di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$ in solventi clorurati non coordinanti ha consentito la facile preparazione di materiali plastici drogati. Lo spettro di emissione e le proprietà cromatiche di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$ restano sostanzialmente inalterate inglobando il complesso in matrici polimeriche quali PMMA ed EVA, segno che le catene di polimero non alterano la sfera di coordinazione circondante lo ione europio. L'intervallo di eccitazione resta pressoché costante, mentre si osserva un lieve calo del tempo di vita dell'emissione luminescente, probabilmente per via di rilassamenti vibrazionali coinvolgenti la matrice. La resa quantica intrinseca dei polimeri drogati si attese intorno al 37%. Le proprietà luminescenti di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$ e la stabilità in matrice polimerica hanno portato a ricoprire celle fotovoltaiche a base di silicio con film sottili di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]\text{@EVA}$. Lo studio attualmente in corso presso l'Università di Luleå (Svezia) è teso a verificare l'efficacia come *down-shifter* di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$ e l'eventuale incremento di efficienza delle celle fotovoltaiche causato dalla modulazione dello spettro incidente.

4. PARTE SPERIMENTALE

4.1 STRUMENTAZIONI E METODI ANALITICI

Le sintesi dei complessi richiedenti atmosfera inerte strettamente controllata ($O_2 < 5$ ppm, $H_2O < 1$ ppm) sono state condotte in un *glove-box MBraun*[®] dotato di sistema di purificazione e di controllo automatico della pressione equipaggiato per attività di sintesi inorganica, impiegando azoto come gas inerte.

Gli spettri nella regione del medio infrarosso ($4000 - 400$ cm^{-1}) sono stati registrati impiegando uno spettrofotometro *Perkin-Elmer*[®] *SpectrumOne*. I campioni solidi sono stati preparati disperdendo il prodotto in KBr anidro, poi sono state preparate le pastiglie utilizzate per le misure con l'ausilio di una pressa idraulica. I complessi non stabili all'aria sono stati depositati sopra delle pastiglie di KBr in *glove-box* per poi essere inseriti in un porta-pastiglie a tenuta stagna.

Gli spettri UV-VIS sono stati registrati in soluzione a temperatura ambiente utilizzando uno spettrofotometro *Perkin Elmer Lambda*[®] *40*, in un intervallo compreso tra i 220 e i 700 nm.

Le misure di emissione (*Photoluminescence*, PL) sono state condotte eccitando i campioni solidi a temperatura ambiente con led o laser aventi picco di emissione a 280, 375 e 405 nm. L'emissione, dopo aver attraversato un filtro *longpass* in grado di eliminare la radiazione ultravioletta riflessa, è stata registrata nella regione 400 – 1035 nm con uno spettrometro *OceanOptics*[®] *Flame T* accoppiato ad una fibra ottica. Ulteriori misure PL, PLE (*Photoluminescence excitation*) e di tempo di vita su campioni selezionati sono state condotte presso l'Università di Luleå (Svezia) impiegando uno spettrofluorimetro *Edinburgh Instruments*[®]. I valori di resa quantica intrinseca (Q_i) per i complessi di europio sono stati stimati secondo l'equazione

$Q_i = \tau \cdot 14.65 \cdot \eta^3 \cdot I_{\text{tot}}/I_{5D_0 \rightarrow 7F_1}$ ^[49], dove τ è il tempo di vita osservato per l'emissione (in s), η è l'indice di rifrazione (posto pari a 1.5 per confronto con campioni precedenti) e $I_{\text{tot}}/I_{5D_0 \rightarrow 7F_1}$ è il rapporto di intensità tra l'emissione totale e la transizione $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

Le misure di diffrazione sono state eseguite all'università di Padova con un diffrattometro *Oxford Diffraction Gemini E* dotato di un rivelatore di area 2 K₂K EOS CCD e di un tubo al Mo come sorgente di raggi X. Il campione cristallino viene ricoperto con del *Paratone Oil* e incollato su un capillare di vetro montato sulla testa del goniometro sotto flusso di azoto freddo. Le analisi ESI-MS sono state effettuate usando uno strumento *Finnigan LCQ-Duo* con trappola ionica che opera in modalità ionica positiva (gas di *sheath* N₂, tensione di alimentazione 4.0 kV, tensione capillare 21V, temperatura capillare 200 °C).

Le analisi gascromatografiche sono state ottenute utilizzando un gascromatografo *Agilent Technologies® 6850* equipaggiato con rivelatore FID e colonna capillare HP-5 (*cross-linked* 5% fenilmetilsilicone), di dimensioni 30 m × 0.32 mm × 0.35 μm o alternativamente un gascromatografo *Agilent Technologies® 6850* equipaggiato con rivelatore FID e colonna capillare HP-1 (100% dimetilsilossano) di dimensioni 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm. Le analisi sono state effettuate con la seguente programmata di temperatura (colonna HP-5): 50 °C per 5 min, 10 °C/min, fino a 250 °C.

Gli spettri ¹H NMR sono stati registrati con uno spettrometro *Bruker® Avance 300* operante alla frequenza di 300.13 MHz per i protoni. Gli spettri ¹³C NMR e gli spettri bidimensionali eteronucleari sono stati registrati con lo medesimo strumento a 75.4 MHz.

I valori di *chemical shift* sono stati assegnati in base alla convenzione di attribuire segno positivo ai segnali posti a campi bassi (alte frequenze) rispetto

al riferimento. Per gli spettri protonici (^1H NMR) è stato utilizzato come riferimento interno il segnale dovuto alla frazione protonata del solvente, il cui segnale è stato a sua volta riferito al TMS. I solventi deuterati utilizzati per le analisi NMR sono stati i seguenti: CDCl_3 , DMSO-d_6 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, forniti da *Sigma-Aldrich*[®] ed *Euriso-Top*[®].

4.2 PURIFICAZIONE SOLVENTI

I solventi utilizzati per la preparazione dei complessi di lantanidi (CH_2Cl_2 , Et_2O e THF) sono stati introdotti all'interno del *glove-box* dopo essere stati purificati secondo tecniche note in letteratura^[50].

4.3 REAGENTI E SOLVENTI

Acetone	Sigma Aldrich [®]
Acetone deuterato	Euriso-Top [®]
Acido cloridrico 37%	VWR Chemicals [®]
Acido solforico	Sigma Aldrich [®]
Acido nitrico	Sigma Aldrich [®]
Acetato di etile	VWR Chemicals [®]
Azoto liquido	Siad [®]
Acqua distillata	Solvias [®]
Ascorbato di sodio	Sigma Aldrich [®]
Bromo	Sigma Aldrich [®]
2-Bromopiridina	Sigma Aldrich [®]
1,5-cicloottadiene	Sigma Aldrich [®]
4-cianopiridina	Sigma Aldrich [®]

Cloroformio deuterato	Sigma Aldrich®
Diclorometano	Sigma Aldrich®
1,2-Dicloroetano	Sigma Aldrich®
Difenilpropandione	Sigma Aldrich®
Dimetilsolfossido deuterato	Euriso-Top®
Etanolo	Sigma Aldrich®
Etere etilico	Sigma Aldrich®
Etilene vinilacetato copolimero (EVA)	DuPont®
LnCl_3	StreamChemical®
Ln_2O_3	Chempur®
Magnesio solfato anidro	Sigma Aldrich®
Metanolo	Sigma Aldrich®
Metanolo deuterato	Euriso-Top®
Nitrometano	Sigma Aldrich®
Oro	Chimet®
Palladio cloruro	Sigma Aldrich®
Platino cloruro	Sigma Aldrich®
Polimetilmetacrilato	Tokyo Chem.Ind.®
Rame ioduro	Sigma Aldrich®
Sodio carbonato	Sigma Aldrich®
Sodio azide	Sigma Aldrich®
Solfato rameico pentaidrato	Sigma Aldrich®
1,1,3,3-tetrametossipropano	Sigma Aldrich®
Trietilammina	Sigma Aldrich®
Trimetilsililacetilene	Sigma Aldrich®
<i>Tert</i> -butanolo	Sigma Aldrich®
<i>Tert</i> -butilbromuro	Sigma Aldrich®

4.4 SINTESI DEI LEGANTI

4.4.1 Sintesi della 2-((trimetilsilil)etnil)piridina

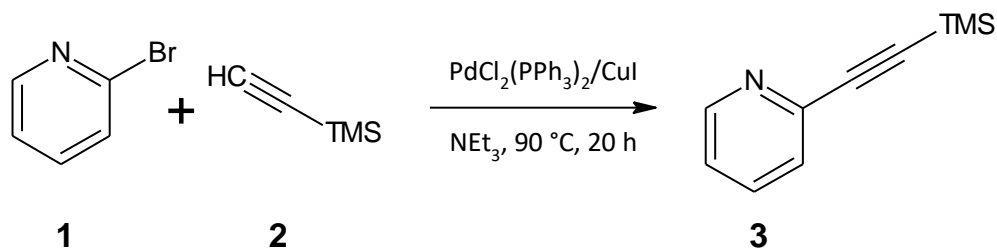


Figura 4.4.1 Sintesi della 2-((trimetilsilil)etnil)piridina

La sintesi è stata condotta secondo la metodologia riportata da *S. Atobe et al.*^[36], opportunamente modificata in modo da poter usare $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ come precursore catalitico.

In un pallone a due colli da 50 mL, munito di agitazione magnetica e refrigerante a bolle vengono introdotti in flusso di azoto 10 ml di trietilammina distillata di fresco su CaH_2 , 1.5 mL (2.472 g, 15.663 mmol) di 2-bromopiridina (**1**), 274 mg di $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.391 mmol) e 186 mg di CuI (0.977 mmol). Alla miscela risultante vengono infine aggiunti goccia a goccia 3.0 mL (2.076 g, 21.0 mmol) di trimetilsililacetilene (**2**) a temperatura ambiente. Ad aggiunta terminata si porta la miscela a riflusso e si lascia reagire per 20 ore. Al termine della reazione la sospensione risultante (di color marrone/nero) viene raffreddata, filtrata su gel di silice (60 Å) ed il liquido viene concentrato a pressione ridotta.

Analisi GC e GC-MS effettuate sul grezzo di reazione mostrano che la conversione del reagente è completa e che accanto alla formazione del prodotto voluto si ha la formazione di piccole quantità dell'addotto di

homocoupling. La miscela filtrata viene usata direttamente nella reazione di deprotezione senza ulteriori passaggi di purificazione.

GC-MS (m/z): 175 [M]⁺; 160 [M – CH₃]⁺; 145 [M – 2 CH₃]⁺; 130 [M – 3 CH₃]⁺; 106 [M – SiMe₃]⁺; 91 [C₆H₅N]⁺; 78 [C₅H₄N]⁺; 53 [C₃H₃N]⁺ (figura 4.4.2).

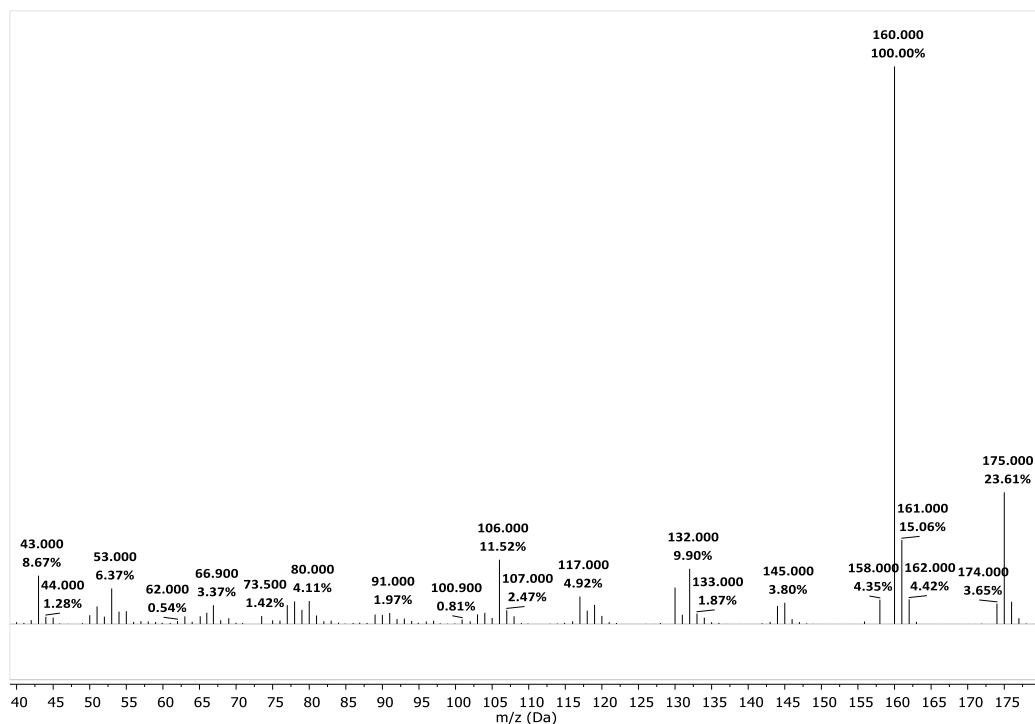


Figura 4.4.2 Spettro di massa della 2-((trimetilsilil)etil)piridina

4.4.2 Deprotezione della 2-((trimetilsilil)etil)piridina

La sintesi è stata condotta secondo il metodo descritto in letteratura da *S. Atobe et al.*^[36]

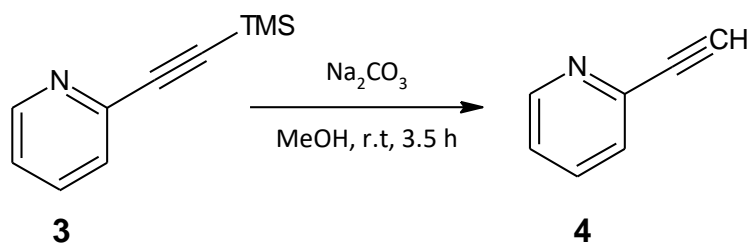


Figura 4.4.3 Sintesi della 2-etinilpiridina

In un pallone da 100 mL ad un collo munito di agitazione magnetica vengono introdotti a temperatura ambiente il grezzo di sintesi della 2-((trimetilsilil)etinil)piridina (**3**), 20 mL di metanolo e 1.825 g (17.224 mmol) di carbonato di sodio. La soluzione viene tenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 3.5 ore. Il solvente è poi allontanato per evaporazione a pressione ridotta e il residuo viene ripreso con etere etilico e acqua. Le fasi organiche in seguito seccate con magnesio solfato anidro vengono riunite e il solvente allontanato per evaporazione a pressione ridotta. Il prodotto è poi purificato mediante cromatografia su gel di silice (63-200 mesh) utilizzando una miscela etere etilico/esano (9:1) come eluente. Si raccolgono 0.60 g di 2-etinilpiridina (**4**) (5.818 mmol, resa del 37.5%) sotto forma di un liquido incolore. Il prodotto viene caratterizzato mediante spettroscopia ^1H NMR e ^{13}C NMR.

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K, δ): 8.60 (d, 1H, $J = 8.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{PY-6z}}$), 7.67 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{PY-5}}$), 7.49 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{PY-3}}$), 7.28 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{PY-4}}$), 3.16 (s, 1H, $\equiv\text{CH}$) (Figura 4.4.4).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, δ): 150,5 ($\text{HC}_{\text{PY-6}}$), 142,2 ($\text{C}_{\text{PY-2}}$), 136,8 ($\text{HC}_{\text{PY-4}}$), 127,2 ($\text{HC}_{\text{PY-3}}$); 123,4 ($\text{HC}_{\text{PY-4}}$), 82,4 ($\text{HC}\equiv$), 77,2 ($\text{C}\equiv$) (Figura 4.4.5).

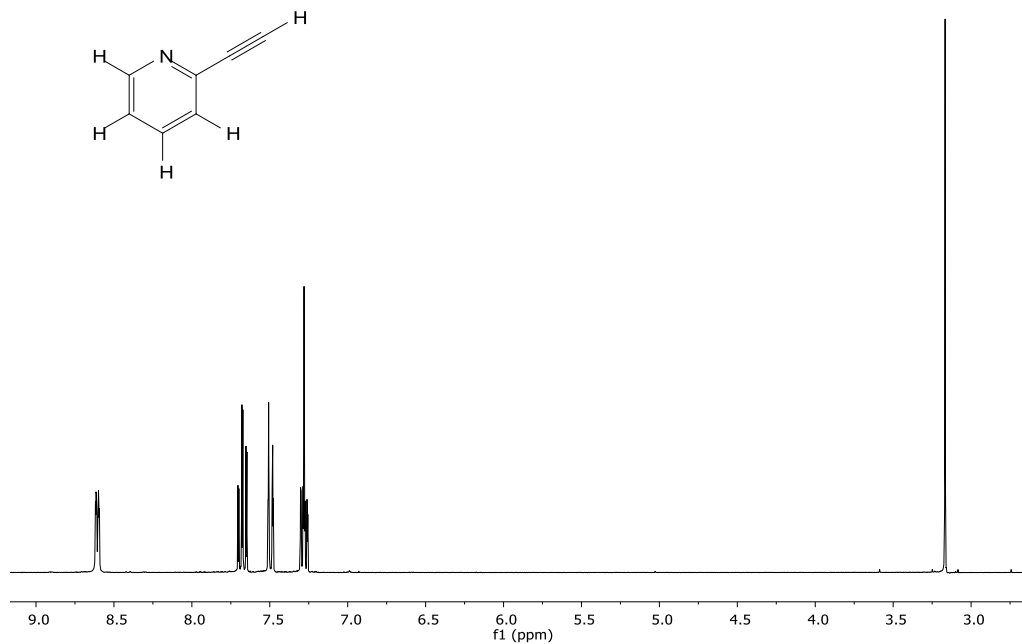


Figura 4.4.4 Spettro ^1H NMR della 2-etinilpiridina in CDCl_3

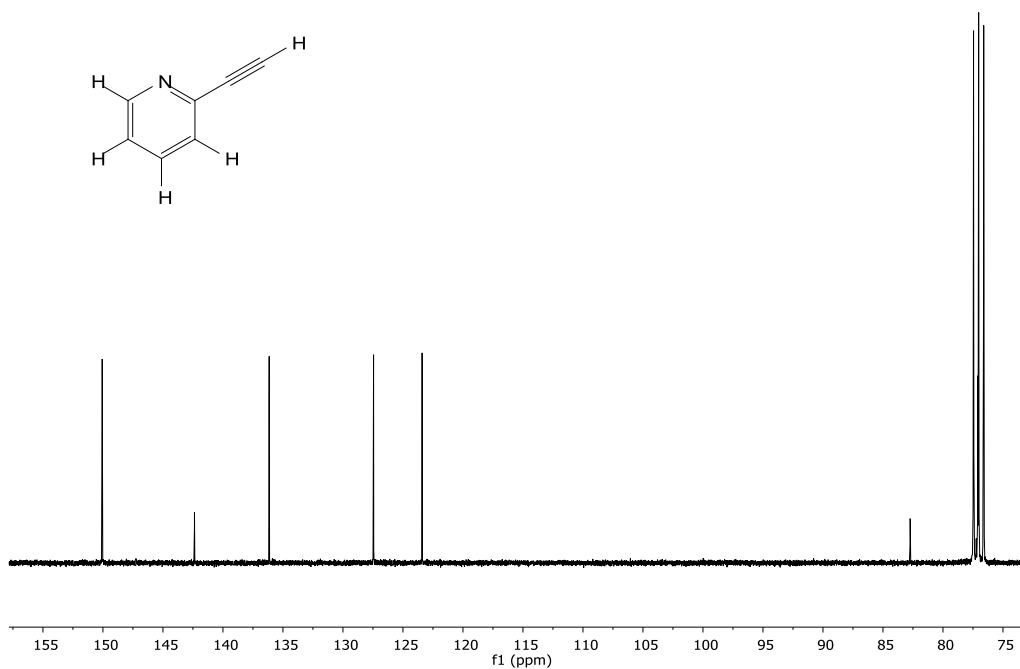


Figura 4.4.5 Spettro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR della 2-etinilpiridina in CDCl_3

4.4.3 Sintesi della *tert*-butilazide

La sintesi è stata condotta come descritto in letteratura^[39].

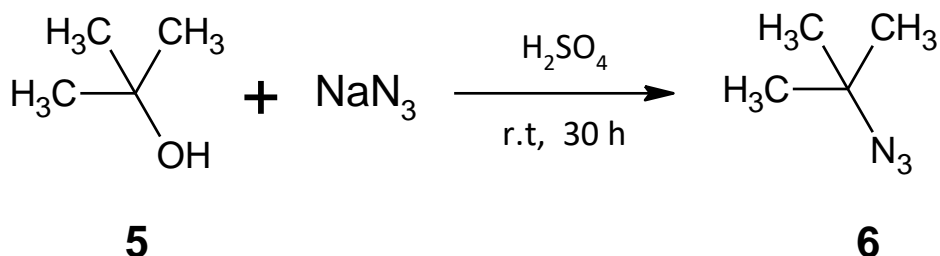


Figura 4.4.6 Sintesi della *tert*-butilazide

In un pallone ad un collo da 100 mL munito di agitazione magnetica vengono introdotti 27.5 mL di acqua distillata e quindi sotto agitazione 14.9 ml (280 mmol) di H₂SO₄. La miscela viene tenuta sotto agitazione per 10 min. Alla soluzione risultante si aggiungono lentamente 3.6 g (55 mmol) di NaN₃ avendo cura di tenere il sistema sotto agitazione e a freddo (5 °C, bagno a ghiaccio). A dissoluzione completa della sodio azide si aggiungono 4.77 mL (50 mmol) di *tert*-butanolo (5). La soluzione è lasciata sotto agitazione per 5 minuti. Viene poi rimosso il bagno a ghiaccio e si tappa il pallone con una coda collegata ad una camera d'aria. La soluzione viene lasciata a temperatura ambiente senza agitazione per 24 h. Si agita per ulteriori 5 min e si lascia riposare per altre 6 h. La *tert*-butilazide viene poi recuperata tramite imbuto separatore raccogliendo la fase superiore, che viene lavata a freddo due volte con 5 ml una soluzione di NaOH 0.5 M e due volte con acqua. Si raccolgono 3.30 g (33 mmol, 67% di resa) di *tert*-butilazide (6) sotto forma di un liquido incolore. Il prodotto viene caratterizzato tramite spettroscopia ¹H NMR.

Note di sicurezza: Durante la fase di aggiunta della sodio azide possono formarsi vapori di acido azotidrico (Frase R:1-2-26/27/28-34), condurre la reazione in una cappa con ottima aspirazione!

$^1\text{H NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 298 K, δ): 1.29 (s, 9H, CH_3). (Figura 4.4.7).

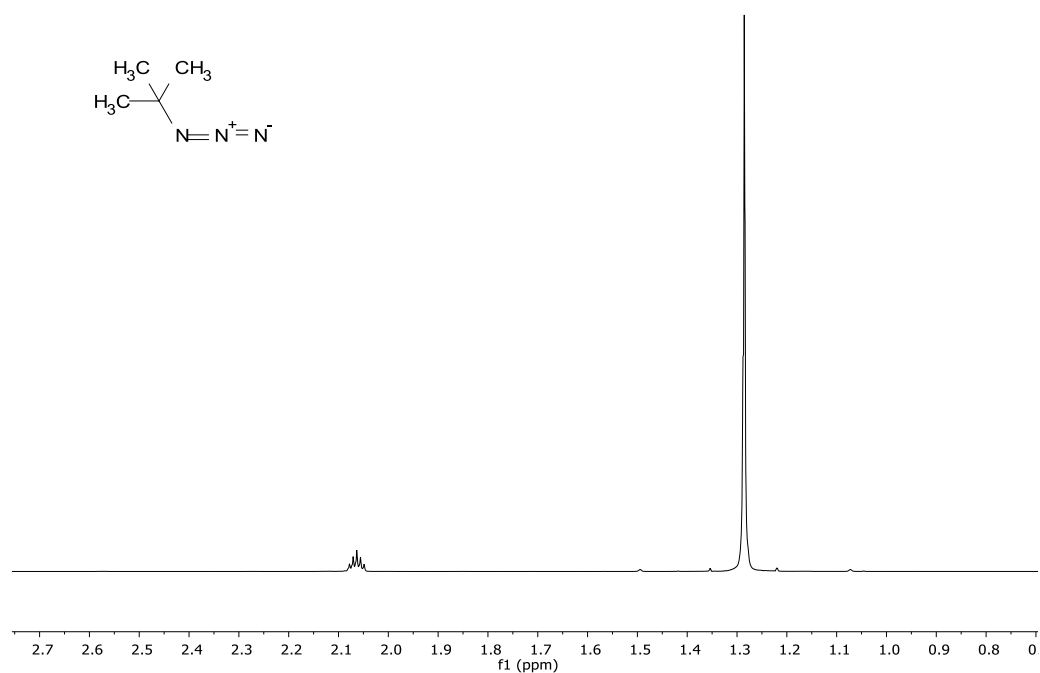


Figura 4.4.7 Spettro $^1\text{H NMR}$ della *tert*-butilazide in CDCl_3

4.4.4 Sintesi della 2-(*tert*-butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina

La *Click Reaction* tra la 2-etinilpiridina e la *tert*-butilazide è stata condotta secondo il metodo descritto in letteratura da A. Bolje *et al.* [40]

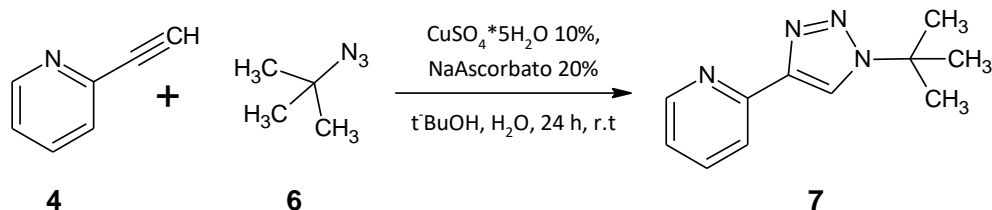


Figura 4.4.8 Sintesi della 2-(*tert*-butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina

In un pallone a due colli da 100 mL, munito di agitazione magnetica e refrigerante a bolle, sono stati aggiunti 1.48 g (15 mmol) di *tert*-butilazide (**6**) e 1.5 g (14.54 mmol) di 2-etinilpiridina (**4**) disciolti in 24 mL di *t*-BuOH. L'ambiente di reazione viene messo sotto atmosfera inerte facendo tre cicli di vuoto-azoto. In flusso di azoto si aggiungono al pallone di reazione una soluzione preparata sciogliendo 574 mg (2.9 mmol) di sodio ascorbato in ca. 2 ml di acqua e successivamente una seconda soluzione preparata sciogliendo 491 mg (1.45 mmol) di CuSO₄·5H₂O in ca. 2 mL di acqua. La miscela di reazione assume immediatamente un colore marrone scuro e diventa più scura man mano che la reazione progredisce. La miscela di reazione viene lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore, quindi si procede con il *work up* tirando a secco la miscela di reazione mediante evaporazione a pressione ridotta. Il solido risultante viene ripreso con 3 aliquote da 40 mL di etere etilico. Le fasi organiche riunite vengono dapprima seccate con MgSO₄ e quindi concentrate ad un volume finale di 10 ml al rotavapor. Dopo filtrazione su uno strato di gel di silice il prodotto viene ottenuto per evaporazione completa del solvente.

Il legante così ottenuto (1.7 g, 8.4 mmol, 58% di resa) è stato caratterizzato mediante spettroscopia ¹H NMR, ¹³C NMR, 2D-NMR ¹H-¹³C HMQC, 2D-NMR ¹H-¹³C HMBC.

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K, δ): 8.61 (d, 1H, $J = 8.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{PY-6}}$), 8.26 (s, 1H, CH_{tri}), 8.22 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{PY-3}}$), 7.80 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{PY-5}}$), 7.24 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{PY-4}}$), 1.76 (s, 9H, CH_3) (Figura 4.4.9).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, δ): 150,3 (C_{tri}), 149,5 ($\text{HC}_{\text{PY-6}}$), 147,8 ($\text{C}_{\text{PY-2}}$), 136,4 ($\text{HC}_{\text{PY-5}}$), 122,1 ($\text{HC}_{\text{PY-4}}$), 120,5 (HC_{tri}), 119,2 ($\text{HC}_{\text{PY-3}}$), 77,6 ($\text{C}_{\text{t-bu}}$), 30,4 ($\text{HC}_{\text{t-bu}}$) (Figura 4.4.10).

P.F. = 108 °C

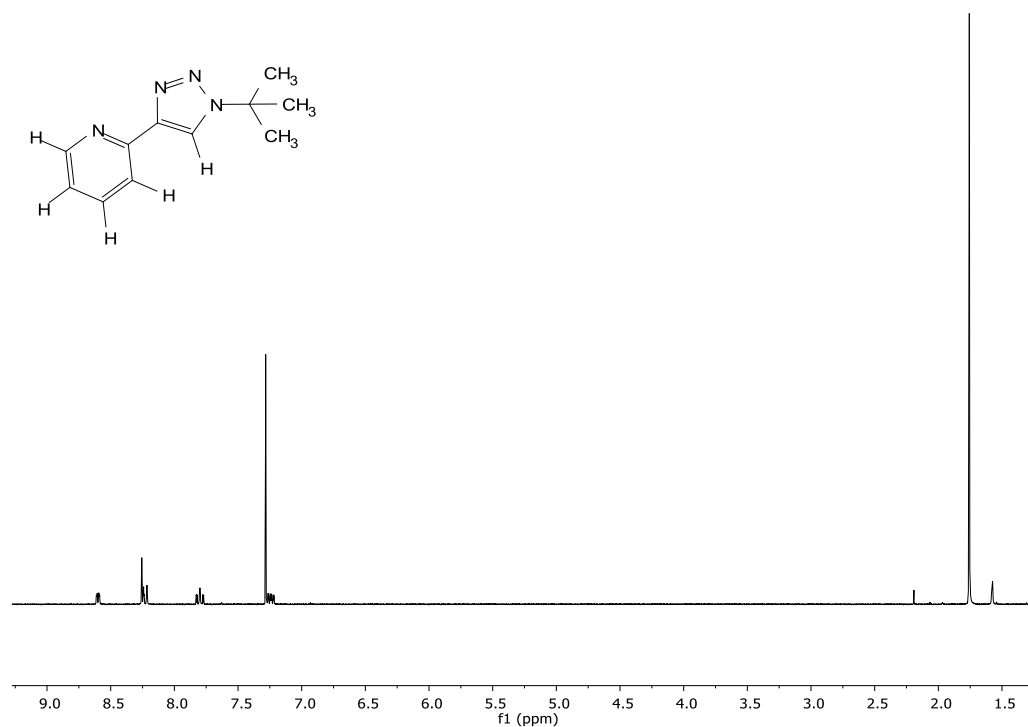


Figura 4.4.9 Spettro ^1H NMR della 2-(tert-butyl-1,2,3-triazol-4-il)piridina in CDCl_3

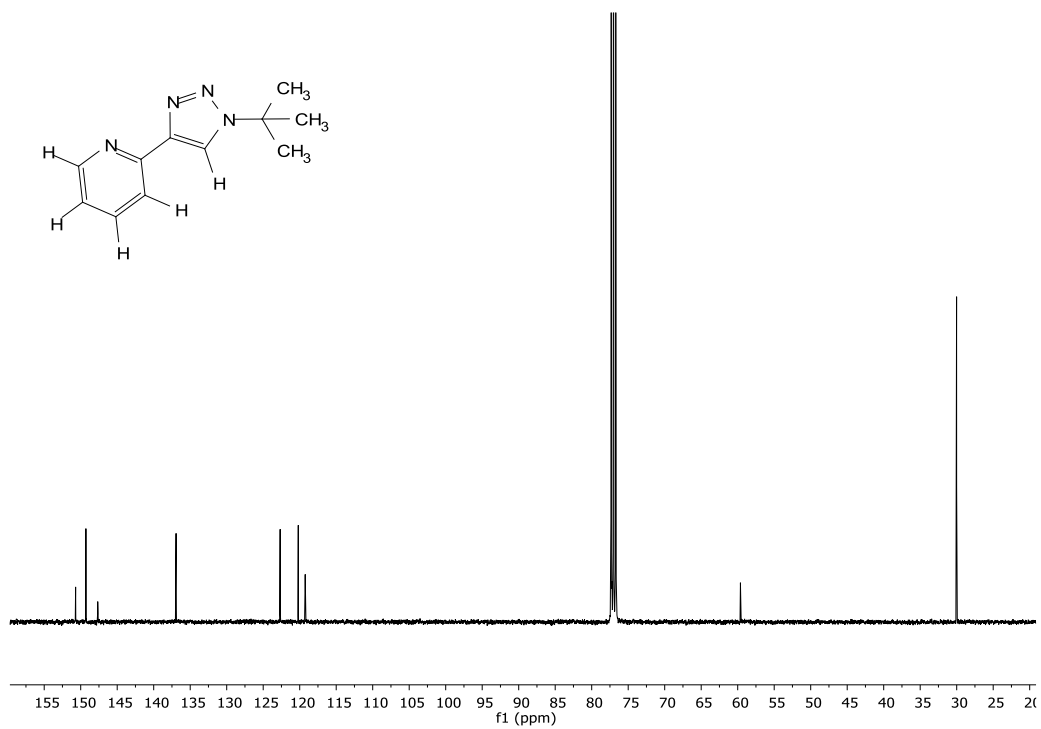
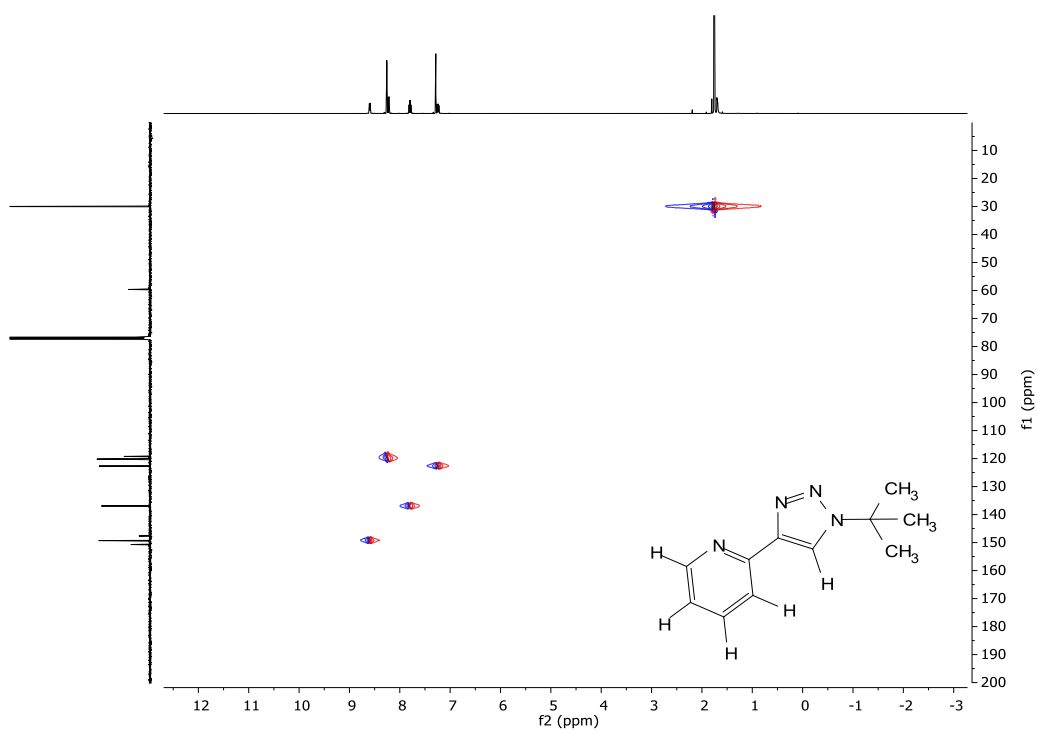
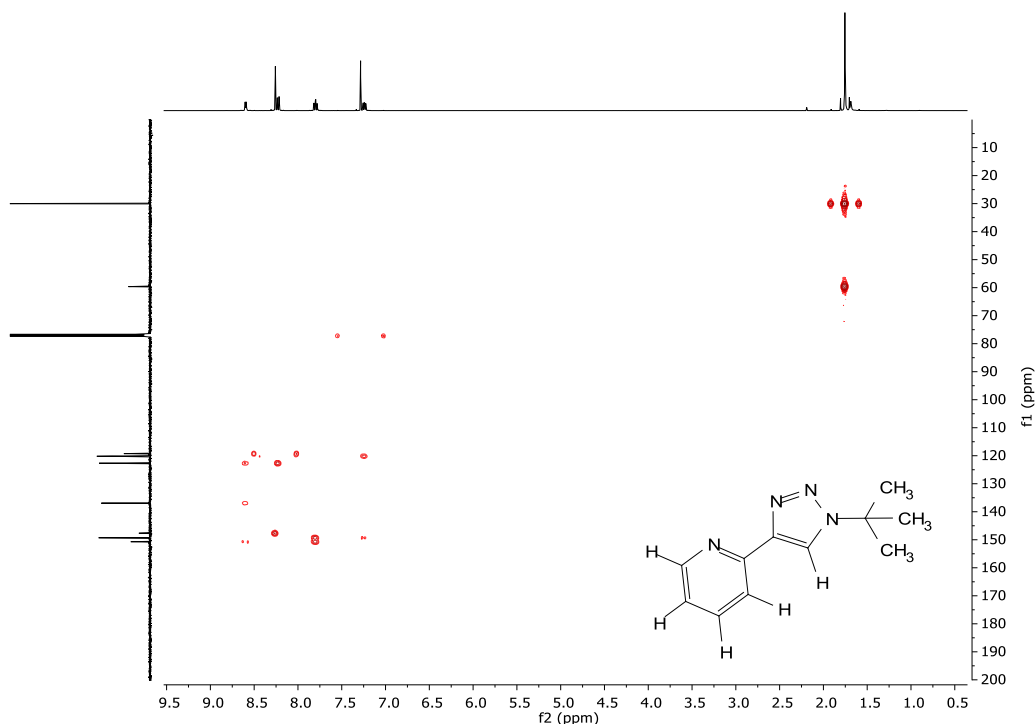


Figura 4.4.10 Spettro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR della 2-(tert-butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina in CDCl_3



4.4.11 Spettro HSQC della 2-(tert-butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina in CDCl_3



4.4.5 Sintesi del sale sodico della bromomalonaldeide

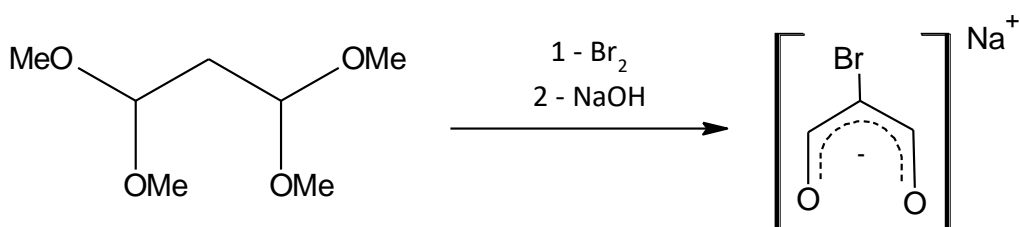


Figura 4.5.13 Sintesi del sale sodico della bromomalonaldeide

La sintesi è stata condotta come descritto in letteratura^[51]. 104 g (0.633 moli) di 1,1,3,3-tetrametossipropano sono aggiunti a 113 mL di acqua e 4.5 mL di acido cloridrico concentrato. La miscela è tenuta sotto agitazione a temperatura ambiente fino all'ottenimento di una soluzione omogenea. 102 g (0.633 moli) di bromo sono aggiunti lentamente alla soluzione, che viene

mantenuta sotto i 35 °C. Ad aggiunta completa la soluzione gialla viene concentrata a pressione ridotta e avendo cura di non scaldare oltre i 70°C. Il precipitato cristallino che si forma viene filtrato e lavato con etanolo freddo e poi essiccato sotto vuoto.

La bromomalonaldeide così ottenuta viene quindi trattata con un'equivalente di sodio idrossido in soluzione acquosa. La soluzione è poi concentrata a piccolo volume a pressione ridotta. Per aggiunta di acetone si formano dei piccoli cristalli del sale sodico della bromomalonaldeide, che vengono quindi filtrati ed essiccati sotto vuoto. La resa complessiva della reazione è del 70%.

4.5 SINTESI DEI PRECURSORI

4.5.1 Sintesi di $K[AuCl_4] \cdot 2H_2O$

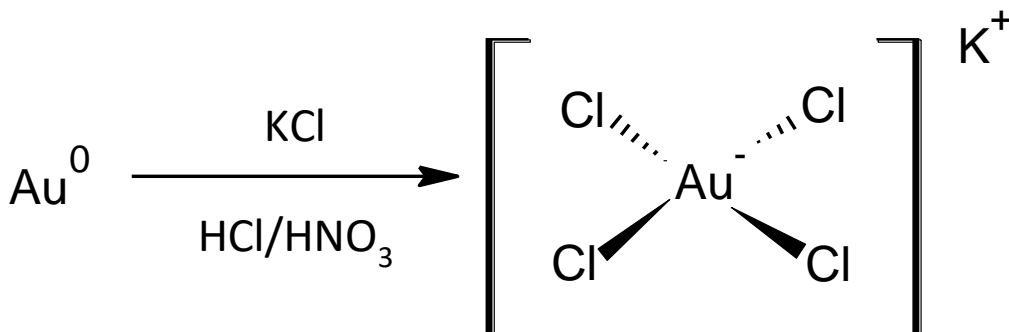


Figura 4.5.1 Sintesi di $K[AuCl_4] \cdot 2H_2O$

In un *beaker* da 250 mL sono stati introdotti 2.00 g (10.20 mmol) di Au metallico e 100 mL di acqua regia. La miscela è stata scaldata a circa 60 °C fino a completa dissoluzione dell'oro metallico e successivamente è stata portata ad ebollizione, lasciando che il volume si concentrasse fino a circa 20 mL. Sono stati aggiunti 80 mL di acido cloridrico 0.1 M ed è stato ripetuto il processo di concentrazione a caldo fino a circa 50 mL. Dopo aver aggiunto un equivalente

di KCl (0.768 g, 10.20 mmol), la miscela di reazione è stata ulteriormente concentrata a piccolo volume mediante riscaldamento all'ebollizione. La rimozione del solvente è stata completata in un essiccatore, utilizzando H_2SO_4 come agente disidratante. Il prodotto è stato ottenuto con resa quantitativa sotto forma di cristalli giallo-arancio.

4.5.2 Sintesi di $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (Ln= Y, Eu, Tb)

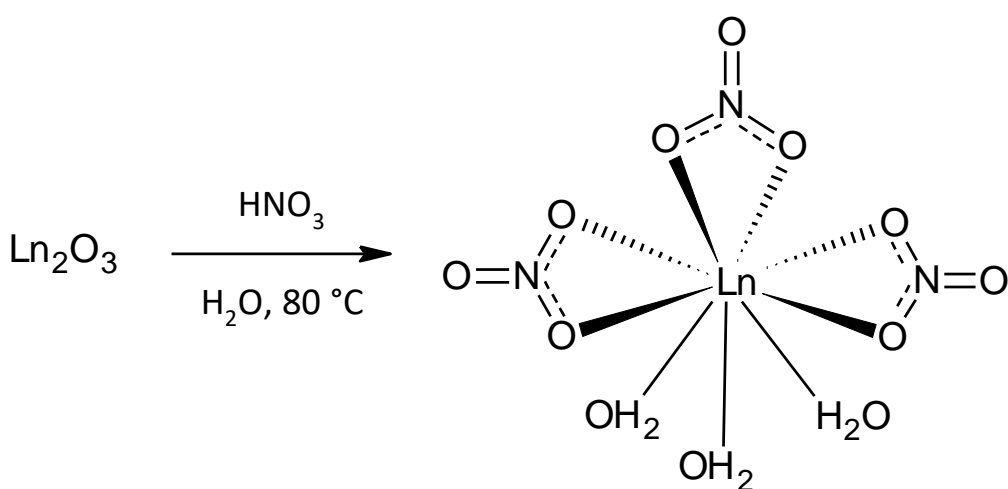


Figura 4.5.2 Sintesi di $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (Ln = Y, Eu, Tb).

A una soluzione contenente 2.00 g di Ln_2O_3 (Ln = Y, Eu, Tb) in circa 3 mL di H_2O sono stati aggiunti 6 equivalenti di HNO_3 (65% in acqua). La miscela di reazione è stata scaldata a $80\text{ }^\circ\text{C}$ fino all'ottenimento di una soluzione limpida. Dopo aver rimosso tutta l'acqua per evaporazione a pressione ridotta, il solido risultante viene trattato con 30 mL di etanolo assoluto per rimuovere eventuali tracce di HNO_3 . La miscela viene nuovamente messa in *rotavapor* per allontanare l'etanolo. Il prodotto residuo è stato mantenuto sotto vuoto in presenza di anidride fosforica a circa $120\text{ }^\circ\text{C}$ per una notte. Resa quantitativa.

4.5.3 Sintesi di $[MCl_2(CH_3CN)_2]$ (M=Pd,Pt)

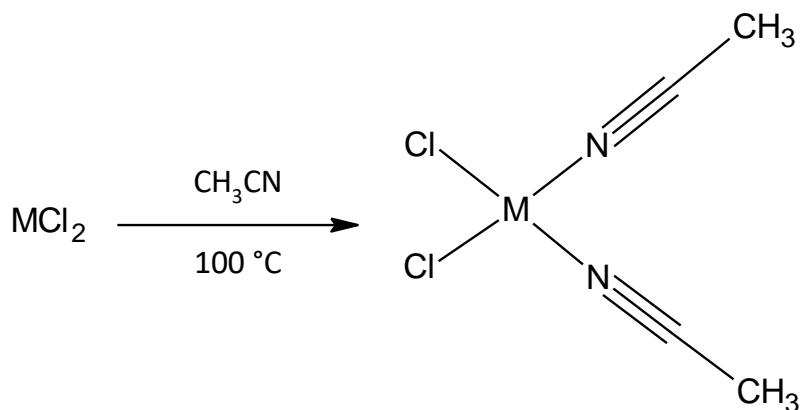


Figura 4.5.3 Sintesi di $[MCl_2(CH_3CN)_2]$ (M=Pd,Pt)

In un pallone ad un collo da 100 mL, munito di ancoretta magnetica, vengono inseriti 1.00 g di MCl_2 (M = Pd, Pt) disciolti in 30 mL di CH_3CN . La miscela ottenuta viene riscaldata a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e mantenuta a riflusso sotto vigorosa agitazione magnetica. Dopo 2 ore si nota la formazione di una sospensione che viene lasciata decantare fino a completa deposizione del precipitato. Il solvente viene rimosso tramite pipetta Pasteur e successivamente vengono aggiunti 30 mL di acetonitrile fresco. La miscela viene posta sotto agitazione a riflusso per altre 2 ore. Dopo aver ripetuto altre due volte le operazioni appena descritte si ottiene una soluzione limpida a seguito della completa trasformazione di MCl_2 in $[MCl_2(CH_3CN)_2]$. Si lascia raffreddare a temperatura ambiente la soluzione ottenuta, che viene poi filtrata su carta per eliminare eventuali tracce metalliche. Per rimozione del solvente a pressione ridotta si ottiene un solido in polvere, color arancione nel caso di M = Pd e giallo chiaro per M = Pt, con rese del 90% circa.

4.5.4 Sintesi di $[\text{AuBr}_3(4\text{-CN-py})]$

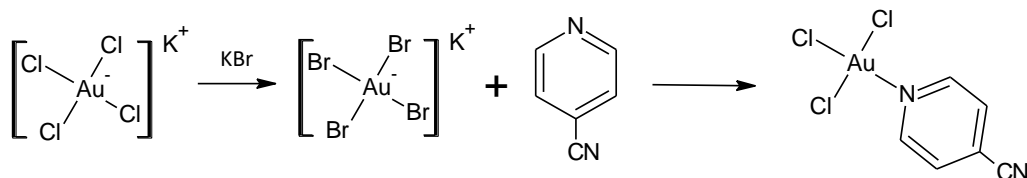


Figura 4.5.4 Sintesi di $[\text{AuBr}_3(4\text{-CN-py})]$

In un pallone ad un collo da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, vengono sciolti 413 mg (1 mmol) di $[\text{KAuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e successivamente 119 mg (16 mmol) di KBr in 10 mL di H_2O e si lascia la soluzione sotto agitazione per una decina di minuti. La soluzione all'aggiunta del KBr vira velocemente da un colore giallo ad un colore rosso bordeaux. Successivamente si aggiungono 104 mg (1mmol) di 4-cianopiridina e la soluzione è lasciata reagire per due ore a temperatura ambiente. Si nota la formazione di un precipitato, che viene filtrato su *gooch* e lavato con poco etanolo freddo. Il complesso è poi essiccato a pressione ridotta. Resa 80%.

4.5.5 Sintesi di $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$

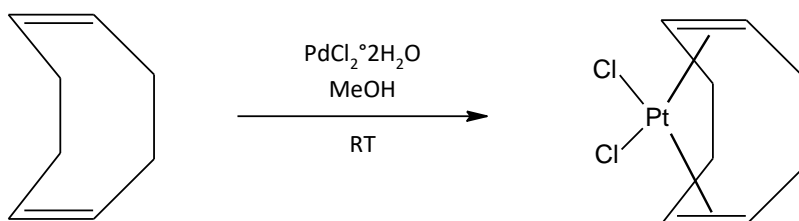


Figura 4.5.5 Sintesi di $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$

Ad una soluzione acquosa (55 mL) di $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, preparata *in situ* da PtCl_2 (1.39 g, 5.23 mmol) e un leggero eccesso di NaCl, è aggiunto acido acetico glaciale (35 ml) e 1,5-cicloottadiene (COD) (2.1 ml, 17 mmol). La miscela risultante è

mantenuta sotto agitazione e riscaldata per trenta minuti a 90°, fino alla scomparsa dell'iniziale colore rosso. Il prodotto inizia a separarsi per precipitazione dopo raffreddamento a temperatura ambiente. Il volume viene ridotto a circa 10 mL per evaporazione a pressione ridotta e il solido viene raccolto per filtrazione, lavato con acqua ed etanolo ed essiccato sotto vuoto. Resa 90%^[52].

4.6 SINTESI DEI COMPLESSI METALLICI

4.6.1 Sintesi di [PdCl₂L]

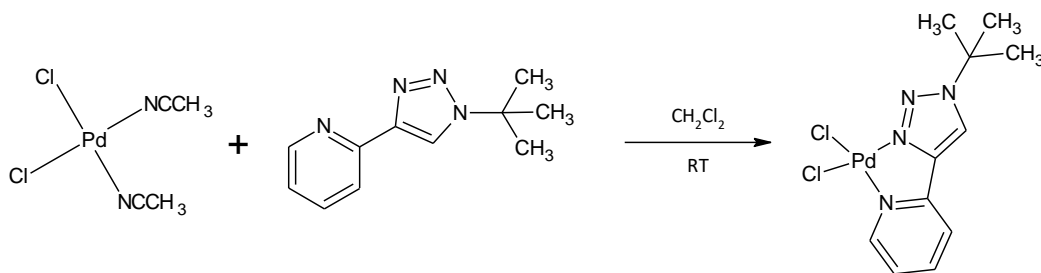


Figura 4.6.1 Sintesi di [PdCl₂L]

In un pallone ad un collo da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, vengono introdotti 100 mg (0.38 mmol) di [PdCl₂(CH₃CN)₂], che vengono disciolti in 10 mL di CH₂Cl₂. Si aggiungono quindi in aliquote successive 76 mg (0.38 mmol) del legante triazolico **7** (L). Si ottiene una soluzione color arancione e dopo 20 ore si forma un precipitato arancione, che viene filtrato su *gooch* ed essiccato a pressione ridotta mediante pompa ad alto vuoto.

La caratterizzazione è stata effettuata tramite spettroscopia IR, ¹H NMR, ¹³C NMR e 2D-NMR ¹H-¹³C HMQC.

¹H NMR (acetone-d₆, 298 K, δ): 9.18 (s, 1H, CH_{tri}), 9.18 (ddd, 1H, J = 5.7 Hz, J = 1.6 Hz, J = 0.7 Hz, CH_{py-6}), 8.28 (td, 1H, J = 7.7 Hz, J = 1.6 Hz, CH_{py-4}), 8.16 (ddd,

1H, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.6$ Hz, $J = 0.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-3}}$), 7.68 (ddd, 1H, $J = 7.7$ Hz, $J = 5.7$ Hz, $J = 1.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-5}}$), 1.81 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-bu}}$). (Figura 4.6.2).

^1H NMR (DMSO- d_6 , 298 K, δ): 9.38 (s, 1H, CH_{tri}), 8.95 (d, 1H, $J = 5.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-6}}$), 8.29 (t, 1H, $J = 7.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-4}}$), 8.12 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-3}}$), 7.67 (dd, 1H, $J = 5.9$ Hz, $J = 7.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-5}}$), 1.68 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-bu}}$). (Figura 4.6.3).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6 , 298 K, δ): 150.0 (C_{tri}), 148.9 ($\text{HC}_{\text{Py-6}}$), 147.7 ($\text{C}_{\text{Py-2}}$), 141.8 ($\text{HC}_{\text{Py-5}}$), 125.9 ($\text{HC}_{\text{Py-3}}$), 124.1 ($\text{HC}_{\text{Py-4}}$), 122.2 (HC_{tri}), 63.9 ($\text{C}_{\text{t-bu}}$), 29.5 ($\text{HC}_{\text{t-bu}}$) (Figura 4.6.4).

IR (KBr, cm^{-1}): 1627 m, 1591 m (ν_{CN}).

P.F. > 260 °C

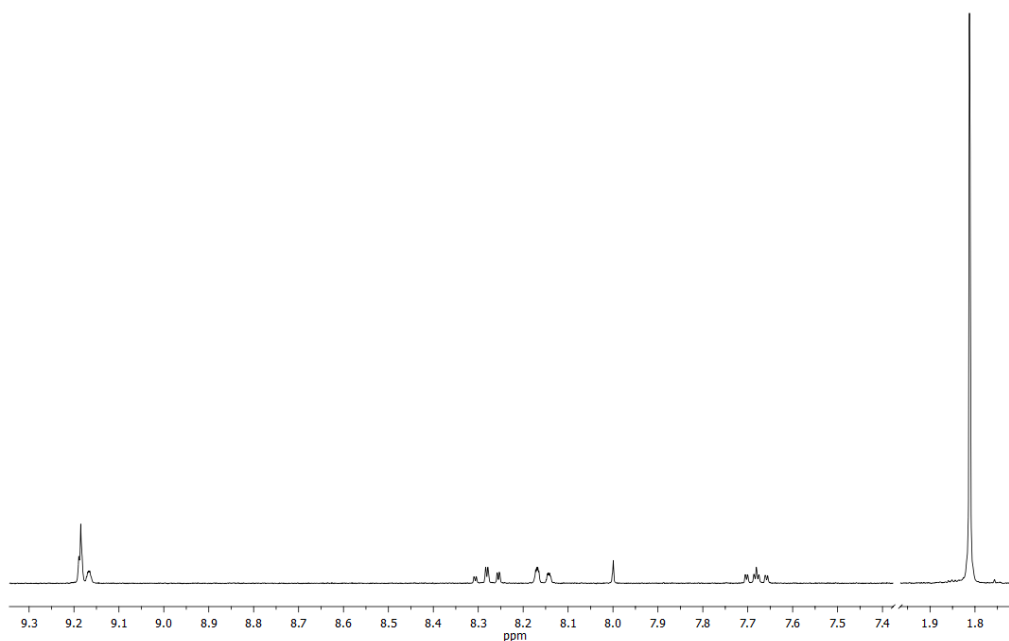


Figura 4.6.2 Spettro ^1H NMR di $[\text{PdCl}_2\text{L}]$ in acetone- d_6

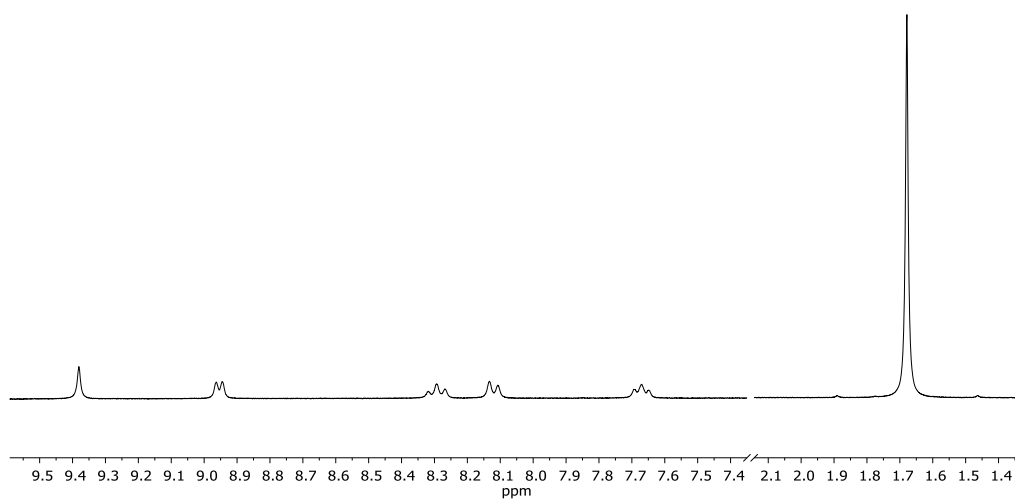


Figura 4.6.3 Spettro ^1H NMR di $[\text{PdCl}_2\text{L}]$ in $\text{DMSO-}d_6$

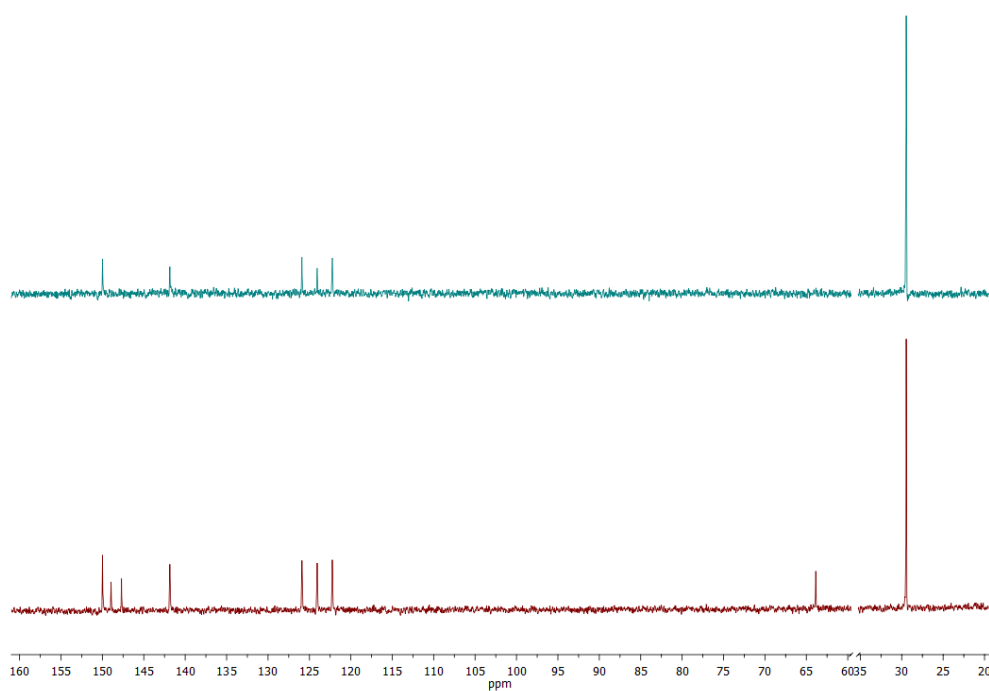


Figura 4.6.4 Spettri $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (rosso) e ^{13}C APT NMR (azzurro) di $[\text{PdCl}_2\text{L}]$ in $\text{DMSO-}d_6$

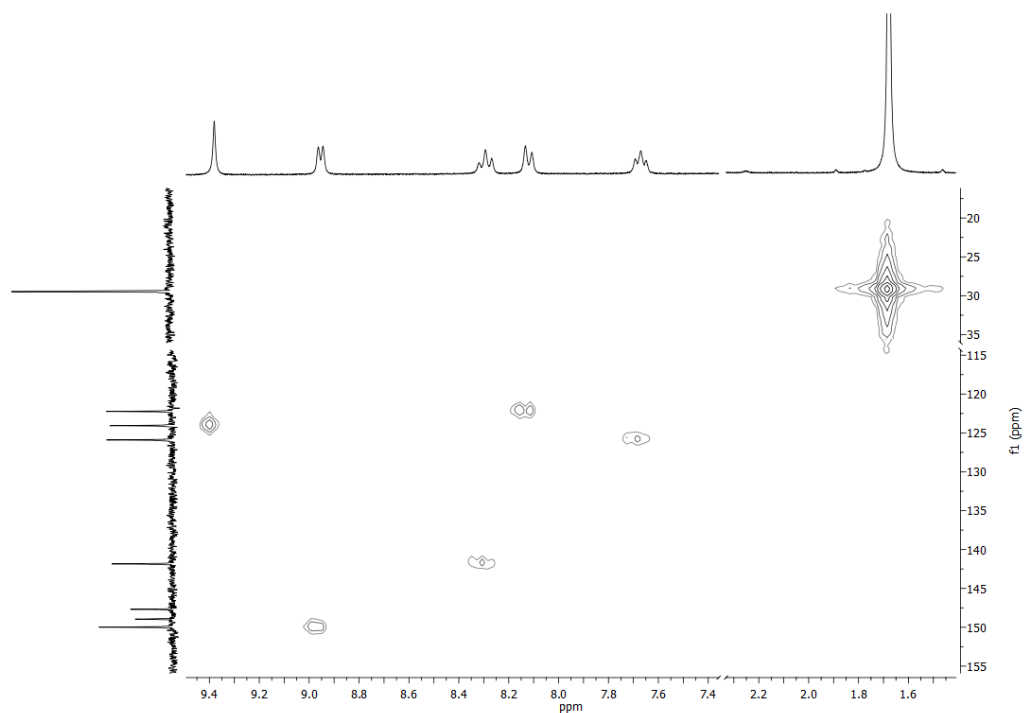


Figura 4.6.5 Spettro HMQC di $[PdCl_2L]$ in $DMSO-d_6$

4.6.2 Sintesi di $[PtCl_2L]$

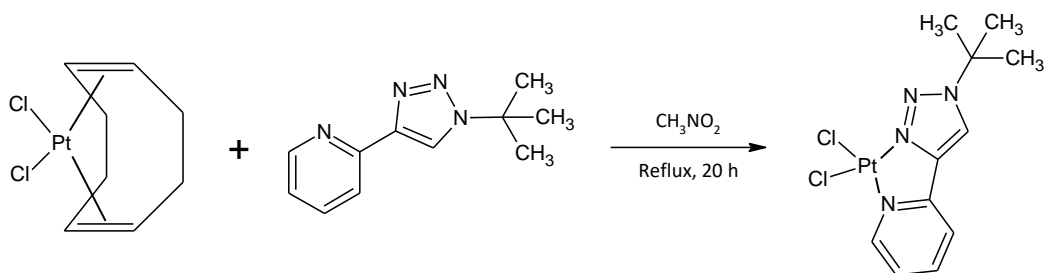


Figura 4.6.6 Sintesi di $[PtCl_2L]$

In un pallone ad un collo da 50 mL, munito di agitazione magnetica, vengono disciolti 183 mg (0.5 mmol) di $[PdCl_2(COD)]$ in 10 mL di CH_3NO_2 . Alla soluzione risultante viene quindi aggiunta goccia a goccia una soluzione preparata sciogliendo 100 mg (0.5 mmol) del legante triazolico **7** in 5 mL di CH_3NO_2 . La miscela di reazione viene portata a riflusso, sotto vigorosa agitazione

magnetica, per 20 ore. La soluzione assume immediatamente una colorazione verdastra. Periodicamente durante lo svolgimento della reazione si lascia evaporare sotto cappa buona parte del solvente in modo da favorire l'eliminazione del COD che si libera in soluzione, aggiungendo successivamente CH_3NO_2 fresco. A fine reazione si allontana il solvente al *rotavapor* ottenendo un solido polveroso verde che viene caratterizzato mediante spettroscopia IR e ^1H NMR.

^1H NMR (DMSO- d_6 , 298 K, δ): 9.44 (s, 1H, CH_{tri}), 9.28 (d, 1H, $J = 5.7$ Hz, $J_{\text{PtH}} = 34.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-6}}$), 8.35 (t, 1H, $J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-4}}$), 8.16 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-3}}$), 7.69 (dd, 1H, $J = 5.7$ Hz, $J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-5}}$), 1.71 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-bu}}$) (Figura 4.6.7).

IR (KBr, cm^{-1}): 1626 m, 1586 m (ν_{CN}).

P.F. > 260 °C

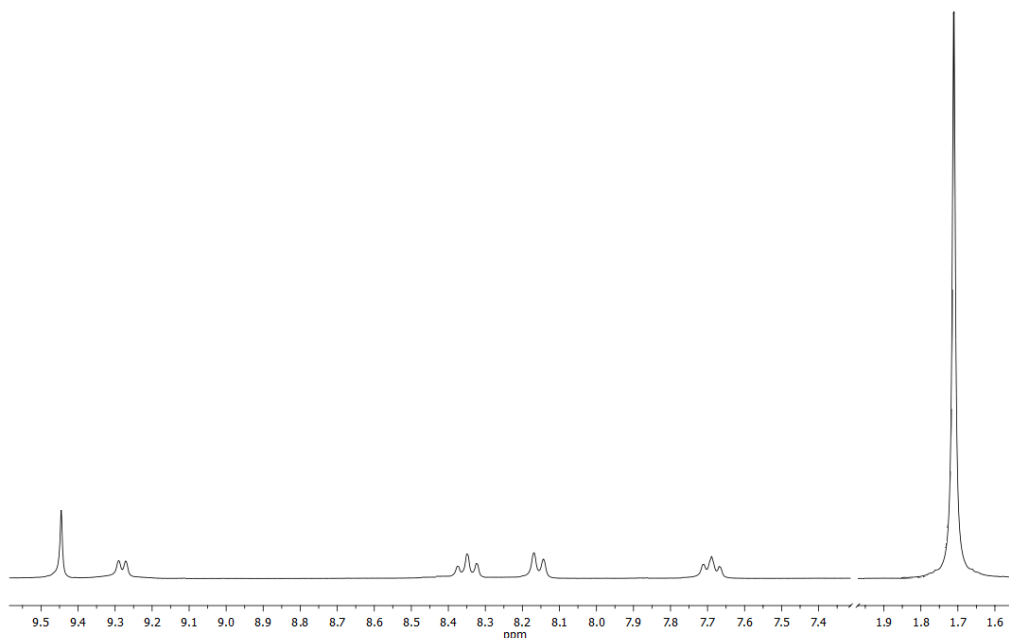


Figura 4.6.7 Spettro ^1H NMR di $[\text{PtCl}_2\text{L}]$

5.6.3 Sintesi di $[\text{AuCl}_3\text{L}]$

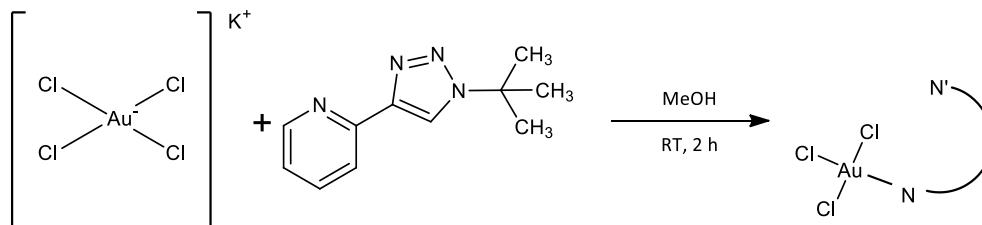


Figura 4.6.8 Sintesi di $[\text{AuCl}_3\text{L}]$

In un pallone da 50 mL, munito di agitazione magnetica, vengono introdotti 202 mg (0.5 mmol) di $\text{K}[\text{AuCl}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disciolti in 10 mL di MeOH. Successivamente viene aggiunta lentamente sotto vigorosa agitazione una soluzione contenente 100 mg (0.5 mmol) di legante triazolico **7** disciolti nel minimo volume di metanolo necessario. La soluzione ottenuta viene così mantenuta a temperatura ambiente per 2 ore. Successivamente la miscela di reazione viene filtrata su cotone per eliminare il KCl formatosi e il solvente di reazione è rimosso per evaporazione a pressione ridotta. Il solido giallo risultante viene triturato con etere dietilico, per poi essere filtrato su *gouch* ed essiccato a pressione ridotta.

Il complesso è stato caratterizzato tramite spettroscopia ^1H NMR a temperatura variabile.

^1H NMR (CD_3OD , 298 K, δ): **is1**: 8.60 (s, br, 1H, $\text{CH}_{\text{Py-6}}$), 8.53 (s, 1H, CH_{tri}), 8.10 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-3}}$), 7.94 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-4}}$), 7.40 (m, br, 1H, $\text{CH}_{\text{Py-5}}$), 1.76 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{-t-bu}}$); **is2**: 1.85 (s, $\text{CH}_{3\text{-t-bu}}$). (figura 4.6.9).

^1H NMR (CD_3OD , 203 K, δ): **is1** 8.73 (s, 1H, CH_{tri}), 8.67 (d, 1H, $J = 5.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-6}}$), 8.13 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-3}}$), 8.08 (t, 1H, $J = 7.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-4}}$), 7.53 (dd, 1H, $J = 7.8$ Hz, $J = 5.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-5}}$), 1.78 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{-t-bu}}$); **is2** 9.30 (s, 1H, CH_{tri}), 9.20 (d, 1H, $J = 6.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-6}}$), 8.40 (d, 1H, $J = 7.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-3}}$), 8.34 (t, 1H, $J = 7.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-4}}$),

7.77 (dd, 1H, $J = 7.9$ Hz, $J = 5.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-5}}$), 1.82 (s, 9H, CH_{tri}); **is3** 9.89 (s, 1H, CH_{tri}), 9.47 (d, 1H, $J = 6.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-6}}$), 8.55 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-3}}$), 1.89 (s, 9H, CH_{tri}). Rapporto **is1:is2:is3** 1.00:0.08:0.06.(figura 4.6.9).

IR (KBr, cm^{-1}): 1621, 1587 (ν_{CN}), 1469 (ν_{CC}).

P.F. = 184 (dec)

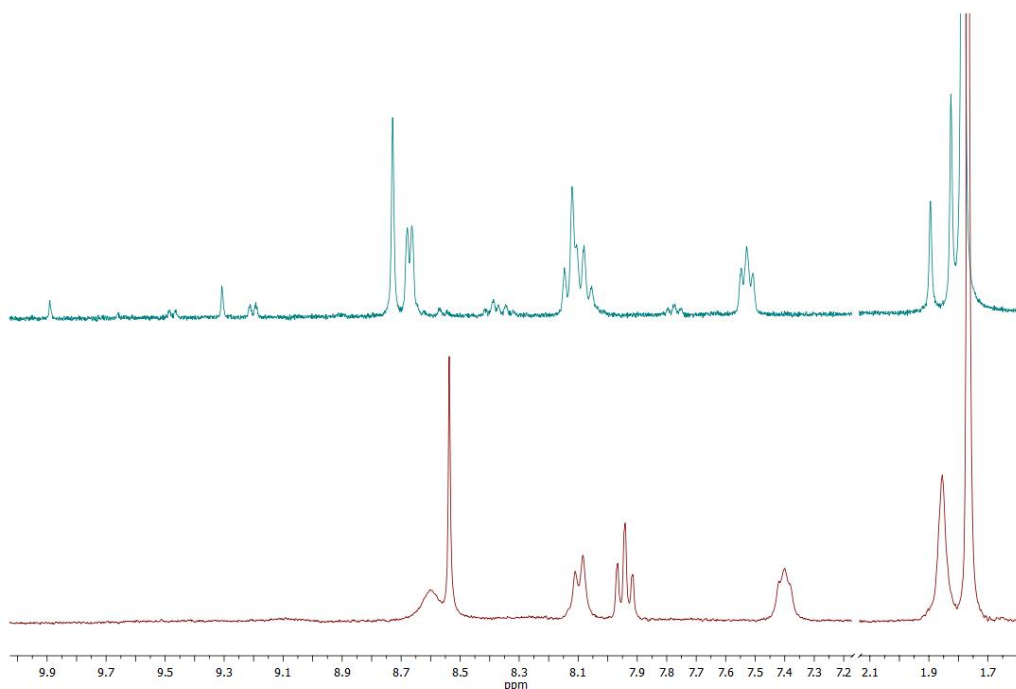


Figura 4.6.9 Spettri ^1H NMR a 298 K (rosso) e 203 K (azzurro) di $[\text{AuLCl}_3]$ in CD_3OD

5.6.4 Sintesi di $[AuBr_3L]$

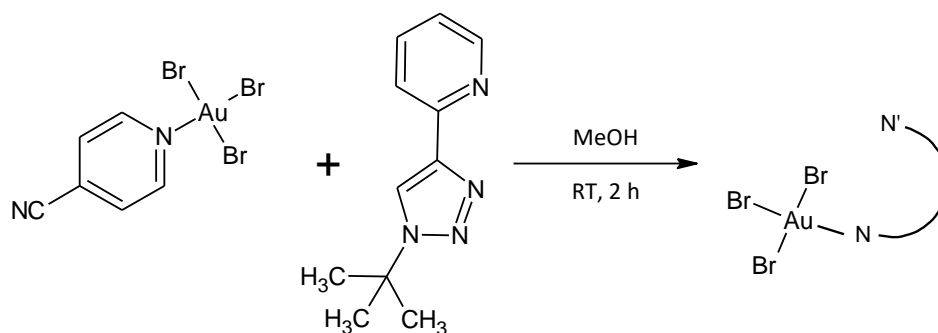


Figura 4.6.10 Sintesi di $[AuBr_3L]$

In un pallone da 50 mL, munito di agitazione magnetica, vengono introdotti 340 mg (0.5 mmol) di $AuBr_3(4-CN-py)$ disciolti in 10 mL di MeOH. Successivamente viene aggiunta lentamente sotto vigorosa agitazione una soluzione contenente 100 mg (0.5 mmol) di legante triazolico **7** disciolti nel minimo volume di metanolo necessario. La soluzione ottenuta viene così mantenuta a temperatura ambiente per 2 ore. Il solvente di reazione è eliminato per evaporazione a pressione ridotta. Il solido giallo risultante viene tritato con etere dietilico, per poi essere filtrato su *gouch* ed essiccato a pressione ridotta.

Il complesso è stato caratterizzato tramite spettroscopia IR e 1H NMR.

1H NMR (acetone- d_6 , 298 K, δ): 9.71 (s, 1H, CH_{tri}), 9.71 (s, 1H, $J = 6.1$ Hz, $J = 1.4$ Hz, CH_{py-6}), 8.89 (td, 1H, $J = 7.8$ Hz, $J = 1.4$ Hz, CH_{py-4}), 8.67 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz, $J = 1.5$ Hz, CH_{py-3}), 8.19 (dd, $J = 7.8$ Hz, $J = 6.1$ Hz, $J = 1.6$ Hz, CH_{py-5}), 1.85 (s, 9H, CH_{3t-bu}). (figura 4.6.11).

IR (KBr, cm^{-1}): 1618 m, 1584 m (ν_{CN}).

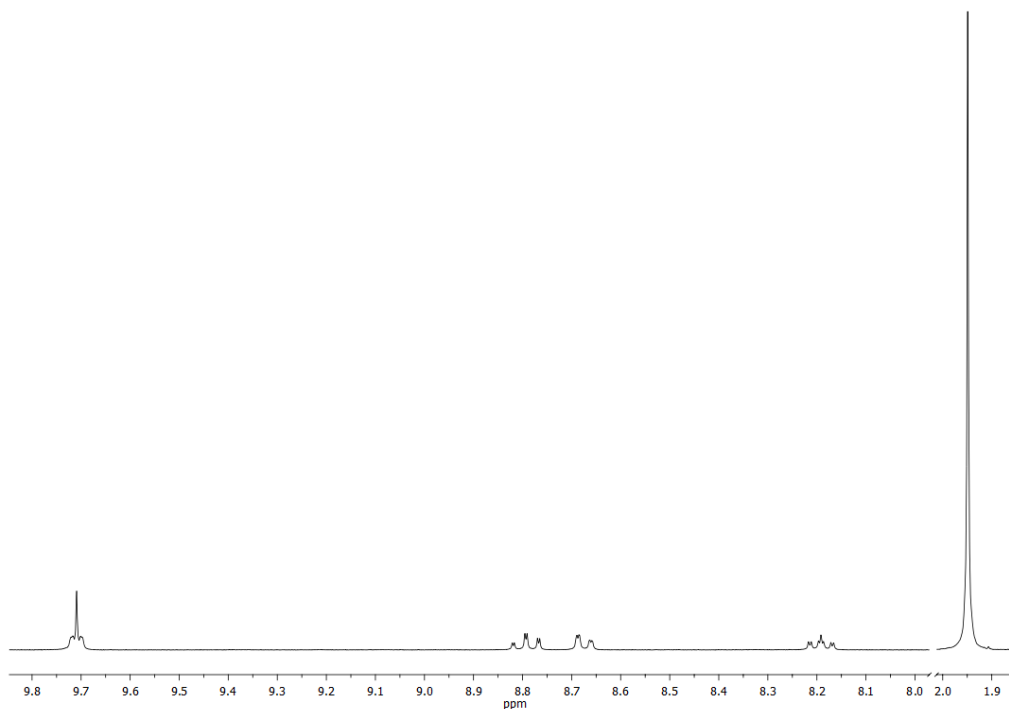


Figura 4.6.11 Spettri ^1H NMR a 298 di $[\text{AuBr}_3\text{L}]$ in acetone- d_6

4.6.5 Sintesi di $[\text{Ln}(\kappa^2\text{-NO}_3)_3\text{L}_2]$ (Ln = Y, Eu, Tb)

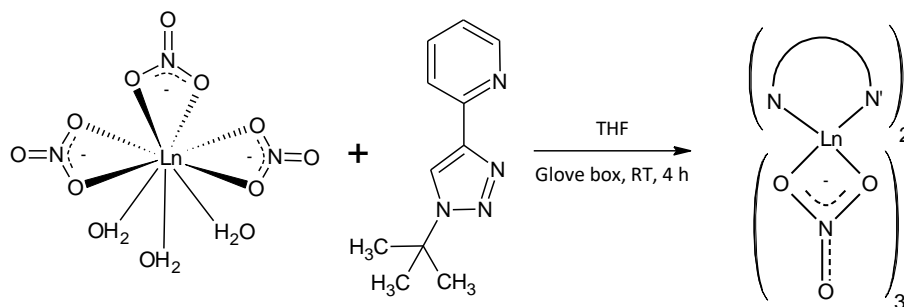


Figura 4.6.12 Sintesi di $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2]$

In un pallone da 50 mL, munito di agitazione magnetica, lavorando in *glove box* con atmosfera inerte di azoto, 0.25 mmol di complesso precursore $\text{Ln}(\kappa^2\text{-NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (Ln = Y, Eu, Tb) vengono disciolti in 25 mL di THF anidro. Con una pipetta Pasteur vengono poi aggiunti goccia a goccia 100 mg (0.5 mmol) di

legante triazolico **7** disciolto in 5 ml di THF. La miscela di reazione viene mantenuta sotto agitazione magnetica per 4 ore. Si centrifuga poi la soluzione per eliminare eventuali impurezze. Il solvente è stato poi rimosso per evaporazione a pressione ridotta e il solido bianco così ottenuto è stato triturato con 20 mL di Et₂O e poi filtrato su *gooch*. I complessi sono stati caratterizzati tramite spettroscopia ¹H NMR, FT-IR e fotoluminescenza.

[Y(k²-NO₃)₃L₂]:

¹H NMR (DMSO-d₆, 298 K, δ): 8.68 (s, 1H, CH_{tri}), 8.59 (d, 1H, *J* = 4.9 Hz, *J* = 1.7 Hz, *J* = 0.9 Hz, CH_{py-6}), 8.03 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz, CH_{py-3}), 7.89 (td, 1H, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.7 Hz, CH_{py-4}), 7.34 (ddd, 1H, *J* = 7.7 Hz, *J* = 4.9 Hz, *J* = 1.2 Hz, CH_{py-5}), 1.67 (s, 9H, CH_{3t-bu}). (Figura 4.6.13)

[Eu(k²-NO₃)₃L₂]:

¹H NMR (acetone-d₆, 298 K, δ): 10.00-7.00 (m, br, 5H, CH_{py} e CH_{tri}), 1.59 (s, br, 9H, CH_{3t-bu}). (figura 4.6.14)

ESI-MS (*m/z*): 681.06 (100%, M-NO₃⁺), calcolato per C₂₂H₂₈EuN₁₀O₆⁺: 681.14.

IR (campione solido, cm⁻¹): 1609 m (ν_{CN}), 1491 s, 1475 s (ν_{N=O}), 1450 s (ν_{CC}), 1313 s, 1300 s (ν^a_{NO₂}), 1029 (ν^s_{NO₂}). (figura 4.6.15)

PL (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 375 nm, nm): 580 (1.0%, ⁵D₀→⁷F₀), 592, 596 (12.6%, ⁵D₀→⁷F₁), 616 (62.1%, ⁵D₀→⁷F₂), 650, 652 (3.8%, ⁵D₀→⁷F₃), 682, 687, 703 (16.4%, ⁵D₀→⁷F₄), 750 (2.0%, ⁵D₀→⁷F₅), 829 (2.1%, ⁵D₀→⁷F₆). (figura 4.6.16).

Coordinate CIE: x = 0.621, y = 0.346. Purezza colorimetrica 0.90. (figura 4.6.17)

[Tb(κ^2 -NO₃)₃L₂):

IR (campione solido, cm⁻¹): 1496 s, 1471 s ($\nu_{N=O}$), 1450 s (ν_{CC}), 1311 sh, 1301 s ($\nu^a_{NO_2}$), 1026 ($\nu^s_{NO_2}$).

PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione}$ = 280 nm, nm): 491 (18.1%, $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 545 (60.6%, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 584 (12.1%, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$), 623 (5.9%, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$), 649 (1.9%, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), 664-688 (1.4%, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$). (figura 4.6.18).

Coordinate CIE: x = 0.336, y = 0.589. Purezza colorimetrica 0.78. (figura 4.6.19)

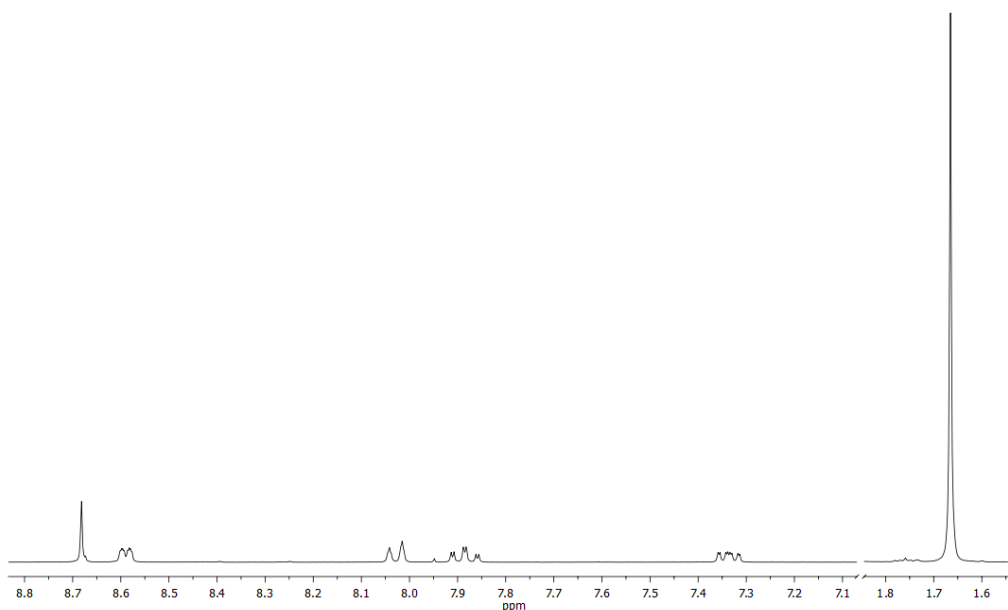


Figura 4.6.13 Spettro ¹H NMR di [Y(κ^2 -NO₃)₃L₂] in DMSO-*d*₆

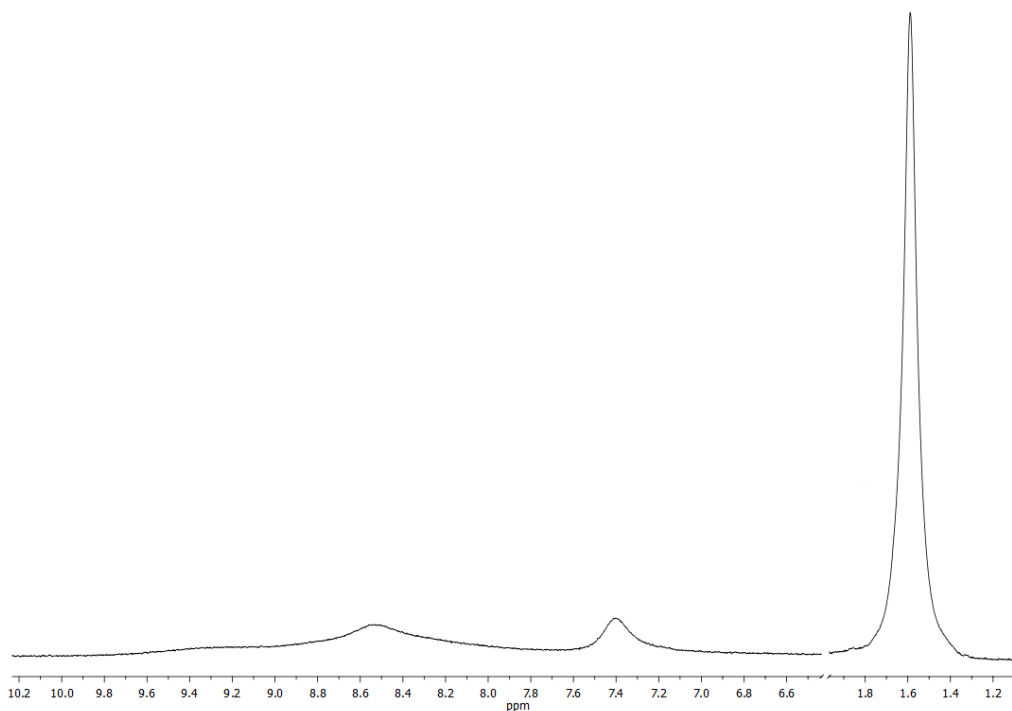


Figura 4.6.14 Spettro ^1H NMR di $[\text{Eu}(\text{k}^2\text{-NO}_3)_3\text{L}_2]$ in acetone- d_6

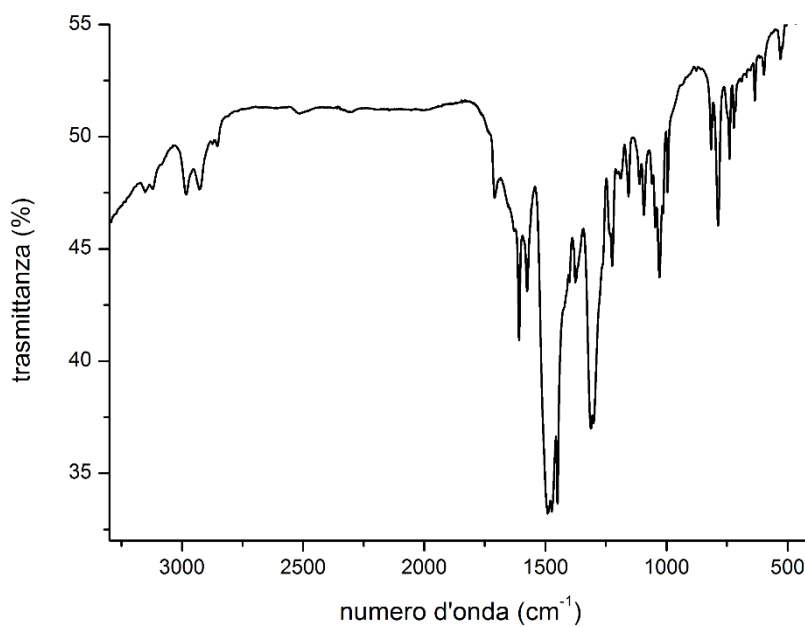


Figura 4.6.15 Spettro FT-IR di $[\text{Eu}(\text{k}^2\text{-NO}_3)_3\text{L}_2]$ in KBr

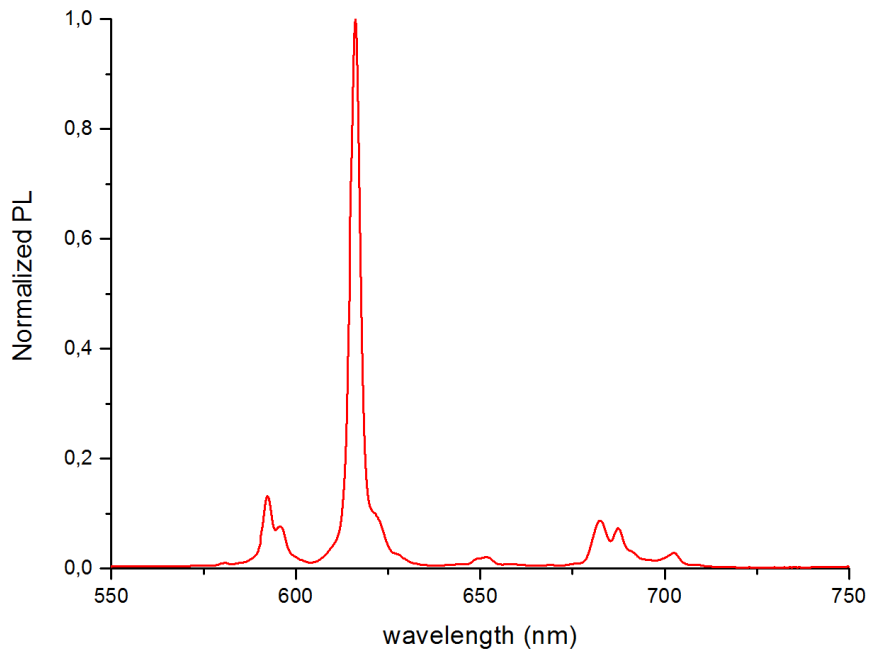


Figura 4.6.16 Spettro di emissione di $[Eu(k^2-NO_3)_3L_2]$

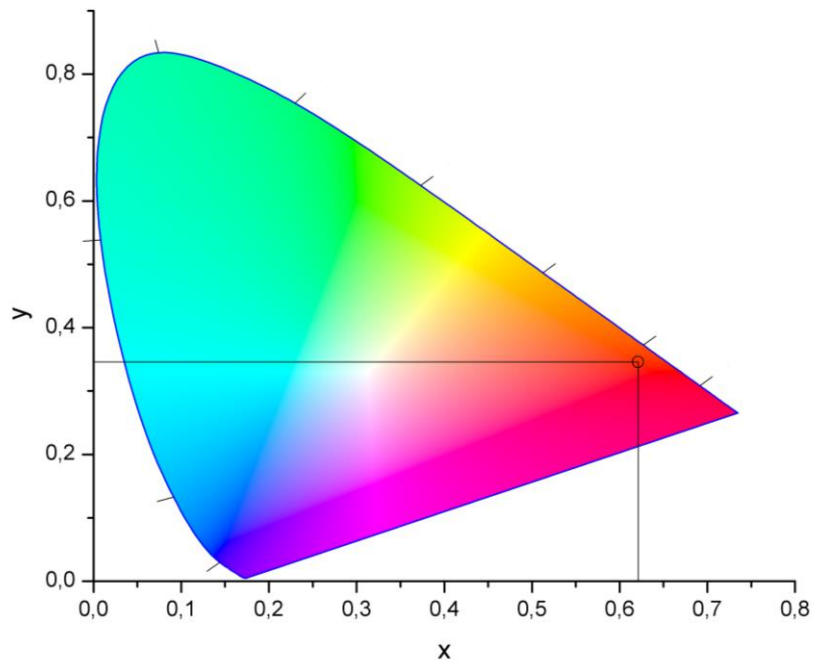


Figura 4.6.17 Diagramma CIE 1931 di $[Eu(k^2-NO_3)_3L_2]$

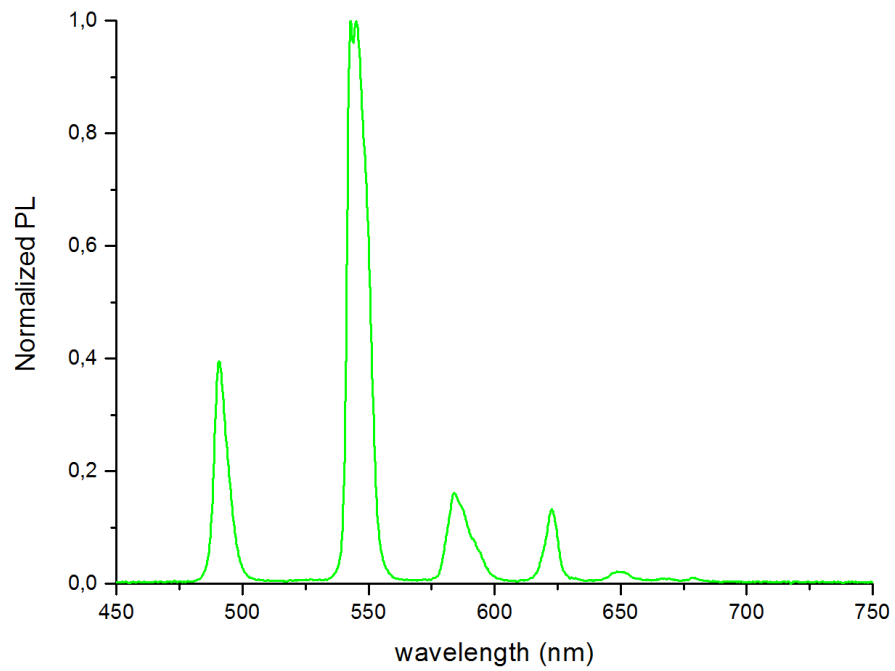


Figura 4.6.18 Spettro di emissione di $[Tb(k^2-NO_3)_3L_2]$

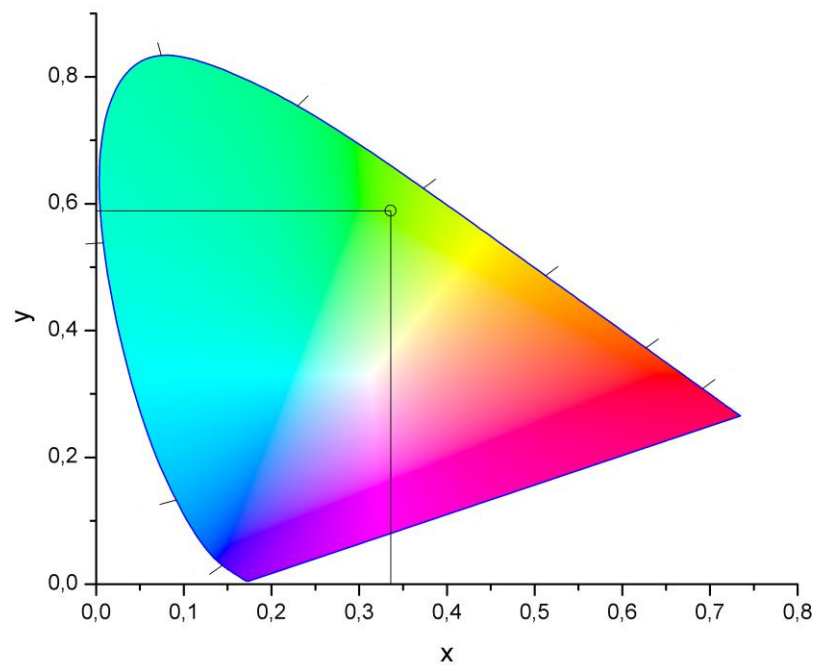


Figura 4.6.19 Diagramma CIE 1931 di $[Tb(k^2-NO_3)_3L_2]$

4.6.6 Sintesi di $[\text{Ln}(\text{dbm})_3\text{L}]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$)

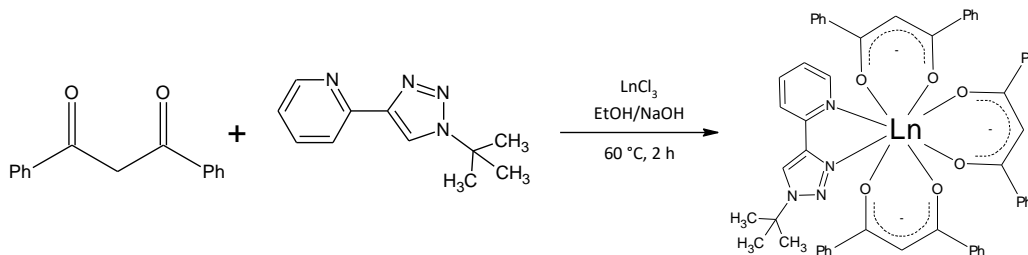


Figura 4.6.20 Sintesi di $[\text{Ln}(\text{dbm})_3\text{L}]$

In un pallone da 50 mL, munito di agitazione magnetica, vengono introdotti 556 mg (2.48 mmol) di dibenzoilmetano, 167 mg (0.83 mmol) di legante triazolico **7** e 93 mg (2.5 mmol) di NaOH. La miscela di reazione viene tenuta in agitazione a 60 °C per 2 ore. Viene poi preparata una soluzione contenente 213 mg (0.83 mmol) LnCl_3 in 0.8 ml di H_2O , che viene aggiunta alla miscela di reazione con una pipetta Pasteur goccia a goccia. Si nota l'immediata precipitazione di un solido giallastro. La soluzione viene messa poi in frigo per una notte e filtrata poi a freddo. Il solido viene quindi ripreso con CH_2Cl_2 e centrifugato a 2000 giri per 5 minuti in modo da eliminare il cloruro di sodio formatosi durante la reazione. La fase organica viene raccolta e il CH_2Cl_2 allontanato al *rotavapor*. I complessi sono stati caratterizzati tramite spettroscopia FT-IR, fotoluminescenza e diffrazione di raggi X.

$[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$:

^1H NMR (DMSO-d_6 , 298 K, δ): 8.68 (s, 1H, CH_{tri}), 8.58 (d, 1H, $J = 4.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-6}}$), 8.03 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-3}}$), 7.88 (td, 1H, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-4}}$), 7.66 (s, slightly br, 1H, CH_{dbm}), 7.33 (dd, 1H, $J = 4.5$ Hz, $J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Py-5}}$), 7.20 (s, slightly br, 1H, CH_{dbm}), 7.18 (s, slightly br, 1H, CH_{dbm}), 6.85-6.75 (m, 6H, Ph_{dbm}), 6.72-6.60 (m, 12H, Ph_{dbm}), 5.76-5.62 (m, 12H, Ph_{dbm}), 1.65 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{-t-bu}}$). (figura 4.6.21).

IR (KBr, cm^{-1}): 1596 s, 1551 s, 1517 s, 1478 s, 1459 s, 1412 s (ν_{dbm}). (figura 4.6.22).

PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 380 \text{ nm}$, nm): 580 (1.8%, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$), 588, 593, 598 (4.8%, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 612, 618, 620, 625 (80.8%, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), 651, 654 (3.8%, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$), 688-697, 705 (8.8%, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$). (figura 4.6.23).

PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{emissione}} = 612 \text{ nm}$, nm): < 500 nm (eccitazione dei leganti), 464 (${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$), 526 (${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_0$), 533, 536, 540 (${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_1$). (figura 4.6.24).

τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 380 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 612 \text{ nm}$, ms): 0.461. (figura 4.6.25).

$Q_i = 47\%$.

Coordinate CIE: $x = 0.662$, $y = 0.338$. Purezza colorimetrica 1.00. (figura 4.6.26).

P.F. = 207 °C

[Tb(dbm)₃L]:

IR (KBr, cm^{-1}): 1597 s, 1552 s, 1518 s, 1479 s, 1459 s, 1416 s (ν_{dbm}). (figura 4.6.27).

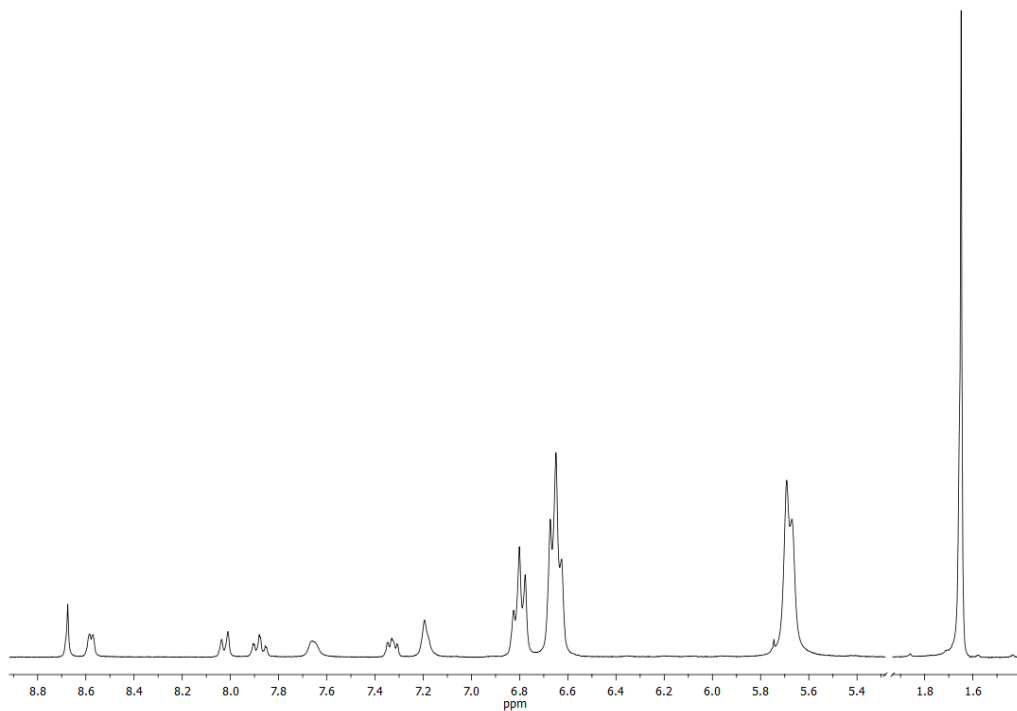


Figura 4.6.21 Spettro ^1H NMR di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$

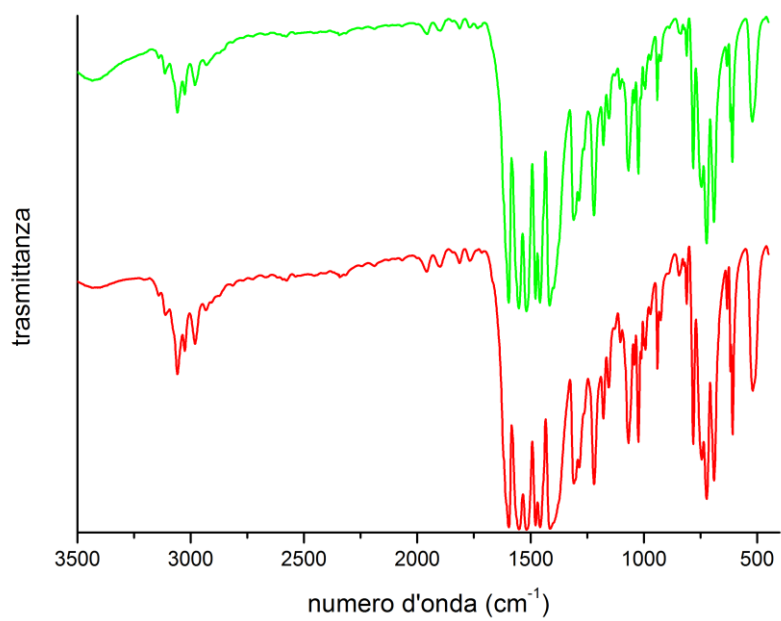


Figura 4.6.22 Spettri FT-IR di $[\text{Ln}(\text{dbm})_3\text{L}]$ [$\text{Ln} = \text{Eu}$ (rosso), Tb (verde)]

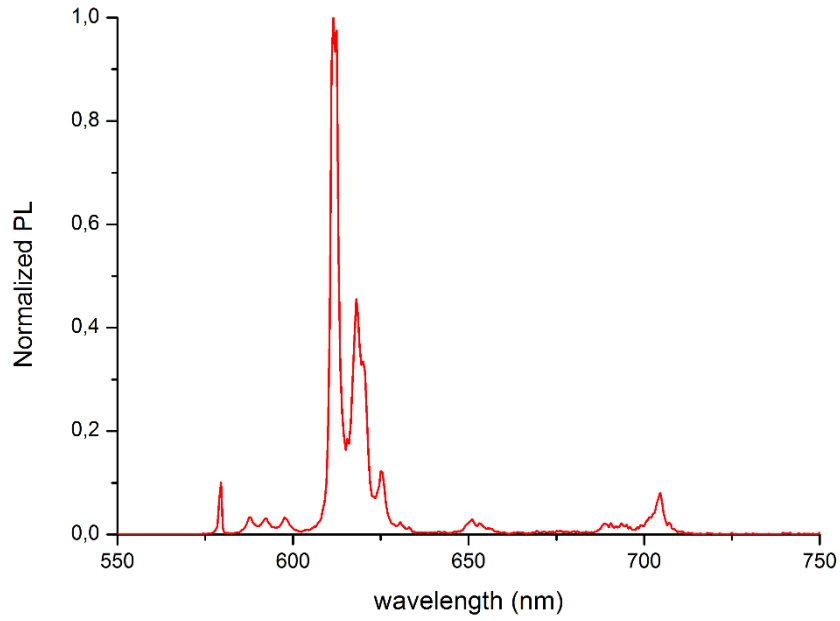


Figura 4.6.23 Spettro di emissione di $[Eu(dbm)_3L]$

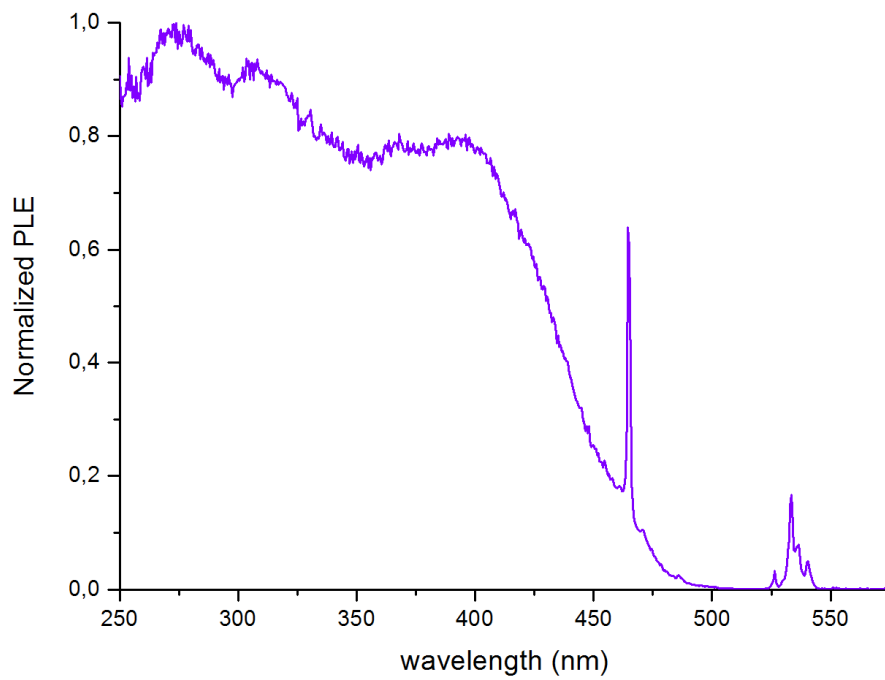


Figura 4.6.24 Spettro di eccitazione di $[Eu(dbm)_3L]$

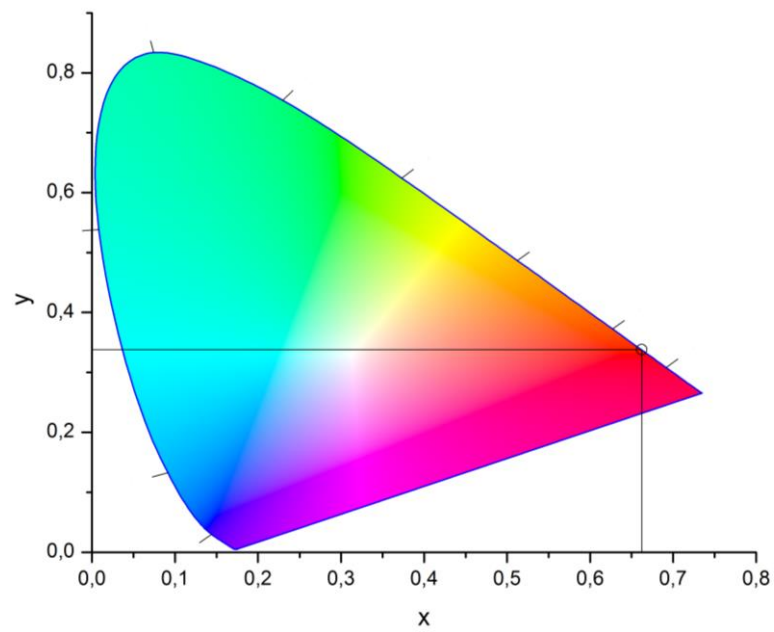


Figura 4.6.25 Diagramma CIE 1931 di $[Eu(dbm)_3L]$

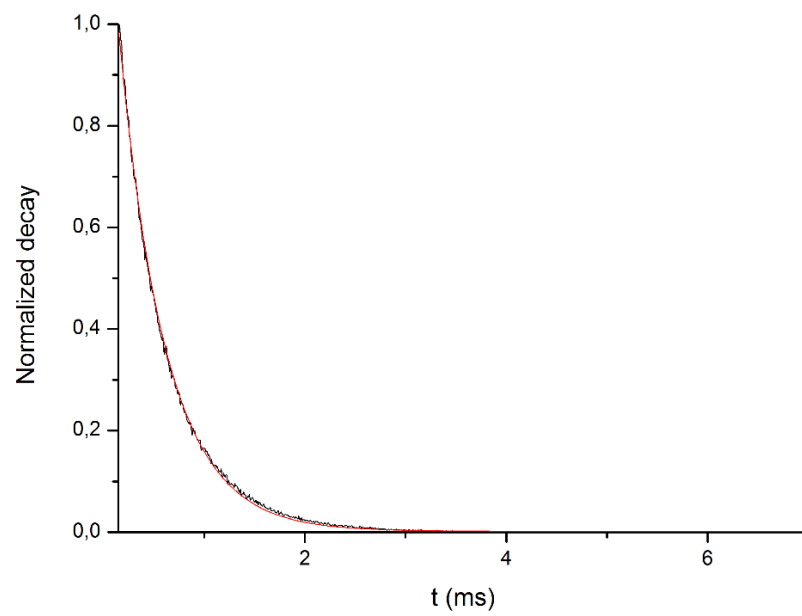


Figura 4.6.26 Decadimento dell'emissione luminescente di $[Eu(dbm)_3L_2]$

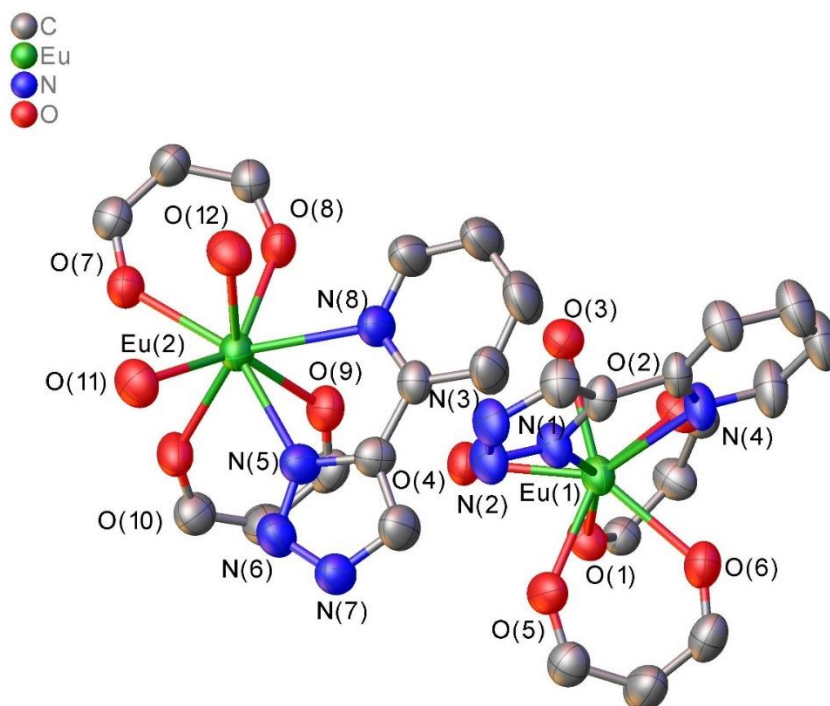


Figura 4.6.27 Struttura ottenuta per diffrazione dei raggi X su $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$. I sostituenti fenilici e tert-butilici sono stati omessi per chiarezza. Di uno dei tre β -dichetonati sono visualizzati solo gli atomi O donatori.

Tabella 1. Dati cristallini e raffinamento della struttura di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$

Empirical formula	$\text{C}_{56}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{O}_6\text{Eu}$
Formula weight	1023,93
Temperature/K	303(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	28.7108(8)
$b/\text{\AA}$	15.6036(4)
$c/\text{\AA}$	46.7195(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	93.399(2)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ \AA^3	20893.1(9)
Z	16
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1,302
μ/mm^{-1}	1,252
F(000)	8352

Crystal size/mm ³	0.068 × 0.033 × 0.021
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ range for data collection/°	5.212 to 59.672
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 39, -11 ≤ k ≤ 20, -63 ≤ l ≤ 46
Reflections collected	48559
Independent reflections	25622 [R_{int} = 0.0436, R_{sigma} = 0.0712]
Data/restraints/parameters	25622/1349/1601
Goodness-of-fit on F^2	1,058
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0710, wR_2 = 0.1736
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.1088, wR_2 = 0.1954
Largest diff. peak/hole / e \AA^{-3}	1.37/-2.50

Tabella 2. Distanze di legame per [Eu(dbm)₃L]

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Eu1	O1	2.382(4)	Eu2	O7	2.376(4)
Eu1	O2	2.356(4)	Eu2	O8	2.346(4)
Eu1	O3	2.408(4)	Eu2	O9	2.396(5)
Eu1	O4	2.325(4)	Eu2	O10	2.307(4)
Eu1	O5	2.327(5)	Eu2	O11	2.360(5)
Eu1	O6	2.367(5)	Eu2	O12	2.345(5)
Eu1	N1	2.562(5)	Eu2	N5	2.555(5)
Eu1	N4	2.623(5)	Eu2	N8	2.629(5)
O1	C1	1.276(7)	O7	C57	1.270(8)
O2	C3	1.246(7)	O8	C59	1.258(8)
O3	C16	1.250(8)	O9	C72	1.259(8)
O4	C18	1.264(7)	O10	C74	1.255(8)
O5	C31	1.268(8)	O11	C87	1.250(9)
O6	C33	1.260(8)	O12	C89	1.261(8)
N1	N2	1.297(6)	N5	N6	1.300(7)
N1	C47	1.362(7)	N5	C103	1.361(8)
N2	N3	1.348(7)	N6	N7	1.339(7)
N3	C46	1.370(8)	N7	C102	1.362(8)
N3	C53	1.485(8)	N7	C109	1.491(9)
N4	C48	1.351(7)	N8	C104	1.326(8)
N4	C52	1.323(8)	N8	C108	1.339(8)

Tabella 3. Angoli di legame per [Eu(dpm)₃L]

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1	Eu1	O3	116.67(15)	O7	Eu2	O9	117.01(16)
O1	Eu1	N1	153.42(15)	O7	Eu2	N5	151.69(16)
O1	Eu1	N4	141.67(15)	O7	Eu2	N8	142.58(16)
O2	Eu1	O1	71.41(14)	O8	Eu2	O7	71.14(15)
O2	Eu1	O3	72.95(16)	O8	Eu2	O9	75.91(16)
O2	Eu1	O6	84.54(17)	O8	Eu2	O11	139.38(17)
O2	Eu1	N1	134.16(15)	O8	Eu2	N5	136.90(16)
O2	Eu1	N4	77.76(16)	O8	Eu2	N8	78.52(16)
O3	Eu1	N1	73.49(16)	O9	Eu2	N5	75.51(17)
O3	Eu1	N4	73.56(16)	O9	Eu2	N8	74.54(17)
O4	Eu1	O1	80.49(15)	O10	Eu2	O7	79.52(16)
O4	Eu1	O2	116.42(17)	O10	Eu2	O8	118.53(17)
O4	Eu1	O3	71.12(15)	O10	Eu2	O9	71.45(16)
O4	Eu1	O5	75.77(16)	O10	Eu2	O11	77.58(17)
O4	Eu1	O6	144.48(16)	O10	Eu2	O12	147.04(16)
O4	Eu1	N1	80.20(16)	O10	Eu2	N5	81.26(17)
O4	Eu1	N4	134.88(15)	O10	Eu2	N8	135.67(16)
O5	Eu1	O1	81.55(16)	O11	Eu2	O7	76.42(16)
O5	Eu1	O2	147.08(16)	O11	Eu2	O9	142.43(17)
O5	Eu1	O3	138.03(15)	O11	Eu2	N5	79.30(18)
O5	Eu1	O6	72.27(16)	O11	Eu2	N8	117.39(17)
O5	Eu1	N1	76.12(17)	O12	Eu2	O7	83.07(16)
O5	Eu1	N4	116.58(18)	O12	Eu2	O8	81.08(17)
O6	Eu1	O1	79.88(16)	O12	Eu2	O9	141.46(16)
O6	Eu1	O3	144.41(15)	O12	Eu2	O11	71.21(17)
O6	Eu1	N1	106.33(17)	O12	Eu2	N5	102.68(18)
O6	Eu1	N4	74.97(17)	O12	Eu2	N8	70.83(17)
N1	Eu1	N4	63.35(15)	N5	Eu2	N8	63.15(17)

4.6.7 Sintesi di $[\text{Eu}(\text{BrMA})_3\text{L}]$

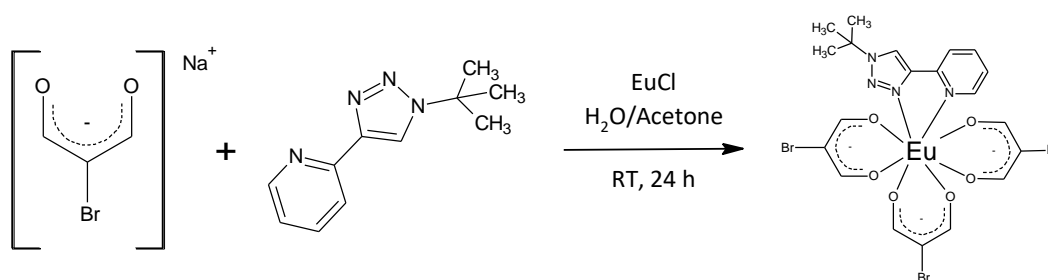


Figura 4.6.28 Sintesi di $[\text{Eu}(\text{BrMA})_3\text{L}]$

In un pallone da 50 mL, munito di agitazione magnetica, vengono introdotti 429 mg (2.48 mmol) del sale sodico della bromomalonaldeide, 167 mg (0.83 mmol) di legante triazolico **7** e 20 mL di una miscela 1:1 $\text{H}_2\text{O}/\text{Acetone}$. A parte vengono disciolti, in un minimo quantitativo di H_2O , 213 mg (0.83 mmol) di EuCl_3 che vengono aggiunti alla miscela in agitazione con una pipetta Pasteur goccia a goccia. La reazione viene lasciata decorrere per 24. I solventi vengono poi concentrati a pressione ridotta in *rotavapor*. Il solido bianco che si separa viene filtrato e lavato con 5 mL di EtOH freddo.

Il complesso è stato caratterizzato tramite spettroscopia ^1H NMR, FT-IR e fotoluminescenza.

$[\text{Eu}(\text{BrMA})_3\text{L}]$:

^1H NMR (DMSO-d_6 , 298 K, δ): 8.69 (s, 1H, CH_{tri}), 8.59 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Py-6}}$), 8.02 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Py-3}}$), 7.89 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Py-4}}$), 7.34 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Py-5}}$), 5.55 (s, br, 6H, CH_{BrMA}), 1.66 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-bu}}$). (figura 4.6.29).

IR (KBr, cm^{-1}): 1607 m (ν_{CN}), 1541 s (ν_{MA}), 1449 m (ν_{CC}), 1376 s (ν_{MA}).

PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 375 \text{ nm}$, nm): 511 (24.9%, *emissione dai leganti*), 590, 594 (8.8%, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 612, 624 (50.0%, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), 652 (3.8%, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$), 692, 703 (12.5%, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$). (figura 4.6.30).

Coordinate CIE: $x = 0.547$, $y = 0.374$. Purezza colorimetrica 0.77. (figura 4.6.31).

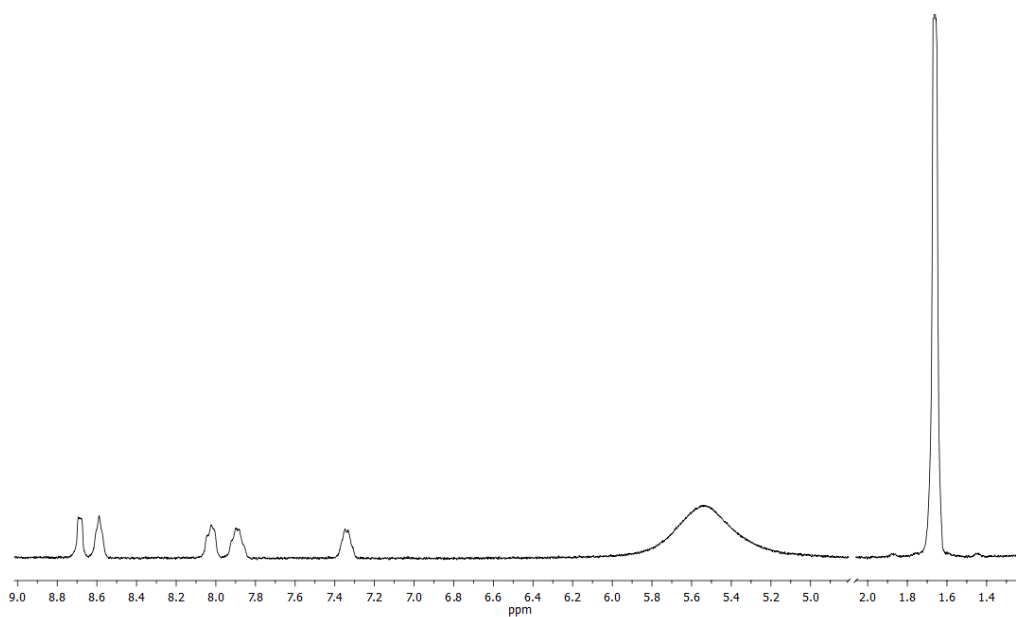


Figura 4.6.29 Spettro ^1H NMR di $[\text{Eu}(\text{BrMA})_3\text{L}]$

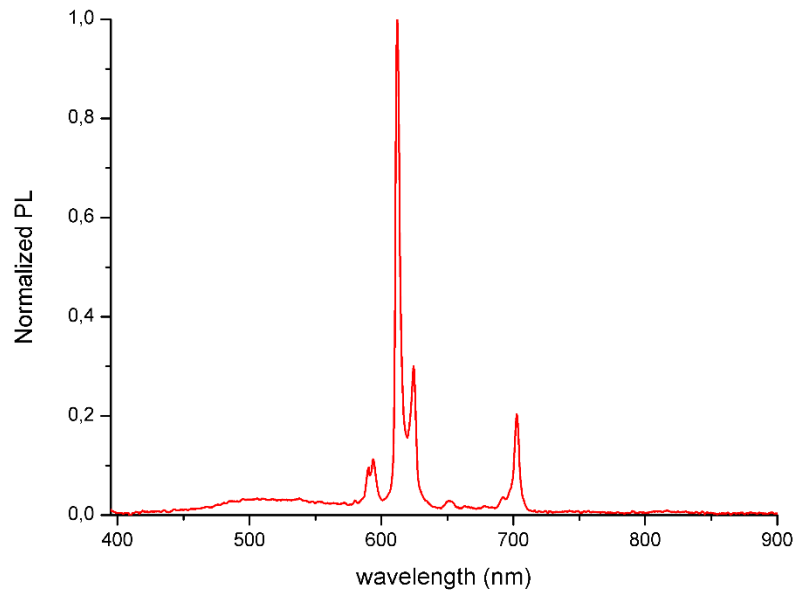


Figura 4.6.30 Spettro di emissione di $[Eu(BrMA)_3L]$

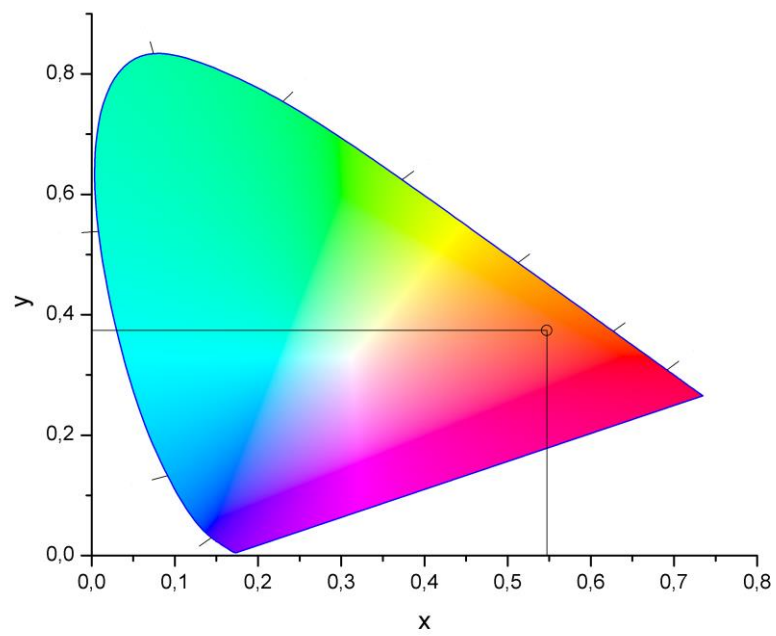


Figura 4.6.31 Diagramma CIE 1931 di $[Eu(BrMA)_3L]$

4.7 PREPARAZIONE DI PLASTICHE DROGATE

4.7.1 Preparazione di film di PMMA drogato con [Eu(dbm)₃L]

In un pallone da 100 mL si scioglie una quantità compresa tra i 10 e 20 mg di [Eu(dbm)₃L] in 20 mL di CH₂Cl₂. Alla soluzione ottenuta si aggiunge 1 g di PMMA (PMMA = polimetilmetacrilato) e si lascia sotto leggera agitazione fino ad ottenere una soluzione limpida, che viene concentrata a pressione ridotta fino ad un volume di ca. 5 ml e introdotta in uno stampo in polietilene. Il solvente residuo è lasciato evaporare fino a completa formazione di un film di materiale polimerico, il quale viene poi rimosso dallo stampo. La fotoluminescenza del polimero drogato è stata poi confrontata con quella del complesso allo stato solido.

[Eu(dbm)₃L]@PMMA:

PL (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 380 nm, nm): 579 (1.7%, ⁵D₀→⁷F₀), 588, 592, 597 (4.8%, ⁵D₀→⁷F₁), 611, 618, 625 (80.8%, ⁵D₀→⁷F₂), 651, 654 (4.1%, ⁵D₀→⁷F₃), 693, 704 (8.7%, ⁵D₀→⁷F₄). (figura 4.7.1).

PLE (campione solido, T_{amb}, λ_{emissione} = 612 nm, nm): < 490 nm (eccitazione dei leganti), 464 (⁵D₂←⁷F₀).

τ (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 380 nm, λ_{emissione} = 612 nm, ms): 0.373. (figura 4.7.2)

Q_i = 37%.

Coordinate CIE: x = 0.661, y = 0.338. Purezza colorimetrica 1.00.

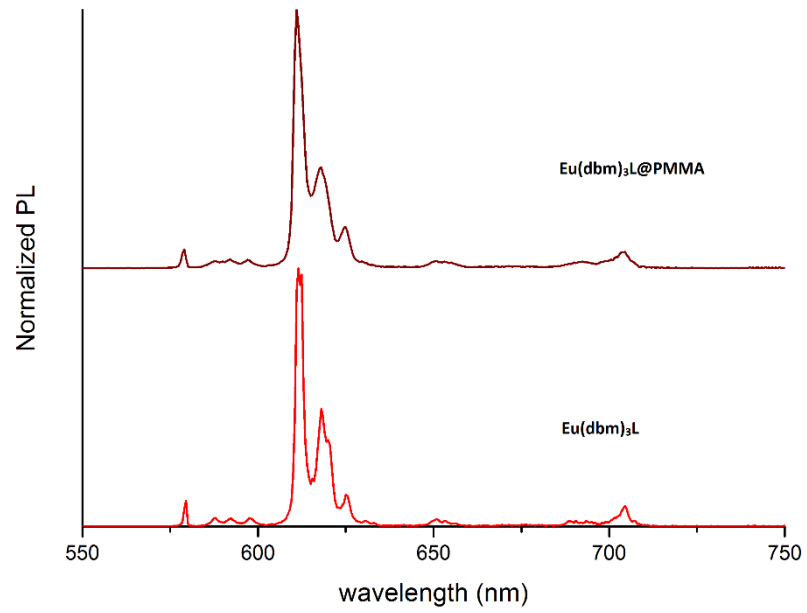


Figura 4.7.1 Spettri di fotoluminescenza a confronto di $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L@PMMA}$ e di $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}$

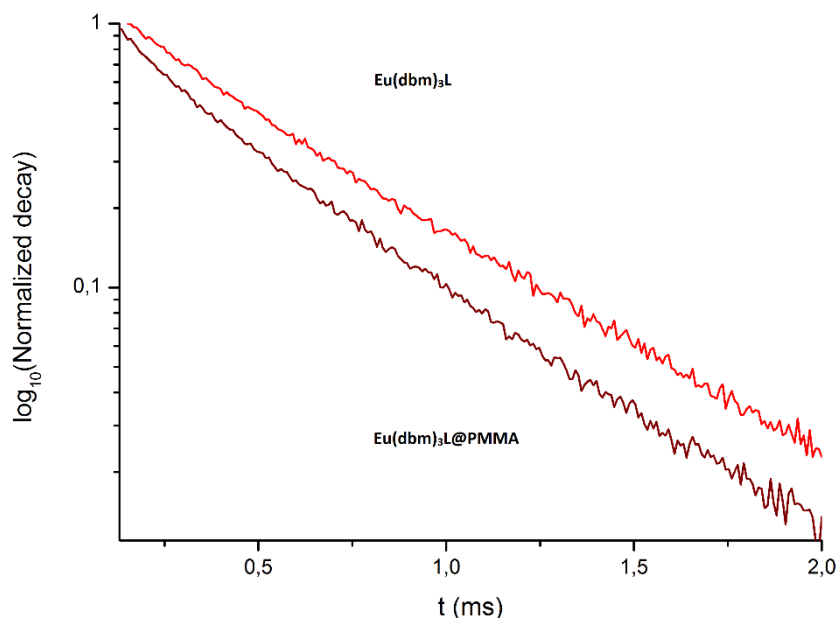


Figura 4.7.2 Tempi di vita a confronto di $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}@PMMA$ e di $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}$

4.7.2 Rivestimento di celle fotovoltaiche con film di EVA drogato con $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$

In un pallone da 100 mL si scioglie una quantità compresa tra i 10 e 20 mg di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$ in 20 mL di $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Alla soluzione ottenuta si aggiunge 1 g di EVA (EVA = copolimero etilene-vinilacetato) e si lascia sotto leggera agitazione fino ad ottenere una soluzione limpida, che viene concentrata a pressione ridotta fino ad un volume di circa 5 mL. Un piccolo strato sottile di liquido è stato quindi adagiato sopra ad una cella fotovoltaica a base di silicio policristallino aiutandosi con una pipetta Pasteur. Il solvente è lasciato quindi evaporare a pressione e temperatura ambiente fino alla formazione di un sottile film di polimero.

4.8 CALCOLI COMPUTAZIONALI

L'ottimizzazione computazionale dei complessi è stata condotta senza vincoli di simmetria, impiegando il funzionale ibrido-GGA EDF2^[53] in combinazione con i basis set 6-31G(d,p) per atomi dei primi tre periodi^[54] e LANL2DZ (basato su pseudopotenziali relativistici^[55]) per i centri metallici. L'approccio "restricted" è stato usato in tutti i calcoli. I punti stazionari sono stati caratterizzati come minimi locali tramite simulazione IR^[56]. Il software utilizzato è Spartan '08^[57], installato su una workstation x86-64 basata su processori Intel.

5 CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di Tesi è stato sviluppata con successo una sintesi *atom-economical* di un nuovo legante *N,N* chelante, la 2-(butil-1,2,3-triazol-4-il)piridina. Il passaggio chiave procede con alte rese e la purificazione richiesta è molto semplice ed economica.

È stata quindi investigata la chimica di coordinazione del nuovo legante con centri metallici del gruppo d (Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+}), del gruppo 3 (Y^{3+}) e della serie dei lantanidi (Eu^{3+} , Tb^{3+}). È stato possibile sintetizzare, con ottime rese, complessi di Pd^{2+} e Pt^{2+} utilizzando $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ e $\text{PtCl}_2(\text{COD})$ come precursori. Le specie ottenute sono state caratterizzate mediante spettroscopia NMR multinucleare, che ha permesso di stabilire il tipo di coordinazione del legante. Essa avviene tramite le funzionalità azotate *N3* triazolica e *N* piridinica. Lo studio dell'interazione tra il legante triazolico e il centro metallico di Au^{3+} ha portato ad una miscela di isomeri dovuti alla coordinazione dei due centri azotati *N2-N3* triazolici e dell'atomo di azoto piridinico. Le strutture sono state studiate *in silico* e mostrano come i vari isomeri abbiano energia confrontabile. Un ampliamento di questo lavoro può essere l'utilizzo di questo legante in catalisi.

La caratterizzazione dei complessi di centri metallici della serie dei lantanidi (Eu^{3+} , Tb^{3+}) è stata più difficoltosa per le proprietà paramagnetiche che caratterizza questi elementi. Si è reso quindi necessario l'impiego di un centro diamagnetico come l'ittrio per la preparazione di un complesso di $[\text{Y}(\text{k}^2\text{-NO}_3)_3\text{L}_2]$. Gli spettri ^1H NMR di questo complesso in soluzione mostrano risonanze strettamente confrontabili con quelle del legante libero a causa della sostituzione del piridin-triazolo da parte del dimetilsolfossido. I nitrati di europio e terbio coordinati sono stabili all'aria e possiedono una discreta attività luminescente, da cui è possibile individuare le principali transizioni

$^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ e la separazione dei livelli per effetto Stark. È stato anche studiato lo stato di tripletto del legante nello spettro a bassa temperatura.

I complessi di europio e terbio sono stati studiati utilizzando assieme al legante triazolico dei leganti ancillari O-donatori come la bromomalonaldeide e il dibenzoilmetano. Con quest'ultimo legante ancillare sono stati ottenuti cristalli singoli adatti per misure di diffrazione dei raggi X. La struttura è stata risolta dal prof. Alessandro Dolmella del Dipartimento di Scienze del Farmaco dell'Università di Padova. È stato quindi possibile confermare la coordinazione *N,N* chelante del nuovo legante. Il complesso d'europio mostra possedere un'intensa attività luminescente sia per eccitazione nel violetto che nell'ultravioletto e una elevatissima purezza colorimetrica. Questa specie è inoltre molto solubile in solventi organici ed è quindi stato possibile utilizzarla per preparare dei materiali polimerici drogati, che mostrano analoghe proprietà luminescenti e che sono oggetto di studio attuale come *down-shifter* in celle fotovoltaiche a base di silicio.

6 BIBLIOGRAFIA

1. A. Lauria, R. Delisi, F. Mingoia, A. Terenzi, A. Martorana, G. Barone, A. M. Almerico, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3289 – 3306
2. T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles, 2nd Ed.* WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2003**.
3. R. Huisgen, *Proceedings of the Chemical Society*, **1961**, 357-396.
4. R. Huisgen, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, **1984**, 1–176.
5. V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41.
6. C. W. Tornøe, C. Christensen, M. J. Meldal, *Org. Chem.*, **2002**, 67, 3057-3064.
7. H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2004-2021.
8. L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V.V. Fokin, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15998–15999.
9. L. K. Rasmussen, B. C. Boren, V. V. Fokin, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 5337-5339.
10. H. C. Kolb; K. B. Sharpless, *Drug Disc. Today*, **2003**, 8, 1128-1137.
11. Vsevolod V. Rostovtsev, Luke G. Green, Valery V. Fokin, K. Barry Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**.
12. A. M. Rouhi, *Chem. Eng., News*, **2004**, 82, 63-65.
13. H. Struther, Thomas L. Mindt, R. Schibli, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 675–696.
14. Struthers H, Mindt TL, Schibli R. *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 675-696.

15. P.I.P. Elliott, *Organomet. Chem.*, **2014**, 39, 1-25.
16. D.Wang, D.Denux, J.Ruiz, D.Astruca, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 129-142.
17. G.van Koten B. M. J. M. Suijkerbuijk, B. N. H. Aerts, H. P. Dijkstra, M. Lutz, A. L. Spek, and R. J. M. Klein Gebbink, *Dalton Trans.*, **2007**, 1273.
18. D.Urankar, B.Pinter, A.Pevec, F.D.Proft, I.Turel, J.K.Smrlj, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 4820–4829
19. E. Amadio, M. Bertoldini, A. Scrivanti, G. Chessa, V. Beghetto, U. Matteoli, R. Bertani, A. Dolmella, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 370, 388–393.
20. E. Amadio, A. Scrivanti, V. Beghetto, M. Bertoldini, A. Mahbubul, U. Matteoli, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 21636–21640.
21. A. Scrivanti, V. Beghetto, M. M. Alam, S. Paganelli, P. Canton, M. Bertoldini, E. Amadio, *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, 455,613-617.
22. A. Scrivanti, M. Bortoluzzi, R. Sole, V. Beghetto, *Chem. Pap.*, **2017**
23. S. Paganelli; Md. M. Alam; V. Beghetto; A. Scrivanti; E. Amadio; M. Bertoldini; *App. Catal.*, **2015**, 503, 20-25
24. M. Bortoluzzi, A. Scrivanti, A. Reolon, E. Amadio, V. Bertolasi, *Inorg. Chem. Comm.*, **2013**, 33, 82-85.
25. M. Bortoluzzi, A. Reolon, A. Scrivanti, F. Enrichi, *Chem. Pap.*, **2017** (*in corso di stampa*).
26. J. M. Muller, S. S. Galley, T. E. Albrecht-Schmitt, K. L. Nash. *Inorg Chem.* **2016**, 55, 11454–11461.

27. J. M. Muller, K.L. Nash. *Solvent Extr Ion Exch.*, **2016**, 34, 322–333.
28. A. Mallagaray, G. Domínguez, T. Peters, J. Pérez-Castells, *Chem Commun.*, **2016**, 52, 601–604.
29. S. Di Pietro, D. Imbert, M. Mazzanti, *Chem Commun.*, **2014**, 50, 10323–10326.
30. Y. Yang, F. Jiang, C. Liu, L. Chen, Y. Gai, J. Pang, K. Su, X. Wan, M. Hong, *Cryst Growth Des.*, **2016**, 16, 2266–2276.
31. J. S. Qin, R. S. Zhang, D. Y. Du, P. Shen, S. J. Bao, Y. Q. Lan, Z. M. Su, *Chem Eur J.* **2014**, 20, 5625–5630.
32. H. Tsuruta, T. Imamoto, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, 10, 877–882.
33. T. Imamoto, H. Tsuruta, Y. Wada, H. Masuda, K. Yamaguchi, J. Watanabe, H. Yamada, S. Matsukawa, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1635-1636.
34. R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41 , 1461–1473.
35. D. Seebach, D. Enders, R. Dach und R. Pieter, *Chem. Ber.*, **1977**, 110, 1879-1886.
36. S. Atobe, M. Sonoda, Y. Suzuki, T. Yamamoto, H. Masuno, H. Shinohara, A. Ogawa, *Res ChemIntermed.*, **2013**, 39, 359–370.
37. R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.*, **2007**, 1030, 874–922.
38. E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.*, **1988**, 88 (2), 297–368.
39. J. C. Bottaro, P. E. Penwell, R.J. Schmitt, *ChemInform*, **1997**, 28:32.

40. A. Bolje, D. Urankar, J. Košmrlj, *Chem Eur J.*, **2014**, 36, 8167-8181.
41. R. J. Puddephatt, G. Wilkinson, J. A. McCleverty, R. D. Gillard, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1987**, 5, ch. 55.17.5.
42. K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 4th edition, Wiley, New York, **1986**.
43. (a) V. N. Krishnamurthy, S. Soundararajan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, 29, 517–521; (b) S. K. Ramalingam, S. Soundararajan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, 29, 1763–1768; (c) M. Kawashita Kuya, O. A. Serra, V. K. Lakatos Osorio, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37, 1998–1999.
44. K. Binnemans, *Coord Chem Rev.*, **2015**, 295, 1–45.
45. S. I. Klink, G. A. Hebbink, L. Grave, P. G. B. Oude Alink, F. C. J. M. van Veggel, M. H. V. Werts, *J. Phys. Chem.*, **2002**, 106, 3681-3689.
46. K. Binnemans, *Chem Rev*, **2009**, 109, 4283–4374.
47. M. Bortoluzzi, D. Battistel, S. Roppa, S. Daniele, A. Perosa, F. Enrichi, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 9303-9312.
48. K. Binnemans, Rare Earths Beta Diketonates, in: K. A. Gschneidner Jr., J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky (Eds), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Amsterdam, **2005**, 35, ch. 225.
49. J.-C. G. Bünzli, A.-S. Chauvin, H. K. Kim, E. Deiters, S. V. Eliseeva, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 2623.
50. D.D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon Press, **1988**.

51. S. Trofimenko, *J. Org. Chem.*, **1963**, 28, 3243-3244.
52. D. Reddy, D. Jaganyi, *DaltonTrans.*, **2008**, 6724-6731
53. C.Y. Lin, M.W. George, P.M.W. Gill, *Aust. J. Chem.*, **57**, **2004**, 365.
54. W.J. Henre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2257.
55. (a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 270-283. (b) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 299-310. (c) Dolg, M. *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*; Grotendorst, J. Ed.; John Neumann Institute for Computing, NIC series: Jülich, Germany, **2000**, Vol. 1, p 479.
56. [56] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, second ed., Wiley, Chichester, **2004**.
57. [57] Spartan 08, Version 1.1.1; Wavefunction, Inc.: Irvine, CA, **2009**.
Eccetto che per modelli *molecular mechanics* e semiempirici, i metodi di calcolo usati in Spartan sono documentati in Shao, Y.; et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 3172-3191.