Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

Sintesi e luminescenza di nuovi composti polimetallici contenenti lantanidi ed elementi di transizione

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Relatore

Prof. Marco Bortoluzzi

Correlatore

Ch.mo Prof. Gabriele Albertin

Laureando

Luca Taffarel

Matricola 824508

Anno Accademico

20013 / 20014

Ai miei genitori

INDICE

1 INTRODUZIONE 1

1.1 Luminescenza dei lantanidi 3
1.2 Complessi del blocco *d* utilizzati come antenne 6
1.3 Complessi eterometallici *d*/*f* con chelanti azoto-donatori 9
1.4 Complessi eteropolimetallici con leganti bidentati azotati funzionalizzati con gruppi ossigeno-donatori 13
1.5 Complessi eteropolimetallici con leganti ciclenici funzionalizzati 15
1.6 Complessi con ossalato a ponte 19
1.7 Complessi etoropolimetallici con leganti polipiridin-acetilurici 20
1.8 Interruttori molecolari tramite commutazione redox di luminescenza 21
1.9 Scopo della tesi 24

2 PARTE SPERIMENTALE 26

2.1 Reagenti e solventi 27
2.2 Strumentazione 27
2.3 Preparazione dei leganti 29
2.3.1 Sintesi dell'acido ferrocencarbossilico (FcCOOH) 29
2.3.2 Sintesi di tris(3,5-dimetil)-pirazol-1-il-borato di potassio K[^{Me2}Tp] 30
2.3.3 Sintesi di tris(benzotriazol-1-il)borato di potassio K(Tbtz) 30
2.3.4 Sintesi di 3-(piridin-4-il)pentan-2,5-dionato di potassio K(pyacac) 31
2.4 Preparazione dei complessi precursori 32
2.4.1 Sintesi di Ln(X)(^{Me2}Tp)$_2$ (X = OTf, M = Y, Yb; X = Cl, M = Eu) 32
2.4.2 Sintesi di Ln(OTf)(Tbtz)$_2$ (M = Y, Yb) 33
2.4.3 Sintesi di ReBr(CO)$_5$ 34
2.4.4 Sintesi di [RhCl(COD)]$_2$ 34
2.4.5 Sintesi di Pd$_2$(η^3-C$_3$H$_5$)$_2$(μ-Cl)$_2$ 35
2.4.6 Sintesi di K[AuCl$_4$]·2H$_2$O 35
2.5 Sintesi di nuovi complessi 36
2.5.1 Sintesi di Ln(FcCOO)$_3$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb) 36

2.5.2 Sintesi di $Ln(FcCOO)_3(N\text{-}N)$ (N-N = phen, Ln = Y, Eu, Tb, Yb) (N-N = ^{Me2}bpy, Ln = Y) 37
2.5.3 Sintesi di $Ln(FcCOO)(^{Me2}Tp)_2$ (Ln = Y, Eu, Yb) 38
2.5.4 Sintesi di $Ln(FcCOO)(Tbtz)_2$ (Ln = Y, Yb) 39
2.5.5 Sintesi di $Ln(pzCOO)_3$ (Ln = Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb) 40
2.5.6 Sintesi di $Ln(pzCOO)_3(phen)$ (Ln = Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb) 42
2.5.7 Sintesi di $[Ln(pzCOO)_3(mer\text{-}ReBr(CO)_3)]_n$ (Ln = Y, Yb) 45
2.5.8 Sintesi di $Ln(pzCOO)_3(RhCl(COD))$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb) 45
2.5.9 Sintesi di $Ln(pzCOO)_3(Pd(C_3H_5)Cl)$ (Ln = Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb) 47
2.5.10 Sintesi di $Ln(pzCOO)_3(Pd(C_3H_5)Cl)_3$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb) 49
2.5.11 Sintesi di $Ln(pzCOO)_3(AuCl_3)$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb) 51

3 RISULTATI E DISCUSSIONE 53

3.1 Sintesi e caratterizzazione di complessi con il legante ferrocencarbossilato 54
3.2 Sintesi e caratterizzazione di complessi con il legante pirazincarbossilato 70

4 CONCLUSIONI 97

5 BIBLIOGRAFIA 99

1 INTRODUZIONE

Negli ultimi anni è cresciuto l'interesse verso la sintesi e lo studio della reattività di nuovi complessi eterometallici *d*/*f*, al fine di utilizzarli in vari campi tecnologici. Tali specie possono infatti essere impiegate in una vasta gamma di settori, ad esempio:

- medicina diagnostica[1], come nuovi agenti di contrasto ad alta efficienza e per studi rilassometrici in *Magnetic Resonance Imaging* (*MRI*);
- biologia,[2] nella modulazione di siti attivi enzimatici e per la sintesi di bioconiugati di molecole biologicamente attive;
- materiali magnetici[3];
- composti luminescenti,[4] impiegabili in sistemi ottici con elementi fotoattivi[5] e in amplificatori di segnale nella regione NIR in fibre ottiche [6].

Nuovi complessi etropolimetallici con proprietà modulabili offrono inoltre interessanti potenzialità per applicazioni tecnologiche di frontiera, quali interruttori molecolari[7].

La ricerca su tali sistemi è in pieno sviluppo al fine di approfondire i meccanismi di interazione tra i metalli presenti in tali composti, in modo da poterne prevedere le proprietà chimico-fisiche.

I composti eteropolimetallici oggetto di questa tesi sono caratterizzati dalla presenza di due o più centri metallici di blocchi *d* ed *f*, i quali possono essere uniti da uno o più leganti a ponte o da leganti polidentati capaci di coordinare gli ioni metallici selettivamente in siti specifici. Le proprietà di questi complessi, oltre a dipendere dalla somma delle caratteristiche intrinseche degli ioni metallici presenti, sono influenzate dall'interazione tra i metalli dei diversi blocchi. Quest'ultima può essere dovuta alla semplice vicinanza spaziale tra i centri metallici, anche se solitamente lo sviluppo di nuove proprietà molecolari è favorito dalla presenza di opportuni leganti in grado di mediare le interazioni elettroniche. Gli ioni trivalenti della serie lantanidica (generalmente indicati Ln^{3+}) possiedono orbitali 4*f* che presentano scarsa capacità di sovrapposizione, al punto da impedire la formazione di legami diretti M(*d*)-M(*f*). Per ottenere dunque complessi con caratteristiche chimico-fisiche d'interesse applicativo è fondamentale la scelta del legante a ponte, in modo da fornire una adeguata interazione tra i due centri metallici.

1.1 Luminescenza dei lantanidi

Tutti gli ioni della serie lantanidica, ad eccezione del Lu^{3+}, presentano elettroni spaiati e sono paramagnetici. La configurazione di uno ione lantanide trivalente è [Xe]4f^n, con n che varia da 1 per Ce^{3+} a 14 per Lu^{3+}. In un qualsiasi ione lantanide trivalente gli spin di tutti gli elettroni vengono accoppiati insieme e addizionati vettorialmente, determinando il numero quantico di spin S. La somma dei momenti angolari orbitali dei singoli elettroni porta ad un momento angolare orbitale totale, determinato dal numero quantico L. La relazione tra momento angolare di spin e momento angolare orbitale, che nei lantanidi è molto forte, viene descritta attraverso il numero quantico J, i cui valori possibili sono, in modulo, dipendenti da S ed L. Per ogni ione Ln^{3+} sono possibili numerosi stati elettronici caratterizzati da diversi valori di S, L e J. Dal valore di S si determina la molteplicità, indicata ad apice, secondo la formula (2S+1). Ad ogni valore di L viene associata una lettera: ad esempio, L = 0 è indicato con **S**, L = 1 con **P**, L = 2 con **D**, L = 3 con **F,** L = 4 con **G**. Il valore di J può variare da |L + S| a |L - S| e viene indicato a pedice. Lo stato fondamentale viene determinato seguendo le regole di Hund. La forza dell'accoppiamento spin-orbita causa un'elevata separazione dei livelli energetici caratterizzati da valori di J diversi, dell'ordine di migliaia di cm^{-1}. Due eccezioni si hanno con gli ioni Sm^{3+} ed Eu^{3+}, per i quali risultano occupati alcuni stati con J diverso dal fondamentale anche a temperatura ambiente. Tra i vari livelli energetici di uno ione coordinato può essere osservata una ulteriore separazione in un insieme di sottolivelli. Questa perdita di degenerazione, dovuta all'influenza dei leganti, è conosciuta come *effetto Stark* ed è caratterizzata da energie dell'ordine di poche centinaia di cm^{-1}, uno - due ordini di grandezza meno di quanto si possa osservare in complessi con metalli del blocco *d*.

Gli ioni Ln^{3+}, caratterizzati da orbitali *f* parzialmente pieni, assorbono radiazione elettromagnetica nella regione del visibile e del *NIR* (*Near Infrared*). Essendo le transizioni $f \leftarrow f$ proibite dalla regola di Laporte (non vi è cambio di parità degli orbitali), i coefficienti di estinzione molare sono molto bassi, di solito non superiori a 10 M^{-1} cm^{-1}. Le frequenze di tali assorbimenti sono scarsamente influenzate dai leganti, la cui geometria piuttosto influisce principalmente sulle intensità relative delle transizioni $f \leftarrow f$.

Uno ione Ln^{3+} può presentare un decadimento radiativo da uno stato eccitato verso lo stato fondamentale con una emissione nell'intervallo del visibile e/o nel *NIR*. Esempi del primo caso sono il Sm^{3+} ($^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$, J = 5/2-11/2, arancio), Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, J = 0-6, rosso), Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, J = 6-3, verde), Dy^{3+} ($^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$, J = 15/2-13/2, giallo). Va notato che alcune

transizioni di Sm^{3+}, Eu^{3+} e Dy^{3+} cadono a lunghezze d'onda superiori a 700 nm. Ioni come Nd^{3+}, Er^{3+} e Yb^{3+} sono esclusivamente emettitori *NIR*. Le singole emissioni non hanno la stessa intensità, dato che esiste un numero di regole di selezione dipendenti principalmente da ΔJ tra stato eccitato e stato fondamentale. E' da notare però che gli ioni lantanidi presentano anche se complessati uno spettro, sia in assorbimento che in emissione, caratterizzato da bande molto strette. Tale caratteristica, che conferisce una purezza cromatica assente nei complessi dei metalli del blocco *d*, è dovuta alla natura stessa degli orbitali 4*f*, che si comportano come orbitali di *core*[8]. La geometria della sfera dei leganti influisce limitatamente, attraverso la perdita di degenerazione dei livelli energetici dovuta all'*effetto Stark* e alterando l'intensità relativa delle emissioni. Un ultimo aspetto importante è la durata delle emissioni, che presentano un *tempo di vita* di ordini di grandezza più grande di quanto si osserva comunemente per i fluorofori organici. In Figura 1.1 sono riportate le emissioni tipiche degli ioni Ln^{3+}.

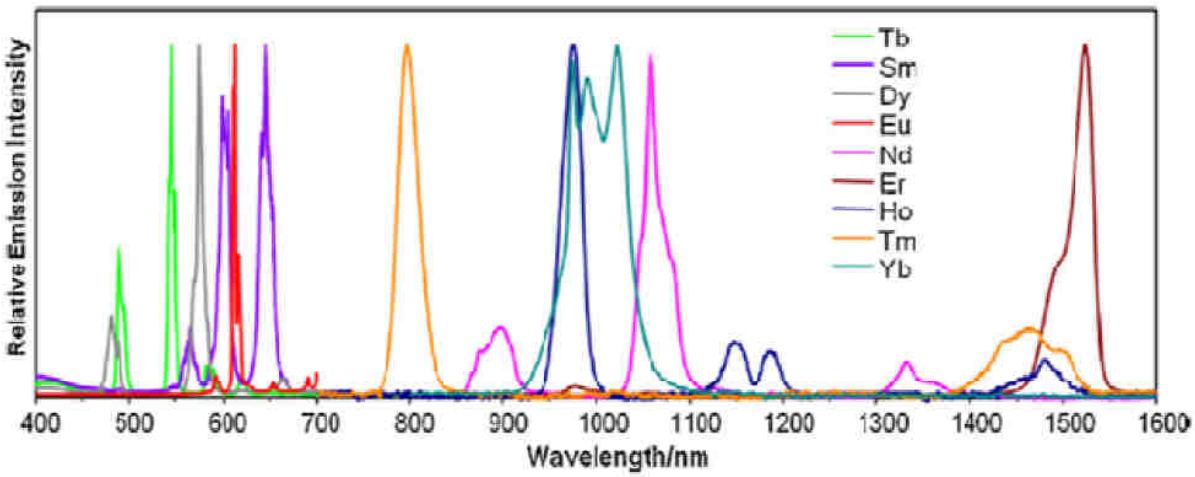


Figura 1.1: Emissioni degli ioni Ln^{3+}.

La ridotta larghezza delle bande di emissione ed i lunghi tempi di vita rendono interessante l'utilizzo degli ioni Ln^{3+} nel campo dell'ottica, come ad esempio in tubi catodici, display al plasma, laser o LED. Purtroppo i sali di tali ioni presentano una debole fotoluminescenza a causa dei ridotti coefficienti di estinzione molare. E' possibile ottenere un incremento della luminescenza tramite una dispersione di tali ioni in un'opportuna matrice, come ossidi o fluoruri inorganici, o in maniera più efficiente attraverso la coordinazione di leganti organici od organometallici che presentino elevate capacità di assorbimento della radiazione e la possibilità di trasferire tale energia al centro metallico. Quest'ultimo può infine tornare allo

stato fondamentale per mezzo di transizioni radiative coinvolgenti gli orbitali *f*. Tale meccanismo coinvolge l'assorbimento della radiazione da parte di un legante e la successiva emissione da parte dello ione Ln^{3+} ed è conosciuto come *Effetto Antenna*, rappresentato in Figura 1.2.

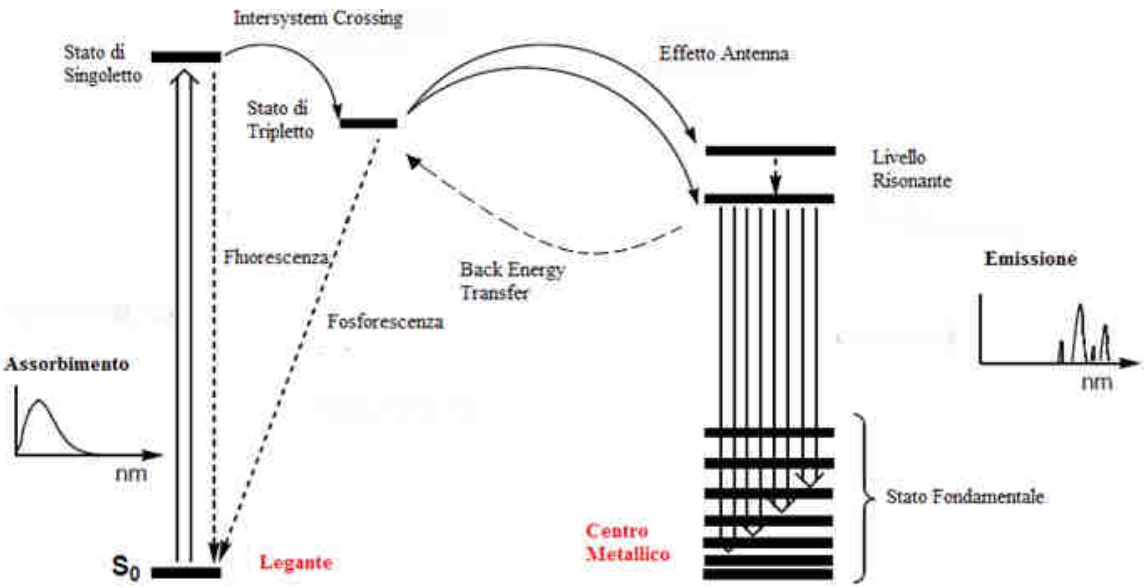


Figura 1.2: Meccanismo dell'effetto antenna.

Il trasferimento energetico da legante a ione lantanide può avvenire attraverso diversi meccanismi, il più comune dei quali prevede che lo stato eccitato dello ione Ln^{3+} venga popolato attraverso un trasferimento energetico dallo stato eccitato di tripletto del legante, sebbene siano conosciuti anche casi di trasferimento dallo stato di singoletto. Il trasferimento energetico da legante a ione Ln^{3+} può avvenire sia con che senza scambio elettronico, secondo meccanismi descritti da Dexter e Förster. In tutti i casi, la prossimità dell'antenna al centro metallico gioca un ruolo chiave nel trasferimento energetico. L'efficienza di tale trasferimento dipende inoltre dalle energie relative tra i due stati eccitati. Il livello energetico dell'antenna deve esser superiore a quello dello ione lantanide, così da non favorire il fenomeno di *Back Energy Transfer*, ma non abbastanza da favorire un decadimento radiativo a carico dell'antenna.

Secondo la teoria *HSAB* (*Hard and Soft Acid and Bases*) gli ioni Ln^{3+} sono classificati come acidi *hard*. Per questo motivo comuni leganti-antenna sono composti chelanti ossigeno- o

azoto-donatori, cioè leganti *hard*, preferibilmente anionici. Comuni leganti organici usati come sistemi-antenna sono ad esempio β-dichetonati, derivati dell'acido dipicolinico, 8-idrossichinolinati (Figura 1.3). Il comportamento come antenne di tali leganti viene modulato tramite l'alterazione dei sostituenti.

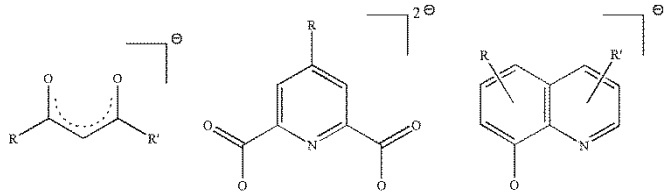


Figura 1.3: Esempi di comuni leganti-antenna organici.

1.2 Complessi del blocco *d* utilizzati come antenne

Recentemente la ricerca di nuove antenne per ioni Ln^{3+} è stata ampliata verso specie contenenti elementi del blocco *d*, al fine di intensificare e/o modulare la fotoluminescenza degli ioni lantanidi. I metalli di transizione possiedono infatti caratteristiche che rendono interessante il loro inserimento in sistemi-antenna[9]:

- i composti di coordinazione di elementi del blocco *d* possono presentare uno spettro di assorbimento molto ampio, che spazia dal vicino ultravioletto fino al vicino infrarosso, specie se sono attivi meccanismi di assorbimento come il *Metal-to-Ligand Change Transfer (MLCT)*;
- gli stati eccitati di tripletto hanno un maggiore tempo di vita rispetto ai comuni leganti organici e questo favorisce l'efficacia del trasferimento energetico ai livelli risonanti degli ioni Ln^{3+};
- la stabilita chimica e fotochimica di molti complessi di elementi del blocco *d* è superiore rispetto ai comuni leganti-antenna organici;
- le proprietà redox di un elemento di transizione sono sfruttabili per la creazione di quelli che vengono definiti *"Interruttori Molecolari"*, ovvero sistemi capaci di alterare la loro luminescenza in base allo stato d'ossidazione del centro metallico[10].

I gruppi di ricerca di Van Veggel e Parker sono stati i primi ad utilizzare complessi di metalli del blocco *d* come antenne per aumentare l'emissione da parte di ioni Ln^{3+}. Nel 2000 sono stati sintetizzati emettitori *NIR* in cui è stato osservato un incremento della luminescenza del complesso dato dall'interazione tra lo ione Ln^{3+} ed il metallo di transizione inserito in un

sistema-antenna. In particolare, Van Vaggel e collaboratori hanno sintetizzato complessi ferrocenici e tris(bipiridinici) di rutenio legati a sistemi contenenti gadolinio(III), neodimio(III) e itterbio(III), osservabili in Figura 1.4. Il gruppo di ricerca di Parker si è invece concentrato su un sistema porfirinico di palladio legato a complessi di neodimio(III) ed itterbio(III), come mostrato in Figura 1.5.

Nello spettro di emissione del complesso Yb_2-Ru di Figura 1.4 è stata osservata una banda a 975 nm attribuibile alla transizione $^2F_{5/2}\rightarrow{}^4F_{7/2}$. Per il complesso Nd_2-Ru sono invece osservabili delle bande di emissione a 1060 e 1330 nm associate rispettivamente alle transizioni $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$ e $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$. Queste ultime transizioni risultano però parzialmente sovrapposte all'emissione a carico dell'antenna, originata dal decadimento radiativo dallo stato eccitato di tripletto *MLCT*, la quale presenta il suo massimo a 660 nm. Risultati simili sono stati ottenuti per complessi aventi per antenne sistemi ferrocenici funzionalizzati con ammidi[11], rappresentati in Figura 1.4. Durante il trasferimento energetico a carico dell'antenna verso lo ione lantanide è stato osservato che l'intensità della luminescenza è direttamente proporzionale alla velocità di decadimento dallo stato di tripletto dell'antenna, a dimostrazione dell'instaurarsi di una relazione fra cromoforo e Ln^{3+}. Tale relazione è da attribuirsi secondo gli autori alla sovrapposizione tra gli orbitali 4*f* del lantanide e gli orbitali dell'antenna prossimi allo ione Ln^{3+}. L'entità di tale sovrapposizione determina l'efficacia del trasferimento energetico.

Il complesso porfirinico di Pd di Figura 1.5 mostra un'emissione dallo stato eccitato di tripletto tra 580 e 830 nm. Tale livello energetico permette una buona interazione con gli stati eccitati di ioni come Nd^{3+} (880 nm) e Yb^{3+} (980 nm), portando ad un'intensa luminescenza da parte del complesso. Per queste specie è stata inoltre osservato un aumento della luminescenza di un fattore 2 quando viene posto in una soluzione areata in presenza di DNA o di oligonucleotidi. Tale comportamento è dovuto alla complessazione del sistema porfirinico da parte del polimero biologico, che impedisce all'ossigeno molecolare di disattivare lo stato eccitato dell'antenna[12].

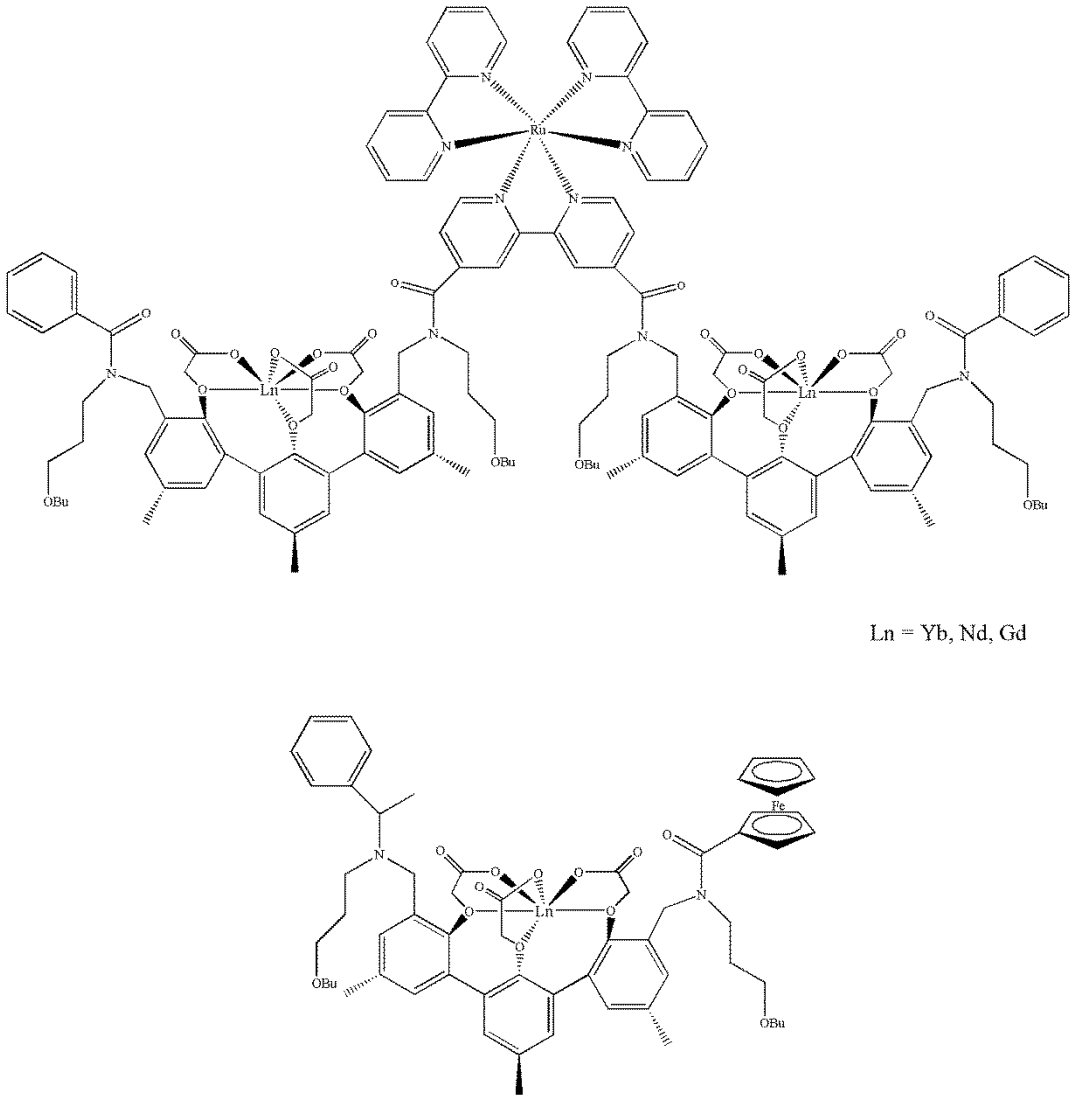


Figura 1.4: Complessi polimetallici *d*/*f* studiati dal gruppo di ricerca di Van Veggel: complessi Ln_2-Ru in alto; complessi Fe-Ln in basso.

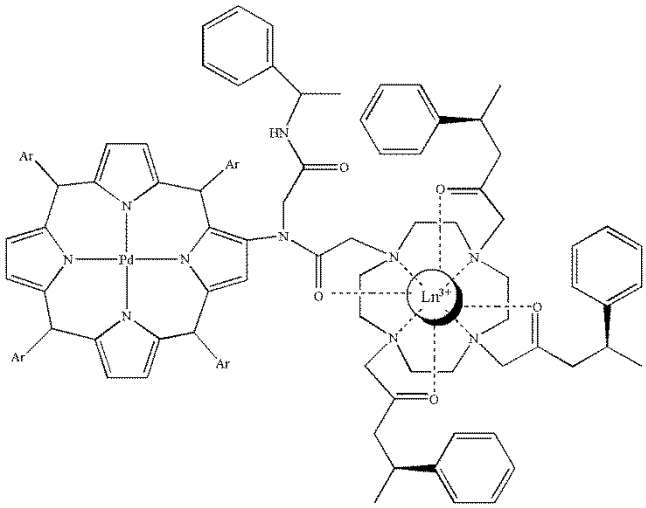


Figura 1.5: Complessi bimetallici Pd-Ln studiati dal gruppo di ricerca di Parker.

A seguito di queste ricerche pioneristiche altri gruppi di ricerca si sono concentrati su tale tematica, al punto che negli ultimi anni sono stati ottenuti importanti incrementi della luminescenza di composti lantanidici soprattutto nella regione del vicino infrarosso. Benché in alcuni casi siano stati ottenuti sistemi eterometallici con leganti molto semplici, come lo ione cianuro[13], particolare attenzione è stata dedicata al *design* di opportuni leganti polidentati in grado di agire da ponte.

1.3 Complessi eterometallici *d*/*f* con chelanti azoto-donatori

La natura *hard* dell'atomo di azoto lo rende un ottimo donatore sia verso centri metallici del blocco *f* che nei confronti di alcuni ioni metallici del blocco *d*, i quali possono essere inglobati in sistemi-antenna. Composti come la 2,2'-bipirimidina (bpym), utilizzati come leganti a ponte, garantiscono un'ottimale distanza fra i due centri metallici ed un efficiente trasferimento di energia dall'antenna allo ione Ln^{3+}.
Esempi di complessi di elementi di transizione a base di 2,2'-bipirimidina che hanno mostrato interessanti proprietà luminescenti sono $Re(bpym)(CO)_3Cl$, $Pt(bpym)(C_9H_4F_3)_2$ e $[M(^tBu_2bipy)_2(bpym)][PF_6]_2$ (M=Ru,Os), riportati in Figura 1.6.

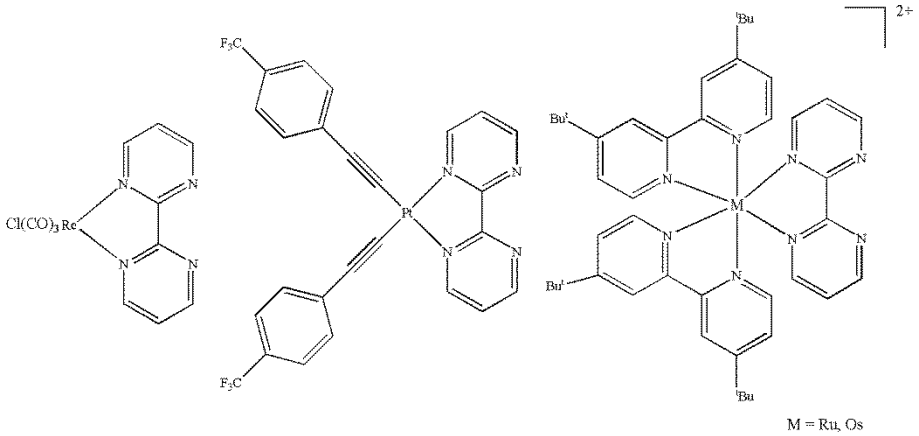


Figura 1.6: Complessi agenti da antenna di Re, Pt e Ru/Os con il legante bpym.

Questi complessi presentano tutti luminescenza associata ad un meccanismo MLCT e sono stati utilizzati come antenne, coordinanti attraverso il sito libero della bipirimidina, nei confronti di frammenti di tipo Ln(β-dichetonato)$_3$. Lo stato MLCT viene stabilizzato dalla coordinazione delle antenne all'elemento del blocco *f*, poiché il LUMO della bpym subisce una abbassamento energetico per via dell'interazione del legante con lo ione Ln^{3+}. L'effetto-antenna risultante è decisamente efficace nei confronti di lantanidi emettitori nel NIR grazie

alla prossimità energetica dello stato eccitato del legante e dei livelli risonanti degli ione Ln^{3+}. Nel contempo, risulta soppressa la luminescenza direttamente associata alle antenne. I complessi eterobimetallici *d*/*f* sono stati sintetizzati facendo reagire i composti di Re, Pt e Ru/Os con tris-β-dichetonati di ioni Ln^{3+} del tipo $Ln(dike)_3(H_2O)_2$, dove dike è $^tBuC(O)CHC(O)CF_2CF_2CF_3$ (FOD) oppure esafluoroacetilacetonato (hfac) e Ln = Nd, Gd, Er, Yb (Figura 1.7).

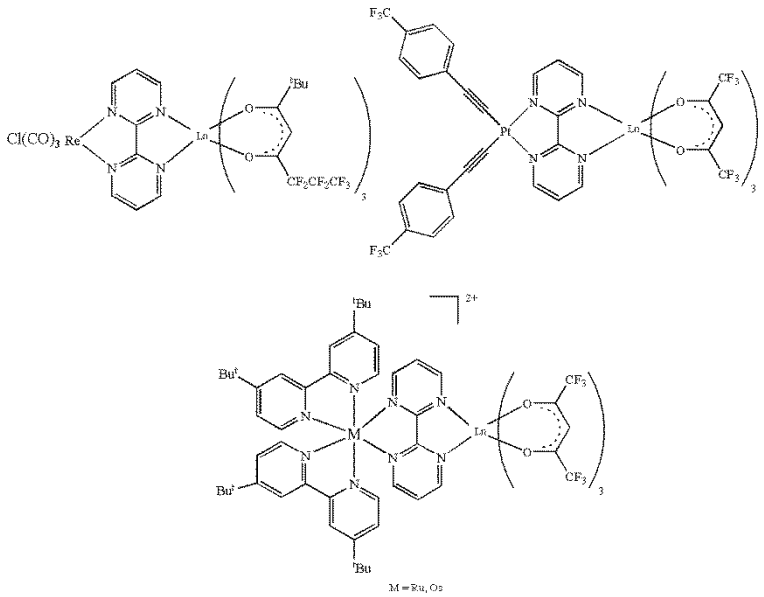


Figura 1.7: Complessi bimetallici $(C_9H_4F_3)_2Pt(bpym)Ln(dike)_3$, $(CO)_3ClRe(bpym)Ln(dike)_3$ e $[M(^tBu_2bipy)_2(bpym)Ln(dike)_3][PF_6]_2$.

E' stato osservato che in soluzione, rispetto allo stato solido, si ha una riduzione della luminescenza a carico degli ioni Ln^{3+} a favore dell'emissione proveniente dall'antenna. Tale fenomeno è attribuibile ad una parziale dissociazione del complesso, che causa una riduzione del trasferimento energetico dagli stati eccitati dell'antenna ai centri metallici[14].

Il gruppo di ricerca di Ward ha sfruttato il legante 2,3-bis(2-piridil)pirazina (bppz) per coordinare a ponte β-dichetonato-complessi di lantanidi (Nd, Pr, Yb) e frammenti contenenti Re e Pt quali $[ReCl(CO)_3]$ e $[Pt(CC\text{-}C_6H_4CF_3)_2]$, come osservabile in Figura 1.8. Tale legante ha il vantaggio di una maggiore nucleofilicità rispetto alla 2,2'-bipirimidina[15].

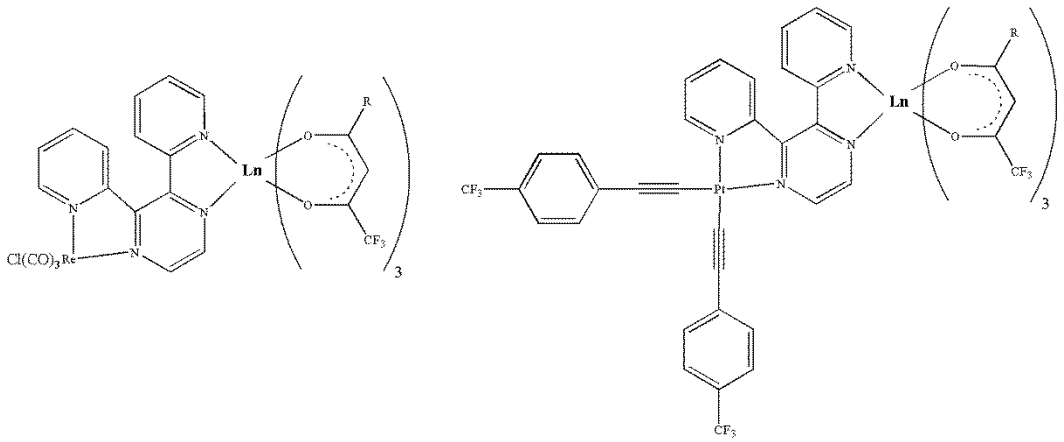


Figura 1.8: Complessi eterobimetallici Re-Ln e Pt-Ln con il legante bppz.

Studi di fotoluminescenza in CH_2Cl_2 hanno evidenziato bande di emissione NIR corrispondenti alla transizione $^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$ dello ione Yb^{3+} (980 nm) e alla transizione $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$ dello ione Nd^{3+} (1060 nm). I tempi di vita sono risultati pari a 9.2 e 7 ns rispettivamente per gli addotti Re-Yb e Pt-Yb, mentre per i derivati di Nd^{3+} sono stati misurati tempi inferiori di un ordine di grandezza per via della maggiore facilità di decadimento non radiativo dello stato eccitato di tale ione rispetto a Yb^{3+}. I complessi di Re e Pt del legante bppz hanno infine mostrato di trasferire energia anche allo ione Pr^{3+}, con spettri di emissione caratterizzati dalla transizione $^1D_2\rightarrow{}^3F_4$ centrata a 1030 nm.

Kaizaki e collaboratori hanno sintetizzato complessi eterobimetallici Cr-Ln aventi formula generale $[(acac)_2Cr(bpypz)Ln(hfac)_3]$, la cui struttura è rappresentata in Figura 1.9, dove acetilacetonato ed esafluoroacetilacetonato coordinano rispettivamente i centri metallici di Cr(III) e Ln(III), mentre il legante 3,5-di(2-piridil) pirazolato opera da ponte fra le due sfere di coordinazione. Come ioni Ln^{3+} sono stati utilizzati Nd, Ho, Er, Tm ed Yb[16].

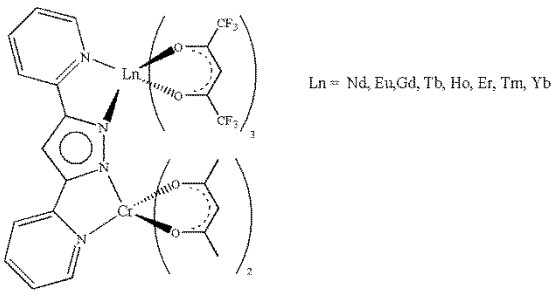


Figura 1.9: Complessi Cr-Ln con 3,5-di(2-piridil)pirazolato.

Ulteriori studi sono stati focalizzati sull'impiego di leganti azotati a ponte, opportunamente coniugati, che permettono la sintesi di complessi in cui si hanno notevoli distanze fra i centri metallici. Esempi di tali leganti sono derivati della bipiridina e del 3-(piridin-2-il)-pirazolato con combinazioni di centri metallici quali Ru/Os-Ln (Ln = Nd, Er, Yb) e Ir-Eu, come osservabile in Figura 1.10.

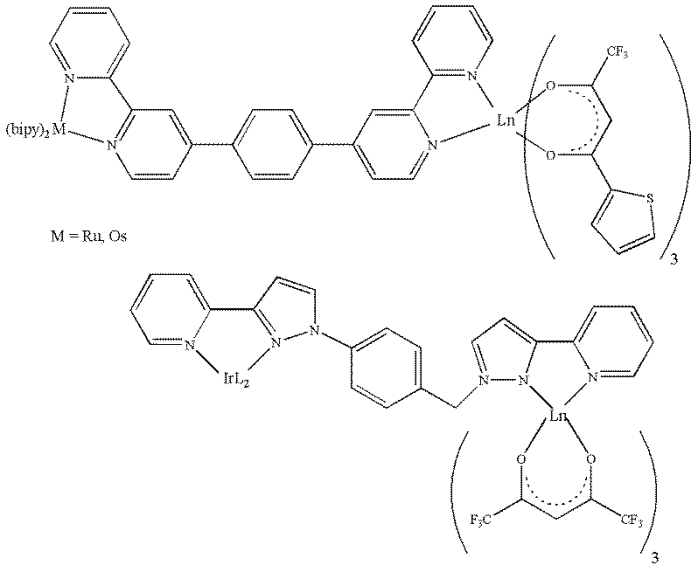


Figura 1.10: Complessi Ru/Os-Ln (Ln=Nd,Er,Yb) e Ir-Eu con derivati della bipiridina e del 3-(piridin-2-il)-pirazolato.

La coniugazione del sistema a ponte è essenziale per l'instaurarsi dell'effetto-antenna secondo il meccanismo di Dexter, ovvero attraverso scambio elettronico legante-lantanide. La luminescenza dei composti eterobimetallici dipende sia dalla distanza tra i centri metallici imposta dal ponte, sia dalla struttura elettronica del legante e dalla sua conformazione. Un efficiente trasferimento di energia si ha se i leganti sono in grado di mantenere collegati i due centri metallici attraverso sistemi π-coniugati. Quando questa condizione viene meno, ad esempio a causa di distorsioni dovute ad effetti sterici, la luminescenza subisce una notevole riduzione[17].

Infine, una particolare categoria di complessi eteropolimetallici *d*/*f* è costituita da composti elicati[18] (Figura 1.11). Il *design* del legante azotato polidentato è fondamentale per l'ottenimento di tali strutture, nelle quali lo ione Ln^{3+} viene coordinato da un sito chelante tridentato, mentre il metallo di transizione occupa un sito bidentato. Nel composto elicato finale lo ione lantanide ha numero di coordinazione 9, mentre l'elemento del blocco *d* è

circondato da una disposizione ottaedrica di atomi donatori. Gli ioni metallici risultano coordinativamente saturi e protetti dall'ambiente esterno. La selettività dei siti chelanti verso i diversi ioni è di fondamentale importanza per la costituzione del prodotto finale ed esempi di leganti sono riportati in Figura 1.12. Tra gli elementi del blocco *d* maggiormente impiegati in composti elicati possono essere ricordati il cromo, il ferro e lo zinco. Alcuni complessi *d*/*f* elicati hanno mostrato peculiari proprietà magnetiche e luminescenti.

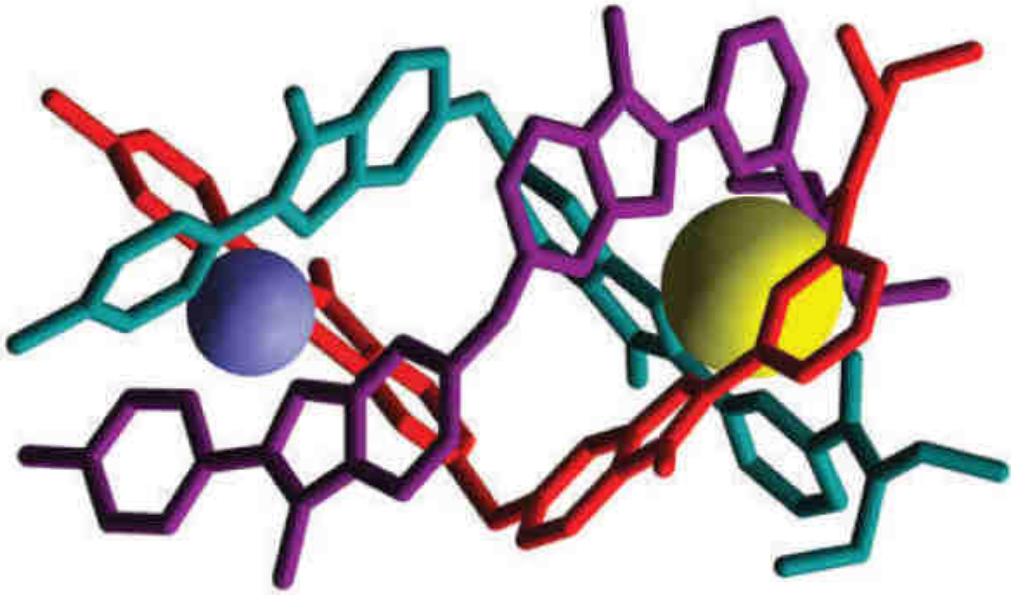


Figura 1.11: Struttura esemplificativa di un complesso elicato eterobimetallico *d*/*f*.

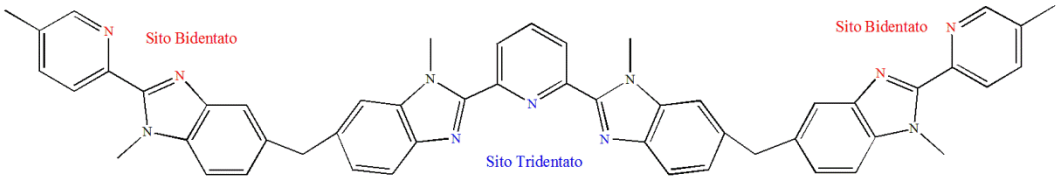


Figura 1.12: Esempio di legante organico adatto alla sintesi di strutture elicate eteropolimetalliche.

1.4 Complessi eteropolimetallici con leganti bidentati azotati funzionalizzati con gruppi ossigeno-donatori

I buoni risultati ottenuti impiegando derivati piridinici, pirimidinici, pirazinici e pirazolici come leganti a ponte in complessi eterobimetallici hanno portato ad estendere la ricerca ad altri eterocicli azotati opportunamente funzionalizzati, in particolare con denti ossigenati.

Il gruppo di De Cola ha utilizzato come legante l'acido benzoico, sostituito in posizione *para* con il gruppo (5-(piridin-2-il)-1,2,4-triazol-2-il), che è in grado di legare con due atomi di azoto un centro di Ir(III) e uno ione europio mediante il gruppo carbossilato. Il complesso Ir_2-Eu ottenuto, osservabile in Figura 1.13, è il primo esempio di complesso trimetallico *d*/*f* a presentare un'emissione complessiva di colore bianco, di grande interesse tecnologico[19].

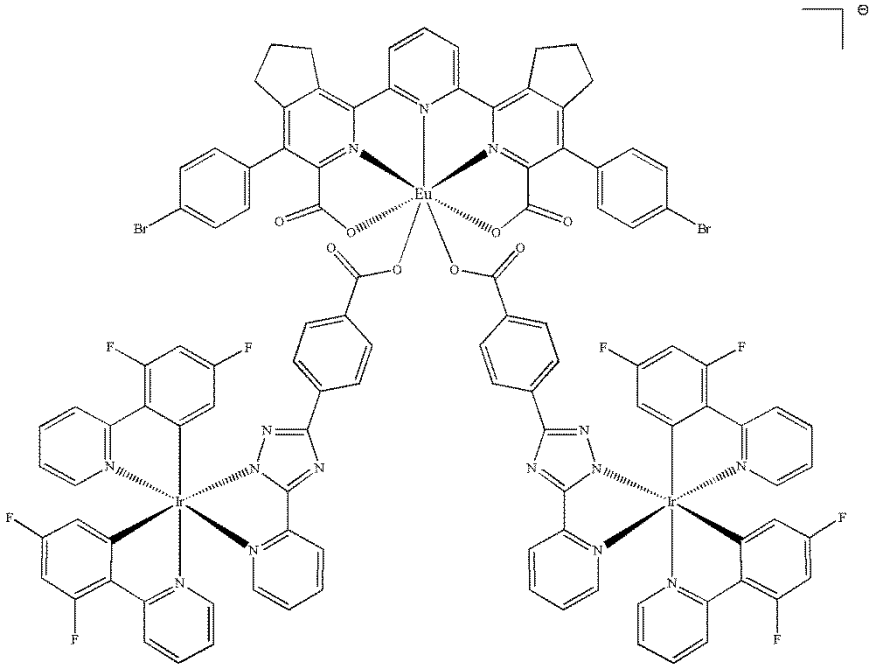


Figura 1.13: Complesso eterotrimetallico Ir_2-Eu.

Il gruppo di ricerca di Huang ha impiegato come legante a ponte il 4,4,5,5,5-pentafluoro-1-(1',10'-fenantrolin-2'-il)-pentan-1.3-dionato (phen5f), il quale è stato coordinato ad un centro metallico di Ir(III) attraverso gli atomi di azoto fenantrolinici. La presenza dei frammenti β-dichetonici ha successivamente permesso di sintetizzare il complesso Ir_3-Eu mostrato in Figura 1.14, il quale è un efficiente emettitore nella regione del rosso[20].

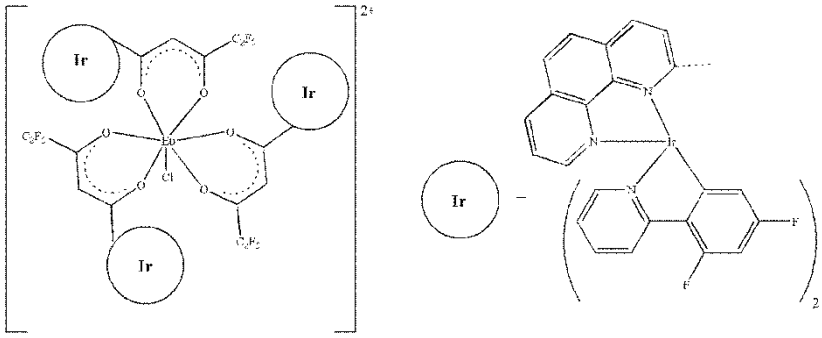


Figura 1.14: Complesso eterotetrametallico Ir_3-Eu.

Faulkner e collaboratori hanno usato un legante bipiridin-carbossilato per coordinare attraverso la funzione diimminica un metallo del blocco *d* (Ru o Os) e tramite la funzione carbossilica uno ione lantanide (Yb^{3+}, Nd^{3+}, Er^{3+}) precedente legato ad un sistema ciclenico N-tricarbossi-sostituito[21], come mostrato in Figura 1.15.

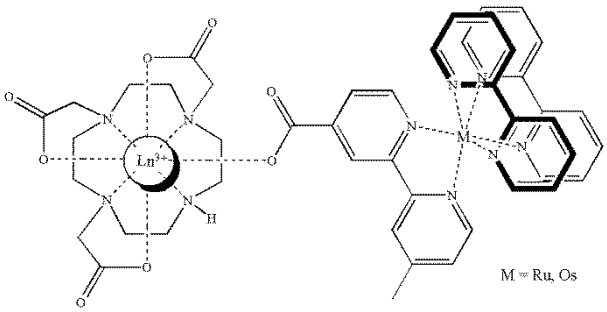


Figura 1.15: Sistema Ru/Os-Ln con legante a ponte bipiridincarbossilato.

Una ulteriore famiglia di leganti azotati con gruppi ossigeno donatori è costituita da bipiridine funzionalizzate con pendagli calixarenici. Sono stati sintetizzati complessi di Ru(II) di tali leganti, nei quali la coordinazione avviene attraverso gli atomi di azoto. I calixareni sono in grado di coordinare ioni Ln^{3+} e la natura dello ione lantanide influenza fortemente la luminescenza proveniente dal frammento contenente l'elemento del blocco *d*[22].

1.5 Complessi eteropolimetallici con leganti ciclenici funzionalizzati

Recentemente è cresciuto l'interesse verso derivati ciclenici nel campo dei complessi eteropolimetallici. I cicleni sono poliammine cicliche, il cui capostipite è l'1,4,7,10-tetrazociclododecano, dove i quattro atomi di azoto vengono funzionalizzati da sostituenti contenenti atomi donatori, come osservabile ad esempio in Figura 1.16. La funzionalizzazione dei cicleni può essere effettuata introducendo diversi gruppi, quali ammidi, carbossilati, fosfati e può portare a prodotti cationici, neutri o anionici a seconda della carica dei gruppi donatori. La luminescenza del centro metallico è dipendente, oltre che dalla natura dei gruppi donatori, dalla carica complessiva del frammento. La caratteristica più interessante presentata dai leganti ciclenici è quella di coordinare saldamente il centro metallico Ln^{3+} e di proteggerlo da eventuali molecole di solvente, che potrebbero causare una diminuzione della luminescenza inducendo fenomeni di decadimento non radiativo. I leganti ciclenici sono

inoltre capaci di impedire la formazione di polimeri di coordinazione usualmente caratterizzati da scarsa luminescenza.

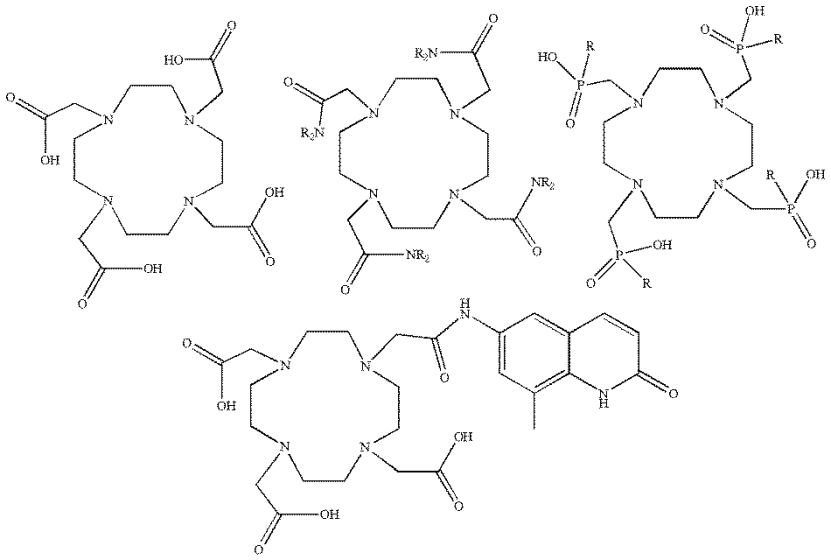


Figura 1.16: Esempi di leganti ciclenici funzionalizzati.

Il gruppo di ricerca di Faulkner ha sintetizzato un addotto Re-Ln (dove Ln = Nd, Gd, Yb) che sfrutta un ciclene funzionalizzato mediante un triazolato come legante a ponte fra i due centri metallici. La scelta del triazolato è risultata particolarmente fortunata nel favorire il trasferimento energetico antenna-lantanide secondo il meccanismo di Dexter. L'addotto sintetizzato da Faulkner e collaboratori è osservabile in Figura 1.17a[23]. Si deve sempre allo stesso gruppo di ricerca la sintesi e lo studio della fotoluminescenza di altri complessi in cui il lantanide è coordinato ad un sistema ciclenico, il quale è funzionalizzato con un frammento fenantrolinico in grado di coordinare un centro di Ru(II). I corrispondenti complessi Ru-Ln_3 (dove Ln = Nd, Yb) sono rappresentati in Figura 1.17b[24].

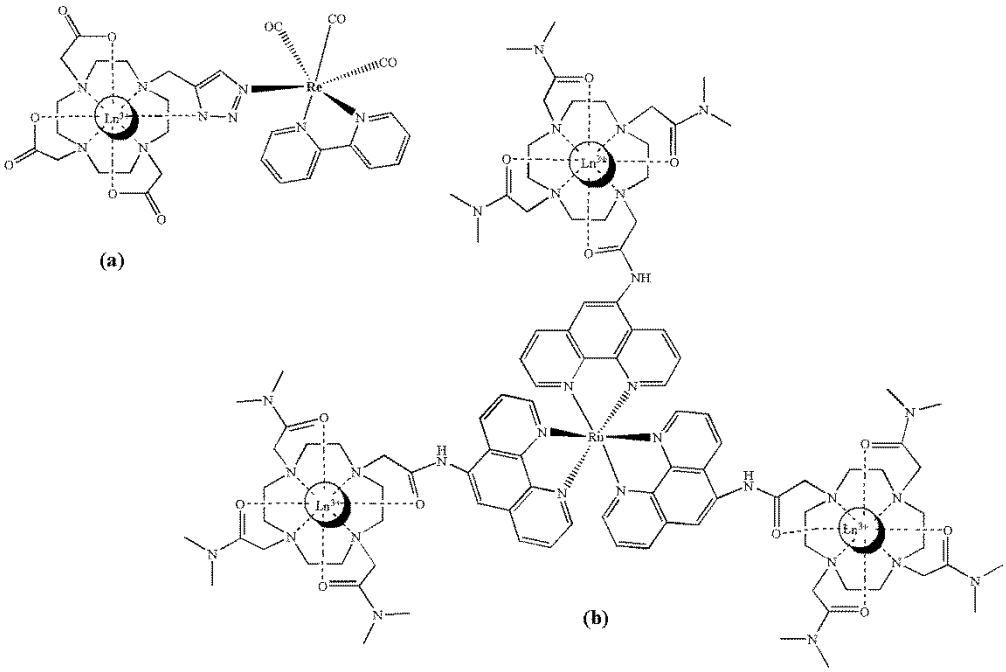
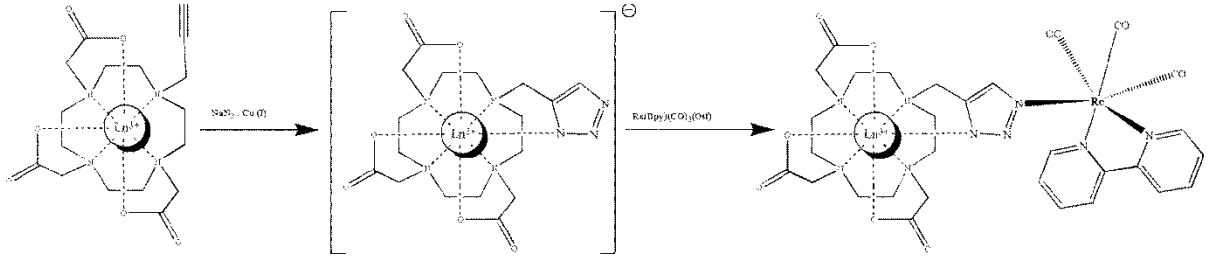


Figura 1.17: Complessi eteropolimetallici *d*/*f* sintetizzati da Faulkner a collaboratori: a) complesso Re-Ln; b) complesso Ru-Ln_3.

Entrambi i sistemi hanno un forte assorbimento nel visibile dovuto ad un meccanismo MLCT. Sono inoltre presenti livelli energetici in stato eccitato in grado garantire un efficace trasferimento di energia agli stati eccitati degli ioni Ln^{3+}, portando ad un'intensa luminescenza NIR che permane anche in soluzione. Nel caso di Ru-Ln_3 è stato sintetizzato anche il derivato di lutezio, ione che non presenta alcuna transizione. In tale complesso è stata individuata una banda di emissione MLCT intorno a 600 nm, che scompare in favore di emissione nel NIR sostituendo il lantanide con Nd^{3+} o Yb^{3+}. In particolare, per il complesso Ru-Yb_3 è stata osservata l'emissione $^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$ a 930-1140 nm con massimo a 978 nm, mentre per Ru-Nd_3 sono stati registrati tre picchi di emissione: il primo, dovuto alla transizione $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$, compreso tra 857 e 870 nm; il secondo, attribuibile alla transizione $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$, nella zona 1022-1150 nm con massimo a 1062 nm; il terzo, associato alla transizione $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$, nell'intervallo tra 1280 e 1456 nm.

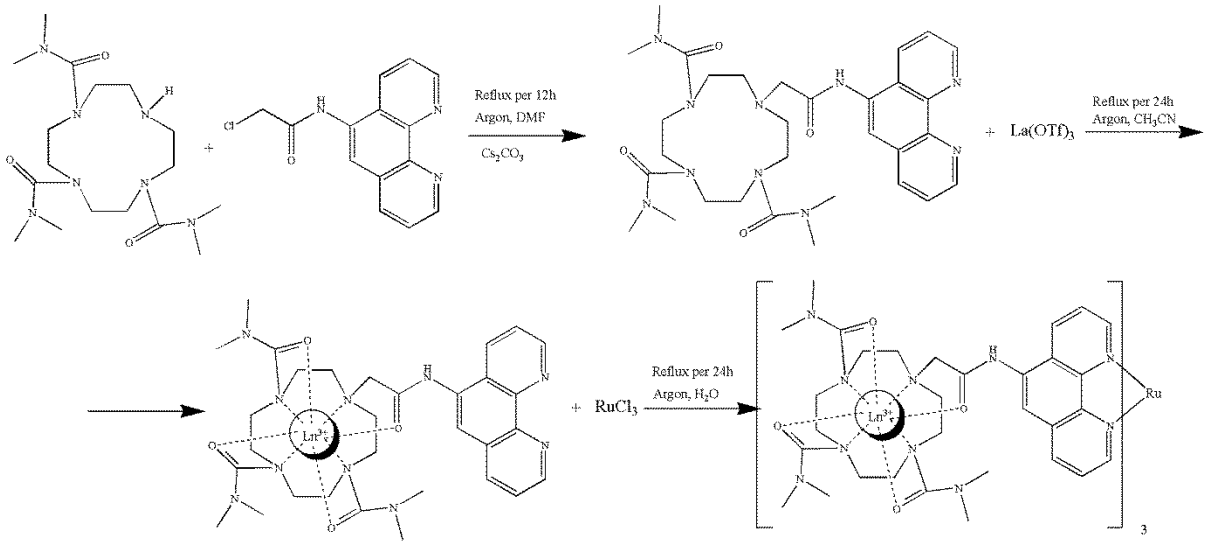
Il complesso Re-Ln è stato sintetizzato (Schema 1.1) a partire da un ione Ln^{3+} coordinato al legante 1,4,7,10-tetrazociclododecano-1,4,7-acido tri-acetico (DO3A), funzionalizzato sull'atomo di azoto 10 con un alchino terminale. Quest'ultimo viene fatto reagire con sodio azide in presenza di Cu(I) come catalizzatore per ottenere un gruppo triazolato. Il complesso

anionico risultante reagisce infine con *fac*-Re(OTf)(bpy)$(CO)_3$, preparato *in situ* a partire da *fac*-ReCl(bpy)$(CO)_3$ e Ag(OTf).



Schema 1.1: Sintesi del complesso Re-Ln.

Per la sintesi dei complessi Ru-Ln_3 (Schema 1.2) è stato inizialmente ottenuto il legante ciclenico-fenantrolinico per reazione tra fenantrolina avente in posizione 5 il sostituente α-cloro-acetammide e il ciclene tri-sostituito. Il legante così ottenuto è stato fatto successivamente reagire con il triflato del lantanide desiderato e infine con $RuCl_3$.



Schema 1.2: Sintesi del complesso Ru-Ln_3.

Lo studio di derivati ciclenici con pendagli azotati in grado di coordinare elementi del blocco *d* è in continuo sviluppo ed un ulteriore esempio è dato dal legante riportato in Figura 1.18, attraverso il quale sono stati ottenuti complessi eterobimetallici Ir-Yb luminescenti[25].

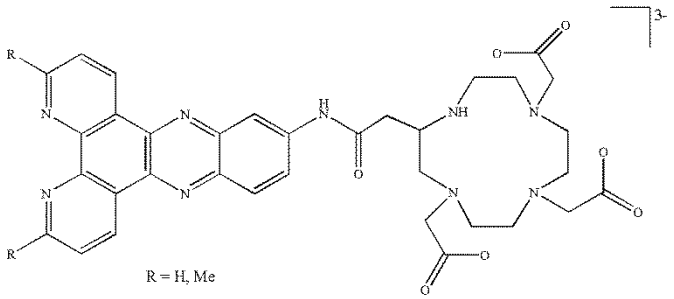


Figura 1.18: Esempio di legante ciclenico con pendaglio azotato.

1.6 Complessi con ossalato a ponte

Sono noti complessi eterometallici di Cr(III) aventi formula generale $[(acac)_2Cr(ox)Ln(Tp)_2]$, riportati in Figura 1.19, dove il centro metallico dell'antenna è coordinato a due leganti acetilacetonato (acac), mentre la sfera di coordinazione dello ione Ln^{3+} è saturata da due leganti tris(pirazol-1-il)borato (Tp). Lo ione ossalato funge da legante a ponte.

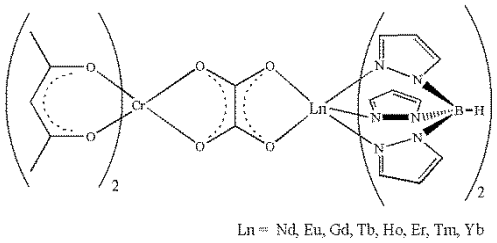


Figura 1.19: Complessi eterobimetallici Cr-Ln con ossalato a ponte.

Variando la natura dello ione Ln^{3+} si hanno notevoli variazioni delle proprietà chimico-fisiche dei complessi risultanti. Nel caso di Ln = Gd i due centri metallici presentano interazione antiferromagnetica, il che suggerisce una sovrapposizione significativa tra orbitali 4*f*, 3*d* e dello ione ossalato. Per Ln = Nd, Ho, Er, Tm o Yb è osservabile un'intensa luminescenza NIR causata dal trasferimento di energia da parte del frammento a base di Cr(III). Al contrario, per Ln = Eu o Tb non è stata riscontrata alcuna luminescenza, probabilmente per via dell'energia relativa troppo elevata dei livelli risonanti di tali ioni, che causa *back energy transfer* seguito da decadimento non radiativo[26]. Va notato che i complessi con ponte ossalato sono circa 20% più luminescenti dei sistemi Cr-Ln rappresentati in Figura 1.9, ottenuti impiegando 3,5-di(2-piridil)pirazolato come legante a ponte. Tale risultato è stato attribuito alla minore distanza intermetallica nei sistemi a base di ossalato.

1.7 Complessi etoropolimetallici con leganti polipiridin-acetilurici

Chelanti piridinici aventi gruppi acetilurici sono stati studiati come leganti a ponte per sistemi *d*/*f* eteropolimetallici. Il legame con l'elemento del blocco *d* avviene attraverso il carbonio acetilurico terminale, mentre gli atomi di azoto coordinano lo ione lantanide. Un esempio di tali leganti è la 5-etinil-2,2'-bipiridina, con la quale sono stati preparati complessi platino-lantanide, dei quali un esempio è riportato in Figura 1.20. Tali specie sono state sintetizzate a partire dall'opportuno cloro-complesso fosfinico di Pt(II), in particolare *cis*-$PtCl_2(PPh_3)_2$, *trans*-$PtCl_2(PPh_3)_2$ e $Pt_2Cl_2(\mu\text{-dppm})_2$ (dppm = difenilfosfinometano). I leganti cloro sono sostituiti dai gruppi acetilurici e successivamente i chelanti azotati coordinano frammenti $Ln(hfac)_3$ (Ln = Nd, Eu, Yb; hfac = esafluoroacetilacetonato). Un prodotto confrontabile è stato ottenuto impiegando il derivato terpiridinico 4'-(4-etinilfenil)-2,2':6',2"-terpiridina[27] (Figura 1.20).

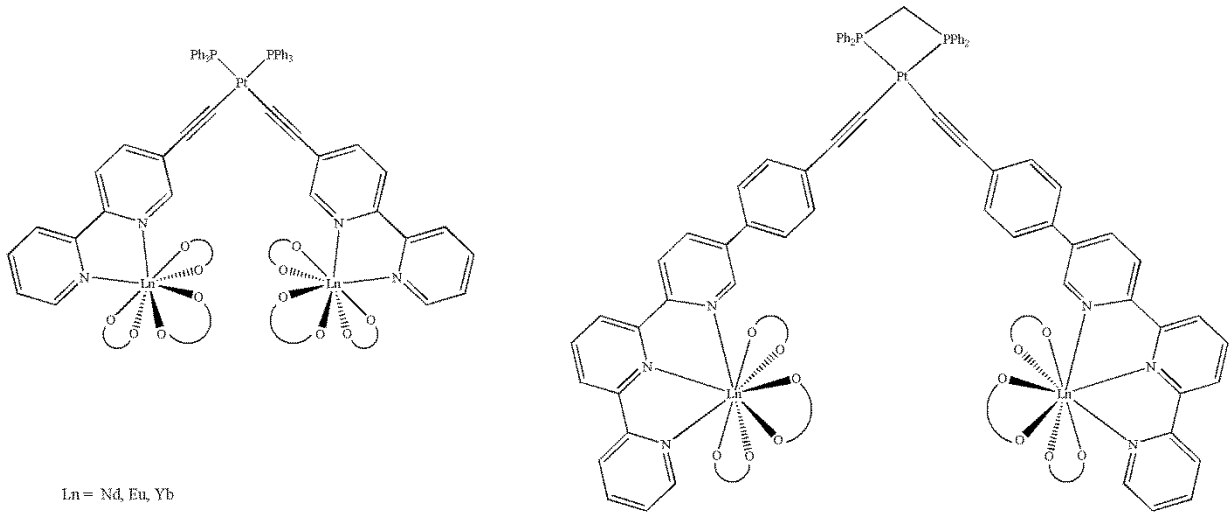


Figura 1.20: Esempi di complesso eteropolimetallici Pt-Ln con leganti bipiridin-acetilurico e terpiridin-acetilurico.

Misure di luminescenza hanno permesso di osservare le transizioni caratteristiche dei centri Nd^{3+} ($^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_J$, J = 9/2 – 13/2), Eu^{3+} ($^5D_0\rightarrow{}^7F_J$, J = 0 – 4) e Yb^{3+} ($^2F_{5/2}\rightarrow{}^7F_{7/2}$) negli spettri di emissione per ecccitazione dei sistemi-antenna. I tempi di vita e le rese quantiche sono risultati indipendenti dalla posizione relativa dei frammenti contenenti gli ioni lantanidi rispetto alla geometria planare quadrata imposta da Pt(II).

1.8 Interruttori molecolari tramite commutazione redox di luminescenza

Rigaut e il suo gruppo di ricerca si sono focalizzati sullo studio di complessi eterobimetallici che modulino la loro luminescenza tramite l'alterazione dello stato di ossidazione del metallo di transizione. Il complesso Ru-Yb rappresentato in Figura 1.21 mostra fotoluminescenza nella regione del NIR a carico dello ione Ln^{3+}, che può essere spenta andando a modificare lo stato di ossidazione del rutenio. In tal modo è possibile ottenere una molecola che presenta due possibili stati (accesa/spenta) reversibili tra loro in maniera veloce ed efficiente. Questo genere di composti viene definito *interruttore molecolare.*

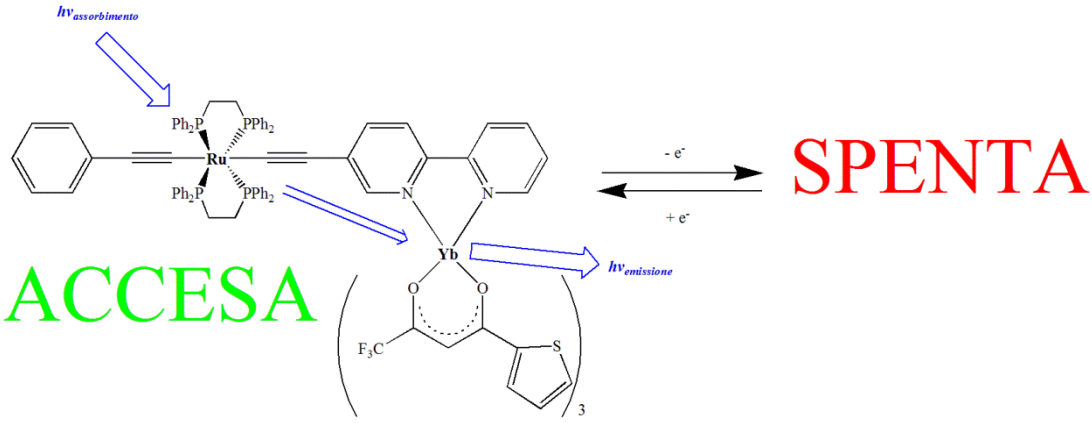
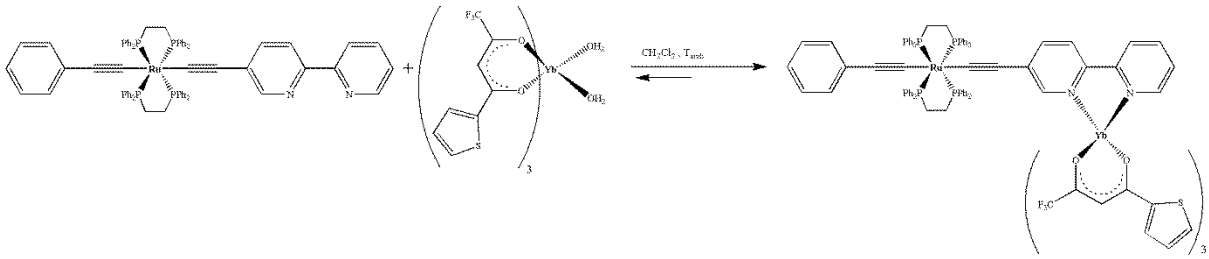


Figura 1.21: Interruttore molecolare.

Come mostrato nello Schema 1.3, i complessi vengono ottenuti a partire da un derivato di Ru(II) che presenta nella sfera di coordinazione due leganti 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe) e due leganti acetilurici, uno fenil-sostituito, l'altro funzionalizzato con un frammento bipirinidico in grado di coordinare uno ione Ln^{3+}. Gli acetiluri forniscono la necessaria densità elettronica al centro metallico. La scelta dei leganti fosfinici è dovuta alla loro capacità di stabilizzare gli stati di ossidazione del rutenio tramite retrodonazione π. Le fosfine bidentate migliorano inoltre la stabilità del complesso grazie all'effetto chelante e alla formazione di anelli a cinque termini scarsamente tensionati. Il complesso precursore contenente il lantanide ha formula $Yb(TTA)_2(H_2O)_2$, dove TTA è il β-dichetonato tenoiltrifluoroacetonato. Le due molecole d'acqua risultano sufficientemente labili da poter essere facilmente sostituite dal legante bipiridinico coordinato al rutenio.



Schema 1.3: Sintesi del complesso Ru-Yb.

In presenza di Ru(II) l'assorbimento $\pi^* \leftarrow \pi$ della bipiridina incrementa di intensità per la sovrapposizione di un trasferimento di carica coinvolgente gli orbitali *d* del rutenio. La bipiridina sostituita presenta un opportuno livello energetico in stato eccitato, tale da permettere un efficace effetto antenna verso lo ione Yb^{3+}. Il complesso Ru-Yb mostra infatti fotoluminescenza NIR attorno a 980 nm attribuibile alla transizione $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, che è stata risolta a bassa temperatura in cinque strette bande dovute all'effetto Stark.

Misure di voltammetria ciclica del complesso Ru-Yb in CH_2Cl_2 hanno indicato un processo reversibile per la coppia redox Ru^{2+}/Ru^{3+}, con un potenziale di 0.059 V rispetto alla coppia di riferimento Fc/Fc^+. Tale processo è mostrato in Figura 1.22.

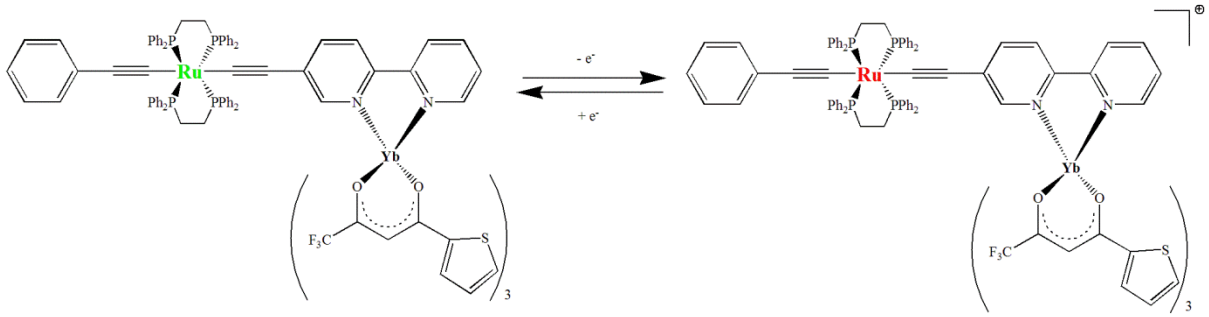
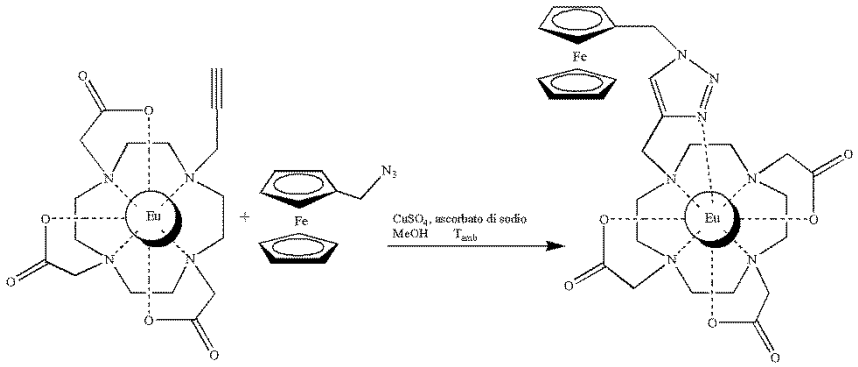


Figura 1.22: Processo redox reversibile della coppia Ru(II)/Ru(III) nel complesso Ru-Yb.

L'ossidazione del centro di rutenio comporta la scomparsa della luminescenza proveniente dal centro di itterbio. Tale risultato è attribuibile all'abbassamento dei livelli energetici del sistema antenna dovuto all'aumento di carica del centro metallico, che implica l'instaurarsi di *back energy transfer* dallo ione Yb^{3+} a Ru^{3+} tramite il legante a ponte, con successivo decadimento non radiativo[28].

Un altro esempio di interruttore molecolare è stato riportato da Faulkner e collaboratori e permette la modulazione della luminescenza attraverso la coppia redox ferrocene/ferricinio.

La sintesi di tale complesso (Schema 1.4) avviene per reazione tra azidemetilferrocene ed un complesso di Eu(III) avente come legante l'1,4,7,10-tetrazociclododecano-1,4,7-acido tri-acetico (DO3A), funzionalizzato sull'atomo di azoto 10 con un alchino terminale. La reazione tra azide e alchino necessita di un catalizzatore a base di rame e porta alla formazione di un 1,2,3-triazolato.



Schema 1.4: Sintesi dell'interruttore molecolare Fe-Eu.

La caratteristica dell'interruttore molecolare del gruppo di Faulkner è che la luminescenza del complesso, costituita da tre bande principali comprese tra 575 e 725 nm associate a emissioni da parte dello ione Eu^{3+}, non viene spenta, ma solo modulata nella sua intensità cambiando lo stato di ossidazione del ferro. Entrambi gli stati di tripletto della coppia redox sono infatti idonei per l'instaurarsi dell'effetto antenna, ma con diversa efficienza. Studi elettrochimici mediante voltammetria ciclica hanno portato ad individuare il processo redox reversibile della coppia Fe(II)/Fe(III) nell'intervallo di potenziale compreso tra 0 e 0.6 V rispetto alla coppia Ag/AgCl. Misure di cronoamperometria e luminescenza combinate hanno mostrato una variazione riproducibile di luminescenza pari a circa il 40%[29].

1.9 Scopo della tesi

Scopo di questa tesi di laurea è la sintesi e la caratterizzazione fotofisica ed elettrochimica di nuovi complessi eteropolimetallici di elementi del blocco *d* e della serie dei lantanidi.

Il primo approccio considerato è basato sull'impiego di ferrocene funzionalizzato con gruppi in grado di consentire la coordinazione di ioni trivalenti Ln^{3+}. In particolare, la base coniugata dell'acido ferrocencarbossilico FcCOOH non è stata ancora considerata come potenziale legante-antenna per la preparazione di derivati fotoluminescenti dei lantanidi, ma sono noti composti in cui il legante $[FcCOO]^-$ è coordinato sia a centri metallici del blocco *d*, quali Ru(II) e Cu(II)[30], sia del blocco p, in particolare Sn(IV) e Bi(III)[31] (Figura 1.23). Gli esempi riportati in letteratura evidenziano la versatilità del legante ferrocencarbossilato per quanto concerne i possibili modi di coordinazione. In molti casi la caratterizzazione di tali composti è stata accompagnata da misure elettrochimiche che hanno evidenziato interessanti proprietà redox.

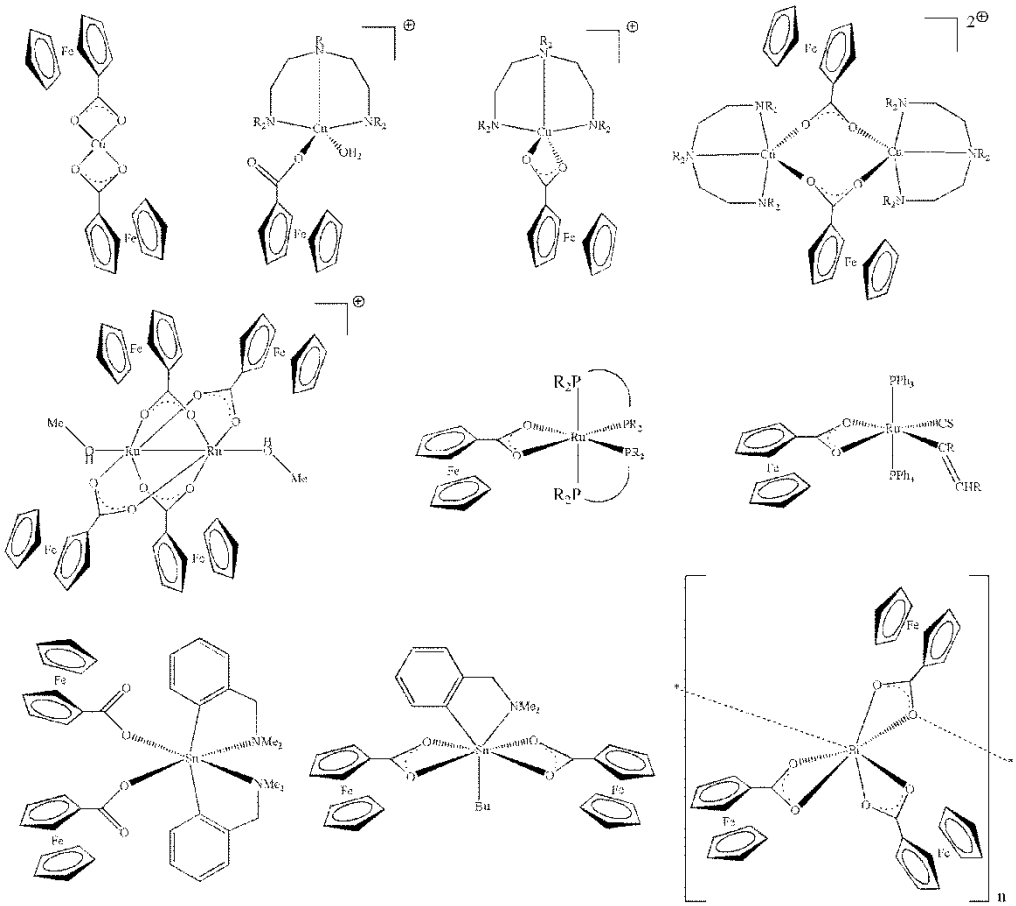


Figura 1.23: Esempi di complessi di metalli del gruppo *d* (Cu, Ru) e del gruppo *p* (Bi, Sn).con il legante ferrocencarbossilato

Un secondo approccio per la sintesi di nuovi complessi eteropolimetallici è basato sull'utilizzo della base coniugata dell'acido pirazincarbossilico pzCOOH come legante a ponte tra centri metallici *d* ed *f*. Studi presenti in letteratura indicano la capacità di tale legante di fungere da antenna nei confronti di ioni lantanidi[32]. Inoltre, complessi omo-ed eterobimetallici e polimeri di coordinazione di elementi di transizione sono già noti in letteratura[33], come mostrato in Figura 1.24. Il legante pirazincarbossilato ha mostrato di consentire una efficiente coniugazione elettronica tra diversi centri metallici.

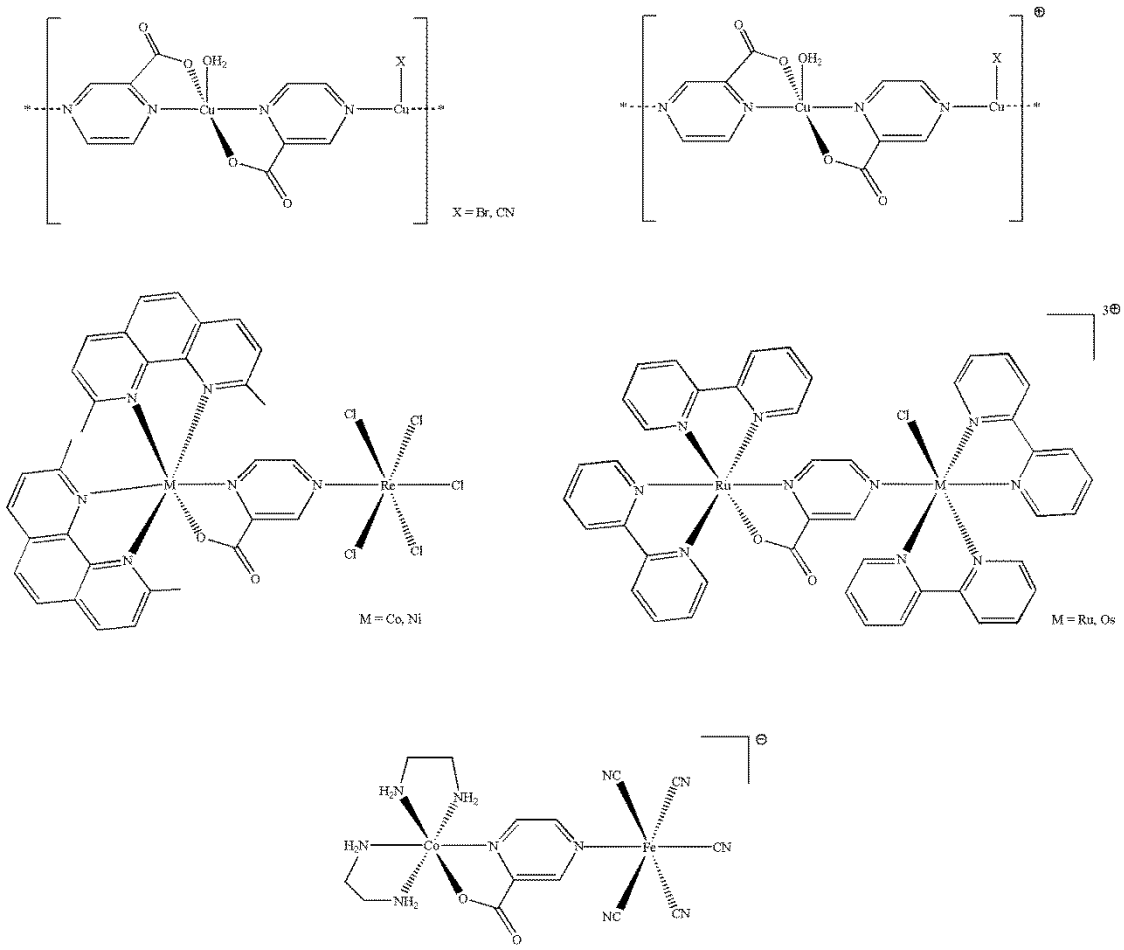


Figura 1.24: Esempi di complessi omo-ed eterobimetallici con il legante pirazincarbossilato.

2 PARTE SPERIMETALE

2.1 Reagenti e solventi

I reagenti utilizzati sono prodotti commerciali ad elevato grado di purezza, per i quali non è stata necessaria un'ulteriore purificazione. In particolare, i sali anidri di ittrio e ioni lantanidi $LnCl_3$ (Ln = Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb) e $Ln(OTf)_3$ (Ln = Y, Yb) sono stati forniti dalla Strem Chemicals. Per quanto riguarda i precursori a base dei metalli di transizione, $Re_2(CO)_{10}$ è un prodotto Pressure Chemical Co., mentre $PdCl_2$ è della Sigma Aldrich. Au metallico e $RhCl_3$ sono stati acquistati presso Chimet. Gli altri reagenti utilizzati in questo lavoro di tesi sono prodotti Aldrich o Acros Organics.

I solventi organici sono stati purificati basandosi su procedure riportate in letteratura[34]. I solventi deuterati usati nella spettroscopia NMR sono prodotti Euriso-Top.

2.2 Strumentazione

Le reazioni richiedenti atmosfera strettamente controllata sono state condotte in un glove-box MBraun modello MB200, impiegando azoto come gas inerte.

Gli spettri infrarossi sono stati registrati impiegando lo spettrofotometro Perkin-Elmer Spectrum One utilizzando un intervallo di frequenze comprese tra 4000 a 400 cm^{-1}. I campioni solidi sono stati preparati disperdendo il prodotto in KBr. Per alcuni composti è stato registrato lo spettro IR in soluzione utilizzando come solvente dimetilsolfossido.

Gli spettri UV-VIS dei complessi sono stati registrati in soluzione a temperatura ambiente utilizzando uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 40.

Gli spettri NMR sono stati raccolti a temperatura variabile utilizzando gli strumenti Bruker mod. AC 200 e Bruker mod. Avance 300. I valori di spostamento chimico 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 la frazione parzialmente deuterata del solvente, il cui segnale è stato a sua volta riferito al tetrametilsilano (TMS). Gli eterocicli sono stati numerati seguendo convenzioni comuni. Gli spettri DOSY sono stati registrati utilizzando sequenze standard. I coefficienti di diffusione sono stati calibrati impiegando come standard una soluzione di HDO al 5% in D_2O (coefficiente di diffusione $D = 1.902 \cdot 10^{-5}$ cm^2 s^{-1} a 298 K). E' stato impiegato un tubo NMR avente diametro 5 mm, il cui volume è stato ridotto mediante un tubo coassiale

di 3 mm per limitare l'influenza di fenomeni convettivi. Per la stessa ragione è stato spento il controllo della temperatura durante gli esperimenti DOSY, ma è stato verificato che nell'arco della misura la temperatura subisce variazioni inferiori a 0.5 K. Il solvente impiegato per gli esperimenti DOSY è $(CD_3)_2SO$. Ogni misura è stata preceduta dall'ottimizzazione del tempo di diffusione e della durata del gradiente di campo magnetico. I dati sono stati processati sia attraverso trasformazione in spettri pseudo-bidimensionali, sia conducendo interpolazioni esponenziali sull'andamento delle intensità dei picchi in funzione del quadrato del gradiente di campo magnetico.

Per le misure di fotoluminescenza in emissione (PL) e in eccitazione (PLE) è stato usato uno spettrofluorimetro Horiba Jobin Yvon Fuorolog-3, disponibile tramite collaborazione con Veneto Nanotech. Lo strumento è dotato di una lampada allo xenon modulabile tramite un monocromatore a doppio reticolo di tipo Czerny-Turner come sorgente di eccitazione. Il sistema di rilevamento impiega un monocromatore a reticolo singolo iHR300 accoppiato ad un fotomoltiplicatore Hamamatsu R928. Gli spettri sono stati corretti con le opportune funzioni strumentali. Le analisi risolte nel tempo sono state condotte impiegando un laser pulsato Nd:YAG modulabile della ditta Ekspla come sorgente di eccitazione. Tutte le misure sono state condotte a temperatura ambiente.

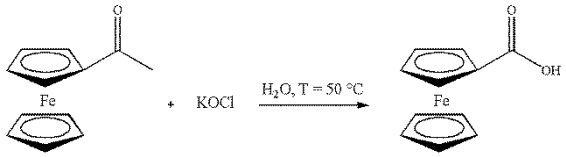
Le microanalisi (C, H, N, Cl, Br) dei complessi isolati sono state eseguite dall'Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici di Padova.

Le misure elettrochimiche sono state condotte utilizzando una cella elettrochimica nella configurazione a tre elettrodi (lavorante, riferimento, contro-elettrodo). Come elettrodi lavoranti sono stati impiegati un microelettrodo di platino avente raggio 12.5 μm e un elettrodo in grafite vetrosa avente raggio 1.5 mm. L'elettrodo di riferimento usato è del tipo Ag/AgCl saturo di KCl, mentre il contro-elettrodo è una spirale di platino. Le celle di misura sono state poste in una gabbia di Faraday di alluminio per eliminare interferenze dovute a campi elettrostatici esterni. I contatti elettrici sono stati effettuati con cavi schermati. Le misure voltammetriche sono state eseguite utilizzando un potenziostato/galvanostato CH Instruments modello 760B, gestito dal software CHI760B (CH Instrument).

2.3 Preparazione dei leganti

2.3.1 Sintesi dell'acido ferrocencarbossilico (FcCOOH)

La sintesi dell'acido ferrocencarbossilico è stata condotta per ossidazione dell'acetilferrocene con ipoclorito di potassio, seguendo una procedura riportata in letteratura[35] (Schema 2.1). La soluzione di KOCl è stata preparata immediatamente prima della sintesi per disproporzione di Cl_2 in KOH acquosa. Il cloro gassoso è stato ottenuto *in situ* per reazione di HCl concentrato con MnO_2.

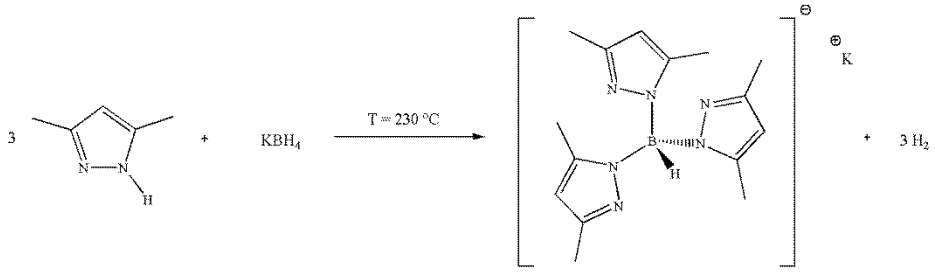


Schema 2.1: Sintesi dell'acido ferrocencarbossilico.

In un pallone da 500 mL a tre colli munito di refrigerante a bolle e termometro per il controllo della temperatura sono stati posti 125 mL di una soluzione al 15.4 % in peso di ipoclorito di potassio e 5.70 g (25.00 mmol) di acetilferrocene. La miscela di reazione è stata scaldata a 50 °C e posta sotto vigorosa agitazione. Ulteriori aliquote di soluzione di ipoclorito di potassio, ciascuna pari a 62.5 mL, sono state aggiunte dopo 90, 120 e 180 minuti e la soluzione è lasciata sotto agitazione per altre 2 ore. Dopo purificazione per filtrazione, alla soluzione ottenuta sono stati aggiunti 52.44 g di metabisolfito di sodio per neutralizzare l'eccesso di ossidante. Infine, la soluzione è stata acidificata con HCl fino alla formazione di un precipitato color giallo. Il solido così ottenuto è stato essiccato e caratterizzato. Resa 48%,

2.3.2 Sintesi di tris(3,5-dimetil)-pirazol-1-il-borato di potassio K[^{Me2}Tp]

Il legante è stato sintetizzato seguendo il metodo proposto da Trofimenko[36], illustrato nello Schema 2.2.

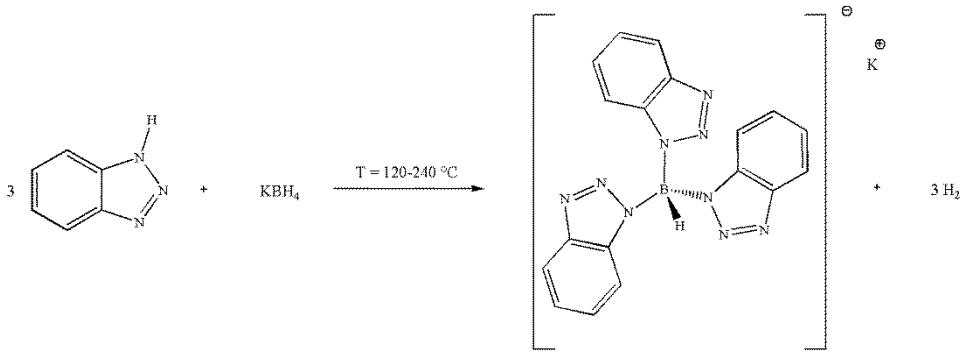


Schema 2.2: Sintesi del legante K[^{Me2}Tp].

In un pallone da 250 mL sono stati posti 540 mg (10.00 mmol) di potassio boroidruro e 4.80 g (50.00 mmol) di 3,5-dimetilpirazolo. La miscela è stata portata alla fusione e lentamente riscaldata fino a circa 230 °C. Durante la reazione è stato monitorato lo sviluppo di idrogeno, al termine del quale (dopo circa 3 ore) la miscela di reazione è stata raffreddata a circa 130 °C e travasata in 20 mL di toluene. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente il solido bianco ottenuto è stato filtrato, lavato con etere dietilico ed essiccato. Resa ≥ 70%.

2.3.3 Sintesi di tris(benzotriazol-1-il)borato di potassio K(Tbtz)

La sintesi è stata condotta seguendo una metodica nota in letteratura[37].



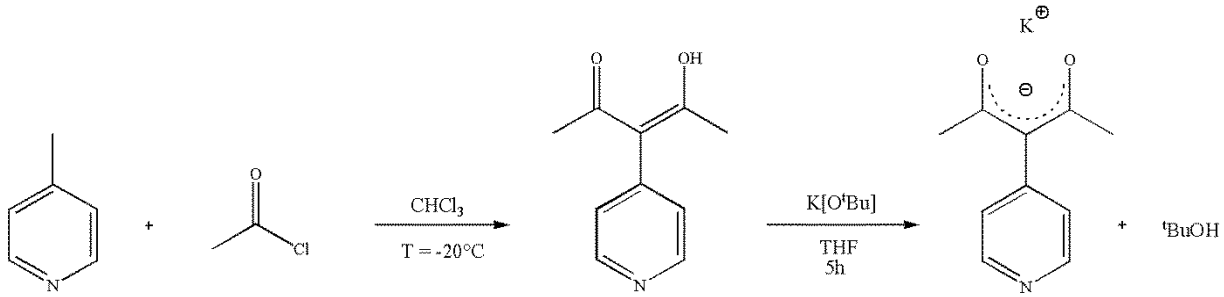
Schema 2.3: Sintesi del legante tris(benzotriazol-1-il)borato di potassio K(Tbtz).

In un pallone da 100 mL sono stati posti 5.00 g (40.00 mmol) di benzotriazolo e 760 mg (14.00 mmol) di potassio boroidruro. La miscela è stata portata alla fusione lentamente riscaldando fino a circa 120 °C. Durante la reazione è stato monitorato lo sviluppo di idrogeno, al termine del quale la temperatura viene gradualmente alzata a 140 °C e poi fino a

170 °C, portando allo sviluppo di ulteriore idrogeno. Dopo un breve riscaldamento a 240 °C la reazione è completata e viene lasciata raffreddare fino a temperatura ambiente. Il solido bianco ottenuto viene purificato per aggiunta di 30 mL di toluene bollente. Tale soluzione, dopo un'ora di riscaldamento, è stata riportata a temperatura ambiente e il solido ottenuto è stato filtrato, lavato con etere dietilico ed essiccato. Resa ≥ 70%.

2.3.4 Sintesi di 3-(piridin-4-il)pentan-2,5-dionato di potassio K(pyacac)

La sintesi è stata effettuata partendo dalla metodologia proposta da Sanders[38] e illustrata nello Schema 2.3:



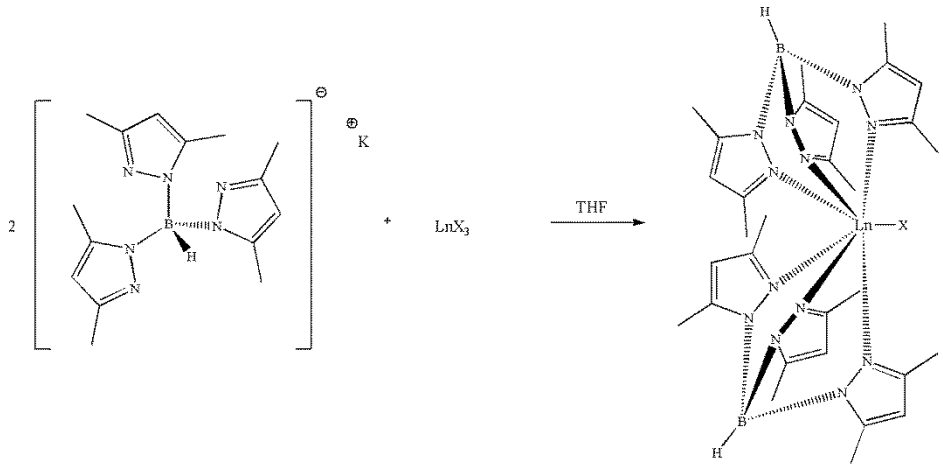
Schema 2.4: Sintesi del 3-(piridin-4-il)-pentan-2,4-dionato di potassio.

In un pallone a tre colli da 500 mL sono stati disciolti 36.4 mL (373.00 mmol) di 4-picolina in 100 mL di $CHCl_3$. Alla soluzione, posta sotto atmosfera inerte e raffreddata a -20 °C sono stati aggiunti molto lentamente tramite un imbuto gocciolatore 21.2 mL (298.00 mmol) di acetilcloruro. Tale aggiunta va portata a termine in circa 75 minuti, per poi lasciare reagire la miscela risultante, sempre a -20 °C, per 3 h. Il solvente è stato rimosso per evaporazione a pressione ridotta dalla soluzione color verde scuro risultante, ottenendo un solido marrone scuro. Il prodotto 3-(piridin-4-il)-pentan-2,4-dione (Hpyacac) viene estratto dal solido tramite toluene (5x50 mL). Dopo filtrazione, il toluene viene fatto evaporare a pressione ridotta e l'olio giallo risultante viene purificato per cromatografia utilizzando come eluente una miscela esano/acetato di etile (5:4, v:v). Dopo rimozione dei solventi si ottiene, con una resa del 26%, il prodotto instabile Hpyacac, che viene sciolto in 100 mL di THF. La soluzione viene congelata con N_2 liquido e successivamente viene aggiunta una quantità equimolare di tert-butossido di potassio solido. La miscela è lasciata tornare a temperatura ambiente e fatta reagire per 5 h. Dopo una notte a -25 °C il solido color giallino formatosi viene recuperato per filtrazione ed essiccato. Resa complessiva 25%.

2.4 Preparazione dei complessi precursori

2.4.1 Sintesi di Ln(X)(^{Me2}Tp)$_2$ (X = OTf, M = Y, Yb; X = Cl, M = Eu)

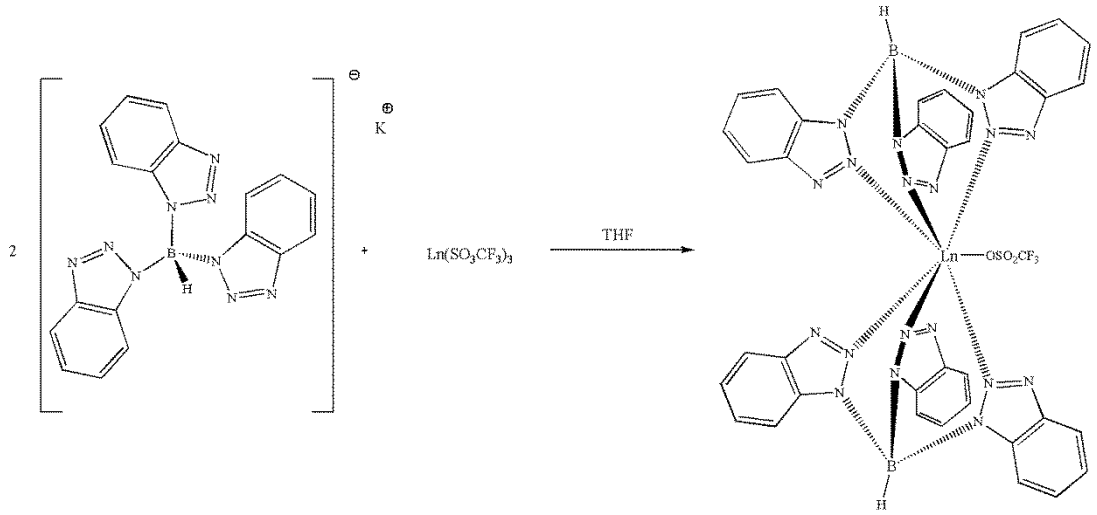
I seguenti complessi sono stati sintetizzati seguendo la metodica riportata in letteratura[39]. (Schema 2.4).



Schema 2.5: Sintesi di Ln(X)(^{Me2}Tp)$_2$ (X = OTf, M = Y, Yb; X = Cl, M = Eu).

Le reazioni sono state condotte in atmosfera inerte. In un pallone da 250 mL sono stati sciolti 672 mg (2.00 mmol) di K[^{Me2}Tp] in 100 mL di tetraidrofurano anidro e 1.00 mmol di LnX_3 anidro (LnX_3 = $Y(OTf)_3$, $Yb(OTf)_3$, $EuCl_3$). La miscela risultante è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 12 ore, quindi è stata portata e secchezza. Il solido residuo è stata lavato con toluene e il prodotto è stato successivamente estratto con CH_2Cl_2. La soluzione organica è stata evaporata a pressione ridotta e il residuo è stato disgregato con esano, filtrato ed essiccato. Resa ≥ 60% in tutti i casi.

2.4.2 Sintesi di Ln(OTf)(Tbtz)$_2$ (M = Y, Yb)



Schema 2.6: Sintesi Ln(OTf)(Tbtz)$_2$ (M = Y, Yb).

Le reazioni sono state condotte in atmosfera inerte. Una soluzione del legante K[Tbtz] (810 mg, 2.00 mmol) in tetraidrofurano anidro (50 mL) è stata lentamente aggiunta ad 1.00 mmol di Ln(OTf)$_3$ (Ln = Y, Yb) in THF (50 mL). La miscela risultante è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 12 ore, al termine delle quali il prodotto viene separato per filtrazione ed essiccato. Resa > 57% in tutti i casi.

Caratterizzazione di Y(OTf)(Tbtz)$_2$

IR (KBr): 2440 cm^{-1} (m) $\nu_{BH.}$

^{1}H NMR ((CD$_3$)$_2$SO, 298 K, δ): 7.96 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 3.0 Hz, *Tbtz*); 7.82 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, *Tbtz*); 7.68 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, *Tbtz*); 7.53 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 3.0 Hz, *Tbtz*); 7.33 – 7.00 (m, 4H, *Tbtz*).

^{1}H NMR ((CD$_3$)$_2$SO, 362 K, δ): 7.86 (m, br, 1H, *Tbtz*); 7.77 (m, 2H, *Tbtz*); 7.33 (m, br, 1H, *Tbtz*); 7.22 (t, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, *Tbtz*); 7.11 (t, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, *Tbtz*).

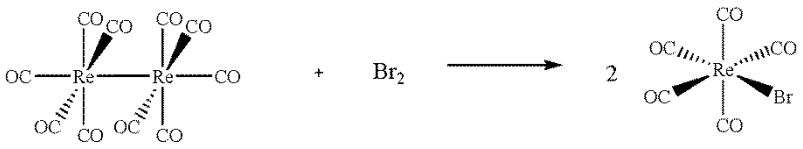
Caratterizzazione di Yb(OTf)(Tbtz)$_2$

IR (KBr): 2436 cm^{-1} (m) $\nu_{BH.}$

^{1}H NMR ((CD$_3$)$_2$SO, 298 K, δ): 8.15 – 7.75 (m, 1H, *Tbtz-H$_4$/H$_7$*); 7.75 – 7.05 (m, 1H, *Tbtz-H$_5$/H$_6$*).

2.4.3 Sintesi di $ReBr(CO)_5$

Il complesso è stato preparato seguendo la metodologia descritta in letteratura[40] e illustrata nello Schema 2.6.

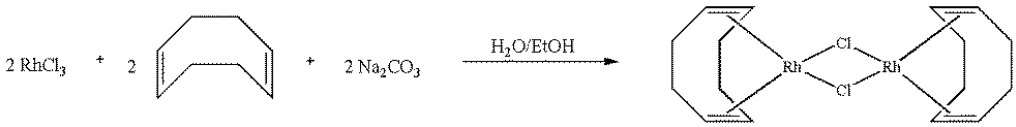


Schema 2.7: Sintesi di $ReBr(CO)_5$.

In un pallone a tre colli da 100 ml sono stati sciolti in atmosfera inerte 1.500 g (2.30 mmol) di $Re_2(CO)_{10}$ in 10 ml di CH_2Cl_2. Alla soluzione sono stati aggiunti goccia a goccia tramite siringa 0.12 mL di Br_2. La soluzione risultante color mattone è stata lasciata reagire per circa un'ora, durante la quale si è osservata la formazione di un precipitato bianco. Il solvente è stato rimosso per evaporazione a pressione ridotta e il solido è stato ricristallizzato impiegando 18 mL di acetone e 36 mL di CH_3OH. Dopo una notte a -25°C, il solido ottenuto è stato filtrato ed essiccato. Resa ≥ 95%.

2.4.4 Sintesi di $[RhCl(COD)]_2$

Il complesso è stato sintetizzato seguendo la metodologia riportata in letteratura[41] e illustrata nello Schema 2.7.



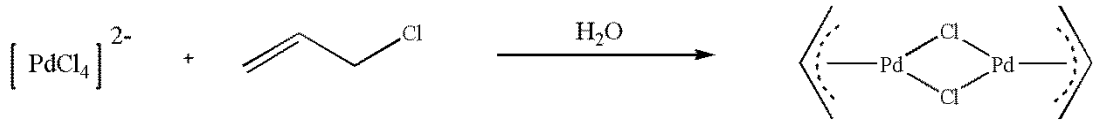
Schema 2.8: Sintesi di $[RhCl(COD)]_2$.

In un pallone a 2 colli da 100 mL, munito di refrigerante a bolle, sono stati posti sotto atmosfera inerte 2.00 g (7.60 mmol) di $RhCl_3$, 810 mg (7.70 mmol) di carbonato di sodio, 16 mL di etanolo e 5.5 mL di H_2O. Tramite siringa sono stati inseriti 3 mL (24.00 mmol) di cicloottadiene (COD) e la soluzione risultante è stata lasciata sotto agitazione per 18 ore a

temperatura ambiente, portando alla formazione di un precipitato di color giallo. Il prodotto ottenuto per filtrazione è stato lavato con una soluzione di H_2O/CH_3OH in rapporto 5/1 ed essiccato. Resa > 75%.

2.4.5 Sintesi di $Pd_2(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2(\mu\text{-}Cl)_2$

Il complesso $Pd_2(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2(\mu\text{-}Cl)_2$ è stato sintetizzato seguendo la metodologia riportata in letteratura[42].

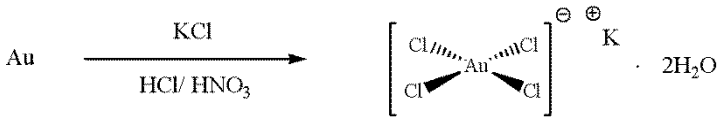


Schema 2.9: Sintesi di $Pd_2(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2(\mu\text{-}Cl)_2$.

Ad un pallone da 100 mL contenente 500 mg (2.82 mmol) di $PdCl_2$ in 50 mL di H_2O è stato aggiunto un largo eccesso di NaCl. La soluzione è stata scaldata sotto agitazione fino a completa dissoluzione di $PdCl_2$. Dopo aver lasciato tornare il sistema a temperatura ambiente, è stato aggiunto cloruro di allile (1.54 mL, 18.90 mmol) e la miscela è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per circa 12 ore, durante le quali si ha la progressiva formazione di un precipitato giallastro. Il solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta e il prodotto è stato estratto dal solido residuo con benzene. Dopo evaporazione del solvente organico, il solido ottenuto è stato lavato con etanolo ed essiccato. Resa > 70%.

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

Il complesso è stato ottenuto secondo la metodologia riportata in letteratura[43].



Schema 2.10: Sintesi di $K[AuCl_4]\cdot 2H_2O$.

In un bicchiere da 250 mL sono stati posti 2.000 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 in forma di cristalli giallo-arancio è stato ottenuto con resa quantitativa.

2.5 Sintesi di nuovi complessi

2.5.1 Sintesi di $Ln(FcCOO)_3$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb)

In un pallone da 100 mL contenente 106 mg (0.46 mmol) di acido ferrocencarbossilico in 10 mL di H_2O è stato aggiunta goccia a goccia e sotto vigorosa agitazione una soluzione acquosa contenente 18 mg (0.46 mmol) di NaOH in 5 mL di H_2O. La miscela di reazione diventa omogenea e assume una colorazione giallo-arancio. Tale soluzione è stata poi aggiunta lentamente ad una soluzione acquosa (10 mL) contenente 0.15 mmol dell'opportuno cloruro anidro $LnCl_3$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb). Si separa progressivamente un prodotto giallo-arancio, che viene filtrato ed essiccato prolungatamente in presenza di anidride fosforica. La resa è stata > 80% in tutti i casi.

Caratterizzazione di $Y(FcCOO)_3$

Analisi elementare: teorica C = 53.12 %, H = 5.87 %; trovata: C = 52.90 %, H = 5.89 %.

IR (KBr): 1521 cm^{-1} (s) ν_{CO}, 1471 cm^{-1} (s) $\nu_{CO.}$

^{1}H NMR ($(CD_3)_2SO$, 325 K, δ): 4.66 (m, slightly br, 2H, *CpCOO-H_2/H_5*); 4.30 (m, slightly br, 2H, *CpCOO-H_3/H_4*); 4.27 (s, 5H, *Cp*).

Caratterizzazione di $Eu(FcCOO)_3$

IR (KBr): 1516 cm^{-1} (s) ν_{CO}, 1485 cm^{-1} (s) $\nu_{CO.}$

^{1}H NMR ($(CD_3)_2SO$, 342 K, δ): 4.08 (s, 5H, *Cp*); 3.52 (s, br, 2H, *CpCOO-H_2/H_5*); 3.46 (s, br, 2H, *CpCOO-H_3/H_4*).

UV-VIS (DMSO, 298 K): 261 nm (ε = 12000 $cm^{-1}M^{-1}$); 300 nm (ε = 3100 $cm^{-1}M^{-1}$); 341 nm (ε = 1500 $cm^{-1}M^{-1}$); 428 nm (ε = 1100 $cm^{-1}M^{-1}$).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 280 nm, nm): very weak, 606 – 630 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$); 677 – 709 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$).

PLE (solid sample, 298 K, $\lambda_{emission}$ = 613 nm, nm): < 375, max 270 (*ligand excitation*).

Caratterizzazione di Tb(FcCOO)$_3$

IR (KBr): 1521 cm^{-1} (s) ν_{CO}, 1468 cm^{-1} (s) $\nu_{CO.}$

Caratterizzazione di Yb(FcCOO)$_3$

IR (KBr): 1524 cm^{-1} (s) ν_{CO}, 1476 cm^{-1} (s) $\nu_{CO.}$

^{1}H NMR ($(CD_3)_2SO$, 295 K, δ): 6.2 (s, very br, 2H, *CpCOO*); 4.64 (s, br, 5H, *CpCOO*); -3.3(s, very br, 2H, *CpCOO*).

2.5.2 Sintesi di Ln(FcCOO)$_3$(N-N) (N-N = phen, Ln = Y, Eu, Yb)

(N-N = ^{Me2}bpy, Ln = Y)

In un pallone da 100 mL sono stati dispersi 0.13 mmol dell'opportuno precursore Ln(FcCOO)$_3$ (Ln = Y, Eu, Yb) in 10 mL di H_2O ed è stata aggiunta una quantità equimolare di 1,10-fenantrolina (phen) o di 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina. La soluzione risultante è stata riscaldata a riflusso per 2 ore. Terminata la reazione la miscela viene raffreddata, filtrata e il prodotto ottenuto è stato opportunamente essiccato. Resa > 90% in tutti i casi.

Caratterizzazione di Y(FcCOO)$_3$(phen)

Analisi elementare: teorica: C = 62.98 %, H = 5.82 %, N = 3.00 %; trovata: C = 62.73 %, H = 5.84 %, N = 2.98 %.

IR (KBr): 1527 cm^{-1} (s) ν_{CO}, 1485 cm^{-1} (s) $\nu_{CO.}$

^{1}H NMR ($(CD_3)_2SO$, 298 K, δ): 9.10 (d, slightly br, 2H, $^3J_{HH}$ = 4.3 Hz, *phen-H$_2$/H$_9$*); 8.49 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, *phen-H$_4$/H$_7$*); 7.99 (s, 2H, *phen-H$_5$/H$_6$*); 7.77 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 4.3 Hz, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, *phen-H$_3$/H$_8$*); 4.63 (s, slightly br, 6H, *CpCOO-H$_2$/H$_5$*); 4.29 (s, slightly br, 6H, *CpCOO-H$_3$/H$_4$*); 4.27 (s, 15H, *Cp*).

Caratterizzazione di Y(FcCOO)$_3$(^{Me2}bpy)

Analisi elementare: teorica: C = 57.28 %, H = 5.69 %, N = 2.73%; trovata: C = 57.05 %, H = 5.71 %, N = 2.72 %.

IR (KBr): 1575 cm^{-1} (s) ν_{CN}, 1532 cm^{-1} (s) ν_{CO}, 1488 cm^{-1} (s) $\nu_{CO.}$

^{1}H NMR ((CD$_3$)$_2$SO, 357 K, δ): 8.51 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 5.0 Hz, ^{Me2}*bpy-H$_2$/H$_{2'}$*); 8.21 (s, 2H, ^{Me2}*bpy-H$_5$/H$_{5'}$*); 7.23 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 5.0 Hz, ^{Me2}*bpy-H$_3$/H$_{3'}$*); 4.66 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, *CpCOO-H$_2$/H$_5$*); 4.28 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, *CpCOO-H$_3$/H$_4$*); 4.26 (s, 15H, *Cp*); 2.41 (s, 6H, ^{Me2}*bpy-Me*).

Caratterizzazione di Eu(FcCOO)$_3$(phen)

IR (KBr): 1577 cm^{-1} (s) ν_{CN}, 1516 cm^{-1} (s) ν_{CO}, 1485 cm^{-1} (s) $\nu_{CO.}$

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 272 nm, nm): very weak, 582 – 602 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$); 605 – 632 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$); 651 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$); 678 -708 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$).

PLE (solid sample, 298 K, $\lambda_{emission}$ = 613 nm, nm): < 375, max 271 (*ligand excitation*).

Caratterizzazione di Yb(FcCOO)$_3$(phen)

IR (KBr): 1580 cm^{-1} (s) ν_{CN}, 1535 cm^{-1} (s) ν_{CO}, 1490 cm^{-1} (s) $\nu_{CO.}$

2.5.3 Sintesi di Ln(FcCOO)(^{Me2}Tp)$_2$ (Ln = Y, Eu, Yb)

La reazione è stata condotta in glove-box. In un pallone da 100 mL sono stati dispersi 0.16 mmol dell'opportuno complesso Ln(X)(^{Me2}Tp)$_2$ (X = OTf, M = Y, Yb; X = Cl, Ln = Eu) in 10 mL di THF. Successivamente viene gocciolata una soluzione in THF (10 mL) contenente una quantità equimolare di Na[FcCOO]. Questo reagente è stato precedentemente sintetizzato per reazione tra acido ferrocencarbossilico e NaOH. La soluzione risultante viene lasciata sotto agitazione per 2 ore, al termine delle quali è stata purificata per filtrazione. Successivamente è stato rimosso il solvente per evaporazione a pressione ridotta e il solido ottenuto è stato disgregato con esano e filtrato. Resa > 70% in tutti i casi.

Caratterizzazione di Y(FcCOO)(^{Me2}Tp)$_2$

IR (KBr): 2543 cm^{-1} (w) ν_{BH}, 1558 cm^{-1} (s) ν_{CO}, 1541 cm^{-1} (s) $\nu_{CO.}$

^{1}H NMR ($CDCl_3$+$(CD_3)_2SO$, 315 K, δ): 5.40 (s, 4H, ^{Me2}*Tp-H$_4$*); 5.34 (s, 2H, ^{Me2}*Tp-H$_4$*); 4.40 (t, 2H, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, *CpCOO-H$_2$/H$_5$*); 3.96 – 3.87 (m, 7H, *CpCOO-H$_3$/H$_4$* + *Cp*); 2.18 – 1.97 (4s, 36H, ^{Me2}*Tp-Me*).

Caratterizzazione di Eu(FcCOO)(^{Me2}Tp)$_2$

Analisi elementare: teorica: C = 59.73 %, H = 6.60, N = 20.39 %; trovata: C = 59.49 %, H = 5.62 %, N = 20.38 %.

IR (KBr): 2546 cm^{-1} (w) ν_{BH}, 1560 cm^{-1} (s) ν_{CO}, 1540 cm^{-1} (s) $\nu_{CO.}$

^{1}H NMR ($(CD_3)_2SO$, 323 K, δ): 5.96 (s, br, 4H, ^{Me2}*Tp-H$_4$*); 5.52 (s, 2H, ^{Me2}*Tp-H$_4$*); 4.53 (s, 5H, *Cp*); 3.71 (t, 2H, $^3J_{HH}$ = 1.7 Hz, *CpCOO*); 3.67 (t, 2H, $^3J_{HH}$ = 1.7 Hz, *CpCOO*); 2.45 – 1.97 (4s, 36H, ^{Me2}*Tp-Me*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 394 nm, nm): very weak, 578 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$); 591, 594 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$); 611, 616, 619 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$); 653 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$); 694, 699 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$).

PLE (solid sample, 298 K, $\lambda_{emission}$ = 616 nm, nm): < 350 (*ligand excitation*); 394 (*Eu^{3+} excitation*).

Caratterizzazione di Yb(FcCOO)(^{Me2}Tp)$_2$

IR (KBr): 2549 cm^{-1} (w) ν_{BH}, 1566 cm^{-1} (s) ν_{CO}, 1438 cm^{-1} (s) $\nu_{CO.}$

^{1}H NMR ($(CD_3)_2SO$, 298 K, δ): 6.88 (s, 5H, *Cp*); 5.72 (s, slightly br, 2H, *CpCOO*); 5.52 (s, slightly br, 2H, *CpCOO*); 2.45 – 1.98 (3s, 36H, ^{Me2}*Tp-Me*); -2.9 (s, very br, ^{Me2}*Tp-H$_4$*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 336 nm, nm): weak, 945 – 1085 ($^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$).

PLE (solid sample, 298 K, $\lambda_{emission}$ = 1000 nm, nm): < 375 (*ligand excitation*).

2.5.4 Sintesi di Ln(FcCOO)(Tbtz)$_2$ (Ln = Y, Yb)

La reazione è stata condotta in glove-box. Una soluzione contenente 0.15 mmol di Na[FcCOO] in 10 mL di THF viene aggiunta goccia a goccia ad un pallone contenente 0.15 mmol dell'opportuno precursore Ln(OTf)(Tbtz)$_2$ (Ln = Y, Yb) in 10 mL di THF. La miscela risultante è stata lasciata sotto agitazione per 2 ore a temperatura ambiente. Dopo purificazione per centrifugazione, il solvente è stato rimosso per evaporazione a pressione ridotta e il solido residuo è stato triturato con esano, filtrato ed essiccato. Resa > 60% in entrambi i casi.

Caratterizzazione di Y(FcCOO)(Tbtz)$_2$

IR (KBr): 2431 cm^{-1} (w) ν_{BH}, 1541 cm^{-1} (m) ν_{CO}.

^{1}H NMR ((CD$_3$)$_2$SO, 298 K, δ): 8.10 – 6.75 (m, 24H, *Tbtz*); 4.63 (s, slightly br, 2H, *CpCOO-H$_2$/H$_5$*); 4.31 (s, slightly br, 2H, *CpCOO-H$_3$/H$_4$*); 4.27 (s, 5H, *Cp*).

^{1}H NMR ((CD$_3$)$_2$SO, 357 K, δ): 7.90 – 7.70 (m, 12H, *Tbtz-H$_4$/H$_7$*); 7.35 – 7.00 (m, 12H, *Tbtz-H$_5$/H$_6$*); 4.65 (s, slightly br, 2H, *CpCOO-H$_2$/H$_5$*); 4.32 (s, slightly br, 2H, *CpCOO-H$_3$/H$_4$*); 4.26 (s, 5H, *Cp*).

Caratterizzazione di Yb(FcCOO)(Tbtz)$_2$

Analisi elementare: teorica: C = 50.49 %, H = 2.97 %, N = 28.60; trovata: C = 50.28 %, H = 2.98 %, N = 28.48 %.

IR (KBr): 2431 cm^{-1} (w) ν_{BH}, 1541 cm^{-1} (m) $\nu_{CO.}$

^{1}H NMR ((CD$_3$)$_2$SO, 319 K, δ): 8.10- 7.60 (m, 12H, *Tbtz-H$_4$/H$_7$*); 7.60 – 6.95 (m, 12H, *Tbtz-H$_5$/H$_6$*); 5.70 (s, slightly br, 5H, *Cp*); 2.96 (s, slightly br, 2H, *CpCOO*); -0.03 (s, slightly br, 2H, *CpCOO*).

2.5.5 Sintesi di Ln(pzCOO)$_3$ (Ln = Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb)

In un pallone da 100 mL sono state disciolte 3.00 mmol di acido pirazincarbossilico (pzCOOH) in 20 mL di etanolo ed è stata aggiunta una quantità equimolare di *tert*-butossido di potassio, con ottenimento di una sospensione lattiginosa. Tale miscela è stata successivamente aggiunta lentamente ad un pallone contenente 1.00 mmol dell'opportuno cloruro LnCl$_3$ (Ln = Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb) in 100 mL di H$_2$O. La miscela di reazione è stata poi riscaldata a riflusso per 2 ore, al termine delle quali i solventi sono stati rimossi mediante evaporazione a pressione ridotta. Il solido residuo è stato disgregato con metanolo, filtrato ed essiccato. Resa > 80% in tutti i casi.

Caratterizzazione di Y(pzCOO)$_3$

IR (KBr): 1630 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR (D$_2$O, 298 K, δ): 8.99 (s, slightly br, 1H, *pzCOO-H$_3$*); 8.64 (s, slightly br, 2H, *pzCOO-H$_6$/H$_5$*). ^{1}H NMR (D$_2$O, 325 K, δ): 9.34 (s, slightly br, 1H, *pzCOO-H$_3$*); 8.99, 8.95 (AB spin system, slightly br, 2H, *pzCOO-H$_6$/H$_5$*).

Caratterizzazione di Sm(pzCOO)$_3$

IR (KBr): 1616 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 8.94 (s, br, 1H, *pzCOO*); 8.13 (s, br, 1H, *pzCOO*).

^{1}H NMR (D_2O, 311 K, δ): 9.17 (s, br, 1H, *pzCOO*); 8.34 (s, br, 1H, *pzCOO*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 365 nm, nm): strong, 561 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$, 6.8%); 596, 599, 616 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$, 44.5%); 642, 647 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$, 37.3%); 707 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$, 11.4%).

τ (solid sample, $\lambda_{excitation}$ = 350 nm, $\lambda_{emission}$ = 642 nm, μs): 8. Q_i < 1%.

Caratterizzazione di Eu(pzCOO)$_3$

IR (KBr): 1616 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

UV-VIS (H_2O, 298 K): 269 nm (ε = 16700 cm^{-1}M^{-1}); 309 nm (ε = 1500 cm^{-1}M^{-1}).

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 9.01 (s, br, 1H, *pzCOO*); 8.30 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*); 6.90 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 341 nm, nm): very strong, 579 ($^5D_0\rightarrow{}^7F_0$, 0.4%); 591, 594 ($^5D_0\rightarrow{}^7F_1$, 6.6%); 615, 618 ($^5D_0\rightarrow{}^7F_2$, 44.4%); 650 ($^5D_0\rightarrow{}^7F_3$, 1.5%); 690, 699 ($^5D_0\rightarrow{}^7F_4$, 47.1%).

PLE (solid sample, 298 K, $\lambda_{emission}$ = 618 nm, nm): < 375, max 322 (*ligand excitation*); 375, 381, 385, 395, 398, 404, 416, 465 (*Eu^{3+} excitation*).

τ (solid sample, $\lambda_{excitation}$ = 340 nm, $\lambda_{emission}$ = 613 nm, ms): 0.968. Q_i = 73%.

Caratterizzazione di Tb(pzCOO)$_3$

IR (KBr): 1619 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

UV-VIS (H_2O, 298 K): 269 nm (ε = 17800 cm^{-1}M^{-1}); 309 nm (ε = 1400 cm^{-1}M^{-1}).

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 9.62 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*); -26.75 (s, br, 1H, *pzCOO*); -99.8 (s, very br, 1H, *pzCOO*).

^{1}H NMR (D_2O, 333 K, δ): 13.0 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*); -16.47 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*); -69.58 (s, br, 1H, *pzCOO*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 300 nm, nm): very strong, 490 ($^5D_4\rightarrow{}^7F_6$, 22.3%); 543, 546 ($^5D_4\rightarrow{}^7F_5$, 58.4%); 582, 586 ($^5D_4\rightarrow{}^7F_4$, 11.8%); 621 ($^5D_4\rightarrow{}^7F_3$, 5.3%); 648 ($^5D_4\rightarrow{}^7F_2$, 1.0%); 667 ($^5D_4\rightarrow{}^7F_1$, 0.6%); 677 ($^5D_4\rightarrow{}^7F_0$, 0.6%).

PLE (solid sample, 298 K, $\lambda_{emission}$ = 546 nm, nm): < 400 (*ligand excitation*); 378 (*Tb^{3+}* excitation).

τ (solid sample, $\lambda_{excitation}$ = 340 nm, $\lambda_{emission}$ = 545 nm, ms): 1.125 ms. Q_i = 24%.

Caratterizzazione di Dy(pzCOO)$_3$

IR (KBr): 1622 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 22.44 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*); -27.03 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*); -105.3 (s, very br, 1H, *pzCOO*).

^{1}H NMR (D_2O, 311 K, δ): 21.50 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*); -24.17 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*); -96.96 (s, br, 1H, *pzCOO*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 356 nm, nm): strong, 480 ($^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$, 30.1%); 573 ($^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$, 61.9%); 660 ($^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$, 8.0%).

τ (solid sample, $\lambda_{excitation}$ = 350 nm, $\lambda_{emission}$ = 573 nm, μs): 5. Q_i = 1%.

Caratterizzazione di Yb(pzCOO)$_3$

IR (KBr): 1627 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 21.49 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*); 13.59 (s, 1H, *pzCOO*); 6.52 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*).

^{1}H NMR (D_2O, 314 K, δ): 20.70 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*); 13.44 (s, 1H, *pzCOO*); 6.91 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 372 nm, nm): weak, 930 – 1080 ($^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$).

PLE (solid sample, 298 K, $\lambda_{emission}$ = 1000 nm, nm): < 500, max 372 (*ligand excitation*).

2.5.6 Sintesi di Ln(pzCOO)$_3$(phen) (Ln = Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb)

In un pallone da 250 mL, munito di refrigerante a bolle, sono stati disciolti 90 mg (0.50 mmol) di 1,10-fenantrolina e 0.50 mmol dell'opportuno precursore Ln(pzCOO)$_3$ (Ln = Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb) in 100 mL di H_2O. La soluzione così preparata è stata riscaldata a riflusso sotto vigorosa agitazione per 5 ore. Terminata la reazione, il solvente è stato rimosso per evaporazione a pressione ridotta e il prodotto cosi ottenuto è stato disgregato con etanolo, filtrato ed essiccato. Resa > 90% in tutti i casi.

Caratterizzazione di Y(pzCOO)$_3$(phen)

IR (KBr): 1627 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 8.95 (m, slightly br, 3H, *pzCOO-H$_3$*); 8.83 (m, slightly br, 2H, *phen-H$_2$/H$_9$*); 8.65 – 8.54 (m, 6H, *pzCOO-H$_5$/H$_6$*); 8.13 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, *phen-H$_4$/H$_7$*); 7.54 (m, slightly br, 2H, *phen-H$_3$/H$_8$*); 7.50 (s, 2H, *phen-H$_5$/H$_6$*).

Caratterizzazione di Sm(pzCOO)$_3$(phen)

Analisi elementare: teorica: C = 59.47 %, H = 3.74 %, N = 19.81; trovata: C = 59.24 %, H = 3.75 %, N = 19.73 %.

IR (KBr): 1622 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR ($(CD_3)_2SO$, 295 K, δ): 9.22 (s, br, 3H, *pzCOO*); 9.13 (s, br, 2H, *phen-H$_2$/H$_9$*); 8.50 (d, slightly br, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, *phen-H$_4$/H$_7$*); 8.40 (s, br, 3H, *pzCOO*); 7.99 (s, 2H, *phen-H$_5$/H$_6$*); 7.78 (m, slightly br, 2H, *phen-H$_3$/H$_8$*); 7.43 (s, br, 3H, *pzCOO*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 365 nm, nm): strong, 562 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$, 7.1%); 596, 599, 616 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$, 45.0%); 642, 649 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$, 37.9%); 707 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$, 10.0%).

τ (solid sample, $\lambda_{excitation}$ = 350 nm, $\lambda_{emission}$ = 642 nm, μs): 13. Q_i < 1%.

Caratterizzazione di Eu(pzCOO)$_3$(phen)

IR (KBr): 1619 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

UV-VIS (H_2O, 298 K): 201 nm (ε = 29200 cm^{-1}M^{-1}); 224 nm (ε = 26300 cm^{-1}M^{-1}); 267 nm (ε = 32200 cm^{-1}M^{-1}); 310 nm (ε = 1900 cm^{-1}M^{-1}).

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 9.58 (s, br, 3H, *pzCOO*); 8.34 (s, 3H, *pzCOO*); 8.08 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, *phen-H$_4$/H$_7$*); 7.35 (s, 2H, *phen-H$_5$/H$_6$*); 7.17 (m, slightly br, 2H, *phen-H$_3$/H$_8$*); 6.67 (s, 3H, *pzCOO*).

^{1}H NMR (D_2O, 310 K, δ): 9.57 (s, slightly br, 3H, *pzCOO*); 8.47 (s, 3H, *pzCOO*); 8.34 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, *phen-H$_4$/H$_7$*); 7.63 (s, 2H, *phen-H$_5$/H$_6$*); 7.39 (dd, slightly br, 2H, $^3J_{HH}$ = 4.3 Hz, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, *phen-H$_3$/H$_8$*); 7.05 (s, very br, *phen-H$_2$/H$_9$*); 6.96 (s, 3H, *pzCOO*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 320 nm, nm): very strong, 579 ($^5D_0\rightarrow{}^7F_0$, 0.2%); 591, 594 ($^5D_0\rightarrow{}^7F_1$, 7.4%); 616 ($^5D_0\rightarrow{}^7F_2$, 39.2%); 651 ($^5D_0\rightarrow{}^7F_3$, 1.5%); 688, 696 ($^5D_0\rightarrow{}^7F_4$, 51.7%).

PLE (solid sample, 298 K, $\lambda_{emission}$ = 616 nm, nm): < 400 (*ligand excitation*); 394, 416, 464 (*Eu^{3+} excitation*).

τ (solid sample, $\lambda_{excitation}$ = 320 nm, $\lambda_{emission}$ = 616 nm, ms): 0.421. Q_i = 28%.

Caratterizzazione di Tb(pzCOO)$_3$(phen)

IR (KBr): 1625 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 11.3 (s, very br, 2H, *phen*); 7.49 (s, slightly br, 3H, *pzCOO*); 1.3 (s, very br, 2H, *phen*); -4.6 (s, very br, 2H, *phen*); -30.94 (s, slightly br, 3H, *pzCOO*); -107.10 (s, br, 3H, *pzCOO*).

^{1}H NMR (D_2O, 310 K, δ): 11.1 (s, very br, 2H, *phen*); 8.63 (s, slightly br, 3H, *pzCOO*); 1.9 (s, very br, 2H, *phen*); -3.5 (s, very br, 2H, *phen*); -26.55 (s, slightly br, 3H, *pzCOO*); -93.72 (s, br, 3H, *pzCOO*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 320 nm, nm): very strong, 489 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, 21.7%); 545 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, 56.2%); 583 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$, 13.5%); 620 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$, 6.1%); 648 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$, 1.2%); 667 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$, 0.6%); 678 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$, 0.6%).

PLE (solid sample, 298 K, $\lambda_{emission}$ = 544 nm, nm): < 375 (*ligand excitation*); 378 (Tb^{3+} *excitation*).

τ (solid sample, $\lambda_{excitation}$ = 330 nm, $\lambda_{emission}$ = 545 nm, ms): 0.742. Q_i = 16%.

Caratterizzazione di Dy(pzCOO)$_3$(phen)

IR (KBr): 1627 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR ($(CD_3)_2SO$, 298 K, δ): 33.0 (s, very br, *pzCOO*); 9.02 (s, br, 2H, *phen*); 8.60 (s, br, 2H, *phen*); 8.04 (s, br, 2H, *phen*); 7.85 (s, br, 2H, *phen*); -44.86 (s, br, 3H, *pzCOO*).

^{1}H NMR ($(CD_3)_2SO$, 320 K, δ): 19.41 (s, br, 3H, *pzCOO*); 10.65 – 6.55 (m, br, 8H, *phen*); -38.65 (s, br, 3H, *pzCOO*); -140.9 (s, very br, *pzCOO*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 356 nm, nm): strong, 480 ($^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, 25.1%); 573 ($^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, 68.1%); 660 ($^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$, 6.8%).

τ (solid sample, $\lambda_{excitation}$ = 350 nm, $\lambda_{emission}$ = 573 nm, μs): 5. Q_i = 1%.

Caratterizzazione di Yb(pzCOO)$_3$(phen)

IR (KBr): 1639 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 19.09 (s, br, 3H, *pzCOO*); 12.44 (s, br, 3H, *pzCOO*); 9.12 (s, br, 2H, *phen*); 6.44 (s, br, 3H, *pzCOO*).

^{1}H NMR (D_2O, 311 K, δ): 18.84 (s, br, 3H, *pzCOO*); 12.63 (s, br, 3H, *pzCOO*); 9.22 (s, br, 2H, *phen*); 6.95 (s, br, 3H, *pzCOO*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 355 nm, nm): medium, 930 – 1080, max 980, 1006 ($^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$).

PLE (solid sample, 298 K, $\lambda_{emission}$ = 1000 nm, nm): < 500, max 355 (*ligand excitation*).

2.5.7 Sintesi di $[Ln(pzCOO)_3(mer\text{-}ReBr(CO)_3)]_n$ (Ln = Y, Yb)

In un pallone a tre colli, munito di refrigerante a bolle e setto forabile, sono stati posti sotto atmosfera inerte 119 mg (0.29 mmol) di $ReBr(CO)_5$ e 0.29 mmol di $Ln(pzCOO)_3$ (Ln = Y, Yb). Tramite siringa sono stati successivamente introdotti 10 mL di THF anidro e la soluzione così ottenuta è stata riscaldata a riflusso sotto vigorosa agitazione per 5 ore. Terminata la reazione il solvente è stato rimosso a pressione ridotta, quindi il solido è stato disgregato con etanolo, filtrato ed essiccato. Resa > 60% in entrambi i casi.

Caratterizzazione di $[Y(pzCOO)_3(mer\text{-}ReBr(CO)_3)]_n$

IR (KBr): 2028 cm^{-1} (s) $\nu_{CO,}$ 1960 cm^{-1} (sh) $\nu_{CO,}$ 1910 cm^{-1} (s) $\nu_{CO,}$ 1630 cm^{-1} (s) $\nu_{COO.}$

IR (DMSO): 2033 cm^{-1} (s) $\nu_{CO,}$ 1927 cm^{-1} (s) $\nu_{CO,}$ 1876 cm^{-1} (s) $\nu_{CO.}$

UV-VIS (DMSO, 298 K): 289 nm (ε = 19700 $cm^{-1}M^{-1}$); < 540 nm (*MLCT*, ε = 2900 $cm^{-1}M^{-1}$ a 402 nm).

^{1}H NMR ($(CD_3)_2SO$, 320 K, δ): 9.21 (d, 2H, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, *pzCOO-H$_3$*); 9.14 (d, 2H, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, *pzCOO-H$_3$*); 9.05 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 3.1 Hz, *pzCOO-H$_6$*); 8.93 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 2.8 Hz, *pzCOO-H$_6$*); 8.80 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 3.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, *pzCOO-H$_5$*); 8.69 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 2.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, *pzCOO-H$_5$*).

Caratterizzazione di $[Yb(pzCOO)_3(mer\text{-}ReBr(CO)_3)]_n$

IR (KBr): 2028 cm^{-1} (s) $\nu_{CO,}$ 1904 cm^{-1} (s) $\nu_{CO,}$ 1625 cm^{-1} (s) $\nu_{COO.}$

2.5.8 Sintesi di $Ln(pzCOO)_3(RhCl(COD))$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb)

In un pallone da 250 mL, munito di agitazione magnetica, sono state sciolte 0.29 mmol di $Ln(pzCOO)_3$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb) in 100 mL di H_2O. Alla soluzione così ottenuta sono stati aggiunti 72 mg (0.15 mmol) di $[RhCl(COD)]_2$, ottenendo una miscela eterogenea che è stata lasciata sotto vigorosa agitazione per 24 ore. La soluzione omogenea gialla risultante è stata evaporata a pressione ridotta e il solido così ottenuto è stato disgregato con THF, filtrato ed essiccato. Resa > 85% in tutti i casi.

Caratterizzazione di Y(pzCOO)$_3$(RhCl(COD))

IR (KBr): 1639 cm^{-1} (s) $\nu_{CO.}$

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 9.04 (s, slightly br, 2H, *pzCOO*); 8.82 (m, 1H, *pzCOO*); 8.69 (s, slightly br, 2H, *pzCOO*); 8.64 (s, slightly br, 2H, *pzCOO*); 8.56 (m, 1H, *pzCOO*); 8.48 (m, 1H, *pzCOO*); 6.22 (m, 2H, *COD-CH*); 2.6 – 1.6 (m, 8H, *COD-CH$_2$*).

^{1}H NMR (D_2O, 320 K, δ): 9.36 (s, slightly br, 2H, *pzCOO*); 9.13 (m, 1H, *pzCOO*); 9.01 (s, slightly br, 2H, *pzCOO*); 8.93 (s, slightly br, 2H, *pzCOO*); 8.87 (m, 1H, *pzCOO*); 8.78 (m, 1H, *pzCOO*); 6.53 (m, 2H, *COD-CH*); 4.98 (m, 2H, *COD-CH*); 2.6 – 1.6 (m, 8H, *COD-CH$_2$*).

Caratterizzazione di Eu(pzCOO)$_3$(RhCl(COD))

IR (KBr): 1636 cm^{-1} (s) $\nu_{CO.}$

UV-VIS (H_2O, 298 K): 206 nm (ε = 46300 cm^{-1}M^{-1}); 269 nm (ε = 19800 cm^{-1}M^{-1}); < 460 nm (*MLCT*, ε = 1500 cm^{-1}M^{-1} a 400 nm).

^{1}H NMR (D_2O, 311 K, δ): 10.66 (s, slightly br, 2H, *pzCOO*); 9.01 (m, 1H, *pzCOO*); 8.80 (s, slightly br, 2H, *pzCOO*); 8.75 (m, 1H, *pzCOO*); 8.66 (m, 1H, *pzCOO*); 7.04 (s, slightly br, 2H, *pzCOO*); 6.41 (m, 2H, *COD-CH*); 4.88 (m, 2H, *COD-CH*); 2.6 – 1.6 (m, 8H, *COD-CH$_2$*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 254 nm, nm): very weak, 591 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$); 615 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$); 694 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$).

Caratterizzazione di Tb(pzCOO)$_3$(RhCl(COD))

Analisi elementare: teorica: C = 37.31 %, H = 3.38 %, N = 10.44 %, Cl = 4.41 %; trovata : C = 37.16 %, H = 3.39 %, N = 10.39 %, Cl = 4.47 %.

IR (KBr): 1639 cm^{-1} (s) $\nu_{CO.}$

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 254 nm, nm): very weak, 543 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$).

Caratterizzazione di Yb(pzCOO)$_3$(RhCl(COD))

IR (KBr): 1644 cm^{-1} (s) $\nu_{CO.}$

2.5.9 Sintesi di $Ln(pzCOO)_3(Pd(C_3H_5)Cl)$ (Ln = Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb)

In un pallone da 250 mL, munito di agitazione magnetica, sono state sciolte 0.27 mmol di $Ln(pzCOO)_3$ (Ln = Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb) in 100 mL di H_2O. Alla soluzione così ottenuta sono stati aggiunti 50 mg (0.14 mmol) di $Pd_2(C_3H_5)_2(\mu\text{-}Cl)_2$ e la miscela eterogenea così ottenuta è stata lasciata sotto vigorosa agitazione per 24 ore. Il solvente è stato poi rimosso per evaporazione dalla risultante soluzione omogenea e il solido residuo è stato disgregato con etanolo, lavato con CH_2Cl_2, filtrato ed essiccato. Resa > 90% in tutti i casi.

Caratterizzazione di $Y(pzCOO)_3(Pd(C_3H_5)Cl)$

IR (KBr): 1627 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 9.06 (s, slightly br, 3H, *pzCOO-H_3*); 8.73 (m, slightly br, 3H, *pzCOO-H_6*); 8.64 (s, slightly br, 3H, *pzCOO-H_5*); 5.67 (tt, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 12.3 Hz, *allyl-central*); 4.16 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, *allyl-syn*); 3.17 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 12.3 Hz, *allyl-anti*).

Caratterizzazione di $Sm(pzCOO)_3(Pd(C_3H_5)Cl)$

IR (KBr): 1622 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 9.06 (s, br, 3H, *pzCOO*); 8.33 (s, br, 3H, *pzCOO*); 5.69 (m, slightly br, 1H, *allyl-central*); 4.18 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.3 Hz, *allyl-syn*); 2.71 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 12.2 Hz, *allyl-anti*).

^{1}H NMR (D_2O, 311 K, δ): 9.22 (s, br, 3H, *pzCOO*); 8.50 (s, br, 3H, *pzCOO*); 5.89 (tt, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.3 Hz, $^3J_{HH}$ = 12.2 Hz, *allyl-central*); 4.39 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.3 Hz, *allyl-syn*); 3.39 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 12.2 Hz, *allyl-anti*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 365 nm, nm): weak, 561 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$, 7.4%); 596, 616 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$, 44.7%); 642 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$, 37.9%); 707 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$, 10.0%).

τ (solid sample, $\lambda_{excitation}$ = 350 nm, $\lambda_{emission}$ = 642 nm, μs): 8. Q_i < 1%.

Caratterizzazione di $Eu(pzCOO)_3(Pd(C_3H_5)Cl)$

IR (KBr): 1622 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

UV-VIS (H_2O, 298 K): 204 nm (ε = 26500 $cm^{-1}M^{-1}$); 269 nm (ε = 19100 $cm^{-1}M^{-1}$); 310 nm (ε = 2100 $cm^{-1}M^{-1}$).

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 9.70 (s, slightly br, 3H, *pzCOO*); 8.59 (s, slightly br, 3H, *pzCOO*); 7.25 (s, br, 3H, *pzCOO*); 5.67 (tt, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 12.3 Hz, *allyl-central*); 4.16 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, *allyl-syn*); 3.17 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 12.3 Hz, *allyl-anti*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 310 nm, nm): strong, 579 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, 0.5%); 591, 594 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, 9.8%); 616 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, 51.8%); 651 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, 1.8%); 690, 699 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, 36.1%).

PLE (solid sample, 298 K, $\lambda_{emission}$ = 616 nm, nm): < 350, max 268, 315 (*ligand excitation*); 394, 464 (*Eu^{3+} excitation*).

τ (solid sample, $\lambda_{excitation}$ = 320 nm, $\lambda_{emission}$ = 616 nm, ms): 0.493. Q_i = 25%.

Caratterizzazione di $Tb(pzCOO)_3(Pd(C_3H_5)Cl)$

IR (KBr): 1625 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 9.91 (s, slightly br, 3H, *pzCOO*); 5.30 (s, slightly br, 1H, *allyl-central*); 3.68 (s, slightly br, 2H, *allyl-syn*); 2.71 (s, slightly br, 2H, *allyl-syn*); -33.7 (s, very br, 3H, *pzCOO*); -122.7 (s, very br, 3H, *pzCOO*).

^{1}H NMR (D_2O, 315 K, δ): 11.83 (s, slightly br, 3H, *pzCOO*); 5.72 (s, slightly br, 1H, *allyl-central*); 4.14 (s, slightly br, 2H, *allyl-syn*); 3.16 (s, slightly br, 2H, *allyl-syn*); -26.5 (s, very br, 3H, *pzCOO*); -104.1 (s, very br, 3H, *pzCOO*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 320 nm, nm): weak, 489 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, 24.6%); 544 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, 56.9%); 584 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$, 12.2%); 621 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$, 4.8%); 647 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$, 0.9%); 667 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$, 0.3%); 677 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$, 0.3%).

PLE (solid sample, 298 K, $\lambda_{emission}$ = 544 nm, nm): < 375, max 269, 317 (*ligand excitation*).

τ (solid sample, $\lambda_{excitation}$ = 320 nm, $\lambda_{emission}$ = 544 nm, ms): 0.044 ms. Q_i = 1%.

Caratterizzazione di $Dy(pzCOO)_3(Pd(C_3H_5)Cl)$

Analisi elementare: teorica: C = 40.02 %, H = 3.53 %, N = 14.74 %, Cl = 6.22 %; trovata : C = 39.85 %, H = 3.54 %, N = 14.68 %, Cl = 6.24 %.

IR (KBr): 1627 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 25.21 (s, br, 3H, *pzCOO*); 5.64 (s, br, 1H, *allyl-central*); 3.99 (s, slightly br, 2H, *allyl-syn*); 3.05 (s, slightly br, 2H, *allyl-anti*); -30.45 (s, br, 3H, *pzCOO*); -128.71 (s, br, 3H, *pzCOO*).

^{1}H NMR (D_2O, 311 K, δ): 23.40 (s, br, 3H, *pzCOO*); 5.88 (s, br, 1H, *allyl-central*); 4.30 (s, slightly br, 2H, *allyl-syn*); 3.31 (s, slightly br, 2H, *allyl-anti*); -24.74 (s, br, 3H, *pzCOO*); -120.00 (s, br, 3H, *pzCOO*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 356 nm, nm): weak, 480 ($^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$, 30.1%); 573 ($^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$, 60.1%); 660 ($^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$, 9.8%).

τ (solid sample, $\lambda_{excitation}$ = 350 nm, $\lambda_{emission}$ = 573 nm, μs): 5. Q_i = 1%.

Caratterizzazione di Yb(pzCOO)$_3$(Pd(C$_3$H$_5$)Cl)

IR (KBr): 1633 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 19.5 (s, very br, *pzCOO*); 12.05 (s, br, 3H, *pzCOO*); 6.58 (s, br, 3H, *pzCOO*); 5.74 (tt, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, $^3J_{HH}$ = 12.4 Hz, *allyl-central*); 4.25 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, *allyl-syn*); 3.25 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 12.4 Hz, *allyl-anti*).

^{1}H NMR (D_2O, 311 K, δ): 18.4 (s, very br, *pzCOO*); 12.02 (s, br, 3H, *pzCOO*); 6.86 (s, br, 3H, *pzCOO*); 5.92 (tt, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, $^3J_{HH}$ = 12.4 Hz, *allyl-central*); 4.43 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, *allyl-syn*); 3.43 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 12.4 Hz, *allyl-anti*).

2.5.10 Sintesi di Ln(pzCOO)$_3$(Pd(C$_3$H$_5$)Cl)$_3$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb)

In un pallone da 250 mL, munito di agitazione magnetica, sono state sciolte 0.18 mmol di Ln(pzCOO)$_3$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb) in 100 mL di H_2O. Alla soluzione così ottenuta sono stati aggiunti 100 mg (0.27 mmol) di $Pd_2(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2(\mu\text{-}Cl)_2$, con ottenimento di una miscela eterogenea che è stata lasciata sotto vigorosa agitazione per 24 ore. La soluzione omogenea formatasi al termine della reazione è stata evaporata a pressione ridotta e il solido così ottenuto è stato disgregato con etanolo, lavato con CH_2Cl_2, filtrato ed essiccato. Resa > 90% in tutti i casi.

Caratterizzazione di Y(pzCOO)$_3$(Pd(C$_3$H$_5$)Cl)$_3$

Analisi elementare: teorica: C = 31.19 %, H = 3.27 %, N = 9.09 %, Cl = 11.51 %; trovata: C = 31.06 %, H = 3.28 %, N = 9.05 %, Cl = 11.55 %.

IR (KBr): 1633 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 9.10 (s, slightly br, 1H, *pzCOO-H$_3$*); 8.80 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 3.0 Hz, *pzCOO-H$_6$*); 8.57 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 3.0 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, *pzCOO-H$_5$*); 5.67 (tt, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.1

Hz, $^3J_{HH}$ = 12.3 Hz, *allyl-central*); 4.16 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, *allyl-syn*); 3.17 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 12.3 Hz, *allyl-anti*).

Caratterizzazione di $Eu(pzCOO)_3(Pd(C_3H_5)Cl)_3$

IR (KBr): 1627 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

UV-VIS (H_2O, 298 K): 209 nm (ε = 48000 $cm^{-1}M^{-1}$); 271 nm (ε = 23600 $cm^{-1}M^{-1}$); 310 nm (ε = 3600 $cm^{-1}M^{-1}$).

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 9.44 (s, br, 3H, *pzCOO*); 8.84 (d, 3H, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, *pzCOO*); 8.36 (s, br, 3H, *pzCOO*); 5.69 (tt, 3H, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, $^3J_{HH}$ = 12.4 Hz, *allyl-central*); 4.18 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, *allyl-syn*); 3.18 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 12.4 Hz, *allyl-anti*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 310 nm, nm): medium, 579 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, 0.7%); 591, 594 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, 10.5%); 616 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, 49.8%); 650 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, 2.3%); 688, 696 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, 36.7%).

PLE (solid sample, 298 K, $\lambda_{emission}$ = 616 nm, nm): < 350, max 271, 312 (*ligand excitation*); 394, 464 (*Eu^{3+} excitation*).

τ (solid sample, $\lambda_{excitation}$ = 320 nm, $\lambda_{emission}$ = 616 nm, ms): 0.383. Q_i = 18%.

Caratterizzazione di $Tb(pzCOO)_3(Pd(C_3H_5)Cl)_3$

IR (KBr): 1627 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 10.1 (s, very br, 1H, *pzCOO*); 5.30 (s, br, 1H, *allyl-central*); 3.75 (s, br, 2H, *allyl-syn*); 2.76 (s, br, 2H, *allyl-anti*).

^{1}H NMR (D_2O, 311 K, δ): 10.9 (s, very br, 1H, *pzCOO*); 5.59 (m, br, 1H, *allyl-central*); 4.04 (s,slightly br, 2H, *allyl-syn*); 3.06 (m, slightly br, 2H, *allyl-anti*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 310 nm, nm): weak, 489 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, 26.4%); 544 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, 56.1%); 584 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$, 12.1%); 620 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$, 5.4%).

PLE (solid sample, 298 K, $\lambda_{emission}$ = 544 nm, nm): < 350, max 270, 308 (*ligand excitation*).

τ (solid sample, $\lambda_{excitation}$ = 330 nm, $\lambda_{emission}$ = 545 nm, ms): 0.040. Q_i = 1%.

Caratterizzazione di $Yb(pzCOO)_3(Pd(C_3H_5)Cl)_3$

Analisi elementare: teorica: C = 29.63 %, H = 4.12 %, N = 7.15 %, Cl = 9.05 %; trovata : C = 29.51 %, H = 4.14 %, N = 7.12 %, Cl = 9.08 %.

IR (KBr): 1636 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 10.98 (s, br, 1H, *pzCOO*); 7.70 (s, br, 1H, *pzCOO*); 5.80 (tt, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, $^3J_{HH}$ = 12.3 Hz, *allyl-central*); 4.30 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, *allyl-syn*); 3.31 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 12.3 Hz, *allyl-anti*).

^{1}H NMR (D_2O, 310 K, δ): 14.6 (s, very br, *pzCOO*); 11.00 (s, br, 1H, *pzCOO*); 7.83 (s, br, 1H, *pzCOO*); 5.96 (tt, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, $^3J_{HH}$ = 12.3 Hz, *allyl-central*); 4.46 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, *allyl-syn*); 3.47 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 12.3 Hz, *allyl-anti*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 480 nm, nm): very weak, 960 – 1065 ($^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$).

PLE (solid sample, 298 K, $\lambda_{emission}$ = 1000 nm, nm): 390 – 590, max 479 (*ligand excitation*).

2.5.11 Sintesi di $Ln(pzCOO)_3(AuCl_3)$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb)

In un pallone da 100 mL, munito di agitazione magnetica, sono state sciolte 0.26 mmol dell'opportuno complesso $Ln(pzCOO)_3$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb) in 20 ml di H_2O. A tale soluzione è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione acquosa contenente 110 mg (0.26 mmol) di $K[AuCl_4]\cdot H_2O$. Si osserva la progressiva comparsa di un precipitato giallognolo, che è stato separato per filtrazione dopo 30 minuti ed essiccato. Resa > 95% in tutti i casi.

Caratterizzazione di $Y(pzCOO)_3(AuCl_3)$

IR (KBr): 1627 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR ($(CD_3)_2SO$, 298 K, δ): 9.20 (d, 1H, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, *pzCOO-H_3*); 8.94 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 2.7 Hz, *pzCOO-H_6*); 8.72 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 2.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, *pzCOO-H_5*).

Caratterizzazione di $Eu(pzCOO)_3(AuCl_3)$

IR (KBr): 1622 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 10.66 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*); 8.74 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*); 7.11 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*).

^{1}H NMR (D_2O, 347 K, δ): 10.04 (s, br, 1H, *pzCOO*); 9.12 (s, br, 1H, *pzCOO*); 8.29 (s, br, 1H, *pzCOO*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 271 nm, nm): weak, 579 ($^5D_0\rightarrow{}^7F_0$, 0.8%); 591, 594 ($^5D_0\rightarrow{}^7F_1$, 8.5%); 615 ($^5D_0\rightarrow{}^7F_2$, 61.0%); 650 ($^5D_0\rightarrow{}^7F_3$, 2.4%); 688, 695, 698 ($^5D_0\rightarrow{}^7F_4$, 27.3%).

PLE (solid sample, 298 K, $\lambda_{emission}$ = 616 nm, nm): < 350, max 271, 312 (*ligand excitation*); 394, 464 (*Eu^{3+} excitation*).

τ (solid sample, $\lambda_{excitation}$ = 340 nm, $\lambda_{emission}$ = 613 nm, ms): 0.210 ms. Q_i = 12%.

Caratterizzazione di $Tb(pzCOO)_3(AuCl_3)$

IR (KBr): 1627 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

^{1}H NMR ($(CD_3)_2SO$, 298 K, δ): 18.7 (s, very br, 1H, *pzCOO*); 9.03 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*); -50.9 (s, very br, 1H, *pzCOO*).

PL (solid sample, 298 K, $\lambda_{excitation}$ = 300 nm, nm): weak, 490 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, 25.6%); 545 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, 49.9%); 584 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$, 13.4%); 618 ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$, 11.1%).

PLE (solid sample, 298 K, $\lambda_{emission}$ = 545 nm, nm): < 355, max 270, 311 (*ligand excitation*).

τ (solid sample, $\lambda_{excitation}$ = 330 nm, $\lambda_{emission}$ = 545 nm): < 1 μs. Q_i < 1%.

Caratterizzazione di $Yb(pzCOO)_3(AuCl_3)$

Analisi elementare: teorica: C = 26.79 %, H = 1.35 %, N = 12.49 %, Cl = 15.81; trovata: C = 26.68 %, H = 1.35 %, N = 12.44 %, Cl = 15.87 %.

IR (KBr): 1630 cm^{-1} (s) ν_{CO}.

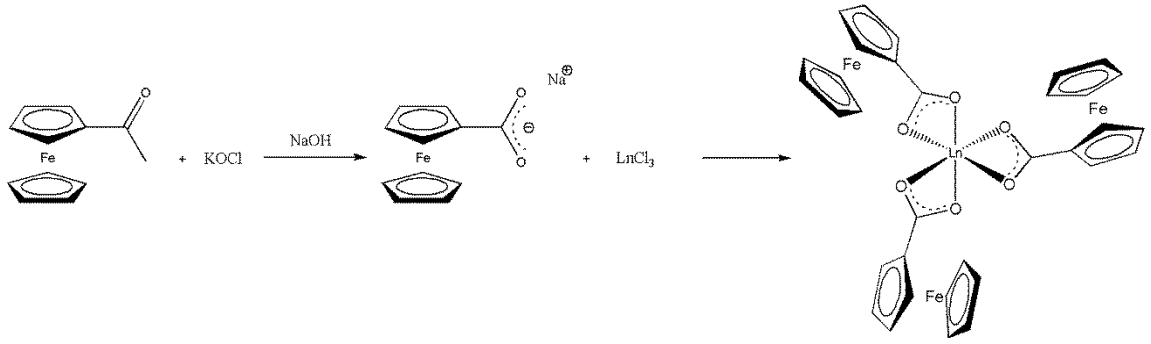
^{1}H NMR (D_2O, 298 K, δ): 21.53 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*); 13.37 (s, 1H, *pzCOO*); 5.87 (s, slightly br, 1H, *pzCOO*).

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Sintesi e caratterizzazione di complessi con il legante ferrocencarbossilato

L'attività di tirocinio è iniziata studiando la sintesi di nuovi complessi di elementi del gruppo 3 e della serie dei lantanidi nella cui sfera di coordinazione fossero presenti centri di tipo ferrocenico. Tale scelta è stata suggerita dalla ben nota reversibilità redox del ferrocene, che è stata sfruttata in passato per la modulazione elettrochimica della luminescenza in un complesso di europio[29]. In quest'ultima specie i centri metallici *d* ed *f* si trovano però a considerevole distanza, dato che la coordinazione del ferrocene avviene attraverso un frammento metilentriazolico. Non sono al contrario noti in letteratura dati concernenti l'influenza di gruppi ferrocenici posti in prossimità di ioni lantanidi. Tra le diverse possibili funzionalizzazioni del ferrocene è stata scelta l'introduzione di un gruppo carbossilato per via dell'elevata affinità degli ioni lantanidi trivalenti verso questo tipo di leganti, che solitamente coordinano κ^2 ioni Ln^{3+}[44], con condivisione di atomi di ossigeno in caso di sfere di coordinazione insature. Il gruppo carbossilato garantisce inoltre brevi distanze intermetalliche e una coniugazione elettronica assente negli studi precedentemente riportati.

La sintesi dell'acido ferrocencarbossilico (FcCOOH) è stata effettuata seguendo una metodica riportata in letteratura, ossidando l'acetilferrocene con ipoclorito di potassio. Una volta isolato tale prodotto, la corrispondente base coniugata è stata preparata per reazione con NaOH e tre equivalenti di tale legante sono stati fatti lentamente reagire con un equivalente di cloruro di ittrio, europio, terbio e itterbio in soluzione acquosa a temperatura ambiente. Dalle miscele di reazione sono precipitati pressoché quantitativamente complessi che, dopo prolungata essicazione in presenza di P_2O_5, risultano avere formula generale $Ln(FcCOO)_3$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb), come rappresentato nello Schema 3.1.



Schema 3.1: Sintesi di $Ln(FcCOO)_3$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb).

I dati di caratterizzazione sono in accordo con le formulazioni proposte. In particolare, lo spettro IR mostra la presenza di due bande, una a 1516 cm^{-1} a l'altra a 1485 cm^{-1}, che supportano il modo di coordinazione κ^2 dei leganti. Un esempio di spettro IR è riportato in Figura 3.1. La similitudine degli spettri IR dei quattro complessi isolati suggerisce che tali specie abbiano struttura confrontabile.

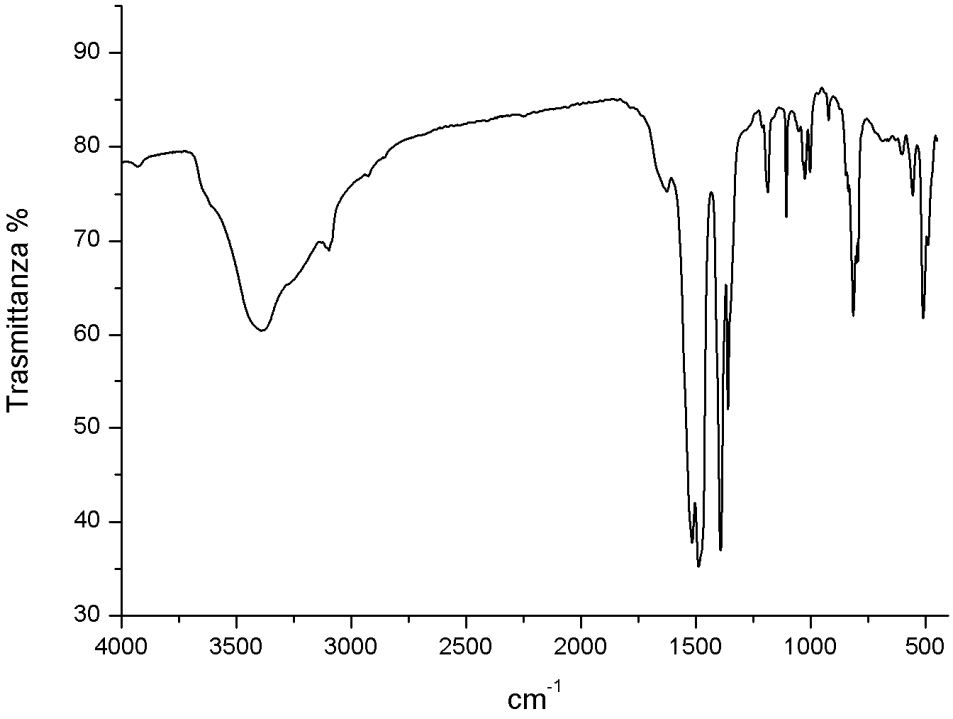


Figura 3.1: Spettro IR (KBr) di $Eu(FcCOO)_3$.

I complessi ottenuti sono insolubili in acqua e in tutti i comuni solventi organici, fatta eccezione per solventi estremamente polari quali dimetilsolfossido e dimetilformammide. Lo spettro ^1H NMR di $Y(FcCOO)_3$ registrato in DMSO-d_6 mostra tre segnali nella regione compresa tra 5 e 4 ppm corrispondenti all'anello ciclopentadienilico sostituito e a quello non sostituito (Figura 3.2). I tre leganti ferrocencarbossilato coordinati risultano quindi equivalenti sulla scala dei tempi NMR. Nel caso del derivato di europio $Eu(FcCOO)_3$ gli stessi segnali risultano spostati a campi alti a causa dello *shift* paramagnetico, che come attendibile influenza maggiormente i segnali ^1H NMR degli atomi di idrogeno dell'anello ciclopentadienilico contenente la funzione carbossilica (Figura 3.3). Il più elevato momento

magnetico degli ioni Tb^{3+} e Yb^{3+} amplifica sia lo *shift* che il rilassamento paramagnetico e non ha permesso di ottenere spettri NMR interpretabili.

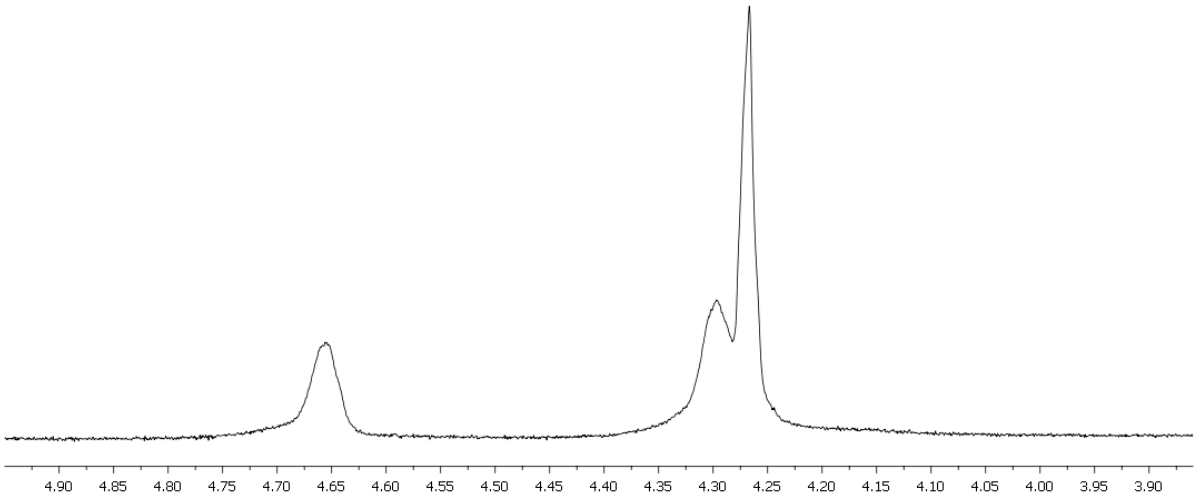


Figura 3.2: Spettro ^{1}H NMR di $Y(FcCOO)_3$ in DMSO-d_6 a 325 K.

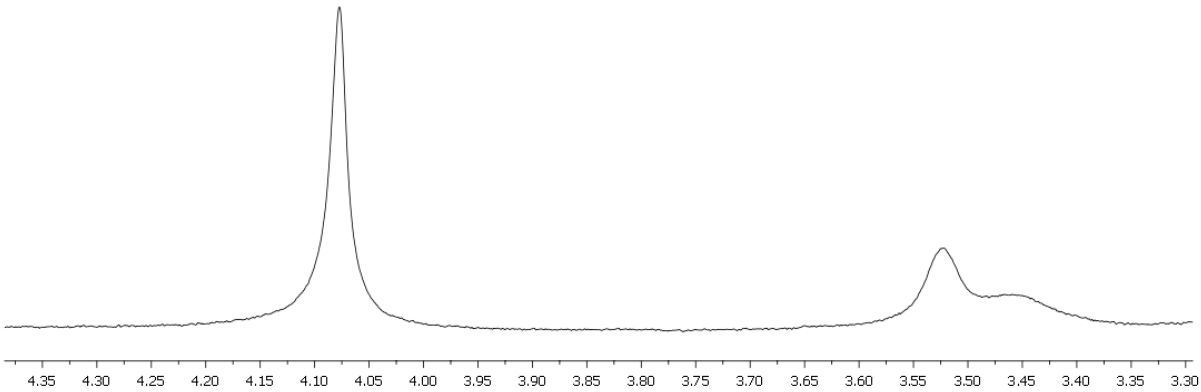


Figura 3.3: Spettro ^{1}H NMR di $Eu(FcCOO)_3$ in DMSO-d_6 a 325 K.

Soluzioni 2 mM del derivato di ittrio in dimetilsolfossido sono state sottoposte ad uno studio elettrochimico utilizzando un microelettrodo di platino. Il voltammogramma ottenuto (Figura 3.4) presenta tre piccole spalle, quindi si può ipotizzare che il processo complessivo sia trielettronico, a carico dei tre gruppi ferrocencarbossilato legati al centro metallico.

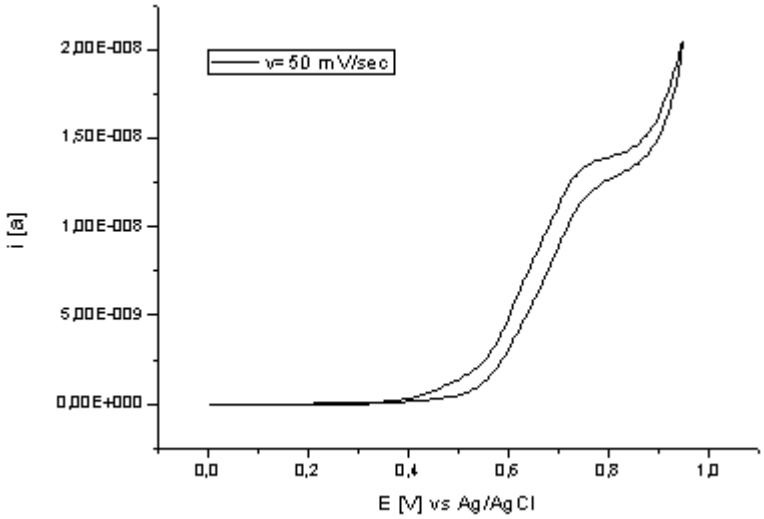


Figura 3.4: Voltammogramma di $Y(FcCOO)_3$ ottenuto utilizzando come elettrodo lavorante un microelettrodo di platino da 12. 5 μm di raggio e velocità di scansione di 50 mV/sec.

La conferma che $Y(FcCOO)_3$ subisca un processo di ossidazione trielettronico richiede la conoscenza del coefficiente di diffusione *D* di tale specie in soluzione, data l'equazione (1), in cui compaiono contemporaneamente *D* e il numero di elettroni scambiati *n*, oltre alla corrente limite i_l, la costante di Faraday *F*, la concentrazione *C* e il raggio elettrodico *r*[45].

$$D = \frac{i_l}{4nFCr} \quad (1)$$

Voltammetrie cicliche sono state quindi registrate anche per il legante libero, per il quale è stato ottenuto agevolmente il coefficiente di diffusione, essendo noto che $n = 1$: $D^{EL}(L) = 8.4 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s. Il coefficiente di diffusione di $Y(FcCOO)_3$ è stato invece ricavato attraverso spettroscopia NMR di diffusione (DOSY). Questa misura di *D* sfrutta l'attenuazione di un segnale NMR durante un esperimento condotto in presenza di un gradiente di campo magnetico. Il grado di attenuazione è dipendente dall'ampiezza del gradiente (*g*) ed è legato al coefficiente di diffusione. L'intensità *I* di un segnale varia secondo l'equazione (2), dove I_0 è l'intensità non attenuata, γ è il rapporto giromagnetico nucleare, Δ è il tempo di diffusione, δ è la durata del gradiente[46].

$$I = I_0 e^{-D\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \frac{\delta}{3})} \quad (2)$$

Una volta determinati i valori di Δ e δ ottimali ed effettuate una serie di misure variando il gradiente *g*, il coefficiente di diffusione è ricavabile dall'interpolazione esponenziale dell'equazione (2) (Figura 3.4). Il coefficiente di diffusione del complesso derivato da misure NMR, $D^{NMR}(C)$, è risultato pari a $1.5 \cdot 10^{-6}$ cm^2s^{-1}.

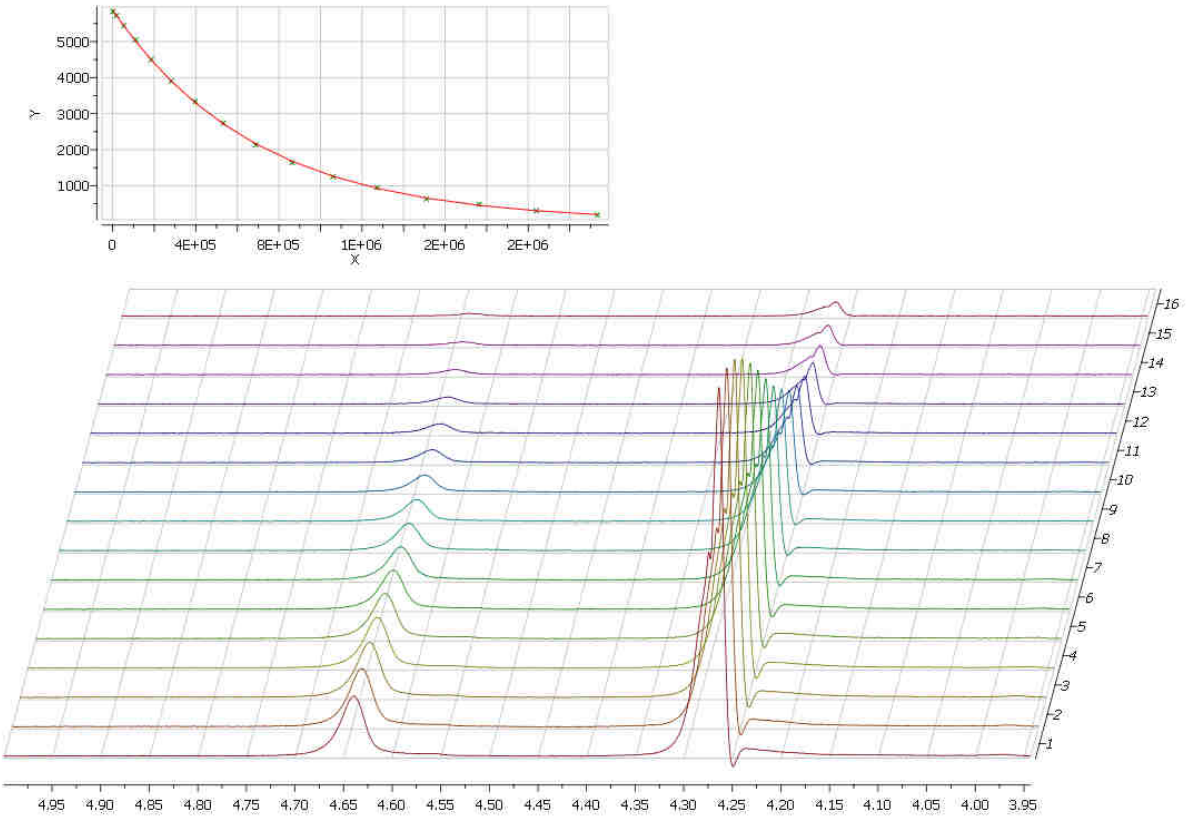


Figura 3.5: Esperimento DOSY su $Y(FcCOO)_3$ in DMSO-d_6 a 298 K.

Dato che la concentrazione impiegata per le misure DOSY è oltre un ordine di grandezza superiore rispetto a quella delle misure elettrochimiche, tale coefficiente non è immediatamente impiegabile nell'equazione (1) per il calcolo del numero di elettroni scambiati. E' stata quindi condotta una misura DOSY nelle stesse condizioni anche sul legante libero e il coefficiente di diffusione $D^{NMR}(L)$ è risultato pari a $3.2 \cdot 10^{-6}$ cm^2s^{-1}. I coefficienti di diffusione ottenuti per il legante libero con le due diverse tecniche, $D^{NMR}(L)$ e $D^{EL}(L)$, sono stati quindi utilizzati per stimare $D^{EL}(C)$ sulla base dell'equazione (3).

$$D^{EL}(C) = D^{NMR}(C)\frac{D^{EL}(L)}{D^{NMR}(C)} \quad (3)$$

L'utilizzo del valore stimato per $D^{EL}(C)$, $3.8 \cdot 10^{-6}$ cm^2s^{-1}, nell'equazione (1) ha permesso di ottenere un valore per il numero di elettroni scambiati prossimo a 3, in accordo con un processo di ossidazione di $Y(FCCOO)_3$ che vede coinvolti tutti e tre i leganti ferrocencarbossilato.

I potenziali a cui avvengono i processi di ossidazione impiegando il microelettrodo di platino non variano sensibilmente passando da legante ferrocencarbossilato al corrispondente complesso di ittrio. Ulteriori misure elettrochimiche condotte utilizzando un macroelettrodo in carbone vetroso hanno mostrato che i processi di ossidazione sia a carico di $Y(FcCOO)_3$ che del legante libero sono irreversibili e accompagnati da formazione di prodotti di decomposizione. La spiegazione di tale comportamento è attribuibile all'instabilità dello ione ferricincarbossilato in soluzione di dimetilsolfossido, dato il maggiore potere ossidante di tale specie rispetto allo ione ferricinio[47]. Infatti, il complesso $Fe^{(III)}(CpCOO)(Cp)$, preparato per ossidazione con esafluorofosfato di tritile dell'acido ferrocencarbossilico preventivamente deprotonato con trimetilammina, viene rapidamente ridotto al derivato di Fe(II) se posto in soluzione di DMSO.

La caratterizzazione dei complessi $Ln(FcCOO)_3$ è stata completata da misure di assorbimento e fotoluminescenza. Lo spettro UV-VIS (Figura 3.5) mostra, oltre a tre bande nella regione ultravioletta, un assorbimento con massimo a 428 nm probabilmente attribuibile a un trasferimento MLCT dal centro di ferro ai leganti.

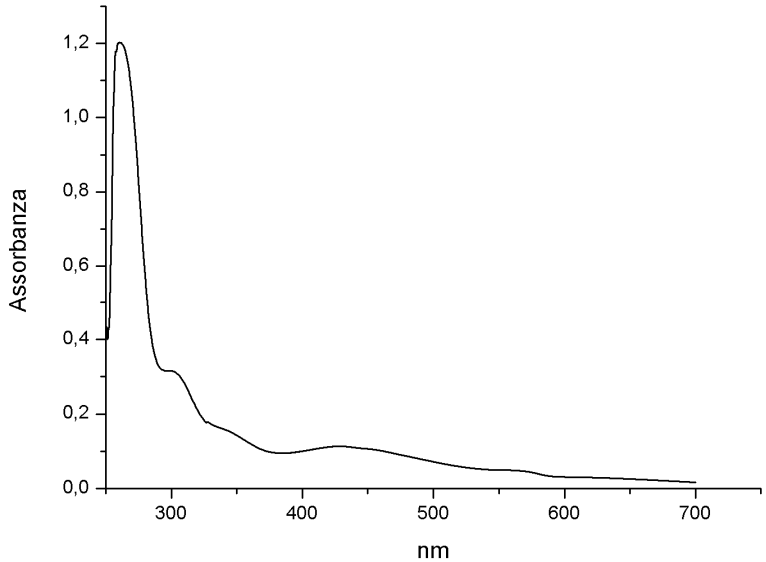


Figura 3.6: Spetto UV-VIS di $Eu(FcCOO)_3$ in dimetilsolfossido.

Misure di fotoluminescenza su campioni solidi dei complessi hanno mostrato che il legante ferrocencarbossilato non è in grado di fungere da antenna nei confronti di ioni lantanidi, sia emettenti nel NIR (Yb^{3+}) che nel visibile (Eu^{3+}, Tb^{3+}), dato che la luminescenza a carico di questi centri metallici risulta completamente spenta. Solo nel caso del derivato di europio è stato possibile registrare un debolissimo spettro di emissione (PL) per eccitazione con lunghezze d'onda molto brevi (Figura 3.6), in cui sono riconoscibili le bande dovute alle transizioni $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. L'assenza di segnali associati all'eccitazione diretta del centro metallico nello di spettro PLE (Figura 3.6) suggerisce inoltre che il legante ferrocencarbossilato agisca da *quencher* per lo ione europio. Per quanto l'assorbimento di radiazione nel visibile ad opera dei complessi indichi che gli stati eccitati dei leganti coordinati siano ad energia insufficiente per il trasferimento energetico verso Eu^{3+} e Tb^{3+}[48], il fatto che non si abbia emissione nemmeno da parte di Yb^{3+} implica l'esistenza di un efficace meccanismo di decadimento non radiativo.

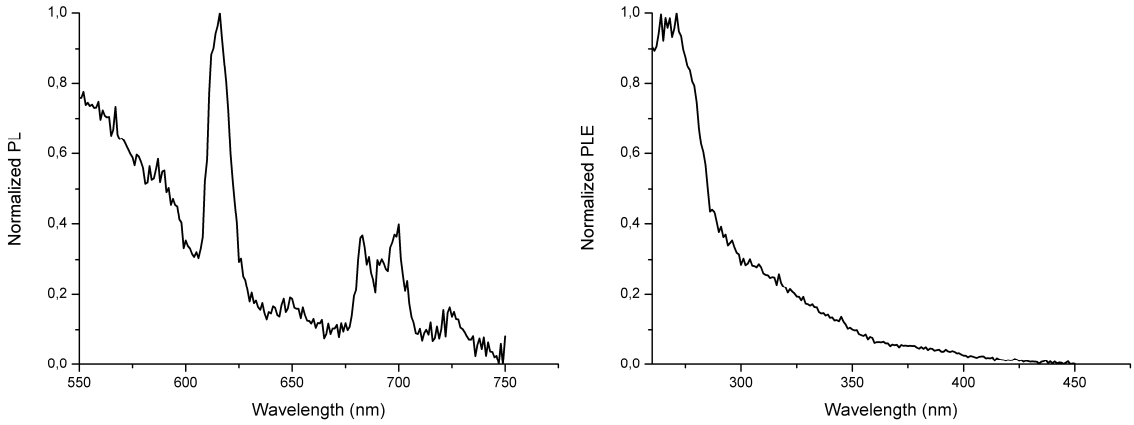
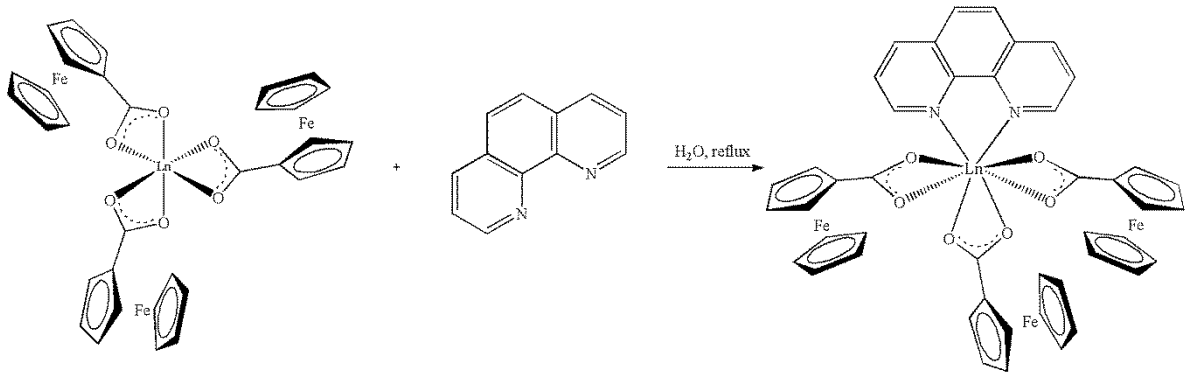
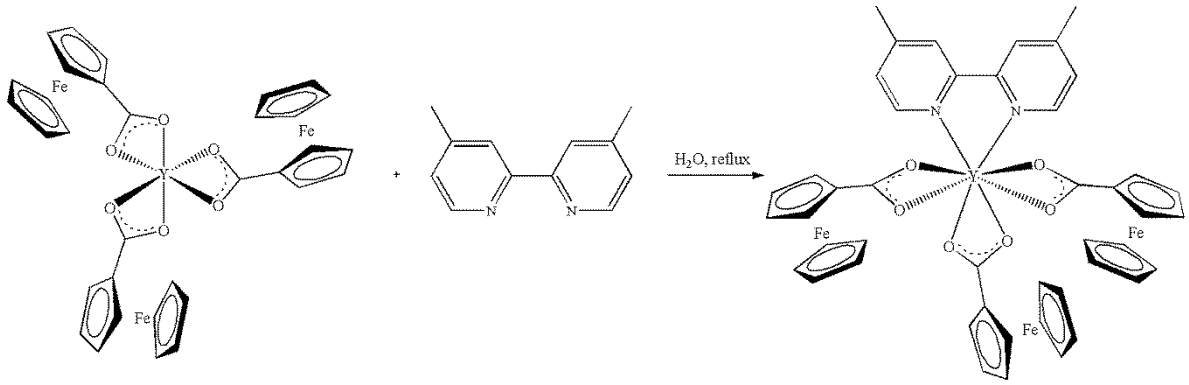


Figura 3.7: Spettri PL (sinistra) e PLE (destra) di $Eu(FcCOO)_3$ (campione solido, 298 K, $\lambda_{eccitazione}$ = 280 nm, $\lambda_{emissione}$ = 613 nm).

I complessi aventi formula $Ln(FcCOO)_3$ sono insaturi ed è stato possibile aggiungere alla sfera di coordinazione chelanti azotati neutri quali 1,10-fenantrolina (phen) e 4,4'-dimetilbipiridile (^{Me2}bpy) per reazione tra precursori e leganti in acqua a caldo. In questo modo sono stati ottenuti i complessi $Ln(FcCOO)_3$(phen) (Ln = Y, Eu, Yb) (Schema 3.2) e $Y(FcCOO)_3$(^{Me2}bpy) (Schema 3.3).



Schema 3.2: Sintesi del complesso $Ln(FcCOO)_3(phen)$ (Ln = Y, Eu, Yb).



Schema 3.3: Sintesi del complesso $Y(FcCOO)_3(^{Me2}bpy)$.

Gli spettri IR (Figura 3.7 e Figura 3.8) sono tra loro molto simili e mostrano il mantenimento del modo di coordinazione κ^2 dei leganti ferrocencarbossilato. Attraverso il confronto con gli spettri ottenuti per i precursori $Ln(FcCOO)_3$ è possibile attribuire la banda intorno a 1580 cm^{-1} allo stiramento C=N dei leganti azotati.

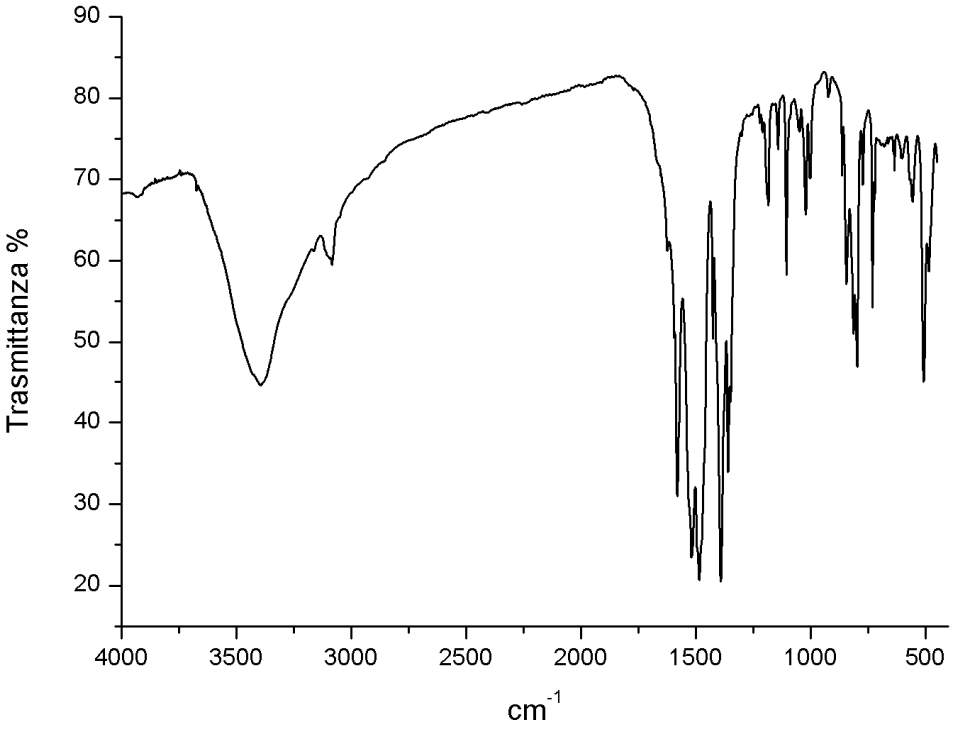


Figura 3.8: Spettro IR (KBr) di $Eu(FcCOO)_3(phen)$.

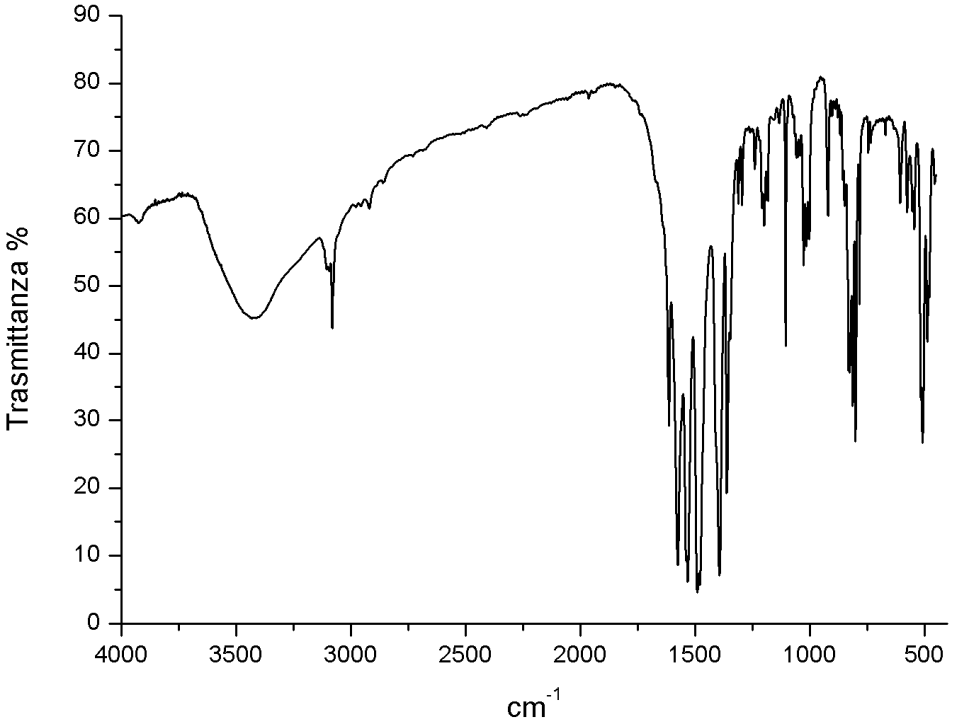


Figura 3.9: Spettro IR (KBr) di $Y(FcCOO)_3(^{Me2}bpy)$.

I complessi ottenuti hanno solubilità in acqua e solventi organici ancora inferiore rispetto ai composti $Ln(FcCOO)_3$. Solo i derivati di ittrio si sciolgono dopo qualche minuto a caldo in dimetilsolfossido, probabilmente perché tale solvente sostituisce i chelanti azotati nella sfera di coordinazione, mentre i complessi $Eu(FcCOO)_3$(phen) e $Yb(FcCOO)_3$(phen) rimangono insolubili[49]. Gli spettri ^{1}H NMR di $Y(FcCOO)_3$(phen) e $Y(FcCOO)_3$(^{Me2}bpy), riportati nelle Figure 3.9 e 3.10, mostrano le usuali risonanze relative agli anelli ciclopentadienilici e agli eterocicli azotati.

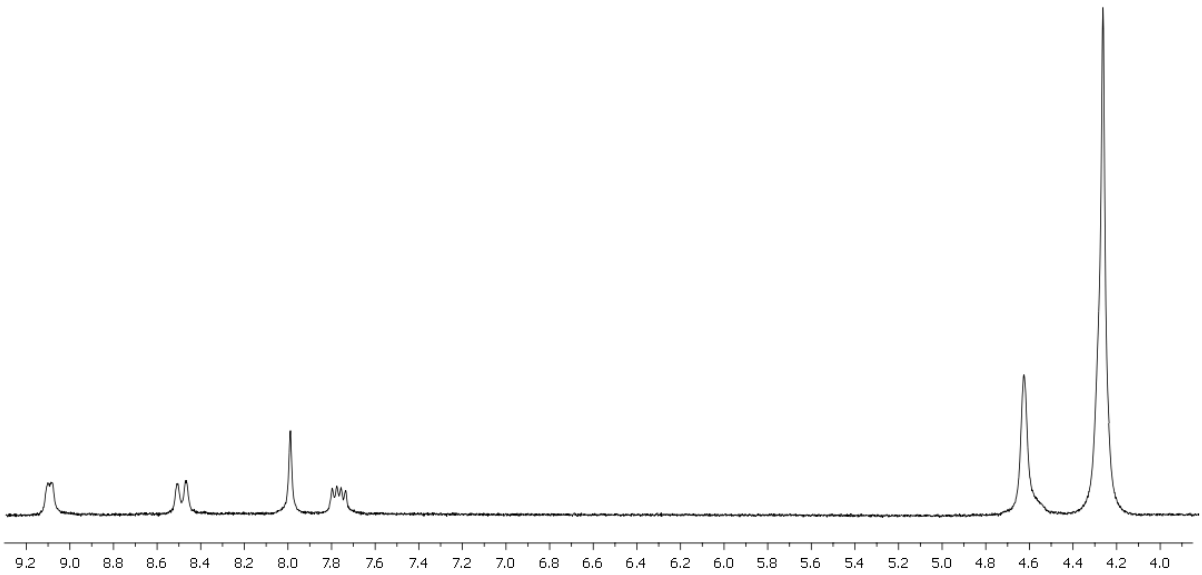


Figura 3.10: Spettro ^{1}H NMR di $Y(FcCOO)_3$(phen) in DMSO-d_6 a 298 K.

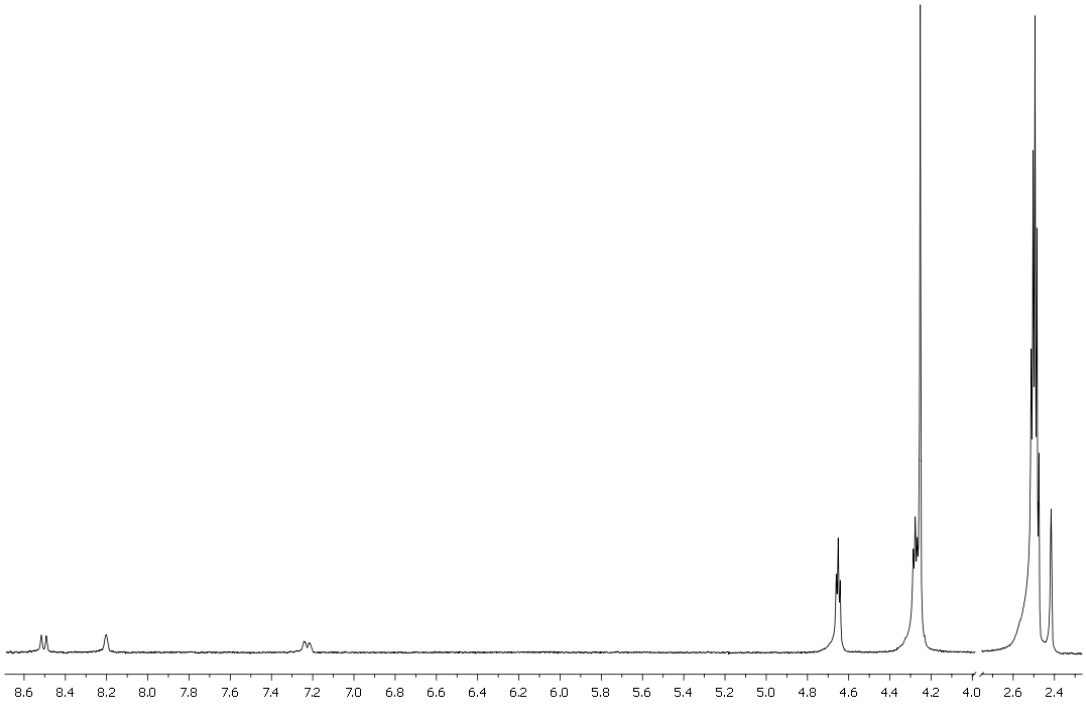


Figura 3.11: Spettro ^{1}H NMR di $Y(FcCOO)_3(^{Me2}bpy)$ in DMSO-d_6 a 357 K.

Sfortunatamente, l'introduzione di ulteriori potenziali leganti-antenna non ha migliorato tangibilmente la fotoluminescenza di queste specie. La luminescenza del derivato di itterbio risulta completamente spenta, mentre $Eu(FcCOO)_3(phen)$ mostra un comportamento confrontabile con il precursore $Eu(FcCOO)_3$, con una debolissima emissione a carico del centro metallico per eccitazione con lunghezze d'onda relativamente brevi (Figura 3.11).

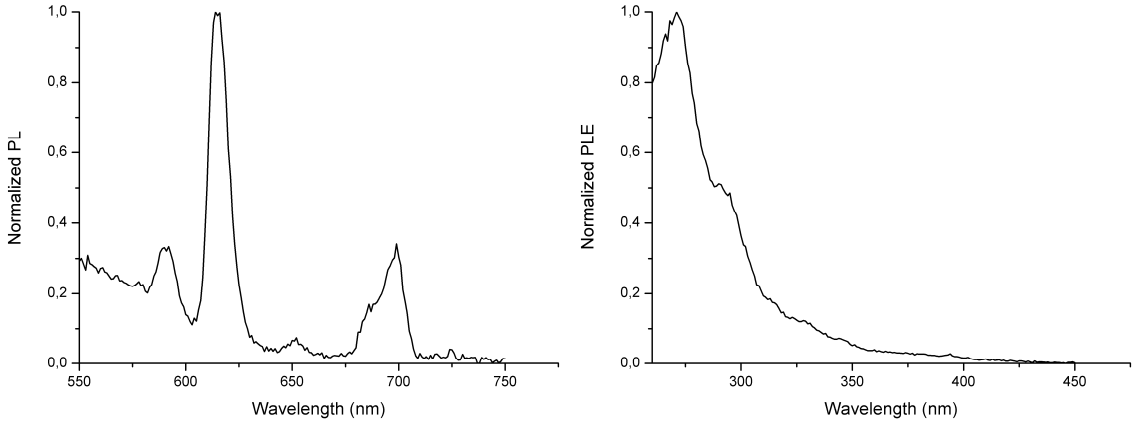
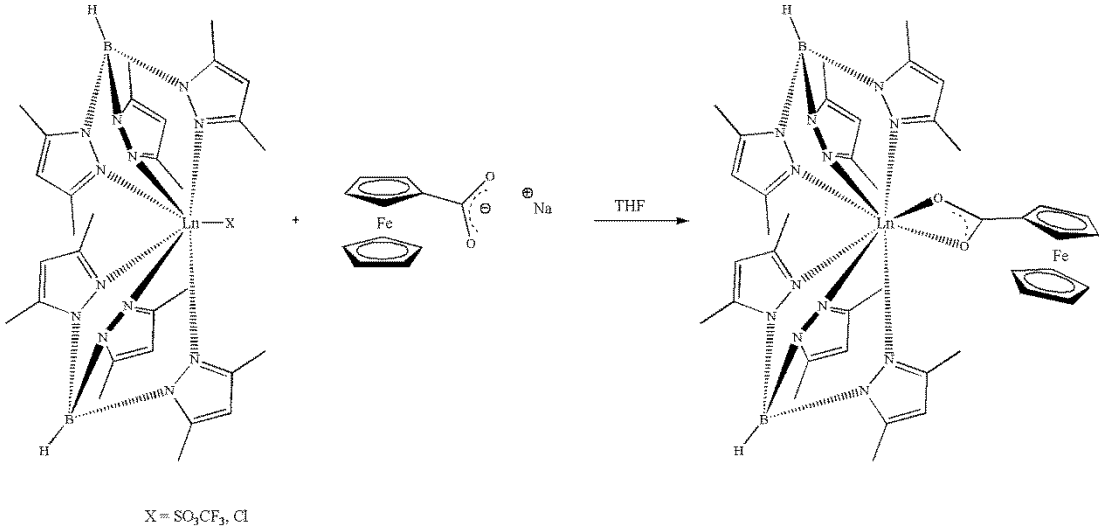
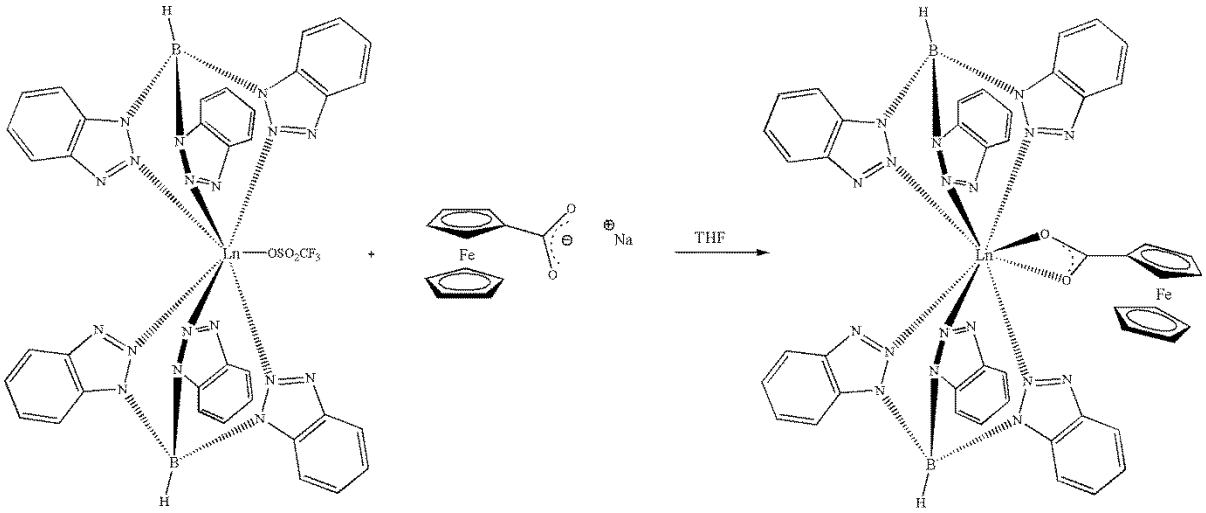


Figura 3.12: Spettri PL (sinistra) e PLE (destra) di $Eu(FcCOO)_3(phen)$ (campione solido, 298 K, $\lambda_{eccitazione}$ = 272 nm, $\lambda_{emissione}$ = 613 nm).

La sintesi di ulteriori complessi eterolettici di ittrio e di lantanidi contenenti il legante ferrocencarbossilato è stata realizzata mediante reazioni di sostituzione su derivati di omoscorpionati aventi formule generali Ln(^{Me2}Tp)$_2$X (Ln = Y, Eu, Yb; X = Cl, SO_3CF_3) e Ln(Tbtz)$_2$(SO_3CF_3) (Ln = Y, Yb), dove ^{Me2}Tp rappresenta il legante tris(3,5-dimetilpirazol-1-il)borato, mentre Tbtz è il tris(benzotriazol-1-il)borato. Tali complessi precursori sono stati preparati per reazione degli opportuni sali anidri di ittrio e lantanidi con due equivalenti dei sali di potassio dei leganti in THF. Ln(^{Me2}Tp)$_2$X e Ln(Tbtz)$_2$(SO_3CF_3) reagiscono con il sale sodico del ferrocencarbossilato in THF a temperatura ambiente, con formazione dei complessi Ln(FcCOO)(^{Me2}Tp)$_2$ (Schema 3.4) e Ln(FcCOO)(Tbtz)$_2$ (Schema 3.5).



Schema 3.4: Sintesi del complesso Ln(FcCOO)(^{Me2}Tp)$_2$ (Ln = Y, Eu, Yb).



Schema 3.5: Sintesi del complesso Ln(FcCOO)(Tbtz)$_2$ (Ln = Y, Yb).

I dati di caratterizzazione sono in accordo con le formulazioni proposte. La presenza del legante FcCOO è confermata dalla presenza, negli spettri IR, di due bande nell'intervallo 1565 e 1535 cm^{-1}. In tutti gli spettri sono inoltre osservabili gli stiramenti caratteristici dei legami B-H tra 2545 e 2430 cm^{-1}.(Figura 3.12).

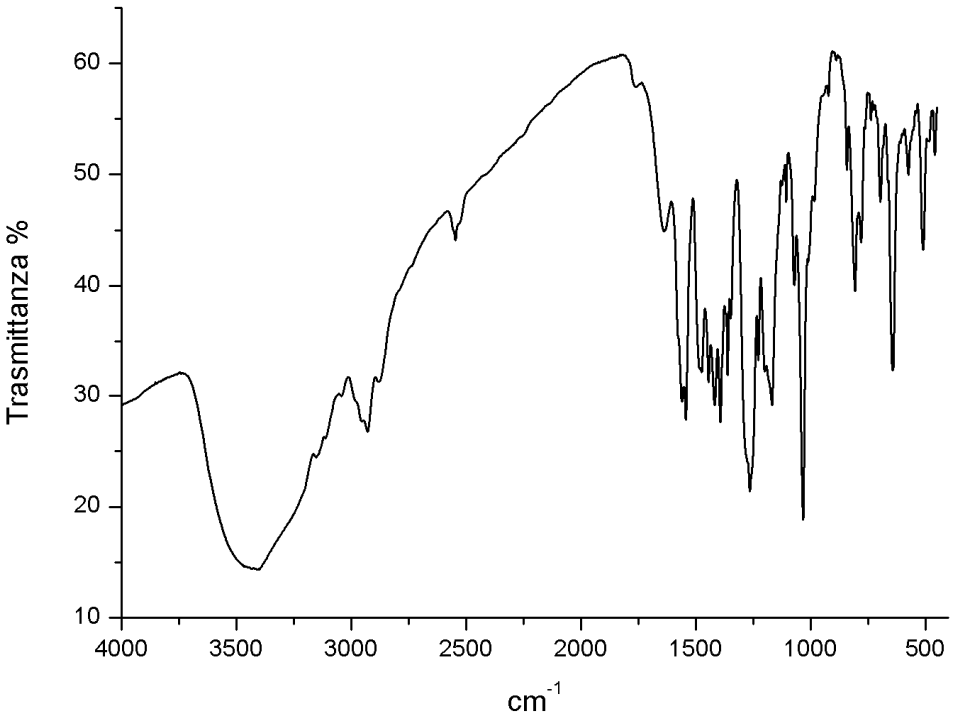


Figura 3.13: Spettro IR (KBr) di $Y(^{Me2}Tp)_2(FcCOO)$.

Nonostante la buona solubilità dei prodotti in molti solventi organici, gli spettri ^1H NMR sono stati registrati impiegando solvente coordinante, in modo da bloccare la flussionalità degli omoscorpionati e agevolare l'interpretazione degli spettri[50]. Questi ultimi mostrano le risonanze tipiche degli eterocicli azotati e del legante ferrocenico. Nel caso di centri paramagnetici, gli atomi di idrogeno ciclopentadienilici e quelli in posizione 4 dei pirazoli risentono di *shift* e rilassamento paramagnetico, ma è stato possibile effettuare l'assegnamento delle risonanze (Figure 3.13 e 3.14).

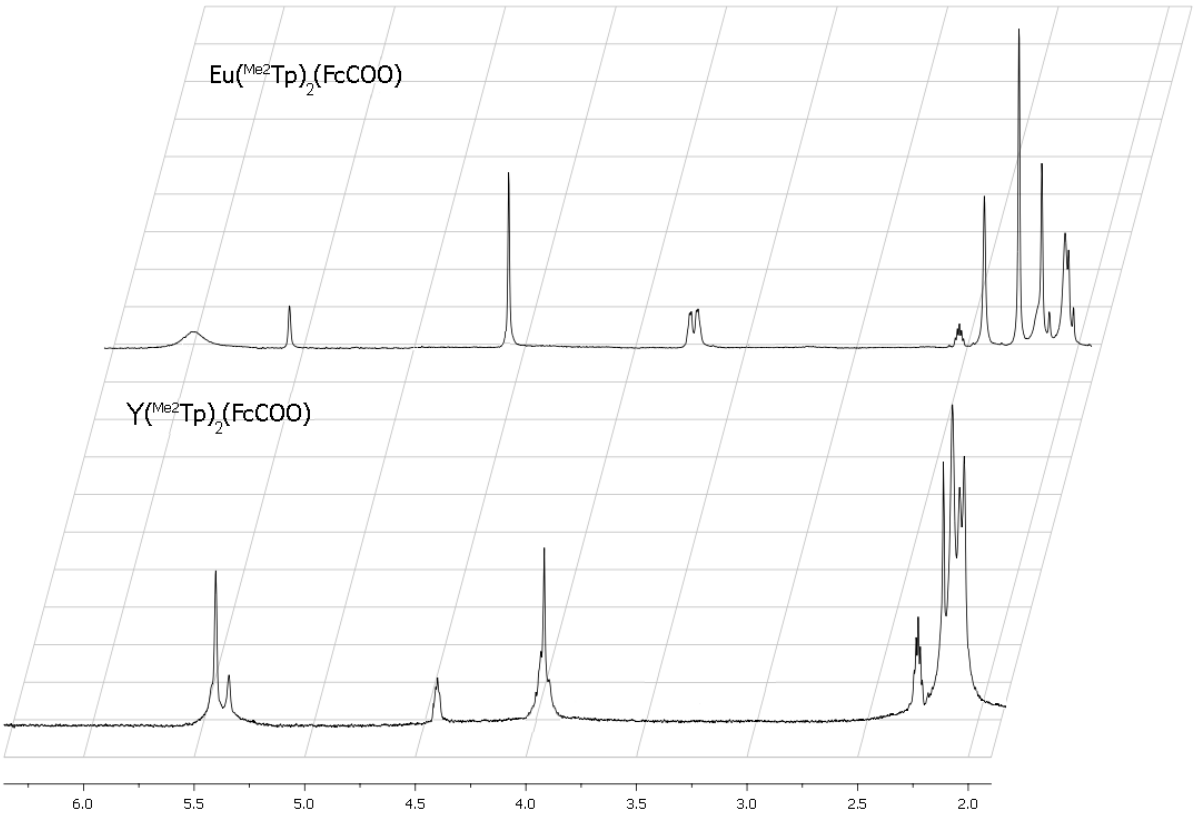


Figura 3.14: Spettri ^{1}H NMR di Y(^{Me2}Tp)$_2$(FcCOO) in $CDCl_3$ / DMSO-d_6 a 315 K e di Eu(^{Me2}Tp)(FcCOO) in DMSO-d_6 a 323 K.

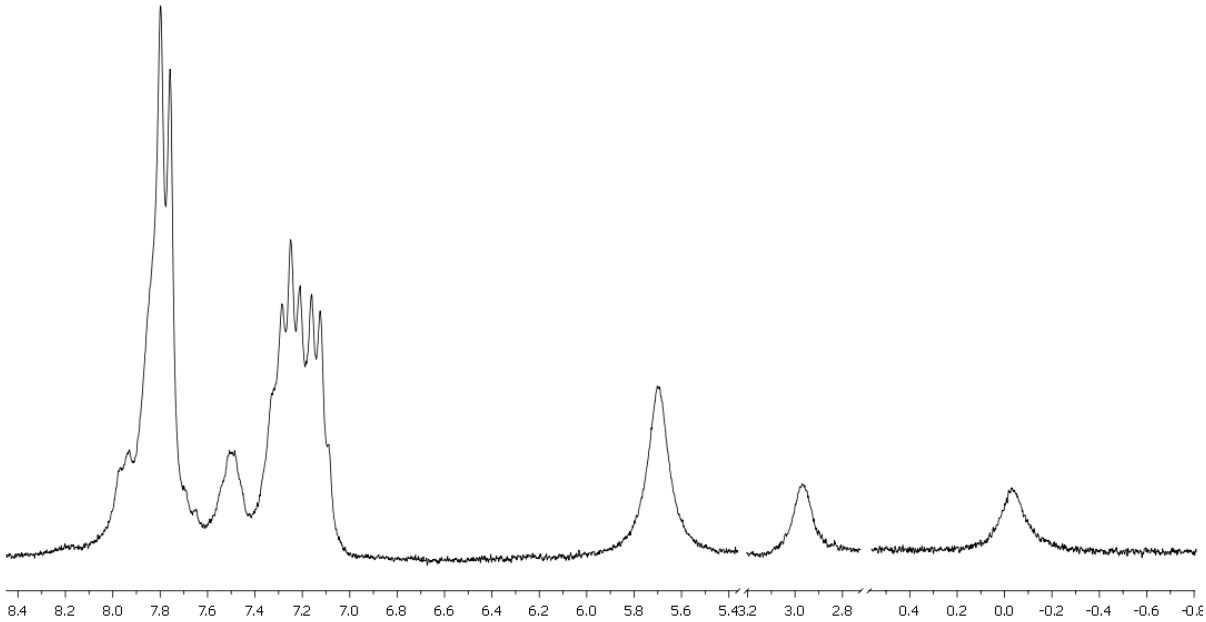


Figura 3.15: Spettro ^{1}H NMR di Yb(tbtz)$_2$(FcCOO) in DMSO-d_6 a 314 K.

Misure elettrochimiche sono state condotte su soluzioni 2 mM in diclorometano di $Y(^{Me2}Tp)_2(FcCOO)$, impiegando sia un microelettrodo in platino che un macroelettrodo in carbone vetroso (Figura 3.15). Dai dati ricavati è stato possibile concludere che il processo a carico del legante ferrocencarbossilato, che avviene ad un potenziale $E_{1/2}$ = 692 (± 2) mV rispetto ad Ag/AgCl, non è completamente reversibile. Inoltre, effettuando due cicli voltammetrici consecutivi con il macroelettrodo è stata osservata la comparsa di un secondo picco a circa -250 mV, accompagnata da una leggera diminuzione del picco di ossidazione di $Y(^{Me2}Tp)_2(FcCOO)$. Quest'ultimo risultato suggerisce che il prodotto formatosi nel processo di ossidazione non sia stabile nell'ambiente di analisi. Tentativi di sintesi chimica di tale composto utilizzando diversi ossidanti si sono infatti rivelati infruttuosi.

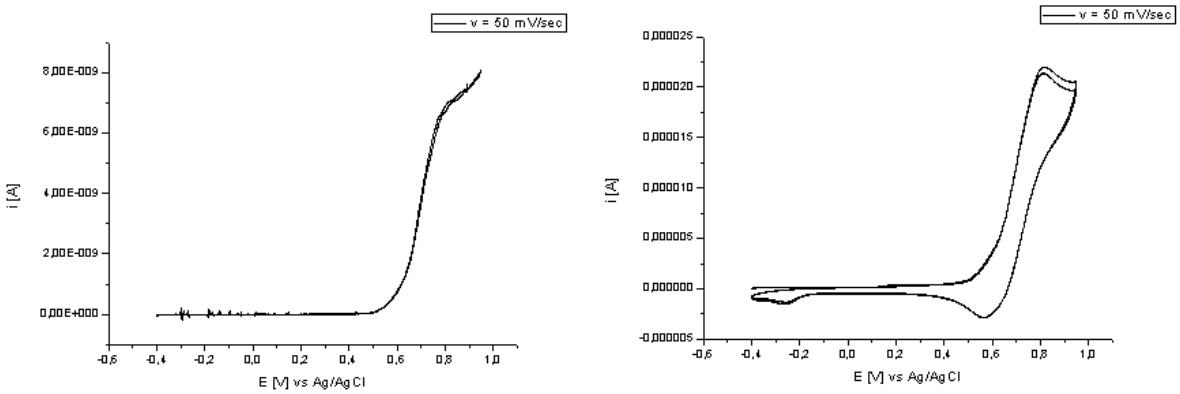


Figura 3.16: Voltammogrammi di $Y(^{Me2}Tp)_2(FcCOO)$ ottenuti utilizzando velocità di scansione di 50 mV/sec e come elettrodi lavoranti un microelettrodo di platino (sinistra) e un macroelettrodo in carbone vetroso (destra).

Gli omoscorpionati considerati hanno mostrato in passato di fungere da leganti-antenna nei confronti degli ioni lantanidi qui considerati[51]. Misure di fotoluminescenza sui complessi $Ln(^{Me2}Tp)_2(FcCOO)$ e $Ln(Tbtz)_2(FcCOO)$ hanno però ancora una volta evidenziato la tendenza del legante ferrocencarbossilato ad agire da *quencher*. L'emissione da parte del centro metallico di $Eu(^{Me2}Tp)_2(FcCOO)$ è molto debole, come osservabile in Figura 3.16. La Figura 3.17 confronta invece gli spettri di emissione di $Yb(^{Me2}Tp)_2(FcCOO)$ e del precursore $Yb(^{Me2}Tp)_2(SO_3CF_3)$ e permette di osservare la riduzione di intensità della transizione $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ intorno a 1000 nm causata dall'introduzione del legante ferrocencarbossilato nella sfera di coordinazione. Nel caso di $Yb(Tbtz)_2(FcCOO)$ la luminescenza risulta infine completamente spenta.

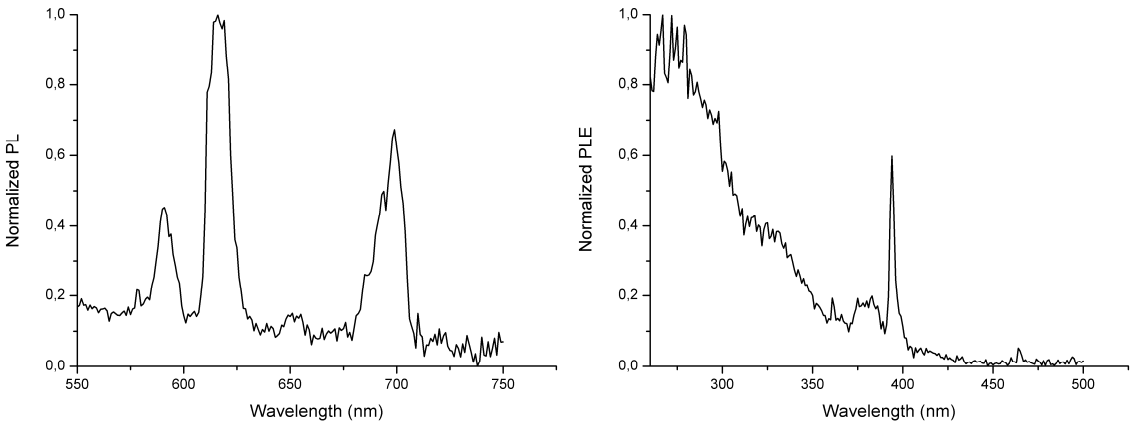


Figura 3.17: Spettri PL (sinistra) e PLE (destra) di Eu(^{Me2}Tp)$_2$(FcCOO)$_3$ (campione solido, 298 K, $\lambda_{eccitazione}$ = 394 nm, $\lambda_{emissione}$ = 616 nm).

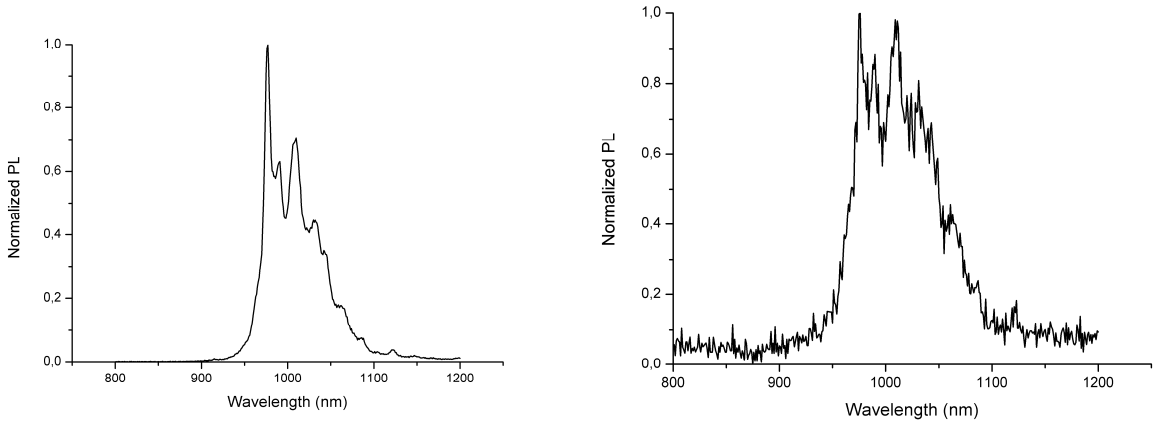
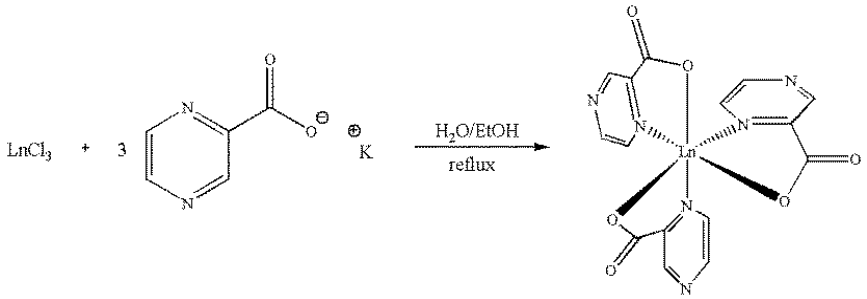


Figura 3.18: Spettri PL di Yb(^{Me2}Tp)$_2$(SO$_3$CF$_3$) (sinistra) e di Yb(^{Me2}Tp)$_2$(FcCOO) (destra) (campioni solidi, 298 K, $\lambda_{eccitazione}$ = 336 nm).

3.2 Sintesi e caratterizzazione di complessi con il legante pirazincarbossilato

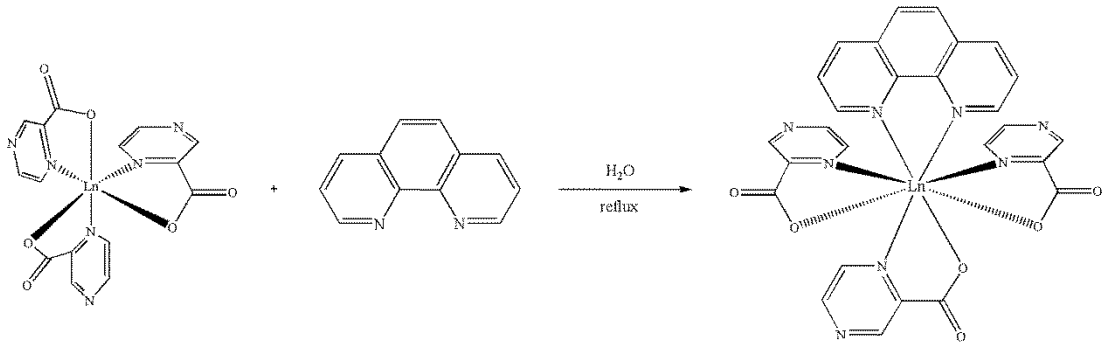
I tentativi di sintesi di nuovi complessi eteropolimetallici *d*/*f* sono proseguiti seguendo un diverso approccio, ovvero preparando composti di coordinazione di elementi del blocco *f* con leganti aventi gruppi in grado di coordinare in un secondo tempo elementi del blocco *d*. Tra i possibili leganti a ponte è stata scelta la base coniugata dell'acido pirazincarbosslico PzCOOH, dato il buon effetto-antenna usualmente esibito da leganti eterociclici azotati funzionalizzati con gruppi carbossilato[52] e la capacità di $[pzCOO]^-$ di porsi a ponte tra due centri metallici[33].

Composti di coordinazione aventi formula generale $Ln(pzCOO)_3$ (Ln = Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb) sono stati preparati facendo reagire a caldo una soluzione acquosa del cloruro dell'opportuno ione trivalente con una soluzione in etanolo contenente tre equivalenti di K[pzCOO], preparato *in situ* a partire dal corrispondente acido e *ter*-butossido di potassio (Schema 3.6).



Schema 3.6: Sintesi del complesso $Ln(pzCOO)_3$ (Ln = Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb).

I complessi $Ln(pzCOO)_3$ sono formalmente insaturi e sono solubili esclusivamente in solventi coordinanti quali acqua e dimetilsolfossido, il che lascia supporre che tali composti allo stato solido siano polimeri di coordinazione in cui il legante pirazincarbossilato funge da chelante-ponte. L'aggiunta di un legante bidentato neutro come la 1,10-fenantrolina alle miscele di reazione ha permesso la sintesi di derivati di tali composti aventi formule generali $Ln(pzCOO)_3(phen)$ (Ln = Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb) (Schema 3.7).



Schema 3.7: Sintesi del complesso $Ln(pzCOO)_3(phen)$ (Ln = Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb).

Le analisi elementari sono in accordo con le formulazioni proposte. Gli spettri IR suggeriscono un modo di coordinazione κ^1 del gruppo carbossilato, essendo presente una banda di forte intensità a numeri d'onda leggermente maggiori di 1600 cm^{-1}.(Figura 3.19).

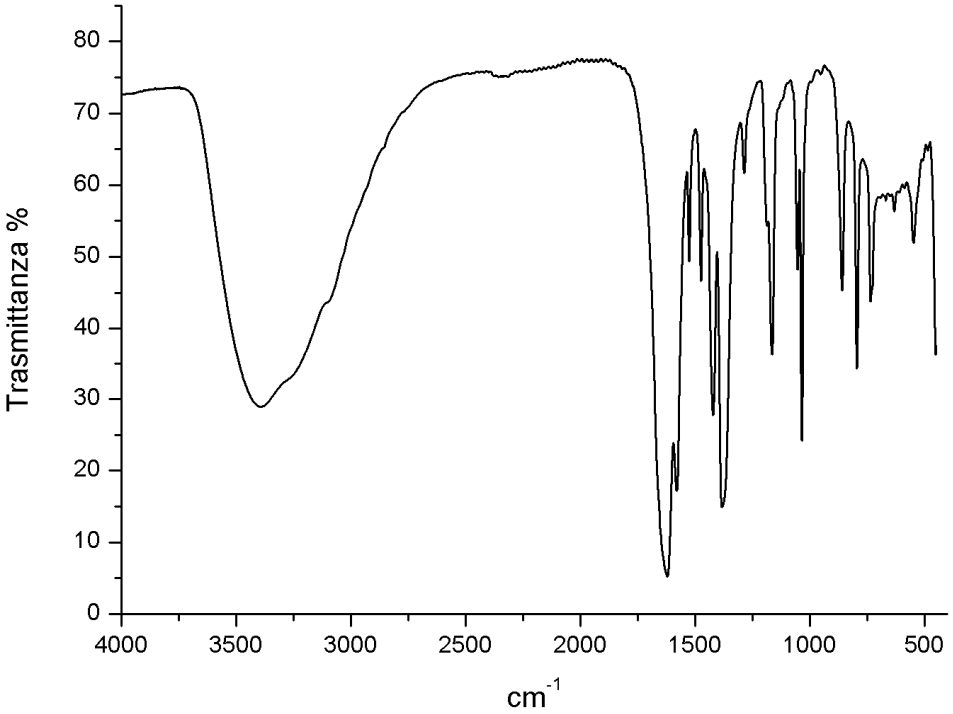


Figura 3.19: Spettro IR (KBr) di $Tb(pzCOO)_3$.

Gli spettri ^{1}H NMR in D_2O mostrano le risonanze degli atomi di idrogeno degli eterocicli coordinati. I leganti pirazinici sono tra loro equivalenti sulla scala dei tempi NMR e sono presenti solo quattro risonanze protoniche per la fenantrolina coordinata. I segnali ^{1}H NMR risentono fortemente dello *shift* e del rilassamento paramagnetico indotto dagli ioni lantanidi, come osservabile nelle Figure 3.20 e 3.21.

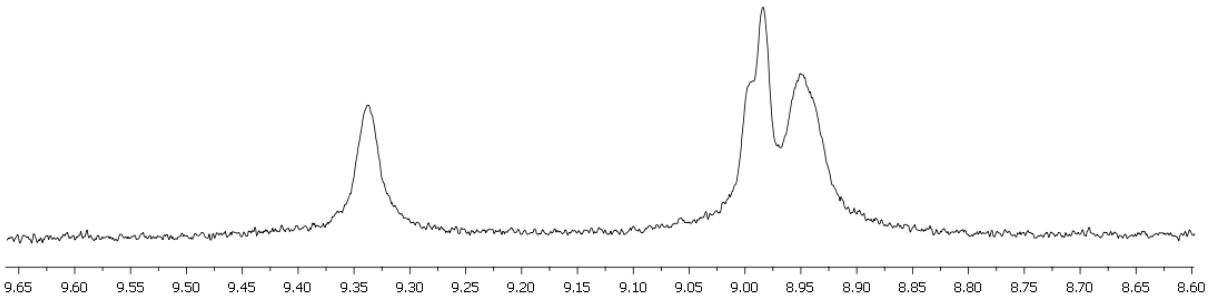


Figura 3.20: Spettro ^{1}H NMR di $Y(pzCOO)_3$ in D_2O a 325 K.

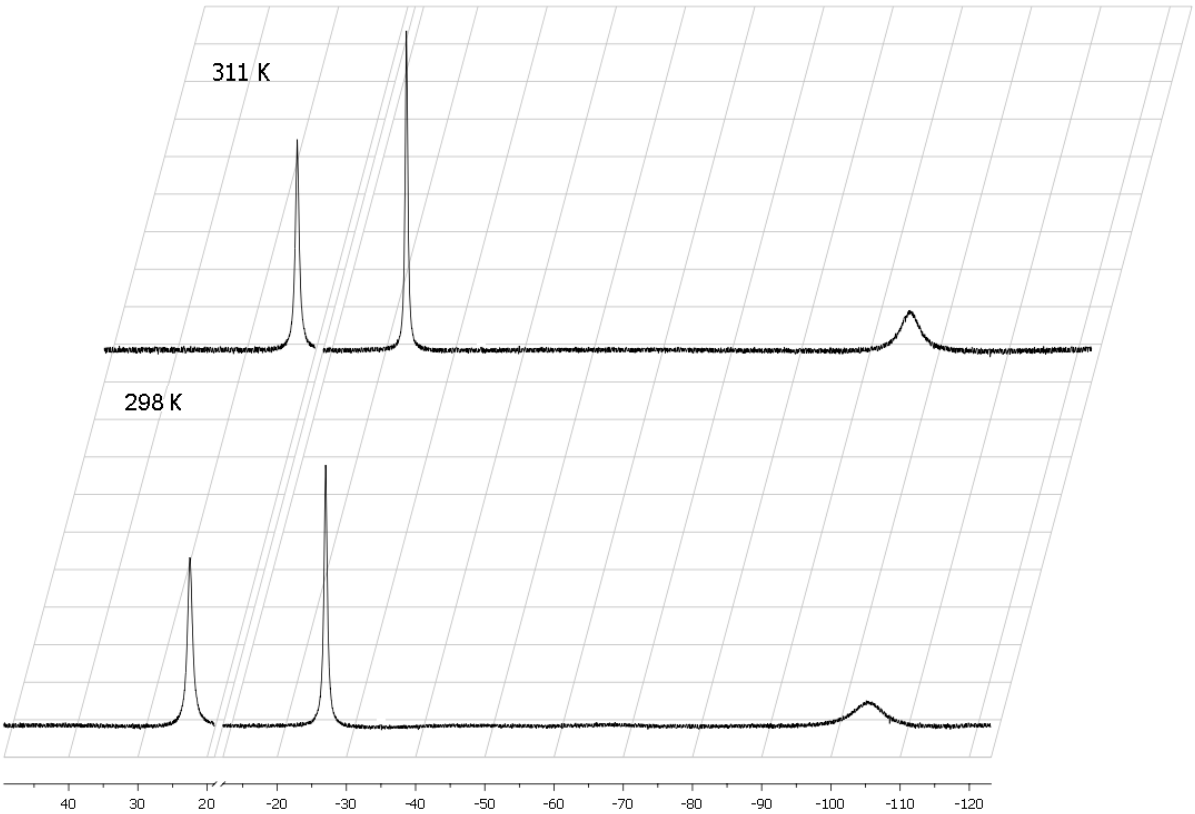


Figura 3.21: Spettri ^{1}H NMR di $Dy(pzCOO)_3$ in D_2O a 298 K e 311 K.

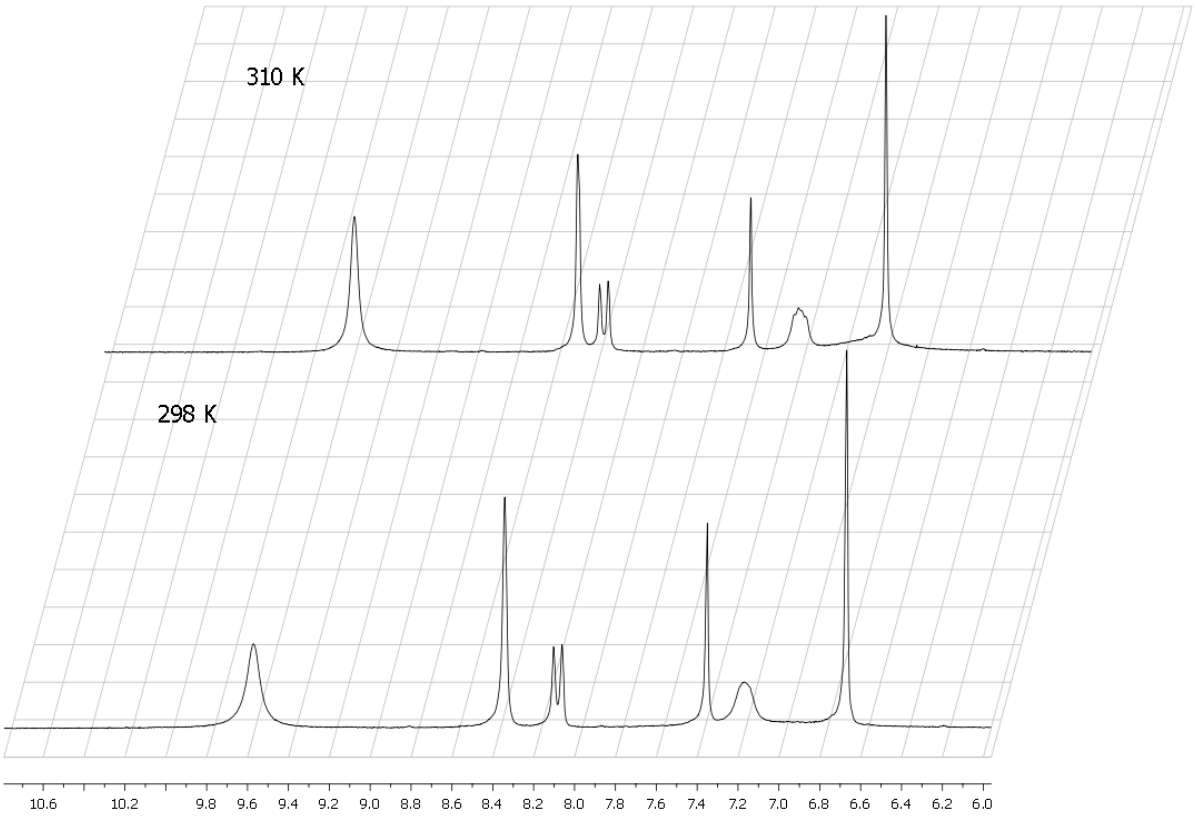


Figura 3.22: Spettri ^{1}H NMR di Eu(pzCOO)$_3$(phen) in D_2O a 298 K e 311 K.

Gli spettri di assorbimento di soluzioni acquose dei complessi (Figure 3.23 e 3.24) mostrano un assorbimento di forte intensità centrato a 270 nm e un'altra banda di intensità medio-debole intorno a 310 nm, attribuibili a transizioni coinvolgenti i sistemi π dei leganti pirazincarbossilato. L'aggiunta di 1,10-fenantrolina alla sfera di coordinazione aumenta la capacità di assorbimento dei complessi nell'ultravioletto.

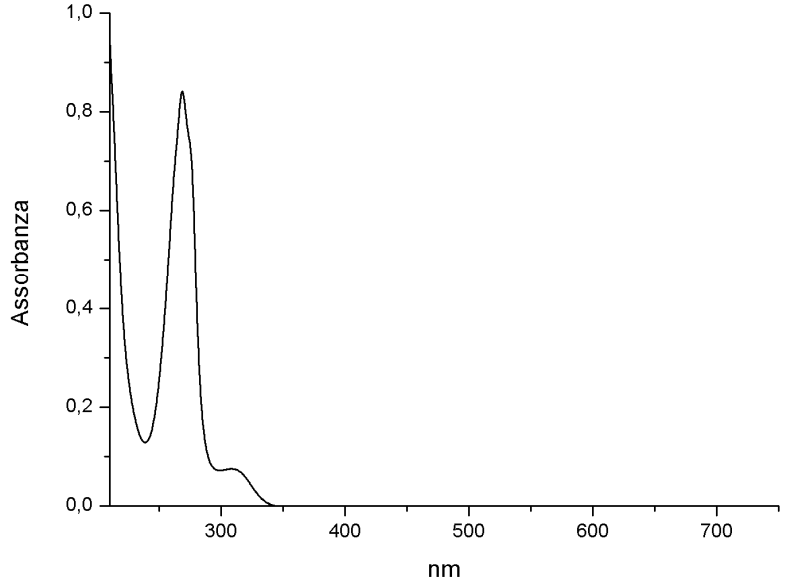


Figura 3.23: Spettro UV-VIS di $Eu(pzCOO)_3$ in H_2O.

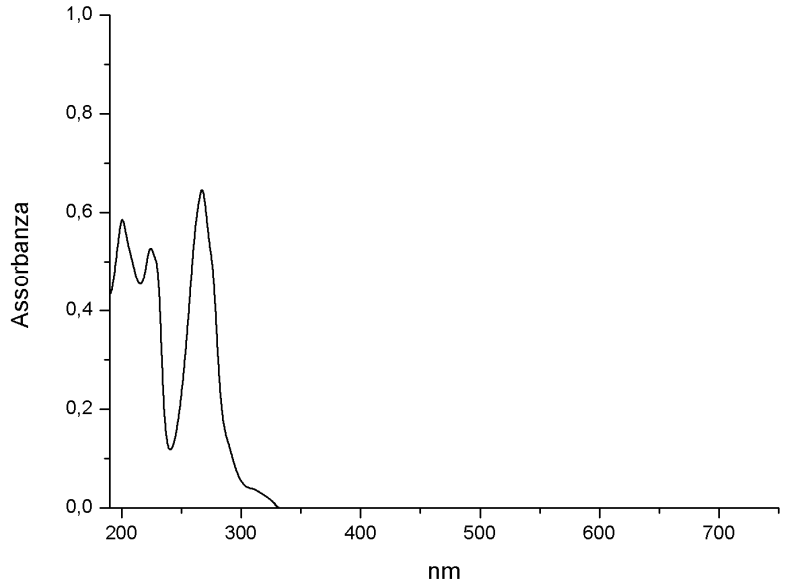


Figura 3.24: Spettro UV-VIS di $Eu(pzCOO)_3(phen)$ in H_2O.

I complessi $Ln(pzCOO)_3$ e $Ln(pzCOO)_3$(phen) di ioni lantanidi emettenti nel visibile sono apprezzabilmente luminescenti per eccitazione con luce ultravioletta (come osservabile in Figura 3.25) e misure di fotoluminescenza su campioni allo stato solido confermano la capacità del legante pirazincarbossilato di fungere da antenna.

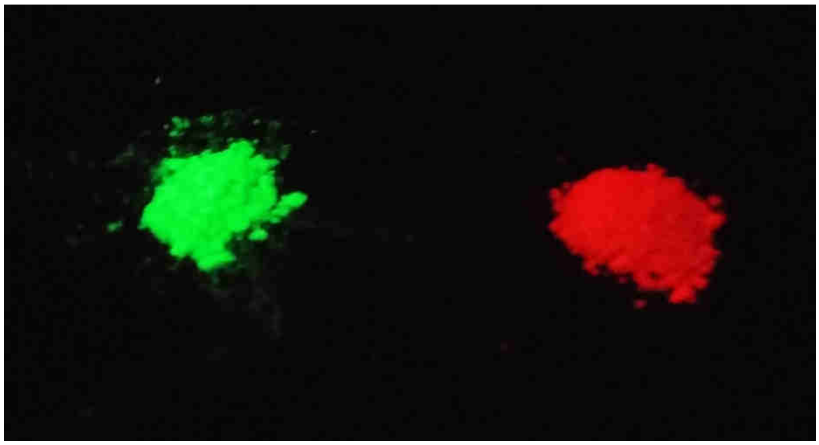


Figura 3.25: Emissioni luminescenti dei complessi di $Tb(pzCOO)_3$ (sinistra) e $Eu(pzCOO)_3$ (sinistra) irradiati tramite luce UV a 365 nm.

In tutti i casi gli spettri di emissione hanno mostrato solo bande attribuibili ai centri metallici per lunghezze d'onda superiori a 460 nm. In particolare, gli spettri PL dei derivati di samario (Figura 3.26) mostrano le transizioni $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ (J = 5/2 – 11/2) del centro metallico. Le bande principali corrispondono a J = 7/2 e J = 9/2 e hanno comparabile intensità. Va notato che le intensità relative delle emissioni di complessi di Sm(III) sono fortemente dipendenti dalla natura della prima sfera di coordinazione. Ad esempio, la banda ipersensitiva $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ intorno a 645 nm è la più intensa in β-dichetonato complessi di Sm(III)[53], mentre è comparabile con la transizione $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ in $Sm(Tp)_3$ (Tp = tris(pirazol-1-il)borato)[51] e $[Sm(DPA)_3]^{3-}$ (DPA = dipicolinato)[53].

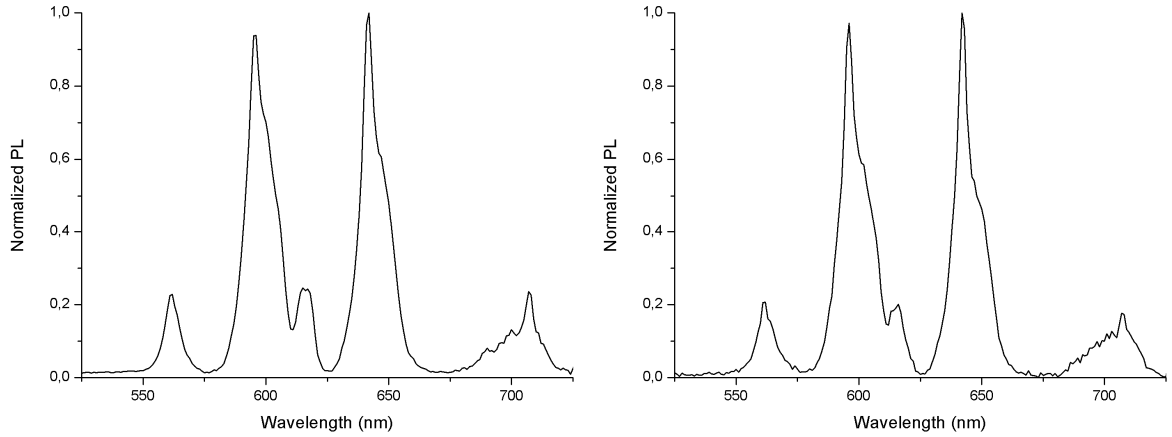


Figura 3.26: Spettri PL di $Sm(pzCOO)_3$ (sinistra, $\lambda_{eccitazione}$ = 365 nm) e $Sm(pzCOO)_3(phen)$ (destra, $\lambda_{eccitazione}$ = 365 nm) (campione solidi, 298 K).

I complessi di europio $Eu(pzCOO)_3$ e $Eu(pzCOO)_3(phen)$ (Figura 3.27) mostrano le bande di emissione associate alle transizioni $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0 – 4), le più intense delle quali corrispondono a J =2 e J = 4. La separazione in più picchi della banda $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ nello spettro PL di $Eu(pzCOO)_3$ indica che la prima sfera di coordinazione intorno al centro metallico non ha simmetria cubica. Quest'ultimo dato esclude che il complesso abbia geometria ottaedrica e supporta la formazione di un polimero di coordinazione[54].

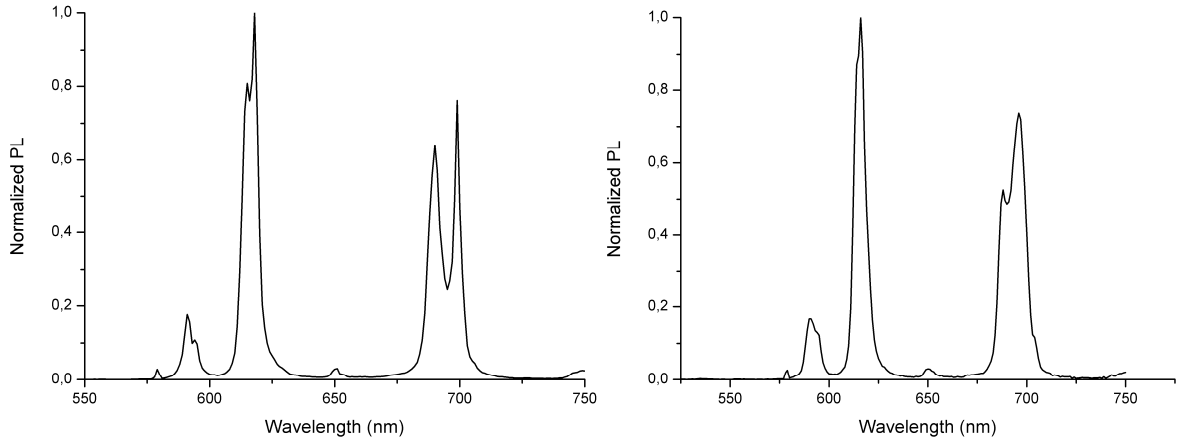


Figura 3.27: Spettri PL di $Eu(pzCOO)_3$ (sinistra, $\lambda_{eccitazione}$ = 341 nm) e $Eu(pzCOO)_3(phen)$ (destra, $\lambda_{eccitazione}$ = 320 nm) (campioni solidi, 298 K).

Gli spettri PL di $Tb(pzCOO)_3$ e $Tb(pzCOO)_3(phen)$ (Figure 3.28) sono tra loro molto simili e mostrano le bande di emissione associate alle transizioni $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 6 – 0) dello ione metallico, la più intensa delle quali è la $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ intorno a 545 nm. L'elevata luminescenza dei complessi permette di osservare anche le deboli transizioni per J = 2 – 0.

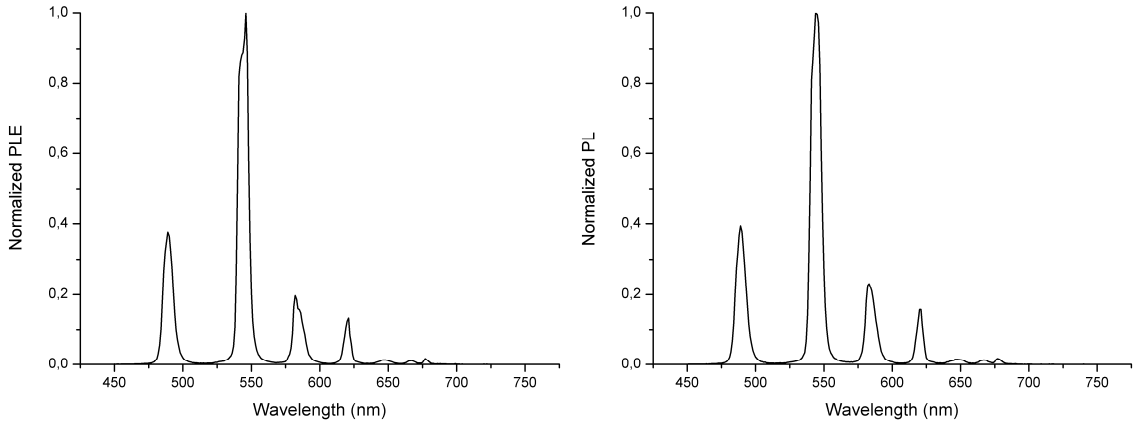


Figura 3.28: Spettri PL di $Tb(pzCOO)_3$ (sinistra, $\lambda_{eccitazione}$ = 300 nm) e $Eu(pzCOO)_3(phen)$ (destra, $\lambda_{eccitazione}$ = 320 nm) (campioni solidi, 298 K).

L'emissione dei derivati di disprosio (Figura 3.29) è caratterizzata dalle transizioni $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$ (J = 15/2 – 11/2), in particolare dalla banda ipersensitiva $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ centrata a 573 nm. Va notato che complessi apprezzabilmente luminescenti nel visibile a base di disprosio sono piuttosto rari in letteratura[55].

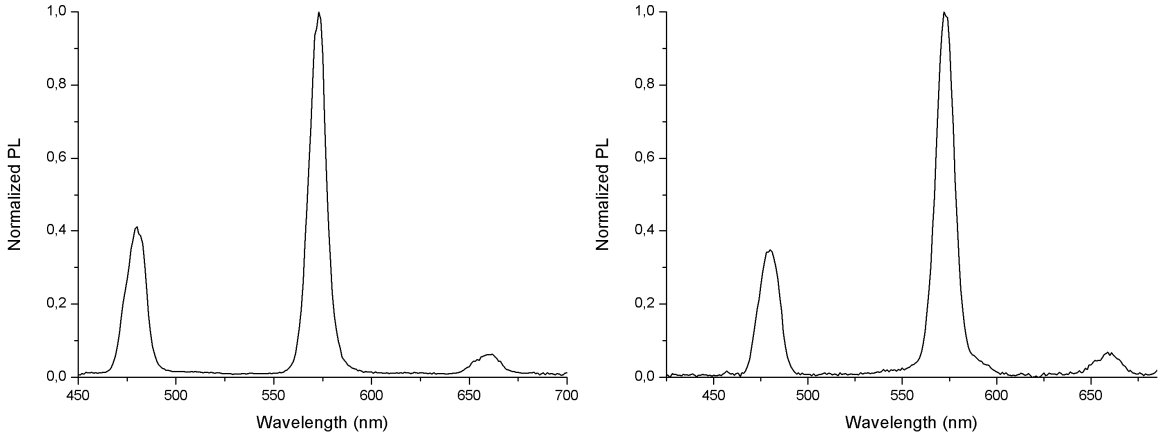


Figura 3.29: Spettri PL di $Dy(pzCOO)_3$ (sinistra, $\lambda_{eccitazione}$ = 365 nm) e $Dy(pzCOO)_3(phen)$ (destra, $\lambda_{eccitazione}$ = 365 nm) (campioni solidi, 298 K).

Gli studi di fotoluminescenza sui complessi mononucleari del legante pirazincarbossilato sono stati conclusi considerando i complessi $Yb(pzCOO)_3$ e $Yb(pzCOO)_3(phen)$, in cui il centro

metallico è un emettitore NIR. Una relativamente debole emissione intorno a 1000 nm associata alla transizione $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ è stata registrata per entrambe le specie (Figura 3.30). La forma della banda è complicata dall'effetto Stark.

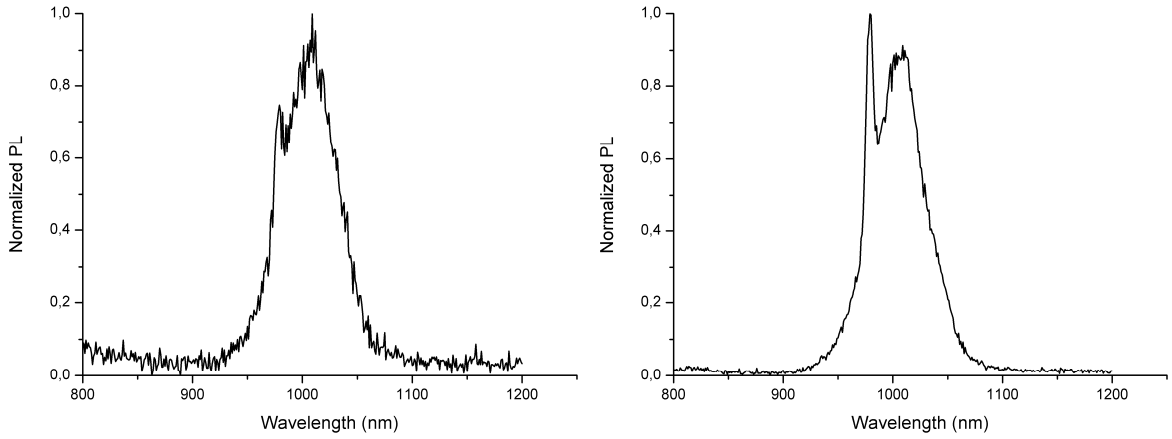


Figura 3.30: Spettri PL di $Yb(pzCOO)_3$ (sinistra, $\lambda_{eccitazione}$ = 372 nm) e $Yb(pzCOO)_3(phen)$ (destra, $\lambda_{eccitazione}$ = 355 nm) (campioni solidi, 298 K).

Gli spettri PLE mostrano, oltre a segnali *sharp* dovuti all'eccitazione diretta del centro metallico, effetto-antenna da parte dei leganti coordinati in un intervallo decisamente ampio, quasi tutta la regione ultravioletta fino a circa a 375 nm. Tale effetto viene leggermente incrementato dall'introduzione della fenantrolina nella sfera di coordinazione. Alcuni esempi sono riportati nelle Figure 3.31 e 3.32.

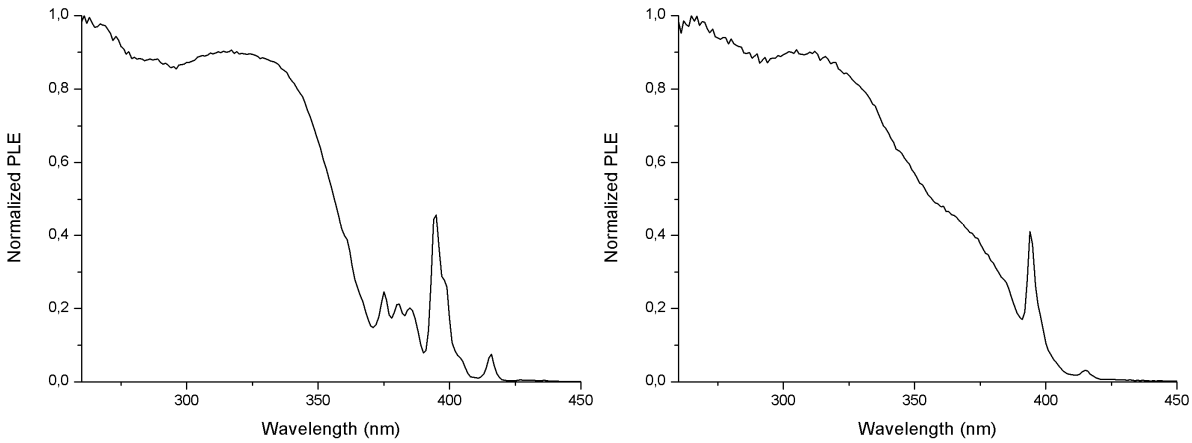


Figura 3.31: Spettri PLE di $Eu(pzCOO)_3$ (sinistra, $\lambda_{emissione}$ = 618 nm) e $Eu(pzCOO)_3(phen)$ (destra, $\lambda_{emissione}$ = 616 nm) (campioni solidi, 298 K).

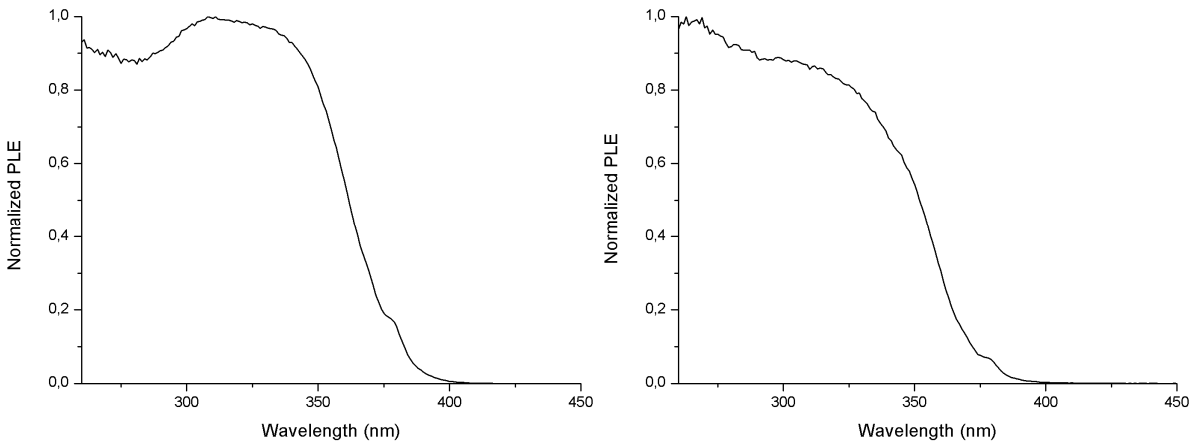


Figura 3.32: Spettri PLE di $Tb(pzCOO)_3$ (sinistra, $\lambda_{emissione}$ = 545 nm) e $Tb(pzCOO)_3(phen)$ (destra, $\lambda_{emissione}$ = 544 nm) (campioni solidi, 298 K).

Misure di decadimento dell'emissione luminescente (Figure 3.33 e 3.34) hanno permesso di calcolare i valori di tempo di vita (τ) per gli emettitori nel visibile, raccolti in Tabella 3.1. Non è stato possibile misurare i valori di τ per i complessi di itterbio data la bassa intensità dell'emissione nel NIR. Dai tempi di vita osservati è possibile ottenere la resa quantica intrinseca, descrivente l'efficacia del decadimento radiativo rispetto al non radiativo, mediante l'equazione (4)[56]:

$$Q_i = \frac{\tau}{\tau_{rad}} \qquad (4)$$

Il tempo di vita del derivato di samario $Sm(pzCOO)_3$, 8 μs, è circa un ordine di grandezza inferiore rispetto ai migliori complessi luminescenti riportati in letteratura[53],[57]. L'introduzione della fenantrolina nella sfera di coordinazione del complesso porta ad un modesto aumento del valore di τ. I valori di τ_{rad} riportati in letteratura per complessi di Sm(III) sono intorno a 3 ms[58], il che implica rese quantiche intrinseche Q_i inferiori a 1%.

Nel caso dei derivati di europio i valori di τ sono risultati pari a 0.968 ms e 0.421 ms rispettivamente per $Eu(pzCOO)_3$ e $Eu(pzCOO)_3(phen)$. Tali tempi sono confrontabili con quelli di diversi composti di coordinazione luminescenti a base di europio riportati in letteratura[59]. Per complessi di Eu(III) i valori di τ_{rad} sono stimabili attraverso l'equazione (5)[56], nella quale compaiono l'intensità relativa della transizione $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e l'indice di rifrazione del campione *n*, convenzionalmente posto pari a 1.5.

$$\tau_{rad}(s) = \frac{I(\,^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)}{14.65\, n^3 I_{tot}} \qquad (5)$$

Le rese Q_i di $Eu(pzCOO)_3$ e $Eu(pzCOO)_3(phen)$ sono risultate rispettivamente pari al 73% e al 28%. La differenza di rese quantiche intrinseche tra complessi analoghi di samario ed europio non deve sorprendere. Nonostante le transizioni nel visibile di Sm^{3+} e Eu^{3+} cadano in intervalli di lunghezze d'onda confrontabili, il *gap* energetico esistente tra il livello risonante e il livello spin-orbita più elevato dello stato fondamentale è decisamente più basso per Sm^{3+} (7400 cm^{-1}) rispetto a Eu^{3+} (12300 cm^{-1}), il che rende molto più competitivi i fenomeni di decadimento non radiativo nei complessi di samario[60].

Le buone prestazioni fotoluminescenti dei complessi di terbio $Tb(pzCOO)_3$ e $Tb(pzCOO)_3(phen)$ sono confermate dalla misura dei tempi di vita, con valori di τ rispettivamente pari a 1.125 ms e 0.742 ms. Tali valori sono in linea con quelli ottenuti in passato per altri complessi luminescenti di tale elemento[61]. Il valore di τ_{rad} comunemente impiegato in letteratura per stimare la resa quantica intrinseca di complessi di terbio è pari a 4.75 ms[62]. In questo modo, si ottengono valori di Q_i pari a 24% e 16% rispettivamente per $Tb(pzCOO)_3$ e $Tb(pzCOO)_3(phen)$.

Per entrambi i complessi di disprosio $Dy(pzCOO)_3$ e $Dy(pzCOO)_3(phen)$ è stato misurato un valore di τ intorno a 5 μs, confrontabile con i dati riportati in letteratura per specie apprezzabilmente luminescenti a base di tale elemento[55].

Ammettendo che il valore di τ_{rad} per lo ione Dy^{3+} complessato sia intorno a 400 μs[63], la resa quantica intrinseca è poco superiore a 1%. Come già descritto in precedenza per lo ione Sm^{3+}, anche lo ione Dy^{3+} è fortemente influenzato da fenomeni di decadimento non radiativo per via della bassa separazione energetica tra livello risonante e livello spin-orbita più elevato dello stato fondamentale (7850 cm^{-1}). Per confronto, tale salto energetico è pari a 14800 cm^{-1} nello ione Tb^{3+}[60].

Come osservabile dai dati in Tabella 3.1, la coordinazione della fenatrolina ha effetti sui tempi di vita che dipendono fortemente dalla natura del centro metallico. Il calo di τ nei complessi di europio e terbio non è imputabile ad un aumento del decadimento non radiativo, poiché sarebbero dovuti essere ancora più influenzati da tale fenomeno i derivati di samario e disprosio, che invece mostrano comportamento opposto. Una attenta analisi degli spettri PL mostra la comparsa di una debole banda allargata per lunghezze d'onda inferiori a 450 nm nei complessi $Ln(pzCOO)_3(phen)$, assente nei precursori. Tale emissione, attribuibile alla fenantrolina coordinata, apre un ulteriore percorso per il decadimento dagli stati eccitati. La luminescenza dei leganti organici coordinati a ioni Ln^{3+} ha tempi di vita caratteristici dell'ordine delle decine di μs[64] e quindi non influenza significativamente il tempo di vita osservato in composti in cui siano presenti decadimenti più veloci, come nei complessi di samario e disprosio. Tale emissione può invece ridurre il tempo di vita osservato per specie in cui gli altri decadimenti siano più lenti, come accade nei complessi di europio e terbio.

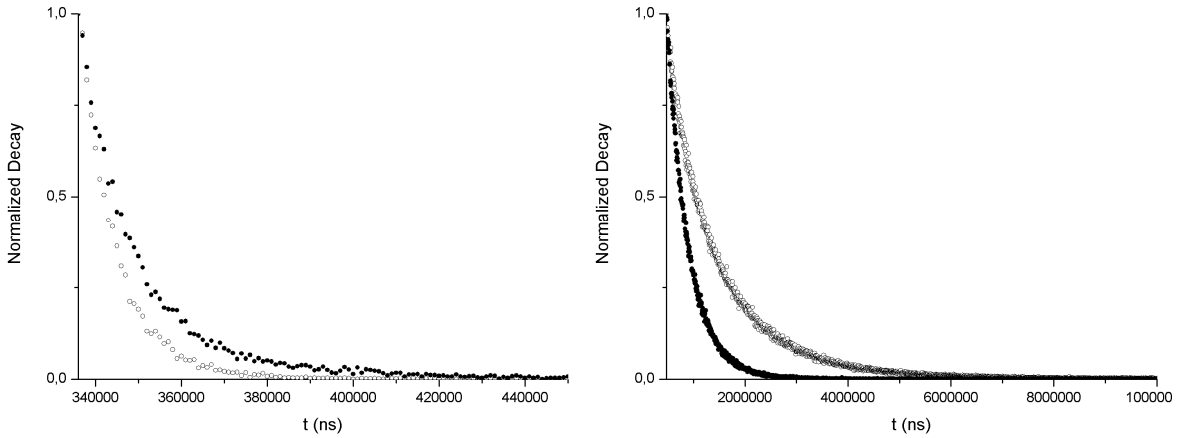


Figura 3.33: Sinistra: decadimento dell'emissione luminescente di $Sm(pzCOO)_3$ (pallini bianchi, $\lambda_{eccitazione}$ = 350 nm, $\lambda_{emissione}$ = 642 nm) e di $Sm(pzCOO)_3(phen)$ (pallini neri, $\lambda_{eccitazione}$ = 350 nm, $\lambda_{emissione}$ = 642 nm); destra: decadimento dell'emissione luminescente di $Eu(pzCOO)_3$ (pallini bianchi, $\lambda_{eccitazione}$ = 340 nm, $\lambda_{emissione}$ = 613 nm) e di $Eu(pzCOO)_3(phen)$ (pallini neri, $\lambda_{eccitazione}$ = 320 nm, $\lambda_{emissione}$ = 616 nm). Campioni solidi, 298 K.

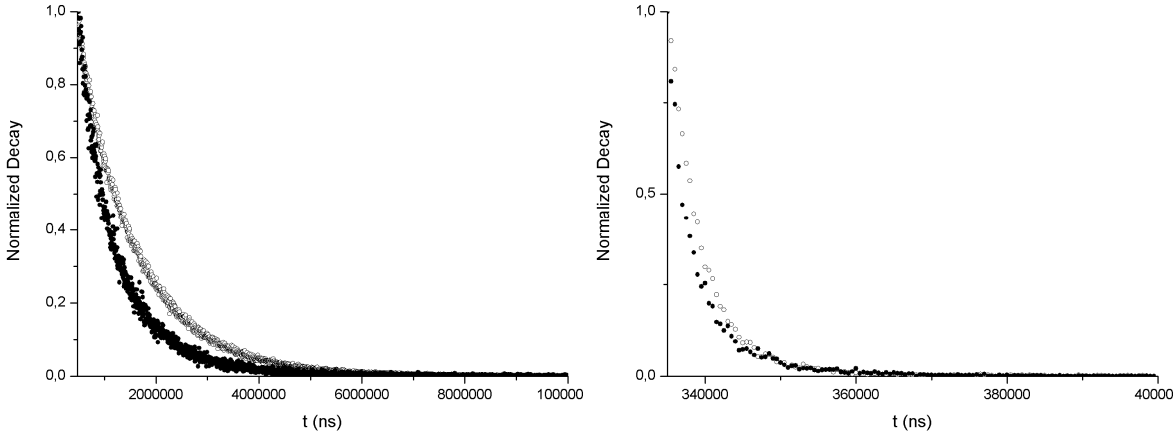


Figura 3.34: Sinistra: decadimento dell'emissione luminescente di $Tb(pzCOO)_3$ (pallini bianchi, $\lambda_{eccitazione}$ = 340 nm, $\lambda_{emissione}$ = 545 nm) e di $Tb(pzCOO)_3(phen)$ (pallini neri, $\lambda_{eccitazione}$ = 330 nm, $\lambda_{emissione}$ = 545 nm); destra: decadimento dell'emissione luminescente di $Dy(pzCOO)_3$ (pallini bianchi, $\lambda_{eccitazione}$ = 350 nm, $\lambda_{emissione}$ = 573 nm) e di $Dy(pzCOO)_3(phen)$ (pallini neri, $\lambda_{eccitazione}$ = 350 nm, $\lambda_{emissione}$ = 573 nm). Campioni solidi, 298 K.

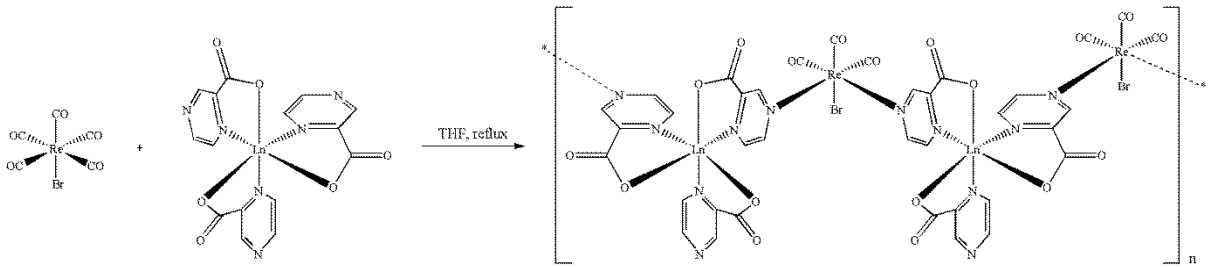
Tabella 3.1: Tempi di vita dell'emissione luminescente (μs) per i complessi $Ln(pzCOO)_3$ e $Ln(pzCOO)_3(phen)$ (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy).

$Ln(pzCOO)_3$	**Tempi di vita (μs)**	**$Ln(pzCOO)_3(phen)$**	**Tempi di vita (μs)**
$Sm(pzCOO)_3$	8	$Sm(pzCOO)_3(phen)$	13
$Eu(pzCOO)_3$	968	$Eu(pzCOO)_3(phen)$	421
$Tb(pzCOO)_3$	1125	$Tb(pzCOO)_3(phen)$	742
$Dy(pzCOO)_3$	5	$Dy(pzCOO)_3(phen)$	5

Una volta terminata la caratterizzazione dei complessi mononucleari, sono stati condotti esperimenti tesi alla sintesi di composti eteropolimetallici, cercando di coordinare opportuni frammenti a base di elementi del blocco *d* agli atomi di azoto pirazinici non impegnati nei legami con gli ioni lantanidi. I principali risultati sono stati ottenuti impiegando $ReBr(CO)_5$, $Rh_2(\mu\text{-}Cl)_2(COD)_2$, $Pd_2(\mu\text{-}Cl)_2(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2$ e $[AuCl_4]^-$ quali complessi precursori. Esperimenti preliminari hanno suggerito di limitare lo studio ai complessi $Ln(pzCOO)_3$, data la facilità di

migrazione della 1,10-fenantrolina dallo ione lantanide alla sfera di coordinazione del centro metallico di transizione.

Per reazione tra $ReBr(CO)_5$ e $Ln(pzCOO)_3$ (Ln = Y, Yb) in rapporto 1:1 in THF a riflusso sono stati ottenuti composti di colore rosso, insolubili nei comuni solventi organici con l'esclusione del dimetilsolfossido, a cui è stata attribuita formula generale $[Ln(pzCOO)_3(ReBr(CO)_3)]_n$ (Schema 3.8)



Schema 3.8: Sintesi del complesso $[Ln(pzCOO)_3(ReBr(CO)_3)]_n$ (Ln = Y, Yb).

La formazione di polimeri di coordinazione è suggerita dagli spettri IR, registrati sia allo stato solido che in soluzione, che mostrano nella regione carbonilica tre segnali di comparabile intensità caratteristici di tre leganti CO in mutua posizione facciale (Figura 3.35). Le reazioni hanno quindi portato alla probabile formazione di due legami Re-N per sostituzione di due carbonili. Considerando la geometria dei leganti pirazincarbossilato intorno agli ioni ittrio e itterbio, appare ragionevole escludere che gli atomi di azoto appartengano allo stesso precursore $Ln(pzCOO)_3$. La presenza dei leganti pirazincarbossilato è confermata da una banda IR intorno a 1630 cm^{-1}. Lo spettro ^1H NMR del derivato diamagnetico di ittrio in DMSO-d_6 mostra diversi segnali nella regione aromatica, segno di mancanza di equivalenza tra gli anelli pirazinici. *Shift* e allargamento paramagnetico rendono poco utile lo spettro ^1H NMR del complesso paramagnetico di itterbio.

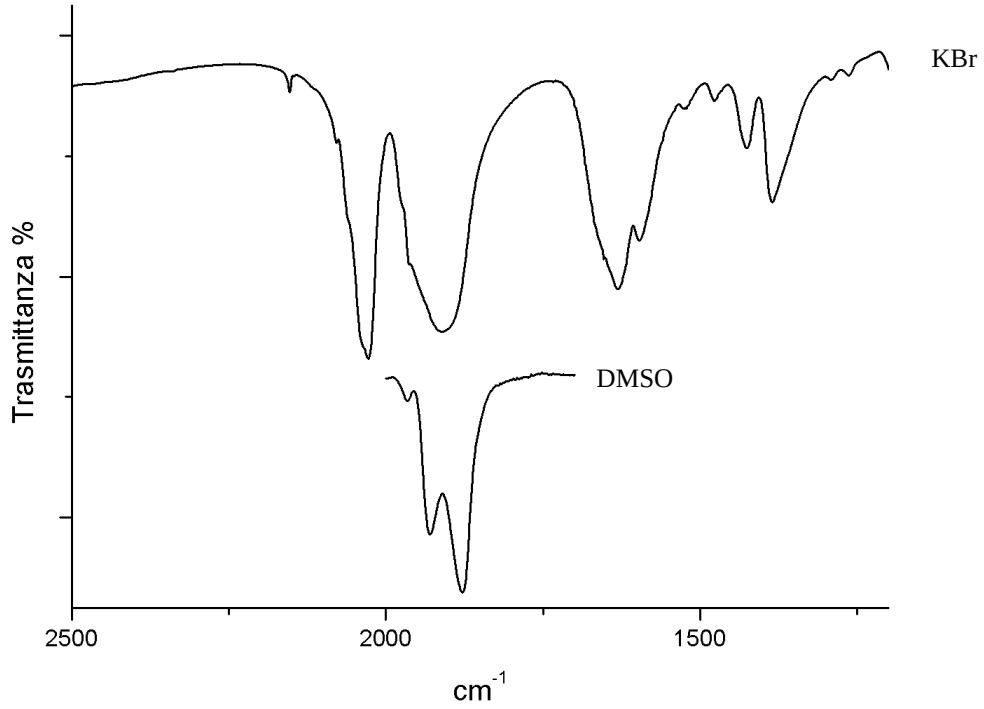


Figura 3.35: Spettro IR (KBr) di $[Y(pzCOO)_3(ReBr(CO)_3)]_n$, con dettaglio di spettro in soluzione di DMSO.

Non è stato possibile in nessun caso ottenere la sostituzione di un solo carbonile ad opera di un frammento pirazinico. Condizioni di reazione più blande non hanno portato alla formazione di alcun prodotto.

Lo spettro UV-VIS (Figura 3.36) mostra, oltre a una banda nella regione ultravioletta attribuibile al pirazincarbossilato, un assorbimento per valori minori a 540 nm probabilmente associata a un trasferimento MLCT dal centro di renio ai leganti.

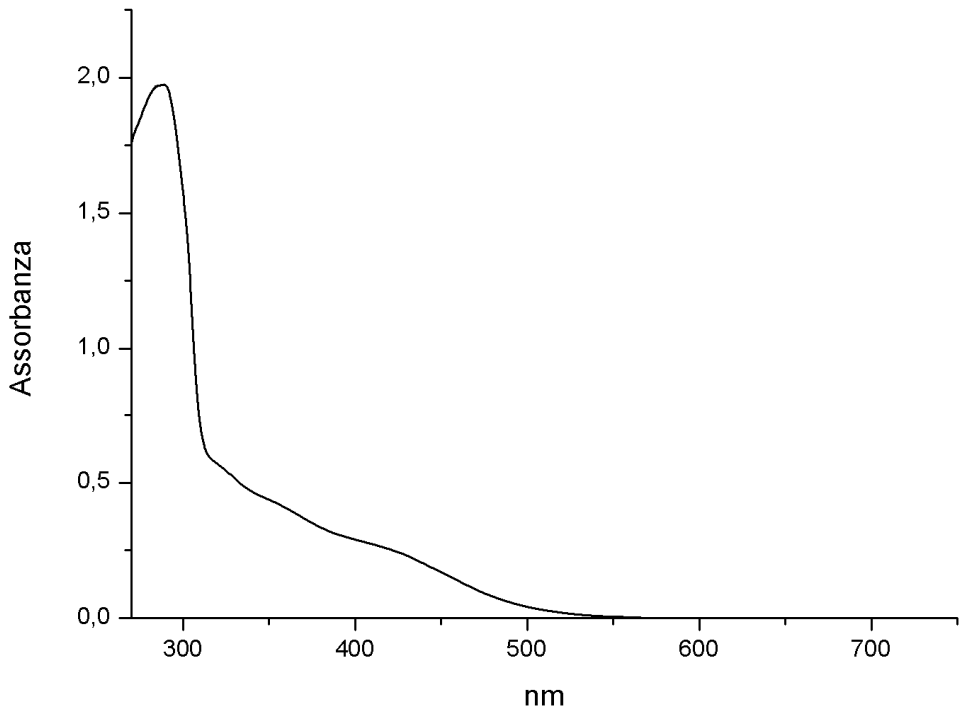
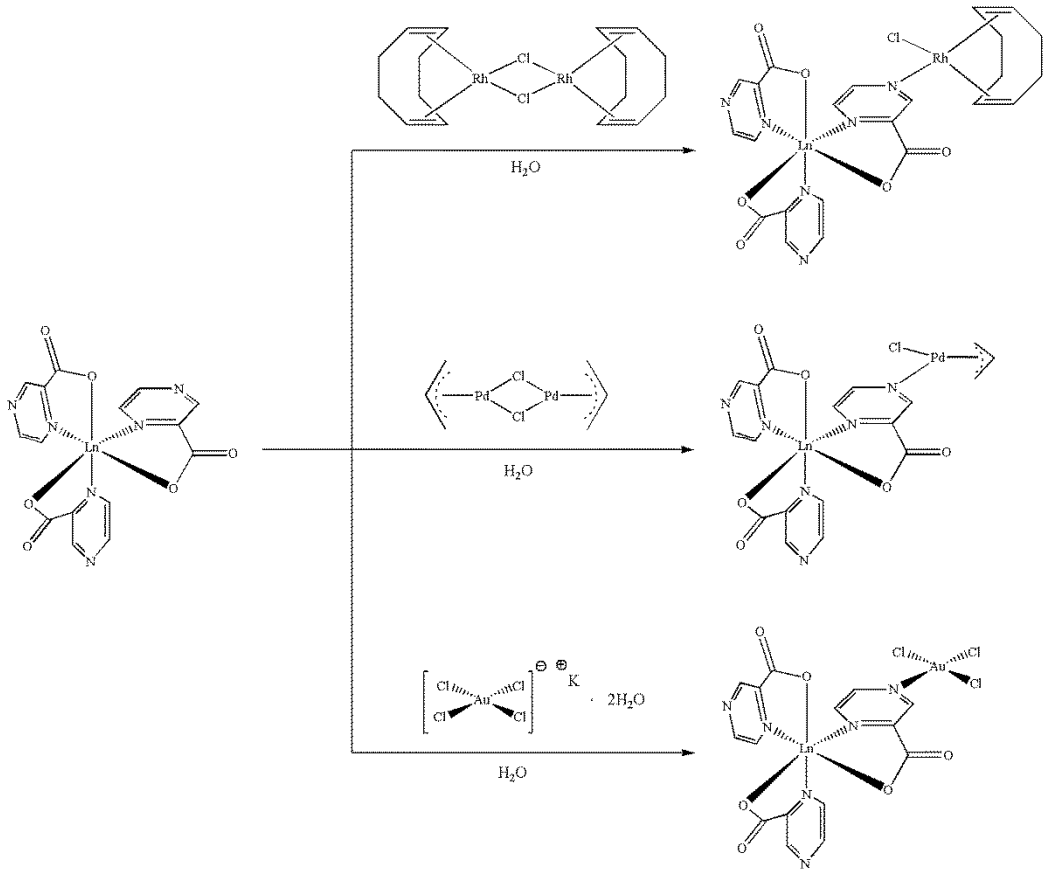


Figura 3.36: Spettro UV-VIS di $[Y(pzCOO)_3(ReBr(CO)_3)]_n$ in DMSO.

Complessi eterobimetallici sono stati sintetizzati per reazione di $Ln(pzCOO)_3$ con $Rh_2(\mu\text{-}Cl)_2(COD)_2$, $Pd_2(\mu\text{-}Cl)_2(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2$ e $K[AuCl_4]$ in acqua, utilizzando rapporti Ln : M = 1 : 1. I composti ottenuti hanno formule $Ln(pzCOO)_3(RhCl(COD))$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb), $Ln(pzCOO)_3(PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5))$ (Ln = Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb) e $Ln(pzCOO)_3(AuCl_3)$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb) (Schema 3.9). Nel caso dei derivati di palladio e rodio l'avvenuta reazione è evidenziata dalla dissoluzione dei rispettivi complessi precursori e da un cambio di colore della miscela di reazione. L'aggiunta di $K[AuCl_4]$ a $Ln(pzCOO)_3$ in acqua causa invece la rapida precipitazione di un prodotto giallo, come capita usualmente nelle reazioni tra ione tetracloroaurato ed eterocicli azotati[65].



Schema 3.9: Sintesi dei complessi $Ln(pzCOO)_3(RhCl(COD))$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb), $Ln(pzCOO)_3(PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5))$ (Ln = Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb) e $Ln(pzCOO)_3(AuCl_3)$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb).

I dati di caratterizzazione sono in accordo con le formulazioni proposte. Gli spettri IR mostrano in tutti i casi bande ν_{COO} dovute ai leganti pirazincarbossilato, il cui modo di coordinazione nei confronti di Y^{3+} e Ln^{3+} non sembra cambiare rispetto ai precursori (Figure 3.37 e 3.38).

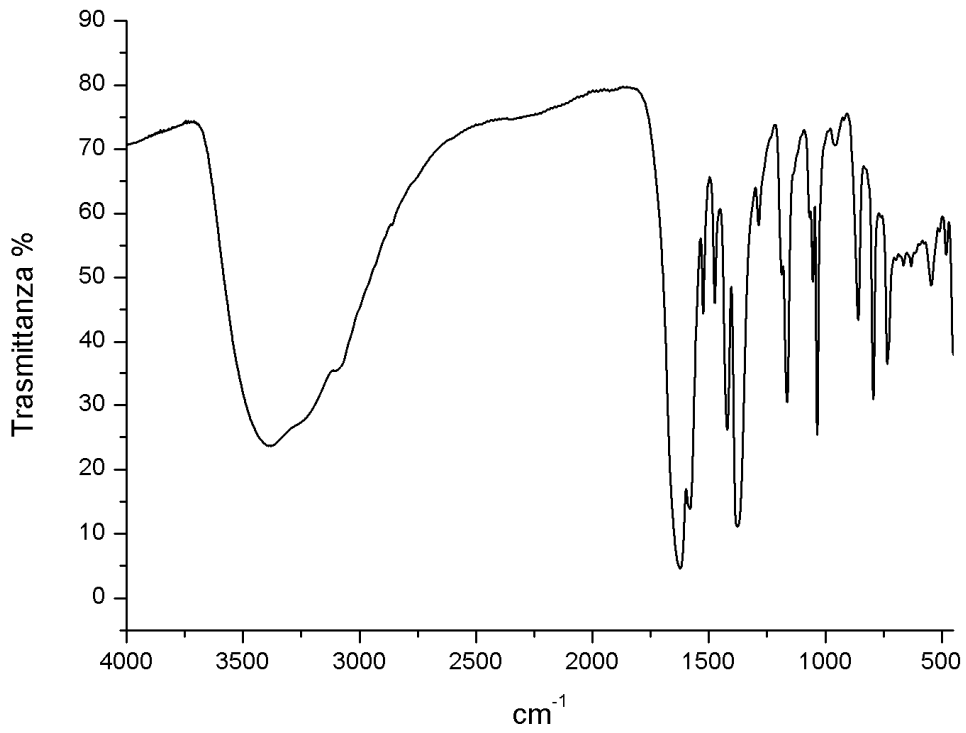


Figura 3.37: Spettro IR (KBr) di $Eu(pzCOO)_3PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5)$.

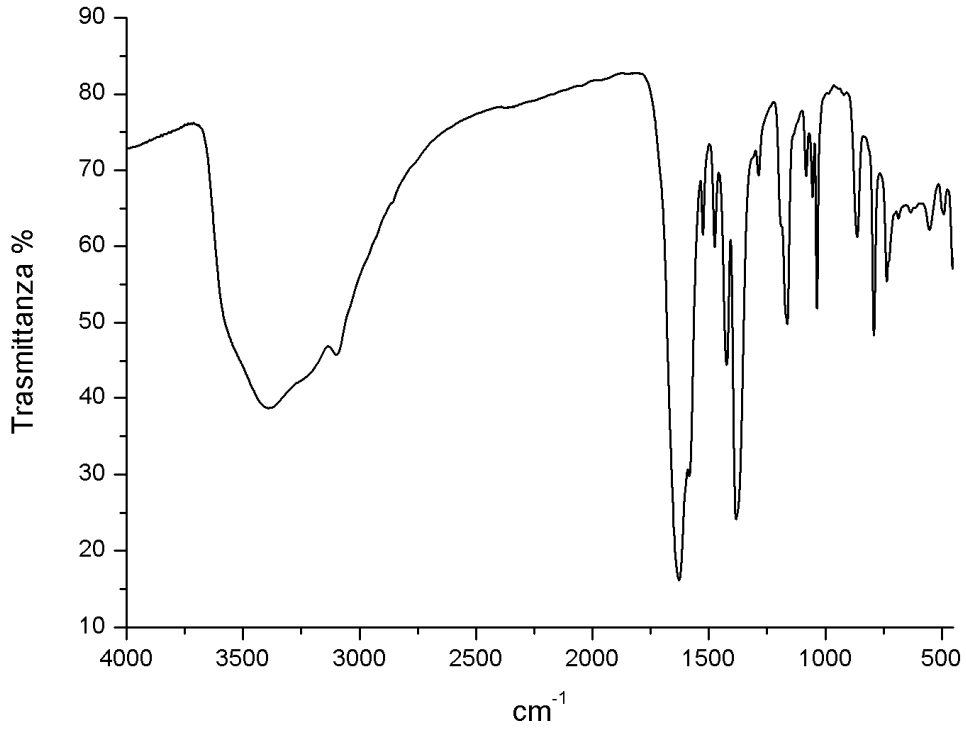


Figura 3.38: Spettro IR (KBr) di $Tb(pzCOO)_3(AuCl_3)$.

Gli spettri ^{1}H NMR dei derivati di oro Ln(pzCOO)$_3$(AuCl$_3$) sono confrontabili con quelli dei precursori, mostrando solo tre risonanze relative ai protoni pirazinici (si veda per esempio Figura 3.39). Il mantenimento dell'equivalenza dei leganti coordinati sulla scala dei tempi NMR indica fortemente un comportamento flessionale di tali composti in soluzione. Gli spettri ^{1}H NMR di Ln(pzCOO)$_3$(RhCl(COD)) e Ln(pzCOO)$_3$(PdCl(η^3-C$_3$H$_5$)) mostrano, oltre agli atomi di idrogeno pirazinici, i segnali di 1,5-cicloottadiene e allile coordinati. Nel caso dei complessi Ln-Pd si osservano tre risonanze relative agli atomi di idrogeno pirazinici, fortemente influenzate da *shift* e rilassamento paramagnetico nei complessi degli ioni lantanidi. E' inoltre presente un *set* di tre segnali corrispondenti al protone centrale e agli atomi di idrogeno *syn* e *anti* dell'allile coordinato (si veda per esempio Figura 3.40). L'equivalenza dei leganti pirazincarbossilato e dei frammenti CH$_2$ allilici sulla scala dei tempi NMR indica comportamento flussionale di questi complessi in soluzione. Al contrario, lo spettro ^{1}H NMR di Y(pzCOO)$_3$(RhCl(COD)) (Figura 3.41) in D$_2$O a 320 K mostra due diversi multipletti a 6.53 e 4.98 ppm per gli atomi di idrogeno olefinici, in accordo con la perdita di equivalenza attesa per la presenza di due diversi atomi donatori, N e Cl, in *trans* rispetto ai due doppi legami. Nella regione aromatica sono inoltre osservabili due gruppi di tre risonanze, aventi intensità relativa 2 : 1, in accordo con la perdita di equivalenza dei leganti pirazincarbossilato causata della coordinazione del frammento [RhCl(COD)]. Il relativamente ridotto momento magnetico dello ione Eu^{3+} ha permesso di registrare spettri ^{1}H NMR per Eu(pzCOO)$_3$(RhCl(COD)) che sono risultati confrontabili con quelli dell'analogo complesso di ittrio.

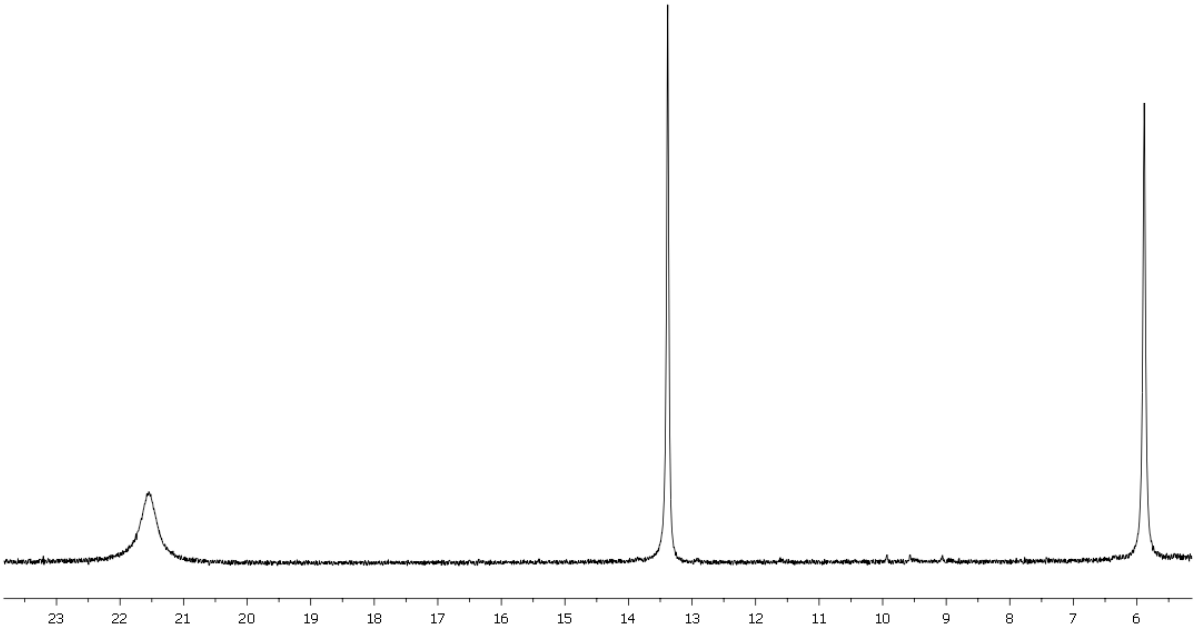


Figura 3.39: Spettro ^{1}H NMR di $Yb(pzCOO)_3(AuCl_3)$ in D_2O a 298 K.

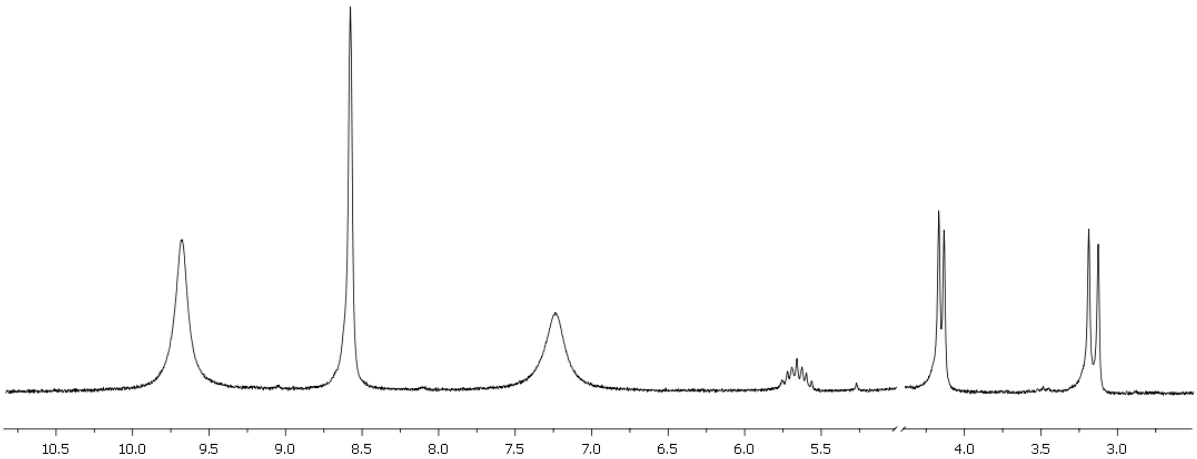


Figura 3.40: Spettro ^{1}H NMR di $Eu(pzCOO)_3(PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5))$ in D_2O a 298 K.

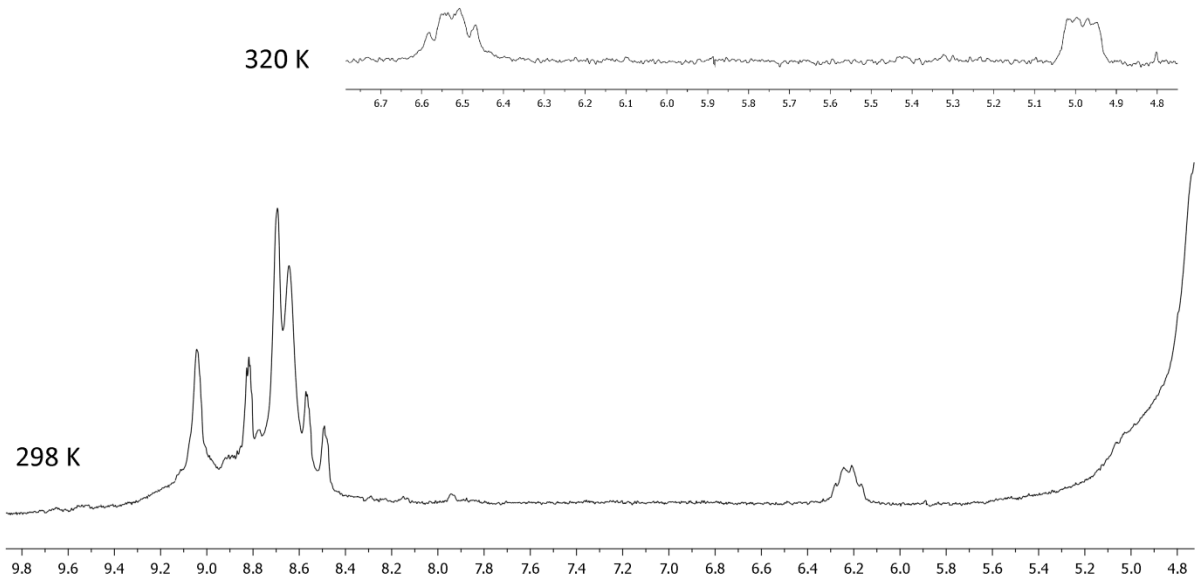
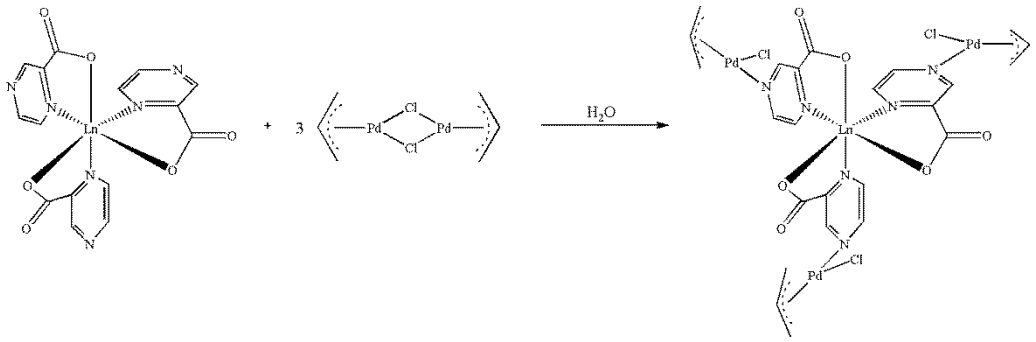


Figura 3.41: Porzioni degli spettri ^{1}H NMR di Y(pzCOO)$_3$(RhCl(COD)) in D_2O a temperatura variabile.

E' stato infine possibile, aumentando il rapporto Ln : Pd a 1 : 3, preparare complessi eteropolimetallici aventi formule Ln(pzCOO)$_3$(PdCl(η^3-C_3H_5))$_3$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb) (Schema 3.10). I dati spettroscopici sono confrontabili con quelli dei corrispondenti composti Ln(pzCOO)$_3$(PdCl(η^3-C_3H_5)). La presenza di tre gruppi [PdCl(η^3-C_3H_5)] è evidenziata dall'incremento di intensità relativa dei segnali allilici negli spettri ^{1}H NMR, come osservabile per esempio in Figura 3.42.



Schema 3.10: Sintesi di Ln(pzCOO)$_3$(PdCl(η^3-C_3H_5))$_3$ (Ln = Y, Eu, Tb, Yb).

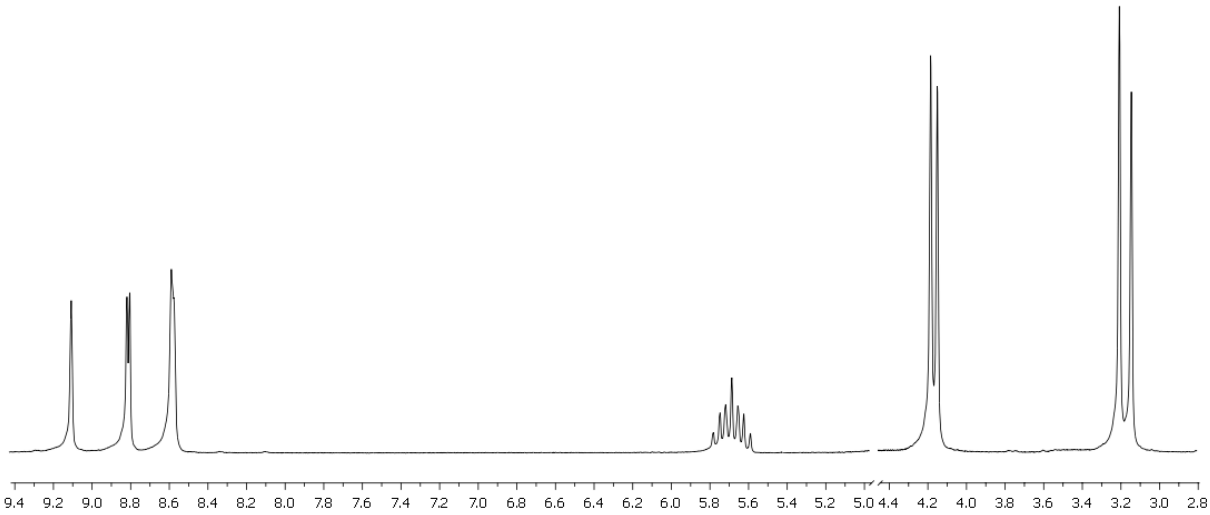


Figura 3.42: Spettro ^{1}H NMR di $Y(pzCOO)_3(PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5))_3$ in D_2O a 298 K.

La coordinazione dei frammenti contenenti gli elementi del blocco *d* ai complessi $Ln(pzCOO)_3$ cambia il colore di tali specie allo stato solido da bianco a giallo (giallo-arancio nel caso dei derivati di rodio). Gli assorbimenti nell'ultravioletto restano comunque dominanti rispetto a quelli nella regione del visibile. Ad esempio, lo spettro UV-VIS di $Eu(pzCOO)_3(RhCl(COD))$ in soluzione acquosa riportato in Figura 3.43 mostra la comparsa di una banda di assorbimento per lunghezze d'onda inferiori a circa 500 nm, che si sovrappone con assorbimenti nell'ultravioletto già attribuiti in precedenza ai leganti pirazincarbossilato.

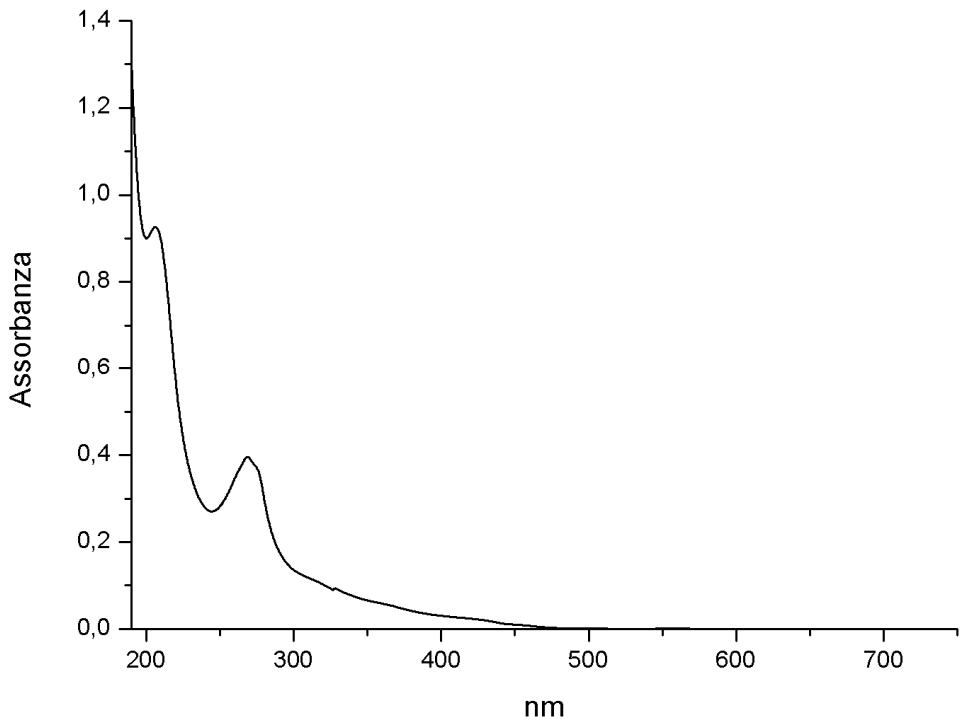


Figura 3.43: Spettro UV-VIS di $Eu(pzCOO)_3(RhCl(COD))$ in H_2O.

I frammenti di elementi del blocco *d* legati agli atomi di azoto pirazinici agiscono da *quencher* nei confronti della fotoluminescenza degli ioni lantanidi. L'emissione nel visibile di $Sm(pzCOO)_3$, $Eu(pzCOO)_3$, $Tb(pzCOO)_3$ e $Dy(pzCOO)_3$ è in tutti i casi significativamente ridotta dalla coordinazione di $[PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5)]$. Anche la transizione NIR di $Yb(pzCOO)_3(PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5))$ diventa talmente debole da essere difficilmente misurabile. La decisa riduzione della luminescenza è in primo luogo ascrivibile ad una significativa riduzione dell'intervallo di lunghezze d'onda utili per l'eccitazione degli ioni lantanidi (si veda per esempio Figura 3.44). Inoltre, i tempi di vita osservati e le rese quantiche intrinseche subiscono un forte calo quando lo ione lantanide è Eu^{3+} e, in misura ancora maggiore, Tb^{3+}, ovvero per i complessi i cui centri metallici sono meno influenzati da decadimento non radiativo. I valori di τ misurati per $Sm(pzCOO)_3$ e $Dy(pzCOO)_3$ restano invece confrontabili con quelli dei precursori. L'introduzione di ulteriori due frammenti $[PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5)]$ nei complessi di europio e terbio amplifica solo leggermente il *quenching* causato dal primo gruppo palladio-allile, come riportato in Tabella 3.2.

Tabella 3.2: Tempi di vita osservati (μs) per $Ln(pzCOO)_3$, $Ln(pzCOO)_3PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5)$ e $Ln(pzCOO)_3(PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5))_3$ (Ln = Eu, Tb).

	Tempi di vita Eu (μs)	**Tempi di vita Tb (μs)**
$Ln(pzCOO)_3$	968	1125
$Ln(pzCOO)_3PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5)$	493	44
$Ln(pzCOO)_3(PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5))_3$	383	40

La sostituzione di $[PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5)]$ con $[AuCl_3]$ provoca effetti di spegnimento ancora più marcati. La possibilità di effetto-antenna per eccitazione con luce ultravioletta è ulteriormente ridotta, come osservabile in Figura 3.44. Inoltre, i tempi di vita di $Eu(pzCOO)_3(AuCl_3)$ (210 μs) e $Tb(pzCOO)_3(AuCl_3)$ (<1 μs) sono significativamente inferiori rispetto a quelli riportati in Tabella 3.2. Come esempi, la Figura 3.44 confronta gli spettri PLE di $Tb(pzCOO)_3$, $Tb(pzCOO)_3(AuCl_3)$ e $Tb(pzCOO)_3(PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5))$, mentre in Figura 3.45 sono riportati i decadimenti dell'emissione luminescente di $Eu(pzCOO)_3$, $Eu(pzCOO)_3(AuCl_3)$ e $Eu(pzCOO)_3(PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5))$. Anche per $Yb(pzCOO)_3(AuCl_3)$ non è stato possibile osservare la transizione $^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$ caratteristica dello ione Yb^{3+}.

Misure di fotoluminescenza su $Eu(pzCOO)_3(RhCl(COD))$ e $Tb(pzCOO)_3(RhCl(COD))$ hanno evidenziato il pressoché completo spegnimento della luminescenza associata agli ioni lantanidi. E' stato possibile osservare debolissime bande $^5D_J\rightarrow{}^7F_J$ solo eccitando i complessi con radiazione a 254 nm. Il frammento a base di rodio è quindi il *quencher* più efficace tra i complessi del blocco *d* qui considerati.

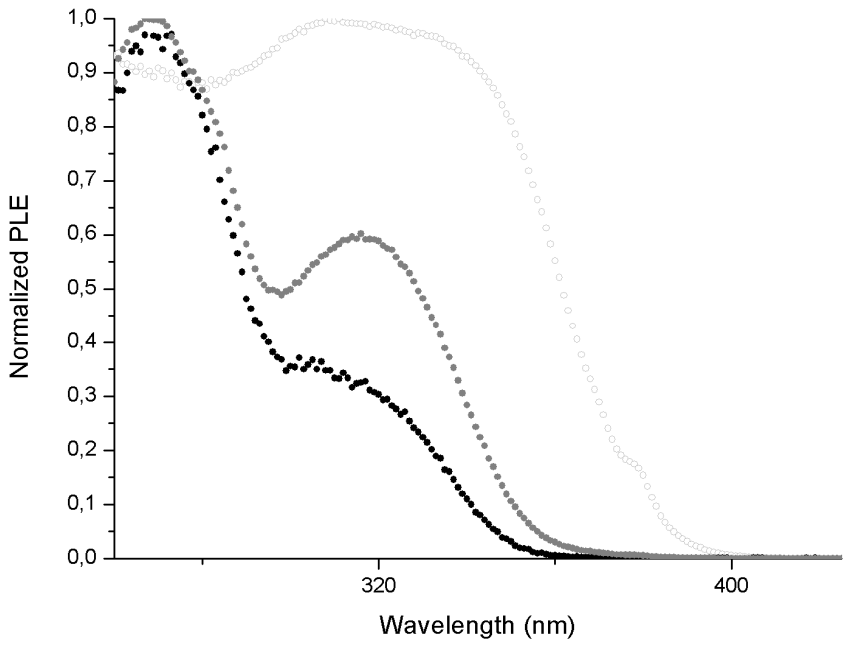


Figura 3.44: Spettri PLE normalizzati di $Tb(pzCOO)_3$ (pallini bianchi, $\lambda_{emissione}$ = 545 nm), $Tb(pzCOO)_3(AuCl_3)$ (pallini neri, $\lambda_{emissione}$ = 545 nm) e $Tb(pzCOO)_3(PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5))$ (pallini grigi, $\lambda_{emissione}$ = 544 nm). Campioni solidi, 298 K.

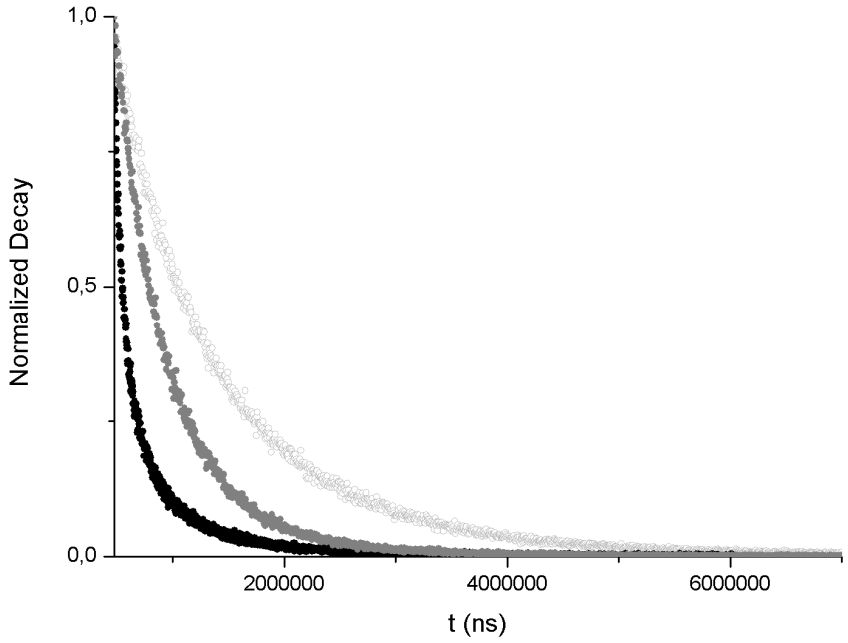


Figura 3.45: Decadimento dell'emissione luminescente di $Eu(pzCOO)_3$ (pallini bianchi, $\lambda_{eccitazione}$ = 340 nm, $\lambda_{emissione}$ = 616 nm), $Eu(pzCOO)_3(AuCl_3)$ (pallini neri, $\lambda_{eccitazione}$ = 340 nm, $\lambda_{emissione}$ = 616 nm) e $Eu(pzCOO)_3(PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5))$ (pallini grigi, $\lambda_{eccitazione}$ = 320 nm, $\lambda_{emissione}$ = 616 nm). Campioni solidi, 298 K.

La coordinazione dei frammenti a base di centri metallici *d* altera inoltre le intensità relative delle transizioni negli spettri PL. Tale influenza è facilmente osservabile confrontando tra loro i derivati di europio, dato che le emissioni da parte di questo centro metallico sono particolarmente sensibili all'intorno. Come esempio, la Figura 3.46 riporta la sovrapposizione degli spettri PL di $Eu(pzCOO)_3$ e $Eu(pzCOO)_3(AuCl_3)$, dalla quale è osservabile la riduzione dell'intensità relativa della transizione $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e il cambiamento di struttura fine dovuta all'effetto Stark.

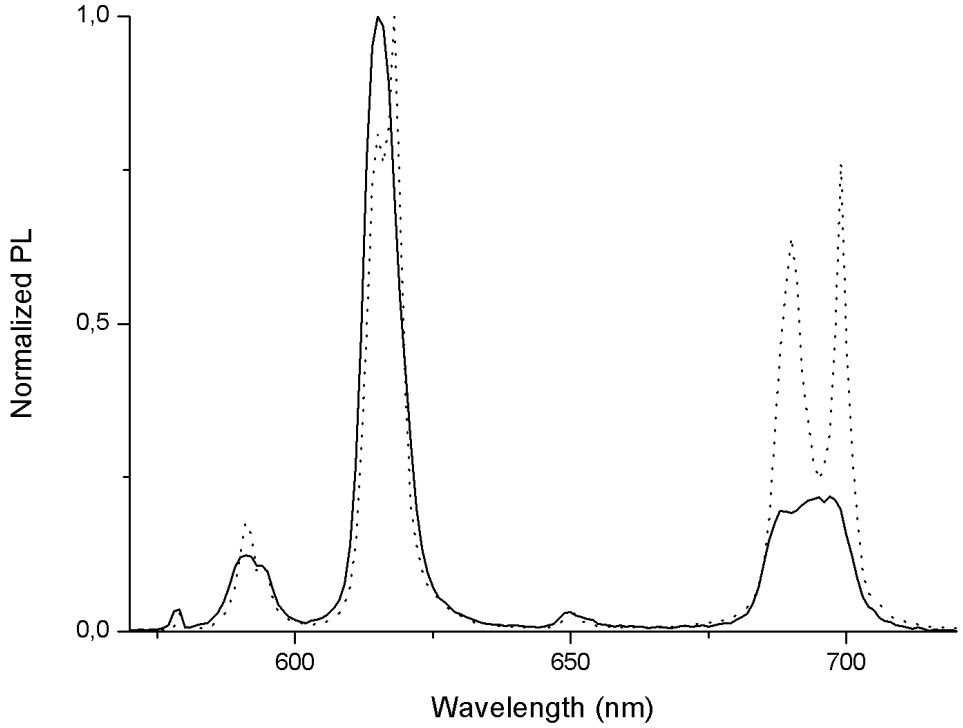


Figura 3.46: Spettri PL di $Eu(pzCOO)_3(AuCl_3)$ (linea continua, $\lambda_{eccitazione}$ = 271 nm) e di $Eu(pzCOO)_3$ (linea tratteggiata, $\lambda_{eccitazione}$ = 341 nm). Campioni solidi, 298 K.

La rottura del legame tra frammento pirazinico ed elemento del blocco *d* dovrebbe portare ad una riaccensione dei complessi. Dato il potenziale interesse come sensori biochimici di nuovi complessi luminescenti dei lantanidi, è stato scelto di utilizzare amminoacidi come reagenti per questo tipo di reazioni. Dopo alcuni esperimenti preliminari, l'attenzione è stata focalizzata verso la reazione del complesso $Eu(pzCOO)_3(AuCl_3)$ con amminoacidi aventi sostituenti di diversa natura. Va notato che l'oro è l'elemento del blocco *d*, tra quelli considerati, verso il quale è stato manifestato negli ultimi anni il maggiore interesse

biochimico[66]. Come osservabile in Figura 3.47, la reazione tra complesso e amminoacidi è dipendente dalla natura del sostituente in questi ultimi. La luminescenza della soluzione per aggiunta di valina è strattamente confrontabile con quella del complesso bimetallico iniziale, indice di assenza di reazione. L'impiego di gruppi R con buone capacità coordinanti, quali istidina, metionina e cisteina, porta invece ad un deciso aumento della fotoluminescenza della soluzione. Non va trascurato che la rottura del legame Au-N è favorita, nel caso di amminoacidi aventi sostituenti zolfo-donatori, dal loro comportamento riducente nei confronti di Au(III).

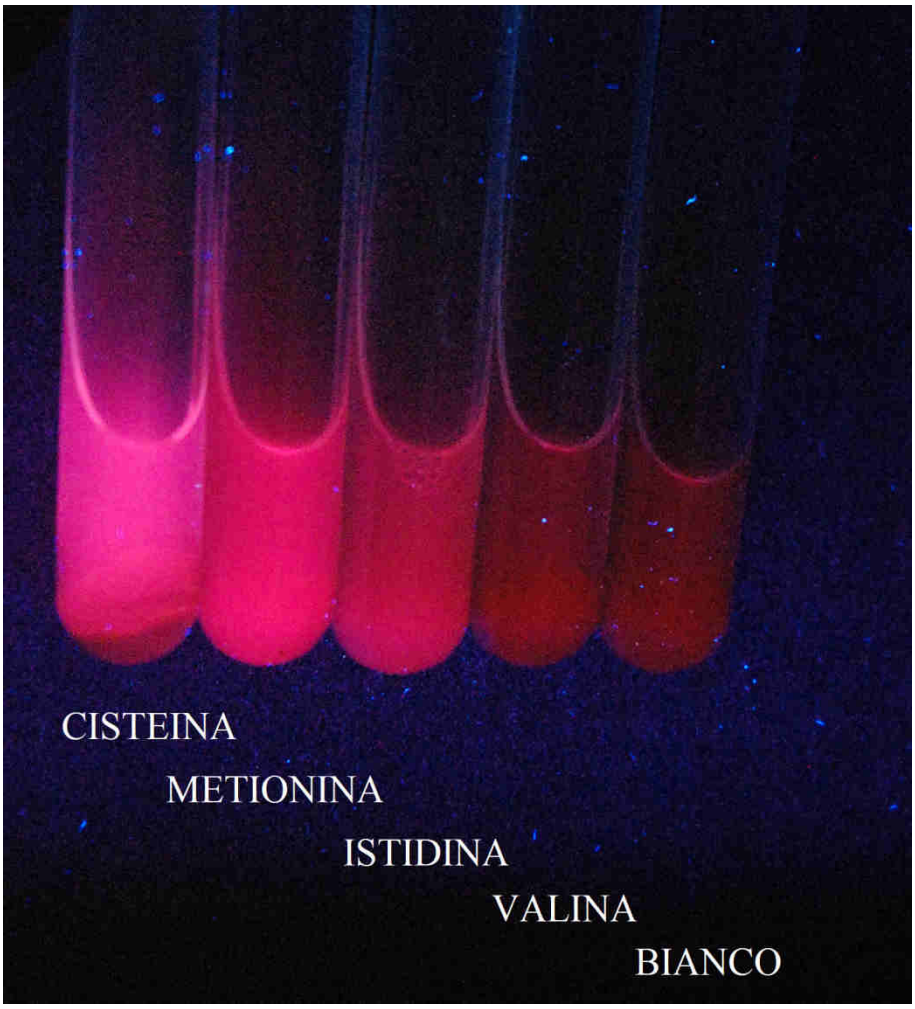


Figura 3.47: Effetto sull'emissione luminescente per reazione tra amminoacidi (cisteina, metionina, istidina, valina) e il complesso $Eu(pzCOO)_3(AuCl_3)$ irradiati tramite luce UV a 365 nm.

4 CONCLUSIONI

Nella prima parte dell'attività di tirocinio sono stati sintetizzati e caratterizzati nuovi complessi di ittrio e di ioni lantanidi con il legante ferrocencarbossilato (FcCOO), aventi formule generali $Ln(FcCOO)_3$, $Ln(FcCOO)_3(NN)$ (NN = chelante azotato neutro) e $Ln(FcCOO)(NNN)_2$ (NNN = omoscorpionato azoto-donatore anionico). Il legante ferrocencarbossilato funge da *quencher* di luminescenza sia per ioni emettenti nel visibile che nel NIR. I processi redox a carico dei leganti sono stati studiati per via elettrochimica. I prodotti di ossidazione sono risultati scarsamente stabili a causa dell'elevato potere ossidante del ferricincarbossilato.

Nella seconda parte del tirocinio è stato utilizzato il legante pirazincarbossilato (pzCOO) per la preparazione di complessi $Ln(pzCOO)_3$ e $Ln(pzCOO)_3(phen)$ (phen = 1,10-fenantrolina). Tutte queste specie hanno mostrato apprezzabile fotoluminescenza sia nel visibile che nel vicino infrarosso. Gli atomi di azoto non coordinati hanno permesso di legare ai complessi $Ln(pzCOO)_3$ frammenti metallici a base di Re(I), Rh(I), Pd(II) e Au(III). Nel caso dei derivati di renio i dati di caratterizzazione sono in accordo con la formazione di un polimero di coordinazione. Misure di fotoluminescenza condotte sui complessi eteropolimetallici hanno mostrato che i frammenti a base di elementi del blocco *d* fungono da *quencher* di luminescenza. La rottura del legame tra azoto e metallo di transizione porta ad un deciso incremento della luminescenza, come osservato facendo reagire $Eu(pzCOO)_3(AuCl_3)$ con amminoacidi quali cisteina, metionina ed istidina.

5 BIBLIOGRAFIA

[1] N. Raymond, V.C. Pierre, M. Botta, S. Aime, N. Kenneth, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 9272.

[2] (a) R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, Chem. Rev. 96 (1996) 2239;
(b) S. Faulkner, J. L. Matthews, Comprehensive Coordination chemistry, 2nd ed; M. D. Ward, Ed; Elsevier: Oxford, U.K., 9 (2004) 913 e riferimenti interni.

[3] O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH, (1993).

[4] P. Blaser, S. Bernhard, C. Blum, A. Beyeler, L. De Cola e V. Balzani, Coord. Chem. Rev. (1999) 190 e 155.

[5] Y. Wada, H. Nakashima, Y.Hasegawa, T. Ohkubo, K. Sogabe, S. Yanagida, Y. Kawamura, Angew. Chem. 112 (2000) 365.

[6] Y. Wada, K. Sogabe, S. Yanagida, Y. Hasegawa, J. Lumin. 101 (2003) 235 e riferimenti all'interno.

[7] (a) S. Faulkner, M. Tropiano, N. L. Kilah, M. Morten, H. Rahman, J. J. Davis, P. D. Beer, J.Am. Chem. Soc. 133 (2011) 11847;
(b) S. Rigaut, E. Di Piazza, L. Norel, K. Costuas, A. Bourdolle, O. Maury, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 6174.

[8] K. Binnemans, Chem. Rev. 109 (2009) 4283.

[9] M.D. Ward, N. M. Shavaleev, G. Accorsi, D. Virgili, Z. R. Bell, T. Lazarides, G. Calogero, N. Armaroli, Inorg. Chem. 44 (2005) 61.

[10] J.P. Sauvage, Molecular Machines & Motors. Structure & Bonding, Springer Verlag, 2001.

[11] F. C. J. M. Van Veggel, S. I. Klink, H. Keizer, Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000) 4319.

[12] D. Parker, A. Beeby, R. S. Dickins, S. FitzGerald, L. J. Govenlock, C. L. Maupin, J. P. Riehl, G. Siligardic, J. A. Gareth Williams, Chem. Commun., (2000) 1183.

[13] (a) J. M. Herrera, S. J. A. Pope, A. J. H. M. Meijer, T. L. Easun, H. Adams, W. Z. Alsindi, X. Z. Sun, M. W. George, S. Faulkner, M. D. Ward, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 11491;
(b) T. Lazarides, G. M. Daviesa, H. Adams, C. Sabatini, F. Barigelletti, A. Barbieri, J. A. Pope, S. Faulkner, M. D. Ward, Photochem. Photobiol. Sci. (2007) 1152.

[14] (a) M. D. Ward, N. M. Shavaleev, G. Accorsi, D. Virgili, Z. R. Bell, T. Lazarides, G. Calogero, N. Armaroli, Inorg. Chem. 44 (2005) 61;
(b) M. D. Ward, S. Faulkner, D. Sykes, H. Adams, T. Lazarides, G. Calogero, Dalton Trans. (2008) 961

[15] (a) F. Kennedy, N. M. Shavaleev, T. Koullourou,. Z. R. Bell, J. C. Jeffery, S. Faulkner, M. D. Ward, Dalton Trans. (2007) 1492;
(b) N.M. Shavaleev, Z. R. Bell, M. D. Ward, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2002) 3925.

[16] S. Kaizaki, T. Tsukuda, T. Yagi, R. Kawahata, H. Nakata, A. Subhan, A. Fuyuhiro, Chem. Lett. 32 (2003) 1084.

[17] (a) D. Sykes, I. S. Tidmarsh, A. Barbieri, I. V. Sazanovich, J. A. Weinstein, M. D. Ward, Inorg. Chem. 50 (2011) 11323;
(b) T. Lazarides, D. Sykes, S. Faulkner, A. Barbieri, M. D. Ward, Chem. Eur. J. 14 (2008) 9389.

[18] M. Cantuel, Tesi di dottorato Università di Ginevra, (2005) no. Sc. 3633 e riferimenti all'interno.

[19] P. Coppo, M. Duati, V. N. Kozhevnikov, Jo. W. Hofstraat, L. De Cola, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 1806.

[20] F. Chen, Z. Bian, Z. Liu, D. Nie, Z. Chen, C. Huang, Inorg. Chem. 47 (2008) 2507.

[21] S.J. A. Pope, B. J. Coe, S.Faulkner, E. V. Bichenkova, X. Yu, K. T. Douglas, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 9490.

[22] S. G. Baca, H. Adams, C. S. Grange, Alec P. Smith, I. Sazanovich, M. D. Ward, Inorg. Chem. 46 (2007) 9779.

[23] M. Tropiano, C. J. Record, E. Morris, H. S. Rai, C. Allain, S. Faulkner, Organometallics 31 (2012) 5673.

[24] S. Faulkner, A. M. Nonat, C. Allain, T. Gunnlaugsson, Inorg. Chem. 49 (2010) 8449.

[25] J. E. Jones, R. L. Jenkins, R. S. Hicks, A. J. Hallett, S. J. A. Pope, Dalton Trans. 41 (2012) 10372.

[26] (a) S. Kaizaki, M. A. Subhan, T. Sanada, T. Suzuky, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2001) 492;
(b) S. Kaizaki, M. A. Subhan, T. Sanada, T. Suzuky, Inorg. Chim. Acta 353 (2003) 263.

[27] (a) H. Xu, J. Ni, K. Chen, L. Zhang, Z. Chen, Organometallics 27 (2008) 5665;
(b) H. Xu, L. Shi, E. Ma, L. Zhang, Q. Wei, Z. Chen, Chem. Commun. (2006) 1601;
(c) X. Li, L. Shi, L. Zhang, H. Wen, Z. Chen, Inorg. Chem. 46 (2007) 10892.

[28] S. Rigaut, E. Di Piazza, L. Norel, K. Costuas, A. Bourdolle, O. Maury, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 6174.

[29] S. Faulkner, M. Tropiano, N. L. Kilah, M. Morten, H. Rahman, J. J. Davis, P. D. Beer, J.Am. Chem. Soc. 133 (2011) 11847.

[30] (a) R. D. Bereman, D. P. Nalewajek, J. Inorg. Nucl. Chem. 43 (1981) 519;
(b) R. Costa, C. López, E. Molins, E. Espinosa, J Pérez, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2001) 2833;
(c) I. W. Wyman, T. J. Burchell, K. N. Robertson, T. Stanley Cameron, M. A. S. Aquino, Organometallics 23 (2004) 5353;
(d) A. R. Cowley, A. L. Hector, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, J. D. E. T. Wilton-Ely, Organometallics 26 (2007) 6114.

[31] (a) P. Švec, Z. Padělková, P. Štěpnička, A. Růžička, J. Holeček, J. Organomet. Chem. 696 (2011) 1809;
(b) V. Chandrasekhar, R. K. Metre, Dalton Trans. 41 (2012) 11684.

[32] (a) G. F. De Sá, B. De B. Neto, R. Ferreira, Inorg. Chim. Acta 23 (1977) 249;
(b) M.E. de Mesquita, F. R. G. e Silva, R. Q. Albuquerque, R. O. Freire, E. C. da Conceição, J. E. C. da Silva, N. B. C. Júnior, G. F. de Sá, J. Alloys Compd 355 (2004) 124.

[33] (a) R. Bin Ali, M. J. Blandamer, J. Burgess, P. Guardado, Inorg. Chim. Acta 131 (1987) 59;
(b) C.-Ming Liu, D.-Q. Zhang, J.-L. Luo, N.-L. Wang, H.-M. Hu, D.-B. Zhu, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 3618;
(c) A. Cuevas, C. Kremer, M. Hummert, H. Schumann, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, Dalton Trans. (2007) 342;
(d) K. A. Goldsby, T. J. Meyer, Inorg. Chem. 23 (1984) 3002;

(e) X.-M. Zhang, R.-Q. Fang, Inorg. Chem. 44 (2005) 3955).

[34] D.D. Perrin, W. L. F. Armarego, Purification of Laboratory Chemicals, 3rd ed., Pergamon Press (1988).

[35] I. A. Golubeva, T. P. Vishnyakova, N. N. Bul'on, Synthesis of ferrocenecarboxylic acids and their derivates, Istitute of the Petrochemical and Gas Industry, n° 72, 61-67, 1967, (Mosca).

[36] S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 6288.

[37] a) F. J. Lalor, S. M. Miller, N. Garvey, Polyhedron, 9, 1 (1990) 63;
b) G. G. Lobbia, F. Marchetti, M. Pellei, Inorg. Chim. Acta, 357(2004) 4247;
c) K. Shiu, F. Schen, J. Organomet. Chem., 372 (1989) 251.

[38] J. K. M. Sanders, L. G. Mackay, H. L. Anderson, J. Chem. Soc. Perkin Trans. (1995) 2269.

[39] S. Liu, G. H. Maunder, A. Sella, M. Stevenson, D. A. Tocher, Inorg. Chem. 35 (1996) 76.

[40] S. P. Schmidt, W. C. Trogler, F. Basolo, Inorg. Synth. 28 (1990) 160.

[41] G. Giordano, R. H. Crabtree, Inorg. Synth. 28 (1990) 88.

[42] Y. Tatsuno, T. Yoshida, S. Otsuka, Inorg. Synth. 28 (1990) 342.

[43] J. J. Zuckerman, A. P. Hagen (Eds.) Inorganic reactions and Methods, Vol. 4, Formation of Bonds to Halogens (Part 2), VCH, 1991.

[44] D. G. Karraker, J. Inorg. Nucl. Chem. 31 (1969) 2815.

[45] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, 2nd Ed., Wiley, New York, 2001.

[46] T. D. W. Claridge, High Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry, 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam, 2009.

[47] M. E. N. P. R. A. Silva, A. J. L. Pombeiro, J. J. R. Fraústo da Silva, R. Herrmann, N. Deus, R. E. Bozak, J. Organomet. Chem. 480 (1994) 81.

[48] M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mukkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare, J. Lumin. 75 (1997) 149.

[49] (a) V. N. Krishnamurthy, S. Soundararajan, J. Inorg, Nucl. Chem. 29 (1967) 517;
(b) S. K. Ramalingam, S. Soundararajan, J. Inorg, Nucl. Chem. 29 (1967) 1763;
(c) M. Kawashita Kuya, O. A. Serra, V. K. Lakatos Osorio, J. Inorg. Nucl. Chem. 37 (1975) 199.

[50] M. Bortoluzzi, G. Paolucci, S. Polizzi, L. Bellotto, F. Enrichi, S. Ciorba, B. S. Richards, Inorg. Chem. Commun. 14 (2011) 1762.

[51] M. Bortoluzzi, G. Paolucci, M. Gatto, S. Roppa, F. Enrichi, S. Ciorba, B. S. Richards, J. Lumin. 132 (2012) 2378.

[52] (a) A. D'Aléo, A. Picot, P. L. Baldeck, C. Andraud, O. Maury, Inorg. Chem. 47 (2008) 10269;
(b) G.-L. Law, K.-L. Wong, K.-K. Lau, H.-L. Tam, K.-W. Cheah, W.-T. Wong, Eur. J. Inorg. Chem. (2007) 5419;

(c) A. D'Aléo, A. Picot, A. Beeby, J. A. Gareth Williams, B. Le Guennic, C. Andraud, O. Maury, Inorg. Chem. 47 (2008) 10258.

[53] (a) K. Lunstroot, P. Nockermann, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, K. Driese, Inorg. Chem. 48 (2009) 3018;
(b) H. F. Brito, O. L. Malta, M. C. F. C. Felinto, E. E. S. Teotonio, J. F. S. menezes, C. F. B. Silva, C. S. Tomiyama, C. A A. Carvalho, J. Alloys Compd. 344 (2002) 293.

[54] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, Basics of Lanthanide Photophysics, Springer, Berlin (2010).

[55] (a) J. J. Freeman, G. A. Crosby, J. Am. Chem. Soc. 67 (1963) 2717;
(b) Z.-F. Li, L. Zhou, J-B. Yu, H.-J. Zhang, R.-P. Deng, Z.-P. Peng, Z.-Y. Guo, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 2295).

[56] M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 1542.

[57] H. Hakale, P. Liitti, J. Peuralahti, J. Karvinen, V—M. Maukkala, J. Hovinen, J. Lumin. 113 (2005) 17.

[58] (a) X. Y. Chen, M. P. Jensen, G. K. Liu, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 13991;
(b) Z. Li, J. Yu, L. Zhou, H. Zhang, R. Deng, Inorg. Chem. Commun. 11 (2008) 1284.

[59] J.-C. G. Bünzli, A.-S. Chauvin, H. K. Kim, E. Deiters, S. V. Eliseeva, Coord. Chem. Rev. 254 (2010) 2623.

[60] J.-C. G. Bünzli, Chem. Rev. 110 (2010) 2729.

[61] (a) C. R. Driscoll, B. L. Reid, M. J. McIldowie, S. Muzzioli, G. L. Nealon, B. W. Skelton, S. Stagni, D. H. Brown, M. Massi, M. I. Ogden, Chem. Commun. 47 (2011) 3876;
(b) M. Giraud, E. S. Andreiadis, A. S. Fisyuk, R. Demadrille, J. Pécaut, D. Imbert, M. Mazzanti, Inorg. Chem. 47 (2008) 3952;
(c) H.-B. Zhang, C.-B. Tian, S.-T. Wu, J.-D. Lin, Z.-H. Li, S.-W. Du, J. Mol. Struct. 985 (2011) 355.

[62] J. Luis Vázquez-Ibar, A. B. Weinglass, H. R. Kaback, PNAS 99 (2002) 3487.

[63] Z. Li, J. Yu, J. Lumin. 143 (2013) 169.

[64] M. Bortoluzzi, E. Bianchin, S. Roppa, V. Bertolasi, F. Enrichi, Dalton Trans. 43 (2014) 10120.

[65] (a) B. Pitteri, M. Bortoluzzi, Eur. J. Inorg. Chem. (2007) 4456;
(b) B. Pitteri, M. Bortoluzzi, Eur. J. Inorg. Chem. (2007) 5138.

[66] (a) I. Ott, Coord. Chem. Rev. 253 (2009) 1670;
(b) C. F. Shaw III, Chem. Rev. 99 (1999) 2589;
(c) M. Navarro, Coord. Chem. Rev. 253 (2009) 1619.