



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale in
Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

Sintesi di complessi luminescenti di manganese(II) ed europio(III) con fosfonati nella sfera di coordinazione

Relatore

Prof. Marco Bortoluzzi

Laureando

Alberto Palu'

Matricola 848318

Anno Accademico

2019 / 2020

Alla mia famiglia. Grazie di tutto.

Indice

1. Introduzione	1
1.1 Luminescenza	1
1.2 Complessi luminescenti blocco d	4
1.3 Luminescenza nei derivati di Mn(II)	12
1.3.1 Fotoluminescenza dei composti di Mn(II)	12
1.3.2 Luminescenza di derivati di Mn(II) allo stato solido	15
1.3.3 Complessi luminescenti di Mn(II) e applicazioni	16
1.4 Luminescenza dei lantanidi	26
1.4.1 Caratteristiche generali	26
1.4.2 Proprietà spettroscopiche	29
1.4.3 Fotoluminescenza	31
1.4.4 Complessi luminescenti di Ln(III) e applicazioni	34
1.5 Emissione polarizzata	39
1.5.1 Teoria CPL	39
1.5.2 Strumentazione CPL	42
1.5.3 Complessi CPL	43
1.5.4 Applicazioni CPL	47
1.6 Scopo tesi	48
2. Parte sperimentale	49
2.1 Strumentazione	49
2.2 Reagenti	50
2.3 Sintesi dei leganti	50
2.3.1 Sintesi di difenil fenilfosfonato, $O=P(OPh)_2(Ph)$	50
2.3.2 Sintesi di (S)-1,1'-bi-2-naftalene fenilfosfonato, $O=P(S-BINOL)(Ph)$	51
2.3.3 Sintesi di (-)-dibornil fenilfosfonato, $O=P(O-bor)_2(Ph)$	53
2.3.4 Sintesi di <i>N,N,N',N'</i> -tetrametil- <i>P</i> -(-)-bornilfosforammide, $O=P(O-bor)(NMe_2)_2$	54

2.4 Sintesi dei complessi di Mn(II)	55
2.4.1 Reazioni tra MnX_2 (X= Cl, Br, I) e $O=P(OPh)_2(Ph)$	55
2.4.2 Reazioni tra MnX_2 (X= Cl, Br, I) e $O=P(S-BINOL)(Ph)$	57
2.4.3 Reazioni tra MnX_2 (X= Cl, Br, I) e $O=P(O-bor)_2(Ph)$	58
2.4.4 Reazioni tra MnX_2 (X= Cl, Br) e $O=P(O-bor)(NMe_2)_2$	59
2.5 Sintesi dei complessi di Eu(III)	60
2.5.1 Sintesi di $[Eu(tta)_3L_2]$ (L= $O=P(OPh)_2(Ph)$, $O=P(S-BINOL)(Ph)$)	60
2.5.2 Sintesi di $[Eu(dbm)_3L]$ (L= $O=P(OPh)_2(Ph)$, $O=P(S-BINOL)(Ph)$)	61
3. Risultati e discussione	63
3.1 Complessi di Mn(II) ed Eu(III) con leganti $O=P(OPh)_2(Ph)$ e $O=P(S-BINOL)(Ph)$	63
3.2 Complessi di Mn(II) con leganti $O=P(O-bor)_2(Ph)$ e $O=P(O-bor)(NMe_2)_2$	82
4. Conclusioni	90
5. Bibliografia	91

1. Introduzione

1.1 Luminescenza

I fenomeni luminescenti hanno affascinato l'uomo fin dall'antichità e già nel 1602 l'alchimista Vincenzo Casciarolo scoprì il primo composto luminescente artificiale, la pietra fosforica di Bologna. Scaldando una particolare barite (BaSO_4) in condizioni riducenti di calcinazione riuscì ad ottenere cristalli fluorescenti di solfuro di bario, che per secoli furono oggetto di studio da parte degli scienziati più illustri, tra i quali anche Galileo Galilei [1].

Il fenomeno ottico della luminescenza consiste nell'emissione spontanea di un fotone da uno stato elettronico eccitato. Il meccanismo di eccitazione del sistema differenzia le varie tipologie di luminescenza. Tra le più importanti si hanno la fotoluminescenza, provocata dall'irraggiamento del campione con opportune lunghezze d'onda, la triboluminescenza, associata ad una alterazione meccanica, la chemiluminescenza, stimolata da reazioni chimiche, mentre l'elettroluminescenza scaturisce dalla combinazione buca-elettrone.

La luminescenza si può suddividere in fosforescenza e fluorescenza, in base alla natura dello stato eccitato coinvolto nell'emissione.

La fluorescenza è legata ad emissioni tra livelli aventi la stessa molteplicità. In questo caso lo stato eccitato è usualmente di singoletto e il fenomeno si riscontra tipicamente nei fluorofori organici.

Se si considera la fosforescenza si hanno transizioni con cambio di molteplicità, perciò l'emissione in composti organici è normalmente generata dallo stato eccitato di tripletto. Il meccanismo di assorbimento ed emissione, con relativi spettri e transizioni associate, può essere descritto dai diagrammi di Jablonski, come mostrato in Figura 1.

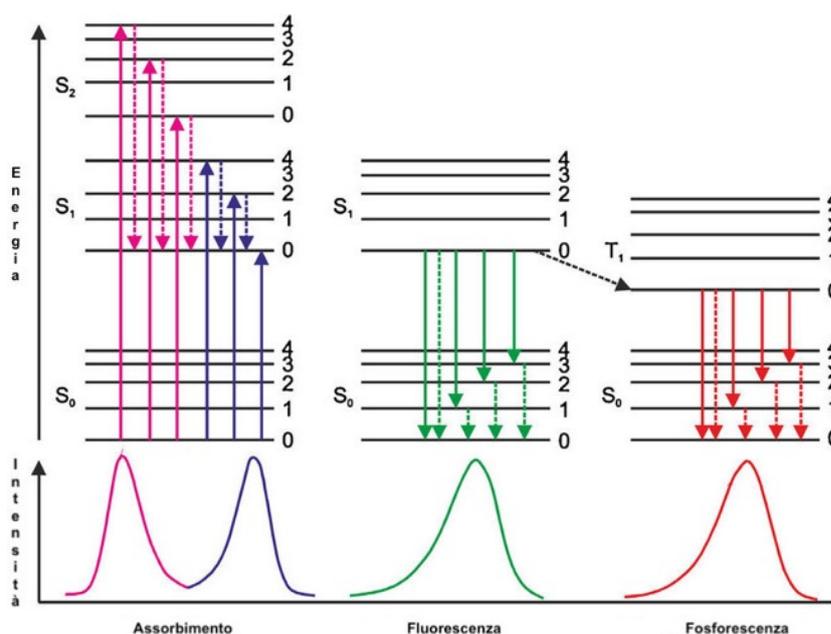


Figura 1. Diagrammi di Jablonski per assorbimento, fluorescenza e fosforescenza.

A seguito dell'assorbimento di radiazione elettromagnetica si passa dallo stato fondamentale S_0 allo stato eccitato S_1 . È possibile arrivare ad un livello ad energia superiore, ad esempio S_2 nell'immagine, ma generalmente il processo di conversione interna riporta velocemente allo stato S_1 , popolando il livello vibrazionale a minor energia. Questo processo è importante poiché generalmente da questo stato eccitato S_1 si ha il ritorno allo stato fondamentale, con conseguente processo di emissione fluorescente. Il ritorno allo stato fondamentale avviene rapidamente poiché permesso dalla regola di selezione di spin ($\Delta S=0$). La velocità di decadimento è dell'ordine di 10^8 s^{-1} e i tempi di vita (τ) sono estremamente ridotti, intorno a 10 ns.

Se accade la conversione dallo stato eccitato di singoletto S_1 allo stato di tripletto T_1 , processo noto come *intersystem crossing* (ISC), l'emissione parte dallo stato eccitato T_1 portando alla fosforescenza. Normalmente questo fenomeno genera bande di emissione spostate a lunghezze d'onda maggiori rispetto a quelle legate alla fluorescenza. Essendo la transizione $T_1 \rightarrow S_0$ vietata dalla regola di selezione di spin, la velocità di emissione è molto minore rispetto alla fluorescenza, tipicamente dai 10^3 ai 10 s^{-1} . I tempi di vita sono di conseguenza più lunghi della fluorescenza, con valori variabili ma usualmente superiori ai microsecondi. I tempi di vita possono essere ridotti da processi di decadimento non radiativo o da altri fenomeni di *quenching*, perciò non sempre è facile distinguere questi due fenomeni.

Molecole contenenti atomi pesanti, come bromo o iodio, favoriscono fenomeni di fosforescenza poiché promuovono il processo ISC, incrementando la resa quantica associata.

Si riscontra che l'energia correlata all'emissione è generalmente minore di quella associata all'assorbimento. Questo fenomeno, detto *Stokes shift* porta ad ottenere bande di emissione a maggiori lunghezze d'onda.

L'emissione di fotoni con apprezzabile resa attraverso fluorescenza o fosforescenza si ha dallo stato eccitato di opportuna molteplicità a minor energia, come afferma la regola di Kasha, poiché l'eccesso di energia dovuto alla popolazione di stati eccitati superiori viene rapidamente dissipato dal rilassamento non radiativo. Di conseguenza si ha che la lunghezza d'onda di emissione è indipendente da quella di eccitazione, inoltre anche la resa quantica sarà indipendente dalla lunghezza d'onda di eccitazione (regola di Vavilov).

Tra le caratteristiche più importanti legate alla luminescenza si hanno il tempo di vita (τ) e la resa quantica dell'emissione. Per definizione la resa quantica è data dal rapporto tra il numero di fotoni emessi rispetto al numero di fotoni assorbiti. Tale quantità si può ottenere anche dal rapporto tra la costante di velocità di emissione (Γ) e la stessa sommata alla costante di velocità dei processi di decadimento non radiativo (k_{nr}), come riportato nella seguente formula:

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}}$$

Se il decadimento non radiativo è limitato, ovvero $k_{nr} \ll \Gamma$, la resa quantica sarà prossima all'unità. In ogni caso la resa quantica sarà sempre inferiore a causa delle perdite energetiche legate ai vari processi di decadimento. Il tempo di vita dell'emissione (τ) è legato alla permanenza media della molecola nello stato eccitato prima del ritorno allo stato fondamentale e la formula generale è la seguente:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad \tau_n = \frac{1}{\Gamma}$$

Spesso si preferisce definire il tempo di vita intrinseco o naturale (τ_n) di un composto, ovvero il tempo di vita in assenza di processi di decadimento non radiativo [2] [3].

1.2 Complessi luminescenti blocco d

I metalli di transizione del blocco d formano molteplici composti di coordinazione luminescenti. L'emissione luminescente è provocata da transizioni elettroniche tra gli orbitali molecolari del complesso, con diversi possibili meccanismi: MC (*metal centred*), LC (*ligand centred*), LMCT (*ligand to metal charge transfer*), MLCT (*metal to ligand charge transfer*) ed LLCT (*ligand to ligand charge transfer*). Nel seguente diagramma MO sono riportate le prime quattro possibili transizioni, considerando interazioni σ e π in campo ottaedrico.

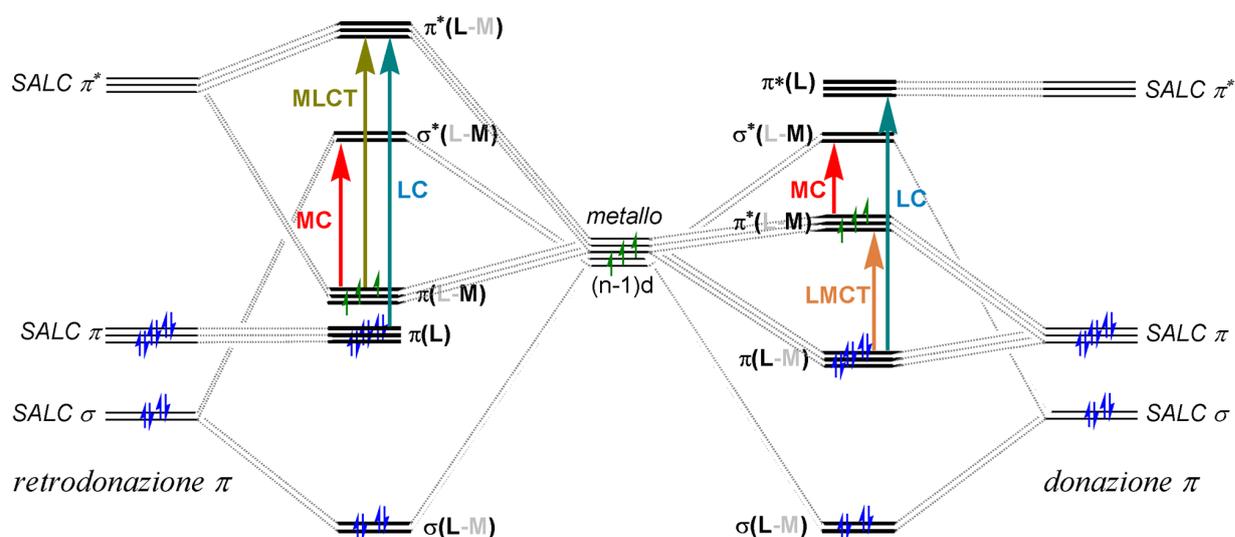


Figura 2. Diagramma MO per un complesso ottaedrico con evidenziate le possibili transizioni elettroniche che portano ad emissioni.

Le transizioni che coinvolgono un trasferimento di carica tra centro metallico e legante (MLCT) sono le più comuni e si riscontrano prevalentemente nei composti organometallici dei metalli d^6 , d^8 e d^{10} della seconda e terza serie di transizione quali: Ru(II), Re(I), Os(II), Ir(III), Pt(II), Au(I), e Au(III). Per incrementare le proprietà luminescenti si introducono nella sfera di coordinazione leganti polidentati con porzioni aromatiche, al fine di irrigidire la struttura del complesso e favorire i meccanismi di trasferimento di carica tra gli orbitali coinvolti nei processi di assorbimento ed emissione. La forza del campo dei leganti determina la larghezza di banda di emissione. Generalmente si ottengono fenomeni luminescenti a temperatura ambiente ed in alcuni casi anche in soluzione.

In seguito all'assorbimento del complesso di luce ad una determinata lunghezza d'onda avviene la promozione di un elettrone tra gli orbitali di frontiera, dall'orbitale di non

legame localizzato sul metallo a quello di antilegame π^* centrato sul legante. Il ritorno allo stato fondamentale è accompagnato dall'emissione luminescente.

Dallo stato eccitato di singoletto $^1\text{MLCT}$ del legante si può avere un rapido processo ISC, che porta allo stato eccitato di tripletto $^3\text{MLCT}$. Avendo gli ioni metallici precedentemente elencati un elevato peso atomico, il processo ISC è notevolmente favorito. Questi meccanismi sono mostrati in Figura 3 nel diagramma di Jablonski e nella porzione del diagramma MO per il complesso di $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, specie che esibisce un'intensa luminescenza e che costituisce un modello per lo studio degli stati eccitati a trasferimento di carica.

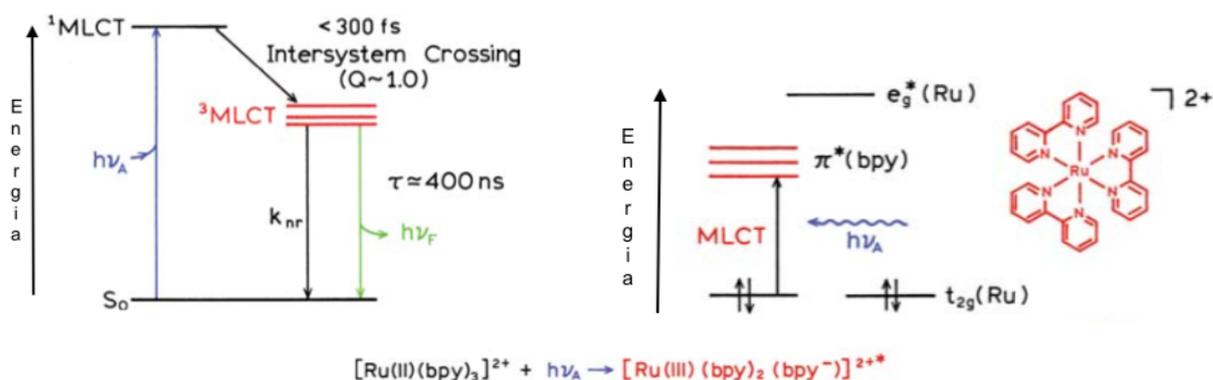


Figura 3. Diagramma di Jablonski e diagramma MO per una transizione MLCT del complesso $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Essendo lo stato $^3\text{MLCT}$ localizzato sul legante, con solo una parziale delocalizzazione di densità elettronica del metallo, la tipologia della sfera di coordinazione sarà determinante per modulare le proprietà fotofisiche.

L'emissione dal livello $^3\text{MLCT}$ è considerata fosforescenza anche se gli stati eccitati possono avere tempi di vita relativamente brevi, dell'ordine dei microsecondi. La velocità di decadimento radiativo osservabile per complessi con centri metallici del blocco d è in relazione con l'accoppiamento spin-orbita tipico di atomi metallici pesanti, che incrementa la probabilità di avere transizioni formalmente proibite verso il *ground state* [4].

Il composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, con bpy = 2,2'-bipiridina, studiato e caratterizzato per la prima volta a fine anni '70 da Crosby e collaboratori, rappresenta il capostipite dei complessi polipiridinici di Ru(II), famiglia di composti luminescenti ampiamente studiata per le peculiari proprietà ottiche [5]. Alcuni esempi sono riportati in Figura 4.

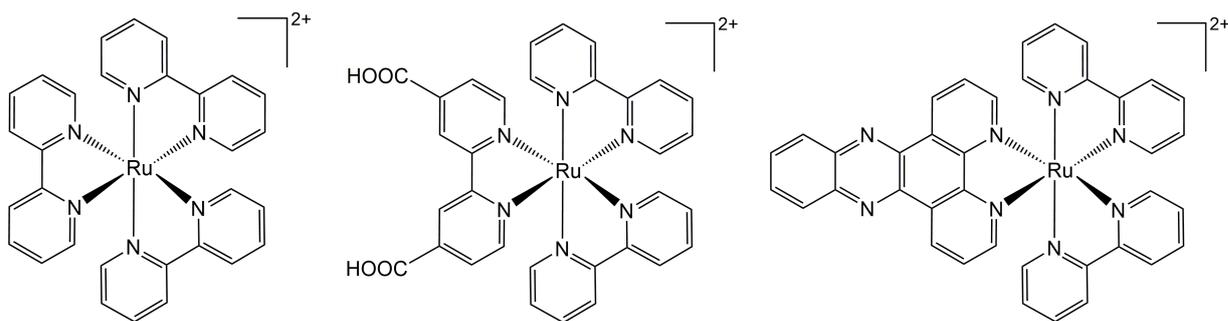


Figura 4. Esempi di complessi di Ru(II): $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$.

L'assorbimento di luce porta alla formale riduzione di un legante bpy e alla contemporanea ossidazione del centro metallico, arrivando alla specie $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^{2+}$, consentendo una successiva transizione MLCT. Ru(III) è un forte ossidante e $[\text{bpy}]^-$ un forte riducente, perciò si crea una elevata separazione di carica. Variando l'estensione del sistema π , introducendo gruppi funzionali sul sistema aromatico e cambiando il controione si possono variare efficientemente le proprietà ottiche.

I complessi polipiridinici di Os(II), come $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$, presentano emissioni a lunghezze d'onde maggiori ed una fotostabilità superiore dei rispettivi composti di Ru(II), poiché le transizioni MC hanno energia maggiore delle $^3\text{MLCT}$, rendendo gli orbitali di antilegame σ_{M}^* non accessibili. La relativamente bassa energia dei livelli $^3\text{MLCT}$ porta però i complessi di Os(II) ad avere una debole luminescenza a causa del rapido decadimento non radiativo. La *energy gap law* afferma che si hanno processi di decadimento non radiativo sempre più veloci se l'energia dello stato eccitato si approssima a quella dello stato fondamentale. La *energy gap law* è un fattore determinante per il tempo di decadimento della luminescenza, inoltre è utile per comprendere come la resa quantica e il tempo di vita siano correlati al massimo di emissione.

Considerando complessi analoghi del primo elemento della triade, il Fe(II), non si osservano emissioni perché il campo cristallino non è abbastanza forte da far crescere lo stato MC ($^3\text{d-d}$) oltre quello $^3\text{MLCT}$, come mostrato in Figura 5. La popolazione dello stato $^3\text{d-d}$ comporta un rapido decadimento non radiativo, dato che l'occupazione di orbitali antilegame centrati sul metallo allo stato eccitato causa una forte distorsione della geometria rispetto allo stato fondamentale [3] [4] [6].

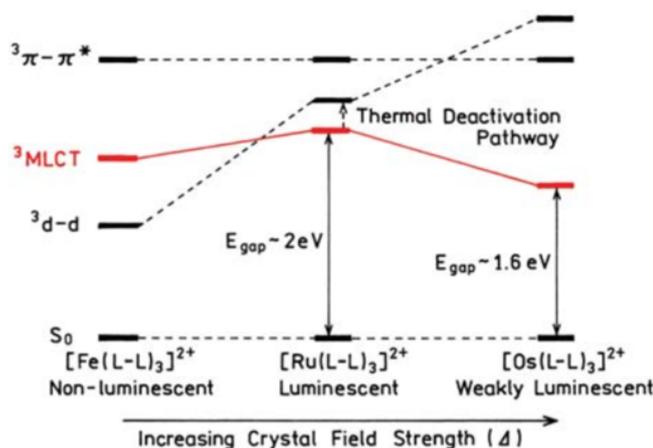


Figura 5. Diagramma con separazione energetica tra gli orbitali dei complessi polipiridinici di Fe(II), Ru(II) ed Os(II) dove si evidenzia lo stato energetico 3MLCT all'aumentare dell'intensità del campo cristallino.

Composti di coordinazione a base di Re(I) sono anch'essi ben noti e sfruttati per le loro uniche proprietà fotofisiche. La geometria è prevalentemente ottaedrica e si possono utilizzare anche in questo caso leganti polidentati N-donatori aromatici, spesso in combinazione con il carbonile, come ad esempio nei complessi carbonil-dimminici (Re-CDI) aventi formula generale $fac\text{-}[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{L})]^{n+}$. $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ è un legante bidentato dimminico ed L un legante neutro o anionico, come ad esempio Cl^- . Questa classe di molecole è di notevole interesse per il singolare comportamento fotofisico fin dalla scoperta iniziale da parte di Wrighton e collaboratori negli anni '70 [7].

Complessi di Ir(III) luminescenti si riscontrano generalmente per strutture ciclometallate con leganti N,C-donatori, come ad esempio $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$, dove il chelante è la base coniugata della 2-fenilpiridina (ppy). L'efficienza può essere incrementata attraverso opportune funzionalizzazioni dello scheletro fenilpiridinico. Si possono ottenere anche complessi di formula generale $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{C})_2(\text{L}^{\wedge}\text{X})]$ caratterizzati da elevata emissione sostituendo nella sfera di coordinazione un legante N,C-donatore con un chelante bidentato con atomi donatori del secondo e terzo periodo [8].

Composti di coordinazione luminescenti con centri metallici d^8 come Pt(II) e Au(III) hanno geometria planare quadrata e si riscontrano spesso con chelanti eterociclici aromatici N- e C-donatori, generalmente in combinazione con forti (σ)-C-donatori, alogenuri e S-donatori in modo da sfavorire energeticamente stati MC, che porterebbero a rapido decadimento non radiativo. Ad esempio, complessi altamente luminescenti a base di Au(III) si riscontrano con strutture ciclometallate, con leganti bidentati e tridentati N,C-donatori e leganti ancillari alchidici o carbenici [9] [10].

Altre specie luminescenti a base di oro sfruttano lo stato di ossidazione Au(I), d^{10} . I complessi hanno geometrie lineari e i leganti tipici sono S- e P-donatori, alogenuri e derivati alchidici e carbenici. Utilizzando opportuni leganti bidentati si possono ottenere strutture polinucleari extra-stabilizzate grazie all'interazione aurofilica Au---Au, intra- ed intermolecolare. L'interazione aurofilica, di energia paragonabile ad un legame ad idrogeno, rende unica la chimica di Au(I), influenzando anche l'emissione luminescente, abbassandola in energia e modulandola rispetto all'ambiente esterno. Altro aspetto chiave è l'elevato peso atomico dell'oro che incrementa l'accoppiamento spin-orbita, rendendo più accessibile lo stato di tripletto 3MLCT via processo ISC. Infine, essendo un metallo d^{10} non si hanno transizioni d-d, aspetto che facilita lo studio delle proprietà ottiche. Il primo complesso luminescente scoperto di questo tipo è stato $[Au(PPh_3)Cl]$, studiato nel 1970 da Dori e collaboratori [11] [12].

In Figura 6 sono riportati esempi di complessi luminescenti dei centri metallici precedentemente descritti.

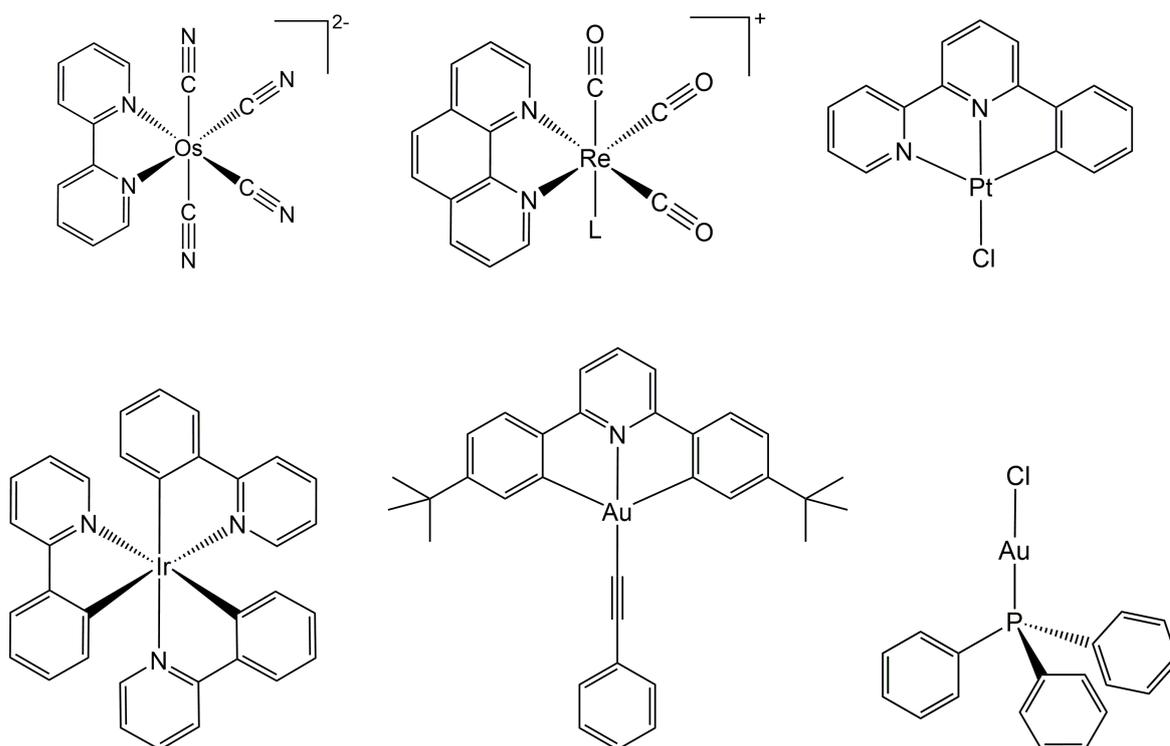


Figura 6. Esempi di complessi luminescenti per transizioni MLCT a base di Os(II), Re(I), Ir(III), Pt(II), Au(III) e Au(I).

I centri metallici citati formano complessi luminescenti che ricoprono un importante ruolo in svariati campi di applicazione, quali: OLEDs (*organic light-emitting diodes*) e lampade a basso consumo, conversione di energia solare e tecnologie fotovoltaiche, fotocatalisi. Tali composti sono inoltre validi *metal-ligand probes* nel campo delle biotecnologie, con applicazioni in chimica biofisica, chimica clinica e diagnostica DNA.

I complessi citati presentano centri metallici della seconda e terza serie di transizione e rappresentano una classe di composti esaustivamente indagata. Pur formando complessi con eccezionali ed uniche proprietà ottiche, sono a base di metalli tossici e soprattutto molto costosi data la scarsa abbondanza naturale. Questi aspetti hanno spinto la ricerca degli ultimi decenni verso metalli più disponibili, ovvero più economici, oltre che meno tossici e in generale più sostenibili. Tra i principali candidati si hanno: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn [13].

Considerando le transizioni elettroniche MLCT il centro metallico più interessante risulta il Cu(I). Come nel caso di Au(I) la configurazione elettronica è d^{10} , perciò non sono possibili transizioni d-d, favorendo quelle MLCT e limitando i decadimenti non radiativi. Noti fin dagli anni '70, i complessi tetraedrici luminescenti mononucleari di Cu(I) sfruttano leganti bidentati P-, S- e N-donatori. Ad esempio, è da ricordare la classe di complessi $[\text{Cu}(\text{phen}^{\text{R}2})_2]^+$, con vari derivati della 1,10-fenantrolina 2,9-disostituita. Sono necessari particolari leganti stericamente ingombrati per evitare distorsioni della geometria tetraedrica nello stato eccitato, formalmente d^9 , al fine di limitare decadimenti non radiativi. Un esempio significativo è dato dal complesso $[\text{Cu}(\text{phen}^{\text{R}2})(\text{DPEphos})][\text{BF}_4]$, il quale mostra eccezionali caratteristiche luminescenti, anche in soluzione, elevata resa quantica e lunghi tempi di vita, sia grazie ai derivati disostituiti della fenantrolina che al legante bidentato P-donatore bis[2-(difenilfosfino)fenil]etere [14].

Sono comuni anche complessi polinucleari neutri dove sono presenti ponti alogenurici tra due o quattro centri metallici, aventi formule $[\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_4]$ e $[\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_4]$. Sono indispensabili anche in questi casi leganti con porzioni aromatiche, la cui estensione π , assieme alla natura dello ione alogenuro, porta a variazioni nella posizione delle bande di emissione e della durata dei tempi di vita [15].

I primi OLEDs a base di complessi di Cu(I) sono stati costruiti mediante l'utilizzo di complessi ad elevata stabilità termica e luminescenza, aventi formula generale $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$, con $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ un legante N-donatore eterociclico aromatico. Pur

essendo promettenti le ricerche in questo campo, ad oggi non si hanno OLEDs a base di Cu(I) che superino le prestazioni dei migliori complessi di Ir(III)/Pt(II) [16].

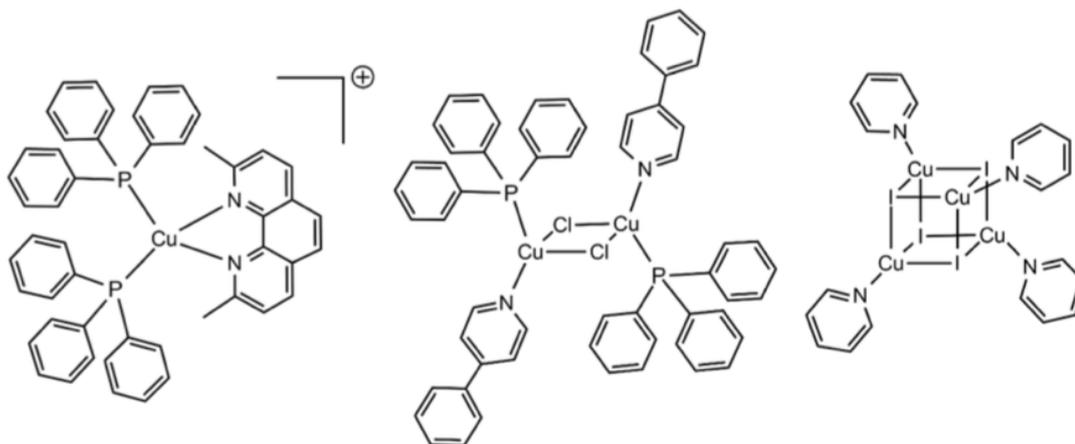


Figura 7. Esempi di complessi luminescenti a base di Cu(I).

Un esempio interessante di complesso luminescente di Cr(0) è $[\text{Cr}(\text{CN}^{\text{tBu}}\text{Ar}_3\text{NC})_3]$. Il complesso ottaedrico, riportato in Figura 8, presenta leganti bidentati $[\text{C}\equiv\text{N}]$ -donatori con un esteso sistema π ed elevato ingombro sterico dato dai sostituenti tert-butilici. Questi accorgimenti hanno portato ad una luminescenza MLCT con notevoli tempi di vita [17].

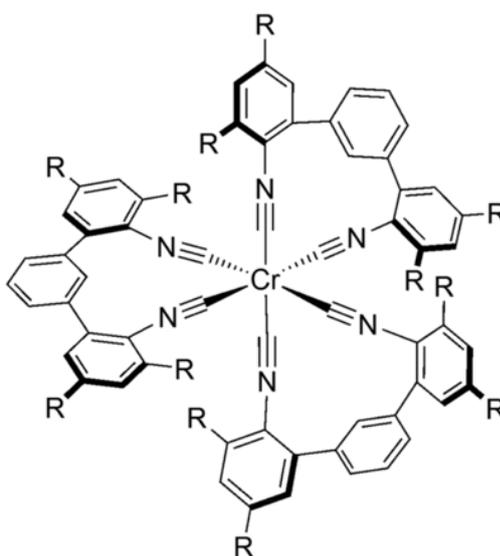


Figura 8. Complesso di Cr(0) $[\text{Cr}(\text{CN}^{\text{tBu}}\text{Ar}_3\text{NC})_3]$ ($\text{R} = \text{tBu}$).

Composti di coordinazione che presentano luminescenza dovuta a transizioni *metal-centred* (MC) sono comuni con centri metallici d^5 , in particolare Mn(II), e d^3 , ad esempio Cr(III). In questo casi è il metallo stesso ad emettere con transizioni d-d, riportando il sistema allo stato fondamentale. In generale, il centro metallico dovrà necessariamente

avere una *shell* d parzialmente occupata per esibire transizioni d-d. Le transizioni MC sono proibite dalla regola di selezione di Laporte, poiché non si ha un cambio di parità degli orbitali coinvolti. Il possibile ruolo dei leganti in questo caso è di assorbire la luce incidente e, a seguito di un trasferimento energetico, popolare gli stati eccitati del centro metallico. In funzione della configurazione elettronica del metallo di transizione lo stato emettente può essere raggiunto dopo un cambio di molteplicità attraverso un processo ISC. I leganti più efficienti devono possedere un elevato coefficiente di assorbimento (ϵ). Nei processi MC si osserva una forte dipendenza dal campo dei leganti dell'energia dei livelli, oltre a un'influenza sulla larghezza delle bande di emissione.

Il meccanismo MC è meno comune rispetto al MLCT poiché è condizione essenziale che le geometrie dello stato eccitato e di quello fondamentale siano molto simili, al fine di evitare processi di decadimento non radiativo che portino alla saturazione dell'emissione dovuta a transizioni d-d. In Figura 9 sono riportati i diagrammi energetici per queste due casistiche.

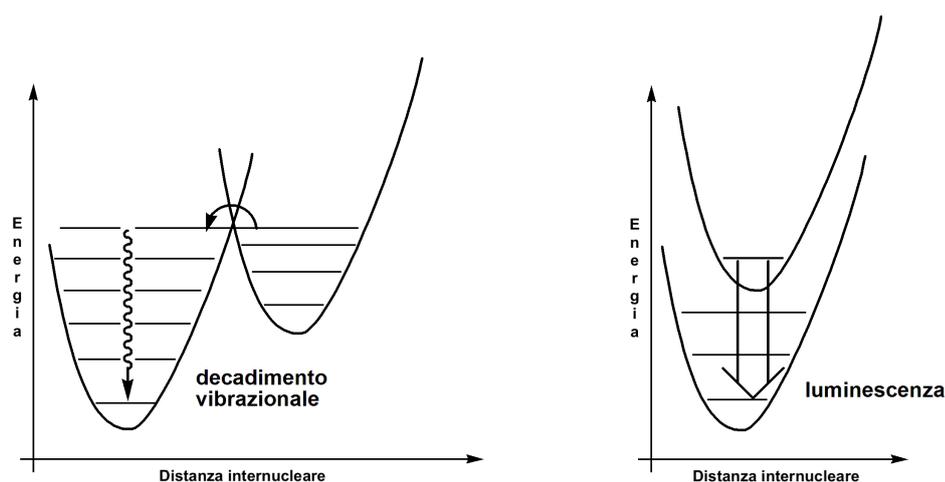


Figura 9. Diagrammi energetici nei casi di forte e debole distorsione dello stato eccitato rispetto allo stato fondamentale.

Tra i diversi complessi luminescenti di Cr(III), sono comuni specie ottaedriche aventi formula generale $[\text{Cr}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3]^{3+}$ e $[\text{Cr}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^{3+}$, le prime delle quali sono state ottenute negli anni '80 con leganti quali 2,2'-bipiridina (bpy), 1,10-fenantrolina (phen) e 2,2':6',2''-terpiridina (tpy) [18]. Particolarmente significativo è il complesso $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$, con il legante N^2, N^6 -dimetil- N^2, N^6 -di(piridin-2-il)piridina-2,6-diammina, mostrato in Figura 10, il quale presenta un'eccezionale resa quantica fosforescente nel NIR ed elevati tempi di vita rispetto agli altri complessi di Cr(III). L'elevato *bite angle* N-Cr-N

e le capacità σ -donatrici del legante ddpd portano ad un campo dei leganti particolarmente forte, che agisce sugli stati eccitati coinvolti nel processo ISC [19].

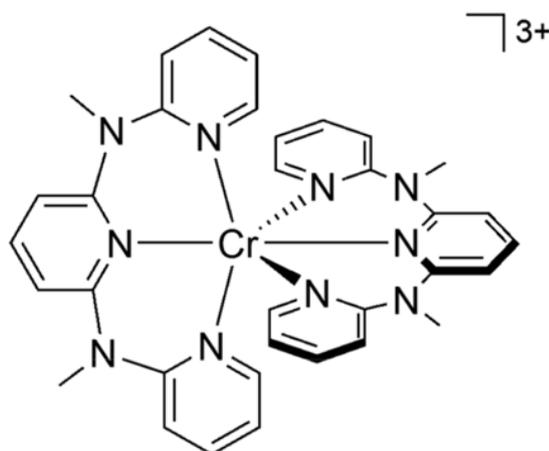


Figura 10. Complesso di Cr(III) $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$.

Considerando metalli della prima serie di transizione, i complessi luminescenti di Cr(III) e Mn(II) sono tra i candidati più validi per rimpiazzare i metalli nobili nei vari settori delle applicazioni ottiche. Tossicità e costi sono inferiori ma non da meno sarebbe il minor spreco di metalli preziosi e scarsamente disponibili. Al contrario, il manganese è il quinto metallo più abbondante sulla crosta terrestre. Pur essendo i minerali luminescenti di Mn(II) e i complessi luminescenti a base di Mn(II) noti da tempo, il loro studio non è mai stato approfondito agli stessi livelli di altre specie luminescenti [13].

1.3 Luminescenza nei derivati di Mn(II)

1.3.1 Fotoluminescenza dei composti di Mn(II)

Dallo stato di ossidazione Mn(I) al Mn(VI) del manganese si riscontrano composti con fenomeni luminescenti, ma i derivati più interessanti e studiati sono a base di Mn(II), Mn(IV) e Mn(V). In particolare, i complessi a base di Mn(II) sono tutt'ora i più considerati e promettenti per le loro proprietà fotofisiche.

Il manganese divalente ha configurazione elettronica $3d^5$ e termine spettroscopico 6S nella configurazione ad alto spin, con orbitali ugualmente occupati dai 5 elettroni. Ne consegue che il numero quantico orbitale (o angolare) è nullo, $L=0$, perciò la funzione d'onda polielettronica avrà una forma sferica e distribuzione isotropa degli elettroni. In questa configurazione è presente solo lo stato fondamentale 6S , perciò la funzione è singolarmente degenera, il che implica l'assenza di transizioni dovute alla separazione dei livelli del termine spettroscopico fondamentale a causa del campo cristallino. Le

uniche transizioni possibili prevedono un cambio di molteplicità ($2S+1$), come ${}^4G \leftarrow {}^6S$, ma violano la prima regola di selezione spettroscopica, $\Delta S=0$, ragion per cui si ottengono bande di assorbimento deboli, con bassissimi coefficienti di assorbimento. Uno ione d^5 ad alto spin ha come primo stato eccitato il livello 4G , dove due elettroni sono accoppiati, ovvero si ha un cambio di molteplicità. Per un complesso con centro metallico d^5 , ottaedrico o tetraedrico, il termine 4G è formato da 9 livelli che in queste geometrie si separano in quattro gruppi 4T_1 , 4T_2 , 4A_1 e 4E , come mostrato nel seguente schema.

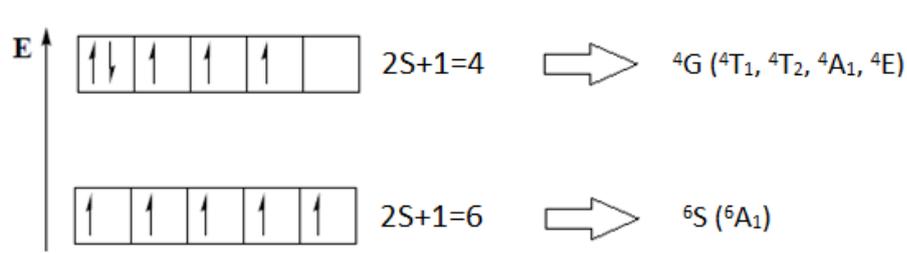


Figura 11. Configurazione elettronica degli stati fondamentale ed eccitato per Mn(II).

Il diagramma di Tanabe-Sugano per uno ione d^n mostra le possibili funzioni d'onda polielettroniche con relativa separazione dell'energia, E , all'aumentare della forza del campo cristallino, espressa in D_q , il tutto normalizzato per il parametro di Racah B , descrivente le repulsioni interelettroniche tra elettroni d . Per uno ione d^5 il diagramma è valido sia in campo ottaedrico che tetraedrico e sono riportate le due possibili configurazioni elettroniche, ad alto e a basso spin. Al crescere della forza del campo dei leganti si arriva ad un punto di discontinuità dove si passa dalla configurazione ad alto spin a quella a basso spin, con conseguente cambio dell'asse delle ascisse, che passa dallo stato fondamentale 6S a quello 2I . Il termine spettroscopico 2I per un sistema d^5 ad alto spin è uno stato eccitato, ma per elevati valori di forza del campo dei leganti si porta il sistema a basso spin, dove 2I diventa lo stato fondamentale e 6S uno stato eccitato. I fenomeni di luminescenza di Mn(II) comunemente studiati riguardano composti in cui Mn(II) è nella configurazione ad alto spin [20].

Dal diagramma di Tanabe-Sugano si osserva che il primo stato eccitato 4G si separa in quattro gruppi 4T_1 , 4T_2 , 4A_1 e 4E , con gli ultimi due gruppi che presentano il medesimo andamento.

Popolando gli stati eccitati 4G è possibile osservare il fenomeno dell'emissione di un fotone a seguito della transizione ${}^4G \rightarrow {}^6S$. Il livello emettente è usualmente 4T_1 , essendo a minore energia. Gli spettri di emissione di composti di Mn(II) presentano quindi generalmente una sola banda per il fatto che la principale transizione $d-d$ è

${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$. Gli spettri di assorbimento presentano al contrario molteplici bande, dovute sia alla separazione dei livelli 4G , sia all'accessibilità da un punto di vista energetico dei termini 4P , 4D e 4F .

La transizione ${}^4G \rightarrow {}^6S$ riporta il sistema allo stato fondamentale, ma è formalmente proibita perché c'è un cambio di molteplicità tra i livelli coinvolti. La luminescenza fosforescente ha conseguentemente elevati tempi di vita, dalle decine alle decine di migliaia di μs in funzione della sfera di coordinazione. Il tempo di vita delle emissioni è maggiore per composti ottaedrici rispetto a quelli tetraedrici, a parità di condizioni. Questo fenomeno è dovuto al fatto che nel primo caso la transizione viola sia la regola di selezione di spin che di parità, mentre nel secondo caso la transizione è solamente *spin forbidden*, dato che in campo tetraedrico si ha un parziale contributo degli orbitali p di Mn(II) negli orbitali molecolari coinvolti.

Nei complessi tetraedrici di Mn(II) con leganti alogenurici la velocità di decadimento radiativo aumenta all'aumentare del peso atomico dell'alogenuro coordinato. Conseguentemente, passando dal cloruro, al bromuro, fino allo ioduro si noterà una sensibile diminuzione del tempo di vita della luminescenza. Questo fenomeno è correlato all'accoppiamento spin-orbita, favorito per atomi pesanti, che incrementa notevolmente la probabilità di transizione proibite verso lo stato fondamentale. Gli orbitali degli alogenuri sono molto vicini agli orbitali coinvolti nella transizione luminescente, perciò è probabile un mescolamento tra gli orbitali del metallo e del legante [21].

La lunghezza d'onda della banda di emissione è fortemente legata all'intensità del campo dei leganti e quindi al tipo di geometria e numero di coordinazione del complesso di Mn(II). All'aumentare dell'intensità del campo cristallino aumenta il termine D_q , perciò ci si sposta lungo l'ascissa del diagramma Tanabe-Sugano, con variazione delle energie relative degli stati eccitati, 4T_1 in particolare, rispetto allo stato fondamentale 6S (si veda il diagramma in Figura 12). Ne consegue che la transizione ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ si sposta a lunghezze d'onda maggiori, fenomeno particolarmente evidente passando da una struttura tetraedrica (T_d) ad una ottaedrica (O_h).

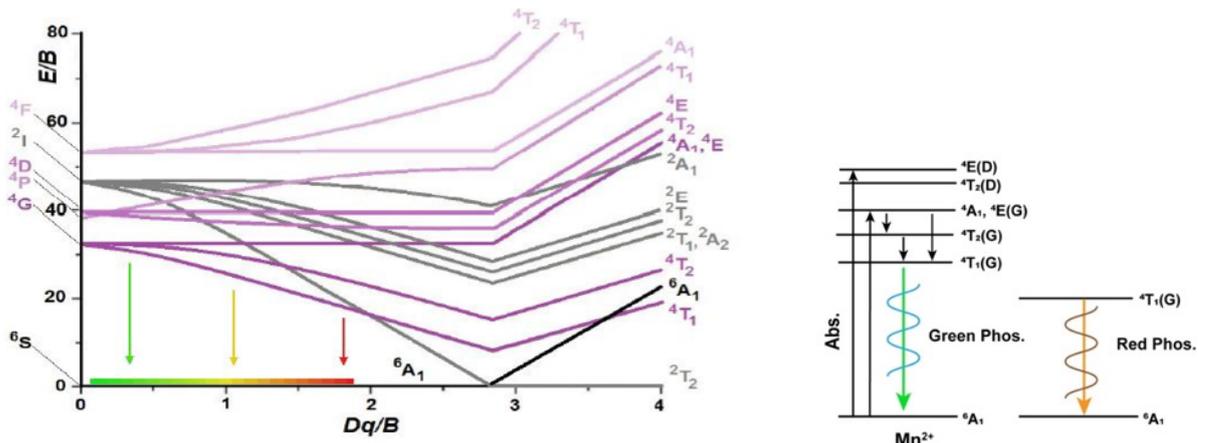


Figura 12. Diagramma di Tanabe-Sugano per uno ione d⁵ con possibili transizioni ⁴G→⁶S e relativi colori legati all'emissione, al variare della forza del campo dei leganti.

Generalmente i complessi di Mn(II) ottaedrici mostrano emissioni centrate nel rosso ($\lambda^{\max} = 610\text{-}660\text{ nm}$), mentre i derivati tetraedrici presentano emissioni nel verde ($\lambda^{\max} = 510\text{-}560\text{ nm}$). È stata osservata luminescenza nel visibile anche per le geometrie bipiramidale trigonale (D_{3h}), bipiramidale pentagonale (D_{5h}), piramidale a base quadrata e antiprismatica quadrata (D_{4d}). Ne consegue che l'emissione fosforescente originata da transizioni del centro metallico può essere ampiamente modulata dai 500 ai 700 nm al variare della tipologia di sfera di coordinazione, con l'ottenimento di un ampio spettro di colori. Inoltre, nei casi in cui si abbia la compresenza di una struttura ottaedrica e tetraedrica si può riscontrare un comportamento duale dovuto alle due differenti specie luminescenti [22].

1.3.2 Luminescenza di derivati di Mn(II) allo stato solido

In natura sono molteplici le specie mineralogiche che mostrano fenomeni di luminescenza dovuti alla presenza di tracce di ioni di Mn(II) nel reticolo cristallino. Il manganese si può sostituire ad altri elementi diventando un centro di emissione luminescente nell'ambiente cristallografico, permettendo al minerale di emettere nel verde, rosso, arancione e giallo, se stimolato da luce ultravioletta.

Sono note in quasi tutte le classi di minerali bande di emissione dovute ad impurità di ioni Mn(II) che fungono da attivatori per fotoluminescenza, come nei carbonati, silicati, fosfati e alluminati. Ovviamente anche i minerali di manganese stessi presentano una luminescenza intrinseca dovuta a ioni Mn(II). Alcuni esempi sono la rodonite ($\text{CaMn}_4\text{Si}_5\text{O}_{15}$) e la rodocrosite (MnCO_3), che presentano intensa emissione di colore rosso.

Tra i minerali più noti con impurità di Mn divalente si possono riscontrare strutture tetraordinate come nella willemite (Zn_2SiO_4), che presenta una banda di emissione a $\lambda^{\text{max}} = 525 \text{ nm}$. Mn(II) esacoordinato si incontra invece nella calcite (CaCO_3) e si osserva un'emissione centrata a $\lambda^{\text{max}} = 620 \text{ nm}$. Per entrambi gli esempi la transizione ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ è responsabile della luminescenza.

In Figura 13 è mostrato un campione di willemite (Zn_2SiO_4) e calcite (CaCO_3) che esibisce un'emissione rispettivamente nel verde e nel rosso, se sottoposto a radiazione UV ad onde corte. La fotoluminescenza è generata da impurità di ioni Mn(II) nel reticolo cristallino che sostituiscono rispettivamente gli ioni Zn(II) e Ca(II). La presenza di ioni Pb(II) o Ln(III), in bassissime concentrazioni, rendono più o meno vivace il colore dell'emissione.

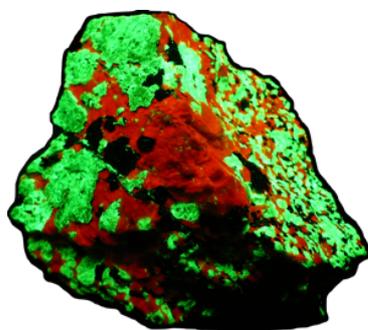


Figura 13. Minerale contenente willemite e calcite esposto a raggi UV a onde corte.

Non sono noti minerali naturali per tutti gli stati di ossidazione di Mn, o in alcuni casi c'è ancora incertezza, ma tutti sono stati sfruttati per ottenere specie luminescenti artificiali [23].

1.3.3 Complessi luminescenti di Mn(II) e applicazioni

La luminescenza derivante da transizioni elettroniche MC nei complessi di Mn(II) è notevolmente influenzata dalla tipologia della sfera di coordinazione, in particolare il fattore principale che decreta la lunghezza d'onda di emissione è la geometria del complesso. Altri aspetti che portano a notevoli variazioni nelle proprietà fotofisiche sono dovuti alla scelta dei leganti, i quali possono presentare differenti capacità σ -donatrici, ingombri sterici e *bite-angle* quando agiscono da chelanti.

Essendo un acido di Lewis *hard*, secondo la teoria HSAB di Pearson, il manganese divalente predilige leganti *hard* quali O-donatori, inclusi [O=P]-donatori, N-donatori e alogenuri, perciò si evince che le interazioni σ governano la chimica di coordinazione di questo metallo.

I complessi luminescenti si possono suddividere in tre classi: ionici, neutri e polimeri di coordinazione. Generalmente la via sintetica maggiormente utilizzata prevede una semplice reazione *one-pot* tra il precursore MnX_2 ($X = Cl, Br$ o I) e l'opportuno legante e solitamente gli ioni alogenuro restano nella sfera di coordinazione del prodotto finale. Classificando i complessi in base alle geometrie di coordinazione si riscontrano maggiormente strutture tetraedriche e ottaedriche, ma sono stati riportati in letteratura anche esempi di geometrie penta- ed eptacoordinate [24].

Il primo esempio di specie luminescente tetraedrica di $Mn(II)$ si deve a Cotton e collaboratori che negli anni '60, studiando complessi con formule $MnX_2(OEPh_2)_2$ e $A_2[MnX_4]$ ($A =$ catione organico; $E = P, As$; $X = Cl, Br, I$), ottennero la specie neutra $[MnBr_2\{O=PPh_3\}_2]$, riportata in Figura 14 [25].

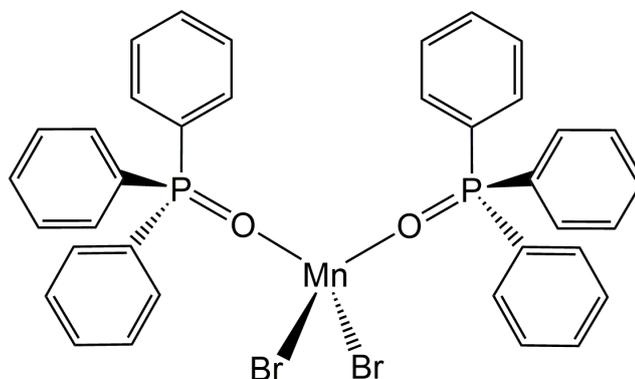


Figura 14. Complesso $[MnBr_2\{O=PPh_3\}_2]$.

Questo complesso presenta notevoli proprietà fotoluminescenti e triboluminescenti, con emissione centrata nel verde. Di recente sono state indagate in modo approfondito specie luminescenti di $Mn(II)$ con leganti fosfinossidi per la scoperta di una loro ulteriore proprietà, la ferroelettricità [26]. Composti con la compresenza di ferroelettricità e luminescenza consentono di modulare l'emissione applicando un campo elettrico esterno o di variare la polarizzazione del materiale mediante un campo ottico. Vari composti ibridi organico-inorganici di $Mn(II)$ con queste caratteristiche sono stati indagati poiché risultano promettenti candidati per applicazioni in dispositivi optoelettronici ad alte prestazioni. Tra i vari esempi noti in letteratura di notevole interesse è il complesso $[DIPA]_2[MnBr_4]$, con il catione diisopropilammonio, data l'efficiente luminescenza nel verde ed una elevata temperatura di ferroelettricità ($T_c = 420$ K) [27].

Il complesso $[PPh_4]_2[MnBr_4]$ è stato adoperato nel 2017 dal gruppo di ricerca guidato dal professor Chen per sviluppare il primo dispositivo OLED con un *light-emitting layer* verde a base di $Mn(II)$. È stata riscontrata elettroluminescenza (EL) centrata sul verde

a 520 nm e dopando il sistema è stato possibile incrementare i vari parametri descrittivi le prestazioni del sistema, evidenziando il possibile utilizzo di questi complessi di Mn(II) per la produzione di OLEDs ad alte prestazioni e costi contenuti [28]. In Figura 15 è stato riportato il complesso utilizzato per la fabbricazione del primo OLED a base di Mn(II) e relativo schema generale.

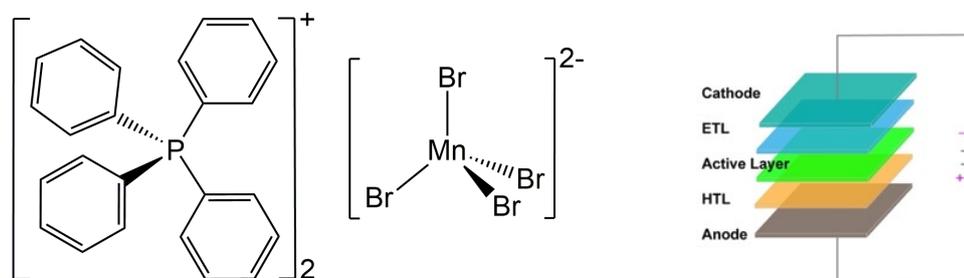


Figura 15. Complesso luminescente $[PPh_4]_2[MnBr_4]$ e schema generale di un OLED.

Altri notevoli esempi di efficienti complessi luminescenti tetraedrici di Mn(II) sono $[MnX_2(DPEPO)]$, con $X = Cl, Br, I$ e col legante bidentato DPEPO = bis[2-(difenilfosfino)fenil]etere diossido, tutte specie stabili all'aria, aspetto non sempre facile da ottenere. Sintetizzati da Zheng e collaboratori, mostrano un'intensa emissione nel verde a seguito di processi di fotoluminescenza e triboluminescenza, dove il legante funge da antenna per Mn(II). Variando l'alogeno coordinato al metallo si ottengono incrementi delle rese quantiche fino a $\Phi = 70\%$ per $[MnBr_2(DPEPO)]$, mostrato in Figura 16 [29].

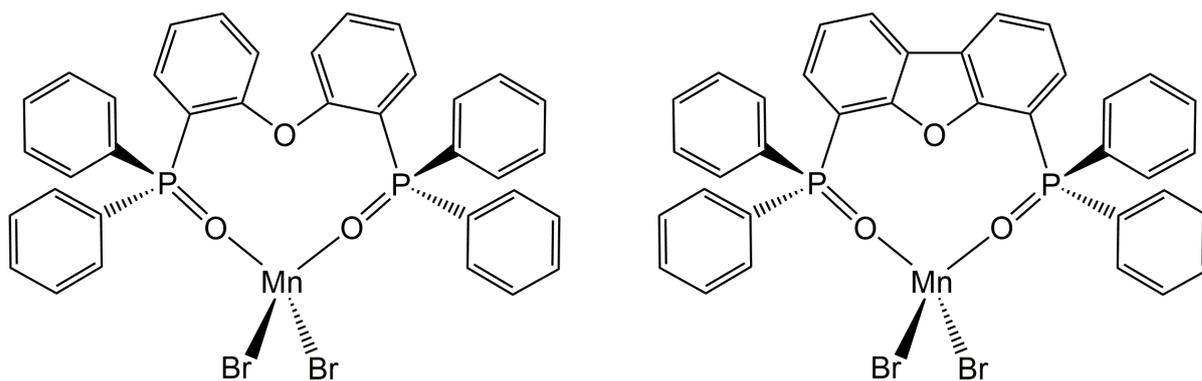
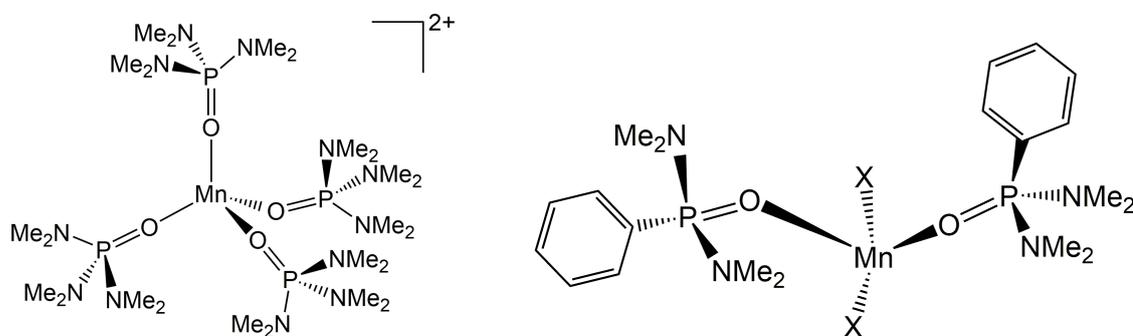


Figura 16. Complessi luminescenti $[MnBr_2(DPEPO)]$ e $[MnBr_2(DBFDPO)]$.

Irrigidendo la struttura del legante DPEPO, il gruppo di ricerca guidato da Zhao et al. ha ottenuto la specie neutra tetraedrica stabile all'aria $[MnBr_2(DBFDPO)]$, riportata in Figura 16, che è stata impiegata come componente chiave di un efficiente OLED verde, attraverso *vacuum-deposition*. A differenza dei composti ionici si ha maggior fotostabilità nelle specie neutre, importante requisito per questi dispositivi. Elevata

elettroluminescenza centrata nel verde è stata ottenuta sfruttando questo complesso ma introducendo un *host material*, Bepp₂ (bis(2-(2-idrossifenil)-piridin)berillio), è stato possibile ottenere un OLED con emissione nel rosso [30]. Oggigiorno la produzione degli OLEDs si basa prevalentemente sugli efficienti complessi di metalli nobili come Ir(III) o Pt(II). Questi elementi di transizione sono stati ampiamente investigati e ritrovano molteplici applicazioni ottiche ma come evidenziato alcuni complessi di Mn(II) possono risultare una promettente alternativa meno costosa e tossica.

Un'altra classe di composti tetraedrici di Mn(II) si può ottenere utilizzando leganti [O=P]-donatori di tipo fosforamidico. Uno dei primi esempi è dato dal complesso omolettico [Mn(hmpa)₄]²⁺, solvato-specie ottenuta nel 1980 dissolvendo Mn[ClO₄]₂ in esametilfosforamide [31]. Negli ultimi anni il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il tirocinio ha sintetizzato e studiato molteplici complessi luminescenti di Mn(II) alogenati con leganti fosforamidici. Facendo reagire gli alogenuri MnBr₂ e MnI₂ con due equivalenti di O=P(NMe₂)₃ o O=PPh(NMe₂)₂ sono state ottenute le relative specie tetraedriche [MnX₂{O=PR(NMe₂)₂}₂], con X=Br, I ed R = NMe₂, Ph. Questi complessi hanno mostrato notevoli emissioni luminescenti centrate nel verde con tempi di vita nell'ordine dei 100-1000 μs [32] [33]. La sostituzione della porzione molecolare aromatica del legante con indolo ha consentito l'ottenimento di specie tetraedriche di Mn(II) aventi formula [MnX₂{O=P(Ind)(NMe₂)₂}₂], con X= Cl, Br, I. L'estensione del sistema π ha conferito un incremento della luminescenza centrata nel verde con rese quantiche del 22% [34]. Un ulteriore complesso con questa classe di leganti è [MnX₂L₂], con X= Cl, Br, I e L = 1,3-dimetil-2-fenil-1,3-diazafosfolidina-2-ossido. L'irrigidimento del legante ha portato a specie che hanno esibito proprietà fotoluminescenti migliori rispetto agli omologhi [MnX₂{O=PPh(NMe₂)₂}₂] [35]. Nella seguente Figura 17 sono riportati i complessi tetraedrici di Mn(II) con leganti fosforamidici, precedentemente citati.



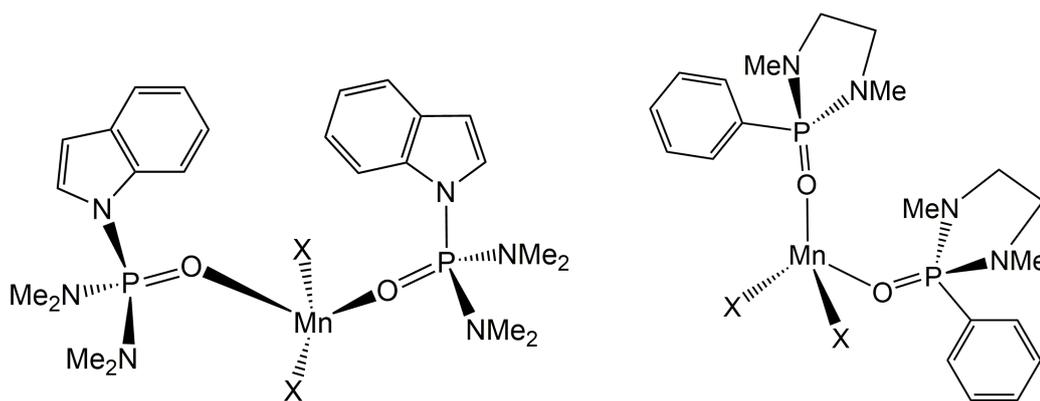


Figura 17. Complessi luminescenti di Mn(II): $[\text{Mn}(\text{hmpa})_4]^{2+}$, $[\text{MnX}_2\{\text{O}=\text{PPh}(\text{NMe}_2)_2\}_2]$, $[\text{MnX}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{Ind}\}_2]$ e $[\text{MnX}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{Me})\text{Ph}\}_2]$.

Oltre al possibile impiego di questi complessi per la fabbricazione di OLEDs o dispositivi optoelettronici, si deve tenere in considerazione anche l'utilizzo per crittografia di dati sensibili, la relativa archiviazione e lo sviluppo di sistemi di anticontraffazione, applicazioni strategiche che necessitano di costanti evoluzioni. Recenti studi condotti dal gruppo di ricerca di Zhao e collaboratori hanno dimostrato che specie luminescenti di Mn(II), con modulabili tempi di vita dell'emissione, offrono promettenti sviluppi per archiviazione e protezione delle informazioni. Sfruttando un complesso ionico di Mn(II) con una struttura ibrida organica-inorganica è stato possibile realizzare un sistema di stampa riscrivibile a getto d'acqua, a più livelli di sicurezza, grazie alla modulazione dell'interazione ionica dinamica tra il legante organico (*sensitizer*) ed il centro metallico luminescente. Su un foglio di carta trattato con il complesso ionico $[\text{P}(\text{Ph})_3(\text{Et})]_2[\text{MnCl}_4]$, è stata riprodotta un'immagine utilizzando l'acqua, come se fosse inchiostro, poiché essa spegne la luminescenza del complesso. Scaldando leggermente è possibile ripristinare una uniforme luminescenza sul foglio, che ritorna così utilizzabile per riprodurre altre informazioni. Ovviamente la stampa è visibile esclusivamente utilizzando una luce UV alla giusta lunghezza d'onda.

Così facendo si può stampare sfruttando l'acqua come un inchiostro e cancellare l'informazione con l'ausilio del calore, come mostrato nell'esempio in Figura 18.

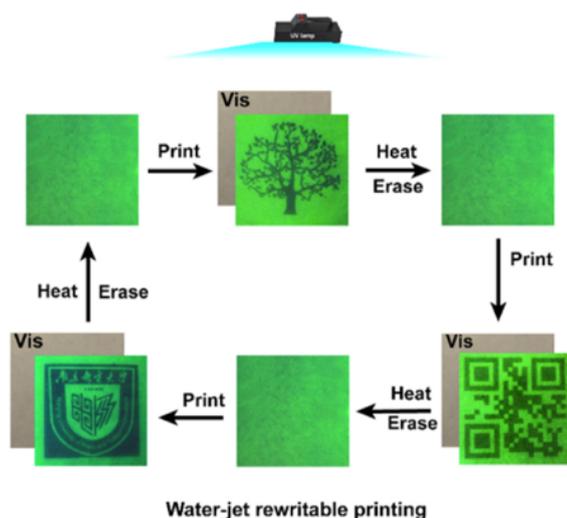


Figura 18. Processo di stampa riscrivibile con inchiostro ad acqua su fogli trattati con complessi luminescenti di Mn(II).

Un processo di stampa con un grado di sicurezza maggiore, basato sul tempo di vita dell'emissione, è stato ottenuto sfruttando l'interazione ionica reversibile. Cambiando l'anione (Cl^- , Br^- o I^-) del complesso ionico di Mn(II) o utilizzando una loro combinazione è possibile ottenere una manipolazione dinamica dei tempi di vita dell'emissione [36]. Ampiamente studiate sono anche le specie ottaedriche di Mn(II), che esibiscono emissioni centrate nel rosso. Si riscontra questa geometria esacordinata prevalentemente per polimeri di coordinazione nei quali gli alogenuri o leganti polidentati fungono da leganti a ponte.

Molteplici esempi sono stati riportati in letteratura con la struttura base $[\text{MnX}_3]^-_n$, mostrata in Figura 19, assieme a svariati cationi organici contenenti atomi di azoto, al fine di studiarne le relative proprietà luminescenti e ferroelettriche [37].

La formazione di polimeri di coordinazione si ottiene comunemente con l'evaporazione a temperatura ambiente di una soluzione acquosa contenente l'alogenuro MnX_2 e la specie organica, in rapporto stechiometrico.

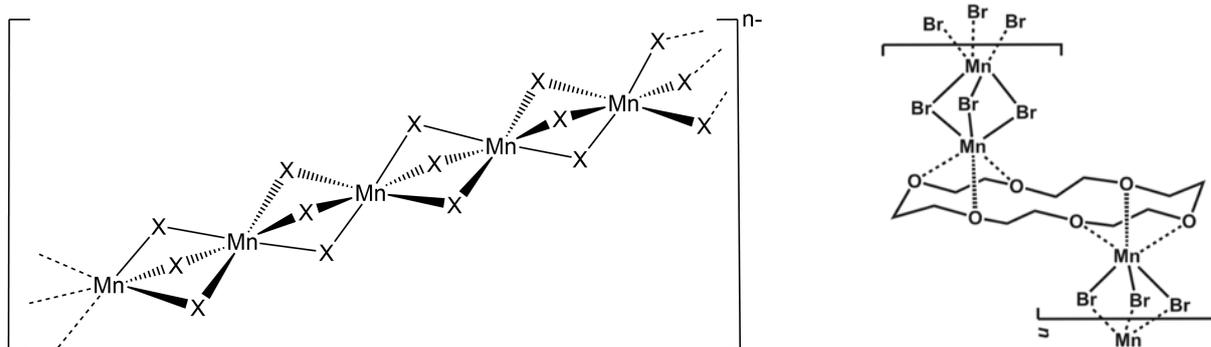


Figura 19. Struttura dei polimeri di coordinazione di formula minima $[\text{MnX}_3]^-_n$ e polimero di coordinazione $[\text{Mn}_2(18\text{-crown-6})(\text{MnBr}_6)]^-_n$.

Sfruttando il legante O-donatore etereo a corona, 18-crown-6, con il liquido ionico $[(n\text{-Bu})_3\text{MeN}][\text{N}(\text{Tf})_2]$ come solvente, sono stati ottenuti complessi con tre differenti tipologie di coordinazione da parte del gruppo di ricerca guidato da Feldmann e collaboratori. Nello specifico è stato evidenziato che il 18-crown-6 può fungere da legante a ponte al fine di formare un polimero di coordinazione $[\text{Mn}_3(18\text{-crown-6})(\text{MnBr}_6)]_n$, mostrato in Figura 19, che presenta intensa luminescenza centrata nel rosso [38]. Altri polimeri di coordinazioni possono essere ottenuti con leganti polidentati con gruppi $[\text{O}=\text{P}]$ -donatori. Artem'ev e collaboratori hanno ottenuto una specie polimerica di formula $[\text{MnL}(\text{DMF})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF}$, mostrata in Figura 20. La sfera di coordinazione presenta due molecole di DMF ed il legante tetradentato 1,2,4,5-tetrakis(difenilfosfinil)benzene. Questa specie esibisce elevata luminescenza centrata nel rosso, con purezza cromatica unitaria [39].

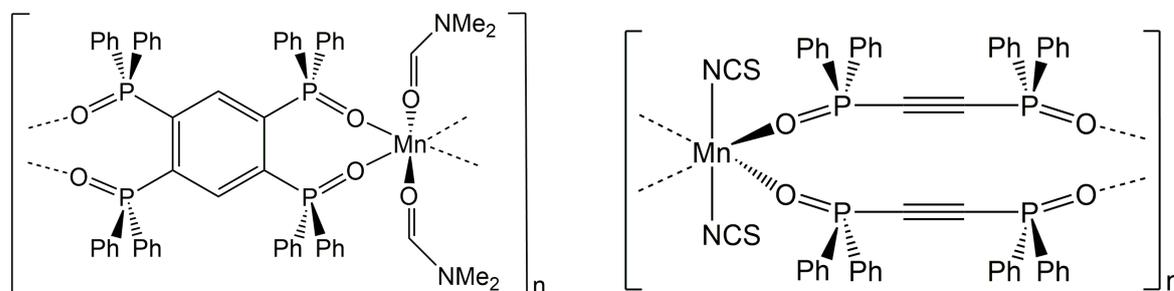


Figura 20. Polimeri di coordinazione $[\text{MnL}(\text{DMF})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF}$

($L = 1,2,4,5$ -tetrakis(difenilfosfinil)benzene) e $[\text{Mn}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}\equiv\text{C}(\text{O})\text{PPh}_2\}_2(\text{NCS})_2]_n$.

Ulteriori esempi di leganti polidentati che portano alla formazione di complessi ottaedrici sono stati studiati dal gruppo di ricerca di Artem'ev. Nel dettaglio sono stati riportati i primi esempi di tiocianato-complessi di $\text{Mn}(\text{II})$ luminescenti, ottenuti attraverso la reazione tra $\text{Mn}(\text{NCS})_2$ ed l'opportuno legante bis(fosfinossido), $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-X-(O)PPh}_2$, con ad esempio $\text{X} = \text{C}\equiv\text{C}$, come riportato in Figura 20. Questa specie esibisce una luminescenza con una singolare caratteristica duale, conferita dall'emissione centrata nel rosso del centro metallico e dalla fluorescenza blu dovuta al legante. Passando da onde lunghe a corte si può eccitare selettivamente il legante o $\text{Mn}(\text{II})$, modulando la luminescenza da un intenso blu al rosso [40]. Un ulteriore esempio di composto di coordinazione ottaedrico di $\text{Mn}(\text{II})$ con proprietà luminescenti modulabili è di seguito riportato in Figura 21. Il complesso mononucleare $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, con $L = 4$ -(3,5-difenil-1*H*-pirazol-1-il)-6-(piperidin-1-il)pirimidina, presenta uno spettro di emissione con tre bande, due dovute alle transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$ ed $n \rightarrow \pi^*$ del legante ed una transizione d-d dovuta al centro metallico. Anche in questo caso la luminescenza può

essere variata agendo sulla lunghezza d'onda di eccitazione, ad onde corte emette Mn(II) mentre ad onde lunghe l'emissione scaturisce dal legante [41].

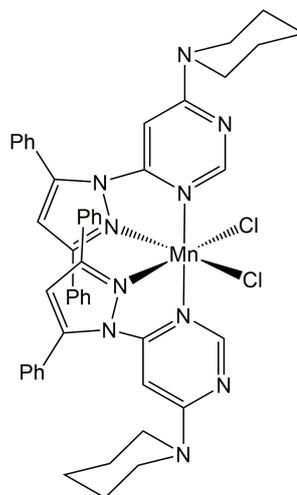


Figura 21. Complesso ottaedrico $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Interessanti complessi ottaedrici di Mn(II) sono stati sintetizzati anche con leganti bidentati $[\text{O}=\text{P}]$ -donatori. Recentemente sono stati ottenuti i complessi $[\text{Mn}(\text{dppmO}_2)_3]^{2+}$ e $[\text{Mn}(\text{dppeO}_2)_3]^{2+}$, rispettivamente con i leganti bis(difenilfosfino)metano diossido e bis(difenilfosfino)etano diossido. Entrambi i complessi ionici presentano un'intensa fotoluminescenza arancione, con banda di emissione centrata a 614 nm e tempi di vita tra i 10-15 ms. Le specie sono riportate in Figura 22 [42].

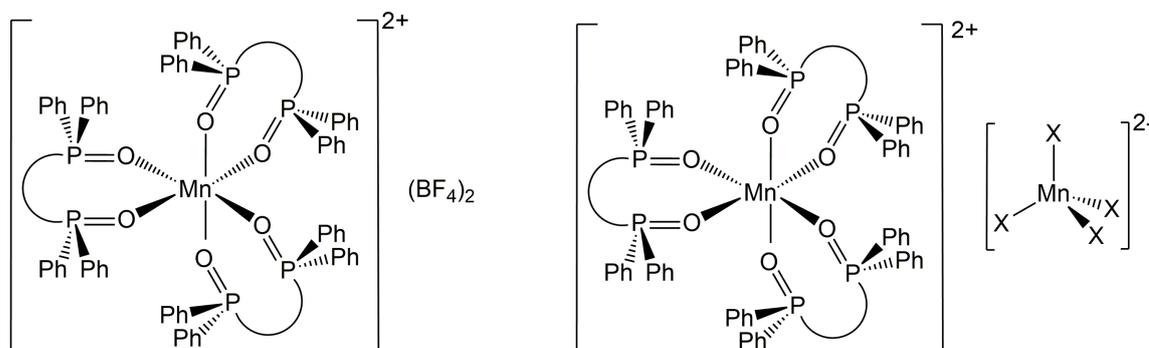


Figura 22. Complessi ionici $[\text{Mn}(\text{dppmO}_2)_3]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{dppeO}_2)_3]^{2+}$ e complessi $[\text{MnL}_3]^{2+}[\text{MnX}_4]^{2-}$, con $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ed $\text{L} = \text{dppmO}_2, \text{dppeO}_2$ e dppbO_2 .

Adoperando questa classe di leganti, Artem'ev e collaboratori hanno ottenuto una serie di complessi ibridi organici-inorganici aventi formula $[\text{MnL}_3]^{2+}[\text{MnX}_4]^{2-}$, con $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ed $\text{L} = \text{dppmO}_2, \text{dppeO}_2$ e dppbO_2 (2,3-bis(difenilfosfinil)-1,3-butadiene), mostrati in Figura 22. Queste specie esibiscono emissioni luminescenti duali poiché coesistono strutture ottaedriche e tetraedriche nello stesso composto, definito "two-in-one", portando ad emissioni centrate rispettivamente nel rosso e nel verde. Anche in questi complessi si

riscontrano elevati tempi di vita, 12-15 ms, ed elevate rese quantiche, fino al 61% [43]. Questo stesso gruppo di ricerca è riuscito ad isolare anche il polimero di coordinazione tetraedrico $[\text{Mn}(\text{dppeO}_2)_2]_n$, intenso emettitore nel verde [22].

Un ulteriore studio su questo tipo di complessi è stato condotto dal gruppo di ricerca di Chen, che è riuscito ad ottenere un polimero di coordinazione facendo reagire MnBr_2 con dppeO_2 . La specie tetraedrica risultante esibisce un'intensa luminescenza nella regione del verde, ma se sottoposta a vapori di dimetilformammide si ha la coordinazione di una molecola di DMF e il centro metallico diventa pentacoordinato. Questo fenomeno di vapocromismo luminescente reversibile consente di modulare l'emissione dal verde al rosso, come mostrato in Figura 23 [44].

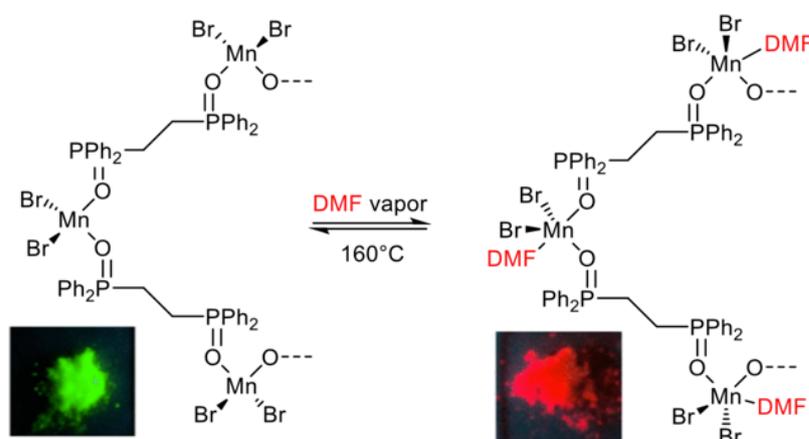


Figura 23. Vapocromismo luminescente di $[\text{MnBr}_2(\text{dppeO}_2)]_n$ in condizioni di coordinazione reversibile di DMF.

Sono noti alcuni esempi di composti di coordinazione luminescenti di Mn(II) anche con geometrie penta- ed eptacoordinate. Una specie ibrida organica-inorganica a geometria bpiramide trigonale, riportata in Figura 24, è stata ottenuta dalla reazione tra $\text{MnBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e l'ammina $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ in ambiente fortemente acido. Allo stato solido è stata rilevata luminescenza centrata nel giallo [45].

Un altro esempio di specie ibrida organica-inorganica pentacoordinata è costituito dal composto binucleare di Mn(II) con ioni alogenuro a ponte e leganti N-donatori derivanti dal DABCO (Figura 24). Questo particolare complesso a geometria bpiramide trigonale ha mostrato luminescenza nel rosso con tempi di vita di 2.47 ms ed elevata resa quantica, 35.8% [46].

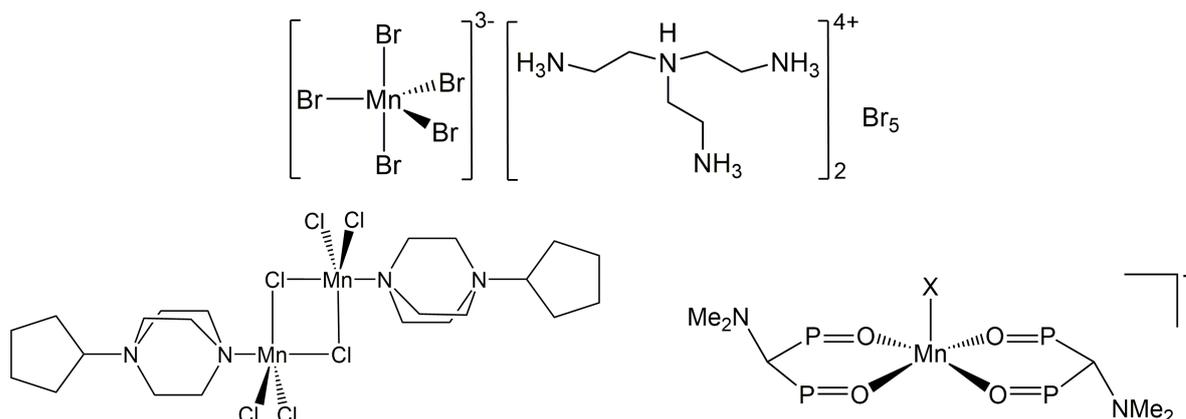


Figura 24. Complesso $[(C_6H_{22}N_4)_2Br_5](MnBr_5)$ e complessi pentacoordinati di Mn(II).

Recentemente è stata isolata la prima specie luminescente di Mn(II) a geometria piramidale a base quadrata, $[Mn(L)_2X]^+$, con $L = Me_2N-CH(Ph_2P=O)_2$ ed $X = Cl$ o Br , mostrata in Figura 24. Il composto esibisce luminescenza nel rosso a seguito della transizione ${}^4E({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$, peculiare caratteristica rispetto alle classiche luminescenze delle geometrie tetraedriche ed ottaedriche. Una approfondita caratterizzazione di queste specie ha evidenziato il carattere termocromatico della luminescenza, con un massimo di emissione a 77 K [47]. Ulteriore esempio di complesso a geometria bipiramide trigonale è $[Mn_2(dppmO_2)_4I_2]_2$, che esibisce fotoluminescenza centrata nel rosso [22].

Il gruppo di ricerca di Feldmann sfruttando il legante 18-crown-6 ed un liquido ionico come solvente è riuscito ad isolare anche un complesso neutro eptacoordinato $[MnBr_2(18-crown-6)]$ ed una specie ionica $[MnBr(18-crown-6)]^+ [MnBr(18-crown-6)MnBr_4]^-$, riportati in Figura 25. La specie neutra presenta una intensa luminescenza centrata nel giallo, mentre il complesso ionico nell'arancione, denotando una forte dipendenza della lunghezza d'onda di emissione dalla tipologia di struttura. Interessante la singolare eptacoordinazione del complesso neutro ed elevatissima la resa quantica del 98% del complesso ionico [38].

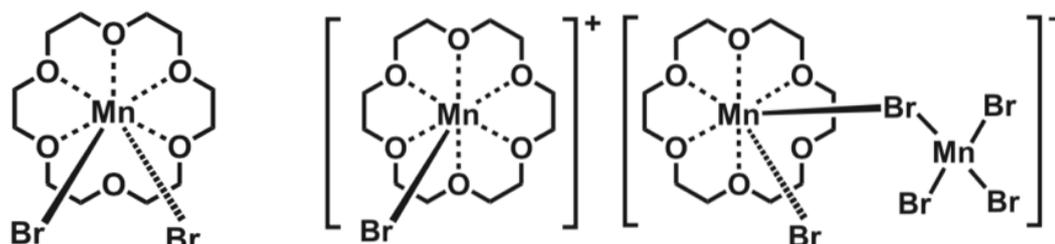


Figura 25. Complesso neutro $[MnBr_2(18-crown-6)]$ e ionico $[MnBr(18-crown-6)]^+[MnBr(18-crown-6)MnBr_4]^-$.

1.4 Luminescenza dei lantanidi

1.4.1 Caratteristiche generali

Composti di coordinazione caratterizzati da notevoli proprietà luminescenti si ottengono anche con centri metallici della serie dei lantanidi.

La serie dei lantanidi è composta da 14 elementi, dal cerio ($Z = 58$) al lutezio ($Z = 71$), collocati nella tavola periodica tra il terzo ed il quarto gruppo, sesto periodo. Questi elementi vengono spesso trattati assieme poiché denotano caratteristiche chimiche analoghe, aspetto dovuto prevalentemente agli orbitali 4f della shell più esterna.

La scoperta dei lantanidi si deve a Johan Gadolin, chimico scandinavo che nel 1794 isolò un ossido misto composto da nuovi elementi per l'epoca, dal minerale gadolinite $(\text{Ce, La, Nd, Y})_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$. Nel secolo successivo venne isolata l'intera serie dei lantanidi, con vari gradi di purezza, ad esclusione del unico elemento radioattivo, il promezio, ottenuto nel 1945 attraverso la separazione dei sottoprodotti di fissione dell'uranio.

Le notevoli similitudini chimiche dei lantanidi resero difficile la loro completa separazione e purificazione, complicandone anche la collocazione all'interno della tavola periodica. Solamente grazie alle analisi degli spettri a raggi X, da parte di Henry Moseley a inizio '900, fu possibile la completa identificazione e classificazione dei 14 elementi della serie dei lantanidi.

L'abbondanza naturale diminuisce all'aumentare del numero atomico ed i lantanidi con numero atomico pari, rispetto a quelli dispari, sono maggiormente disponibili, a causa della maggior forza nucleare.

Nonostante i lantanidi vengano anche denominati *terre rare*, questi elementi sono largamente disponibili sulla crosta terrestre, ma risulta difficile isolarli ed ottenerli ad elevati gradi di purezza, da qui il nome lantanidi, dal greco: restare nascosto. Infatti in natura i lantanidi sono spesso presenti nelle stesse specie mineralogiche e presentando caratteristiche geochimiche simili risulta difficoltoso separarli. In aggiunta hanno la tendenza a depositarsi in basse concentrazioni, limitando il numero globale di giacimenti idonei all'estrazione mineraria. Tra i principali minerali si ricordano fluorocarbonati quali la bastnäsita $(\text{Ce,La,Y})\text{FCO}_3$, fosfati misti come la monazite $(\text{Ce,La,Th})\text{PO}_4$ e singolari argille alluminosilicatiche, di tipo zeolitico, presenti esclusivamente in Cina, nazione che oggi possiede il controllo del commercio mondiale dei lantanidi.

La configurazione elettronica dei lantanidi prevede il riempimento progressivo dei sette orbitali 4f. Questi orbitali sono ungerade, dispari, presentano elettroni che risentono di un'elevata repulsione interelettronica e a differenza degli orbitali 5d non presentano nodi radiali. Gli orbitali 4f possono essere descritti dalle soluzioni del set cubico o generale dell'equazioni di Schrödinger, quest'ultime riportate in Figura 26.

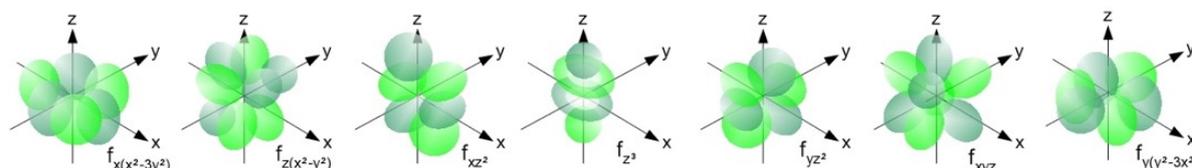


Figura 26. Set generale degli orbitali 4f.

Nel lantanio gli orbitali 5d sono a più bassa energia rispetto ai 4f ma con l'incremento del numero atomico si riscontra che gli orbitali 4f acquistano una crescente stabilità, dovuta all'elevata contrazione all'aumentare del numero di protoni. Questo comporta una configurazione elettronica $[\text{Xe}]6s^2 4f^n$ per i lantanidi allo stato metallico, ad eccezione del cerio $[\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^1$, gadolinio $[\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^7$ e lutezio $[\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^{14}$. Questo differente comportamento è dovuto alla extra stabilizzazione del mezzo guscio pieno, e pieno, della shell f, rispettivamente nel gadolinio e lutezio. In Tabella 1 sono riportate tutte le configurazioni elettroniche dei lantanidi.

Z	Element	Symbol	Atom	M^{3+}	M^{3+} radius (Å)
57	Lanthanum	La	$[\text{Xe}]5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]$	1.061
58	Cerium	Ce	$[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^1$	1.034
59	Praseodymium	Pr	$[\text{Xe}]4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^2$	1.013
60	Neodymium	Nd	$[\text{Xe}]4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$	0.995
61	Promethium	Pm	$[\text{Xe}]4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$	0.979
62	Samarium	Sm	$[\text{Xe}]4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$	0.964
63	Europium	Eu	$[\text{Xe}]4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$	0.950
64	Gadolinium	Gd	$[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$	0.938
65	Terbium	Tb	$[\text{Xe}]4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^8$	0.923
66	Dysprosium	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$	0.908
67	Holmium	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$	0.899
68	Erbium	Er	$[\text{Xe}]4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$	0.881
69	Thulium	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$	0.869
70	Ytterbium	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	0.858
71	Lutetium	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	0.848

Tabella 1. Tabella delle configurazioni elettroniche di Ln, Ln(III) e raggi ionici di Ln(III).

Tutti gli elementi della serie possiedono ioni stabili in stato di ossidazione trivalente, con configurazione elettronica $[\text{Xe}]4f^n$, $n = 1$ per il cerio e $n = 14$ per il lutezio. In questo caso

si ha l'esclusivo riempimento della shell 4f poiché la formazione dello ione Ln(III) prevede la formale perdita di elettroni 6s e 5d per incremento della carica nucleare efficace e conseguente abbassamento energetico degli orbitali 4f.

Ulteriori stati di ossidazione stabili si riscontrano per configurazioni elettroniche favorevoli, nelle quali la shell 4f è riempita per metà, ad esempio in Eu(II) e Tb(IV), $[\text{Xe}]4f^7$, completamente riempita, come per Yb(II), $[\text{Xe}]4f^{14}$, o vuota, in particolare Ce(IV).

Gli elettroni della shell 4f possiedono una distribuzione radiale prossima al nucleo, mostrata in Figura 27, causata dal basso profilo energetico e dalla particolare forma degli orbitali coinvolti. Questo aspetto rende questi elettroni simili a quelli di *xenon core*, precludendone il coinvolgimento nella formazione di legami e rendendo notevolmente simile la reattività di questi elementi.

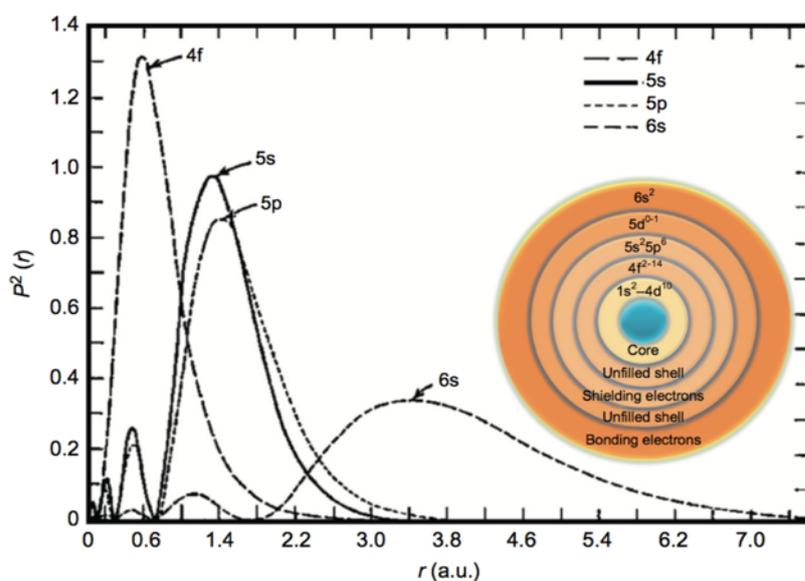


Figura 27. Distribuzione radiale degli elettroni in ioni trivalenti dei lantanidi e rappresentazione semplificata dei raggi orbitalici relativi.

La notevole schermatura degli orbitali 4f determina anche una diminuzione del raggio ionico all'aumentare del numero atomico lungo la serie, fenomeno noto come contrazione lantanoidea. Il medesimo andamento decrescente si ha anche per il raggio atomico, ad eccezione di europio e itterbio che tendono a formare un legame metallico differente per via della stabilità dello stato divalente [48] [49] [50] [51].

1.4.2 Proprietà spettroscopiche

Le proprietà spettroscopiche dei composti di coordinazione di ioni trivalenti dei lantanidi sono determinate prevalentemente dagli elettroni presenti negli orbitali 4f, che non partecipando alla formazione di legami non sono influenzati dalla presenza e natura dei leganti. Perciò, a differenza dei complessi con centri metallici del blocco d, il campo cristallino non sarà un parametro determinante e gli orbitali 4f rimarranno degeneri anche nello ione complessato. A causa della presenza degli elettroni 4f spaiati, gli ioni Ln(III) sono tutti paramagnetici, ad esclusione di Lu(III) che possiede la shell 4f completa.

Fattore principale da tenere in considerazione è l'accoppiamento spin-orbita. Il potenziale di interazione (V_{int}) di questo fenomeno è proporzionale al prodotto scalare tra i vettori momento angolare orbitale totale (L) e momento angolare di spin (S), inoltre dipende dal numero atomico (Z) e dal reciproco della distanza nucleo-elettrone (r):

$$V_{int} \propto \frac{Z}{r^3} L \cdot S$$

Nei lantanidi questo contributo è determinante a causa dell'elevato numero atomico e della ridotta distanza nucleo-elettrone, dovuta alla contrazione lantanoidea degli orbitali 4f. Oltre ai numeri quantici S ed L, per descrivere la configurazione elettronica degli ioni Ln(III) è necessario anche il numero quantico momento angolare totale J, ricavato dalla combinazione di S ed L, che può variare di una unità da $|L+S|$ ad $|L-S|$. Utilizzando questi parametri si possono descrivere i molteplici stati energetici attraverso la formula generale $^{(2S+1)}\Gamma_J$, dove $2S+1$ rappresenta la molteplicità ed il termine Γ una lettera maiuscola associata ad L (S con $L=0$; P con $L=1$; D con $L=2$; F con $L=3$ ecc.). Il termine J è posto a pedice. Lo stato fondamentale si calcola utilizzando le tre regole di Hund, considerando i massimi valori di S e L. Per uno ione $[Xe]4f^n$, lo stato ad energia minore è descritto dal minor valore di J se $n \leq 7$ o dal maggior valore di J se $n > 7$.

Il diagramma energetico contenente tutti i livelli energetici fondamentali ed eccitati degli ioni Ln(III) è noto come diagramma di Dieke (Figura 28).

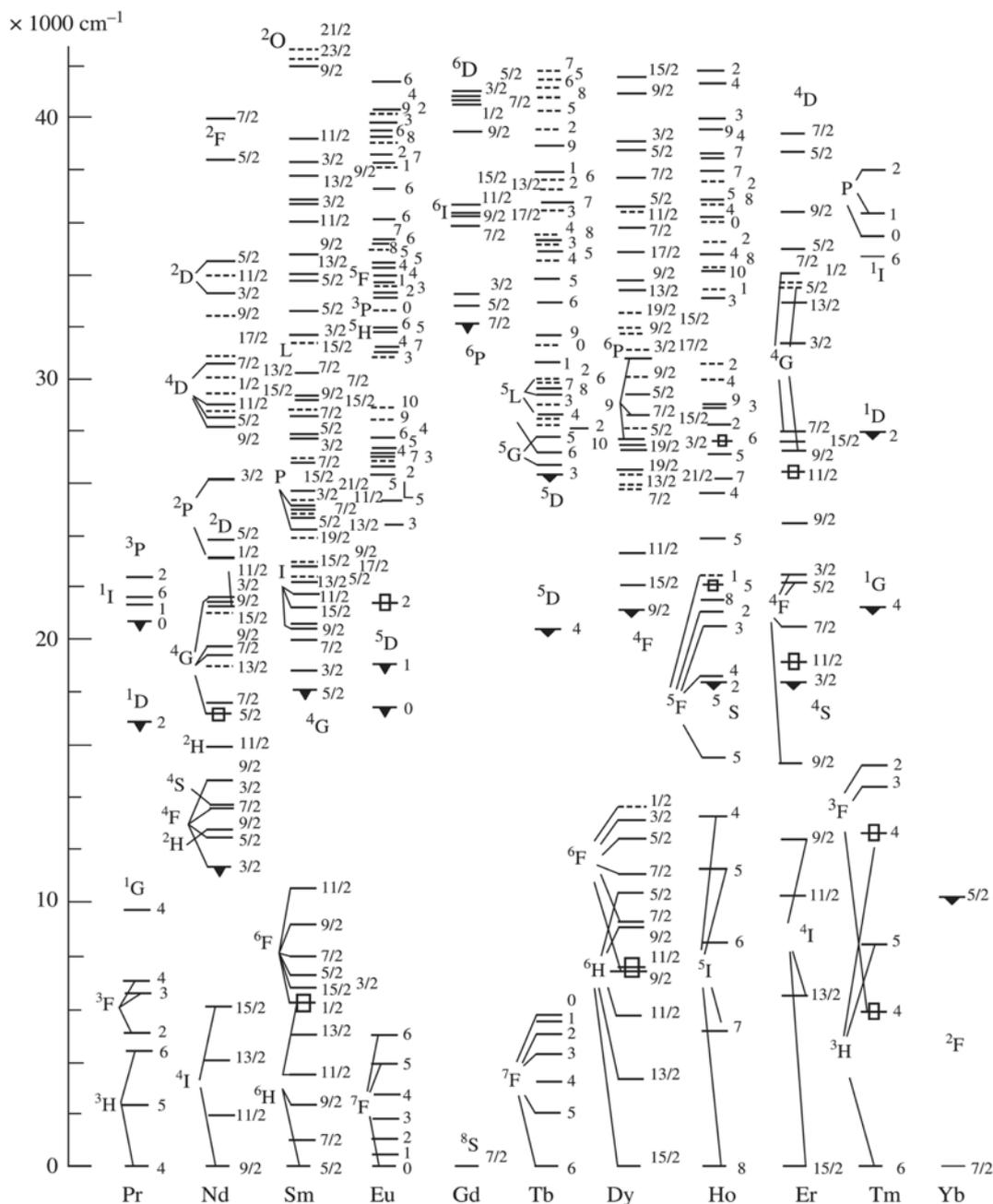


Figura 28. Diagramma di Dieke per gli ioni Ln(III).

Si può notare un'elevata separazione tra i livelli energetici fondamentali e i vari livelli spin-orbita, generata dal forte contributo energetico dell'interazione spin-orbita, dell'ordine delle migliaia di cm^{-1} . La validità del diagramma di Dieke è universale, ovvero gli stati energetici dello ione Ln(III) libero combaciano con quelli dello ione complessato, a causa della scarsa influenza della sfera di coordinazione dei leganti sugli orbitali 4f. Il principale contributo dato dal campo dei leganti è noto come effetto Stark, il quale provoca una perdita di degenerazione dei livelli spin-orbita. Questa separazione in sottolivelli Stark è dell'ordine dei 100 cm^{-1} , valore molto piccolo se comparato alla

separazione energetica dei livelli J, dell'ordine dei $1000-10.000\text{ cm}^{-1}$, o dei livelli L, superiore ai 10.000 cm^{-1} . L'effetto Stark può risultare utile per ottenere informazioni sulla geometria di coordinazione di un complesso [52] [53].

1.4.3 Fotoluminescenza

La luminescenza rappresenta una delle proprietà ottiche più importanti e sfruttate dei lantanidi. Transizioni f-f portano ad emissioni luminescenti caratterizzate da bande molto strette poiché, essendo gli orbitali 4f esclusi dalla formazione di legami, assorbimento ed emissione non saranno influenzati né dal campo cristallino né dall'energia vibrazionale. Come risultato si ottengono bande nettamente più strette di quelle generate da complessi luminescenti del blocco d o da cromofori organici, come mostrato in Figura 29. Inoltre composti di coordinazione dello stesso ione Ln(III) genereranno spettri di emissione molto simili tra loro, con al massimo differenze di pochi nm al variare del campo dei leganti, con bande legate solamente all'emissione del centro metallico.

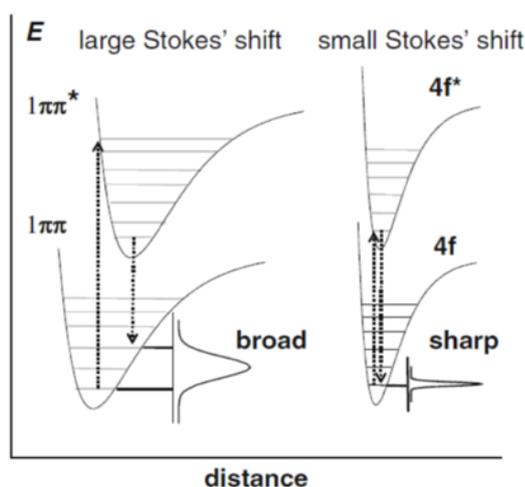


Figura 29. Diagramma che confronta l'emissione di un cromoforo organico ed uno ione Ln(III).

L'eccitazione dei fotoni in molecole organiche porta solitamente ad un allungamento del legame chimico, con conseguente aumento delle distanze internucleari che causano un allargamento delle bande di emissione e assorbimento. Nei lantanidi le distanze internucleari non subiscono significative variazioni negli stati eccitati 4f, portando a bande strette e limitati spostamenti di Stokes tra assorbimento ed emissione.

L'assorbimento di un fotone può essere dovuto a transizioni intra-configurazionali 4f-4f o da transizioni più estese 4f-5d. La regola di selezione spettroscopica di Laporte non consente transizioni di dipolo elettrico tra orbitali aventi la stessa parità, però si

osservano ugualmente deboli transizioni f-f grazie al mescolamento di stati elettronici superiori di parità opposta, ad un campo dei leganti asimmetrico o alla rottura della simmetria attraverso vibrazioni molecolari. Al contrario sono ammesse transizioni dipolo magnetico, intrinsecamente molto deboli. Transizioni f-f quadrupolari sono così deboli da non esser osservabili, mentre transizioni in assorbimento d-f sono altamente energetiche e si riscontrano ad elevate frequenze UV.

La caratteristica più interessante degli ioni Ln(III) sono le emissioni scaturite da transizioni f-f, che presentano elevata nitidezza e tempi di vita fino ai millisecondi, grazie al loro carattere *Laporte-forbidden*. La varietà di emissioni degli ioni trivalenti della serie dei lantanidi consente di coprire l'intero spettro, come mostrato in Figura 30.

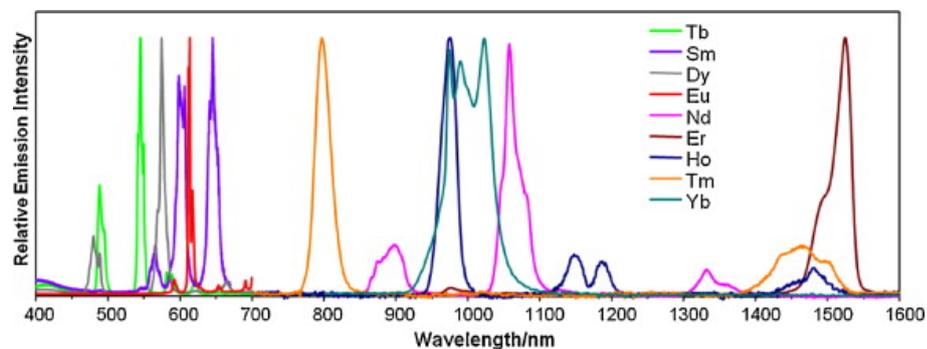


Figura 30. Spettri di emissione normalizzati, nella regione Vis e NIR, per vari ioni Ln(III).

Nella regione del visibile si hanno emissioni: nell'arancione da ioni Sm(III) con $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J=5/2-11/2$), nel rosso da ioni Eu(III) con $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$), nel verde da ioni Tb(III) con $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6-3$) e nel giallo da ioni Dy(III) con $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J=15/2-13/2$). Gli ioni Sm(III) e Dy(III) mostrano anche emissioni nel NIR, come nel caso degli ioni Nd(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) e Pr(III), mentre ioni Gd(III) emettono nel campo UV. In tutti i casi il livello emettitore è rappresentato dal livello spin-orbita a minor energia dello stato eccitato.

L'intensità delle varie transizioni dipende dalle regole di selezione basate sui numeri quantici J dello stato eccitato e fondamentale. Ad esempio, per lo ione Eu(III) sono visibili tutte le transizioni $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ con $J=0-6$, ma generalmente le transizioni $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a 615 nm e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ a 700 nm sono le più intense. Altro aspetto che determina l'intensità relativa delle singole bande di emissione, al variare del complesso, è dato dal campo dei leganti, dalla simmetria e dalla polarizzabilità della sfera di coordinazione. Inoltre esistono anche particolari bande, definite ipersensibili, che rispondono con forti variazioni di intensità a cambiamenti della simmetria del complesso e della forza del campo dei leganti. La transizione ipersensitiva più nota è la $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dello ione Eu(III).

Infine anche l'effetto Stark può apportare lievi modifiche alla struttura fine delle singole bande di emissioni f-f.

Un limite delle transizioni f-f è rappresentato dai bassi coefficienti di estinzione molare, perciò per incrementare notevolmente la fotoluminescenza nei complessi di ioni Ln(III) è necessario utilizzare leganti organici con elevati coefficienti di assorbimento nella regione UV. Il relativo meccanismo prevede l'assorbimento di un fotone da parte del legante, con conseguente promozione di un elettrone dallo stato fondamentale di singoletto S_0 a quello eccitato di singoletto S_1 , $S_0 \rightarrow S_1^*$. Il sistema ora può rilassarsi in maniera radiativa allo stato fondamentale, con relativa emissione fluorescente, o nelle opportune condizioni può avvenire un processo di *intersystem crossing* (ISC), con relativa transizione $S_1^* \rightarrow T^*$, allo stato di tripletto. Questo stato energetico può generare emissione fosforescente, ritornando allo stato fondamentale, o seguire un ulteriore percorso proibito noto come effetto antenna. Passaggio chiave dell'intero processo, questo trasferimento di energia (ET) dal legante allo ione Ln(III), $T^* \rightarrow Ln^*$, consente di ovviare al problema del basso coefficiente di assorbimento del centro metallico. Dai vari livelli eccitati spin-orbita si avrà un rilassamento del sistema fino al livello risonante, dal quale partirà l'emissione luminescente. Il meccanismo relativo all'intero processo è riportato in Figura 31.

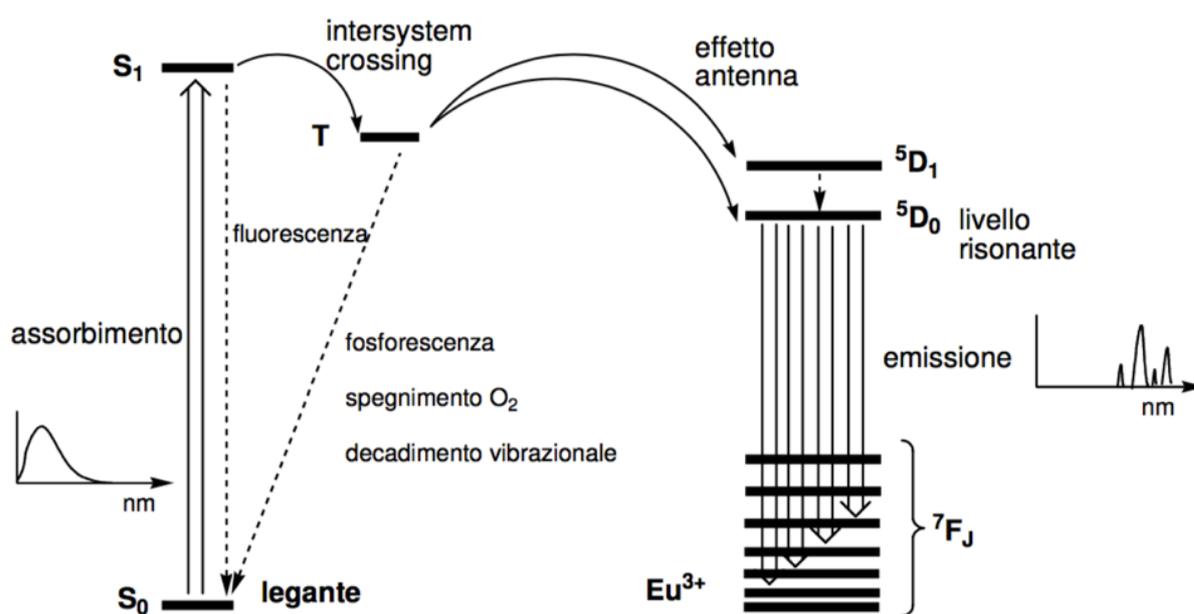


Figura 31. Meccanismo dell'effetto-antenna in complessi di ioni $Eu(III)$.

Dallo stato di tripletto del legante sono possibili percorsi che portano allo spegnimento della luminescenza. Il trasferimento energetico metallo-legante può essere limitato, o inibito, dall'interazione con l'ossigeno dell'aria o da processi di rilassamento

vibrazionale dovuti a molecole d'acqua, in soluzione o dall'umidità atmosferica, che interagiscono con lo ione Ln(III) [54] [55] [56] [57].

Affinché questo processo conduca ad elevata luminescenza si deve favorire l'effetto antenna, fenomeno osservato per la prima volta nel 1942 da parte di Weissman in β -dichetonato complessi di Eu(III) [58]. A tal scopo l'energia dello stato di tripletto del legante deve essere ad energia superiore del livello risonante dei lantanidi, al fine di agire efficacemente come antenna per il centro metallico, 17200 cm^{-1} per Eu(III) e 20400 cm^{-1} per Tb(III), ma limitando eventuali processi di *back-energy transfer*. Inoltre questo livello energetico deve essere sufficientemente vicino al livello spin-orbita dello ione Ln(III), al fine di consentire la sovrapposizione delle funzioni d'onda, nell'ordine di $1800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ per un complesso di Eu(III) [57].

L'effetto antenna dipende fortemente dalla distanza media, d , tra legante antenna e metallo e si può verificare con due differenti meccanismi di trasferimento energetico. Il primo è il meccanismo Dexter (*double exchange*), nel quale è coinvolto uno scambio elettronico tra antenna e lantanide, con proporzionalità e^{-d} . Invece nel meccanismo Förster (*dipolar-dipolar*) è presente un trasferimento diretto tra l'energia assorbita dall'antenna al centro metallico, senza scambio di elettroni e con proporzionalità d^{-6} [59]. Un ulteriore meccanismo è possibile per gli ioni lantanidi con lo stato divalente accessibile, come nel caso dell'itterbio. In queste condizioni il cromoforo assorbe la radiazione elettromagnetica ed attraverso un trasferimento monoelettronico ridurrà lo ione Ln(III) a Ln(II). Successivamente si ha il ritorno spontaneo allo stato eccitato trivalente, con possibile emissione luminescente [60].

Gli studi sui complessi luminescenti con centri metallici di lantanidi si focalizzano prevalentemente su Eu(III) e Tb(III), ioni che possono portare alla formazione di complessi altamente luminescenti, con emissioni centrate rispettivamente nel rosso e nel verde, mentre nel campo del vicino infrarosso la ricerca si focalizza sui complessi di Yb(III).

1.4.4 Complessi luminescenti di Ln(III) e applicazioni

Nella chimica di coordinazione dei lantanidi, il principale stato di ossidazione è quello trivalente, data l'elevata elettropositività di questi elementi allo stato metallico.

La bassa energia e la caratteristica forma degli orbitali 4f non consente la formazione di legami di coordinazione, perciò gli elettroni 4f non sono di valenza ma piuttosto sono assimilabili ad elettroni di *xenon core*. Sono gli orbitali 6s, 6p e 5d, vuoti in questo stato

di ossidazione, che vengono coinvolti nella formazione di legami di coordinazione, rendendo la reattività di queste specie simile a quella dei centri metallici di transizione d^0 . Differenti reattività nella serie lantanidi sono riconducibili prevalentemente al differente raggio ionico.

Essendo considerati gli ioni Ln(III) acidi *hard*, secondo la teoria *Hard and Soft Acids and Bases* (HSAB) di Pearson, saranno favoriti legami di coordinazione con una forte componente elettrostatica. Elevata affinità si riscontra dunque per leganti *hard* di tipo anionico o neutro, contenenti atomi fortemente elettronegativi quali fluoro, ossigeno e azoto. Perciò si deduce che i complessi di ioni Ln(III) saranno particolarmente sensibili all'ossigeno nell'atmosfera e all'umidità, che porta sempre alla formazione di acquo-complessi.

I complessi di ioni Ln(III) esibiscono una elevata varietà di numeri di coordinazione, da 6 a 12, ma ad esclusione di alcuni esempi di complessi coordinati a 2-5 leganti, le geometrie più comuni e stabili prevedono da 6 a 9 atomi nella prima sfera di coordinazioni.

Le geometrie di coordinazione possibili sono determinate prevalentemente dalla repulsione elettrostatica tra i differenti atomi donatori coordinati al centro metallico, effetto del primo ordine, e dall'ingombro sterico dei leganti, effetto del secondo ordine. Essendo le sfere di coordinazione difficili da saturare è comune la formazione di strutture a ponte.

Il gran numero di geometrie di coordinazione e la quasi totale assenza dell'energia di stabilizzazione del campo cristallino (CFSE), dovuta all'elevata schermatura degli elettroni 4f, differenziano notevolmente la chimica di coordinazione degli ioni Ln(III) da quella dei metalli di transizione.

Sono noti complessi di ioni Ln(III) con tutti gli alogenuri. LnF_3 presenta i legami di coordinazione più stabili, grazie alla elevata elettronegatività degli ioni fluoruro, rendendo le specie fluoro-idrate insolubili. Gli altri composti alogenurici LnX_3 , con $X = \text{Cl}, \text{Br} \text{ e } \text{I}$, sono invece ampiamente utilizzati come precursori per la chimica di coordinazione dei lantanidi, dato che il legame Ln-X può essere facilmente idrolizzato [61] [62].

Complessi luminescenti di ioni Ln(III) necessitano di sfere di coordinazione saturate da leganti-antenna, caratterizzati da porzioni aromatiche ed un sistema π esteso, con elevato coefficiente di assorbimento e capaci di favorire processi ISC. A questo scopo

i leganti più efficaci sono i β -dichetonati, i derivati dell'acido dipicolinico (DPA) e del cyclen.

I β -dichetonati rappresentano i leganti-antenna più utilizzati e vengono classificati come leganti anionici O-donatori bidentati in grado di conferire notevoli proprietà fotoluminescenti al relativo complesso di ioni Ln(III). Preparati per α -deprotonazione tra i due carbonili con una base debole, costituiscono una vasta classe di leganti, data la possibilità di variare i sostituenti, al fine di modulare le proprietà elettroniche e steriche. Il capostipite di questi leganti è l'acetilacetato (acac), base coniugata dell'acetilacetone (Hacac), che presenta due gruppi metilici in α ad entrambi i carbonili. Sono comuni anche altri sostituenti alchilici o fluorurati, come ad esempio il trifluoroacetilacetato (Hhfac), o con porzioni aromatiche o eteroaromatiche, come il 1,3-dibenzoilmetano (Hdbm), o una loro combinazione come nel legante-antenna tenoiltrifluoroacetato (Htta). In Figura 32 sono riportati alcuni esempi dei più comuni leganti β -dichetonati.

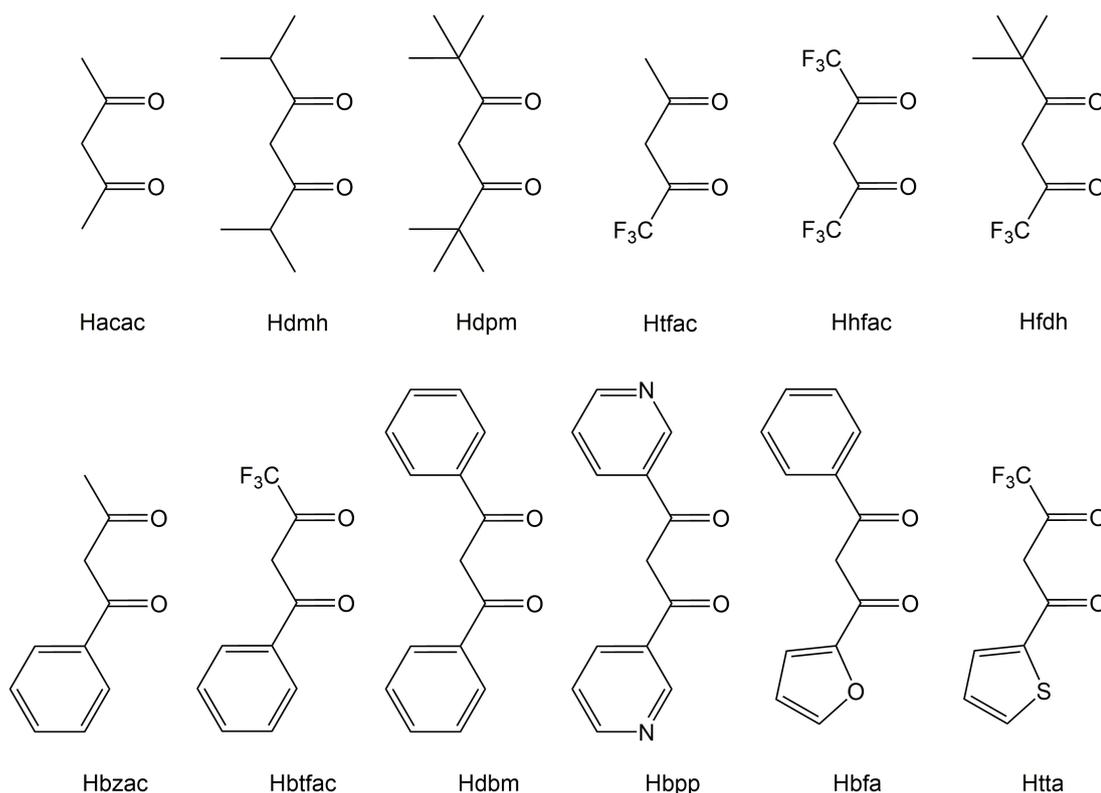


Figura 32. Esempi di leganti β -dichetonati.

Le tre principali tipologie di β -dichetonato-complessi di ioni Ln(III) sono: i tris(β -dichetonato) complessi, gli addotti con base di Lewis del tris(β -dichetonato) complessi e i tetrakis(β -dichetonato) complessi.

Nella prima tipologia il centro metallico si coordina a tre leganti, $[\text{Ln}(\beta\text{-dike})_3]$, generando complessi neutri ma coordinativamente insaturi, ad eccezione della specie $[\text{Lu}(\text{}^t\text{BuC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{}^t\text{Bu})_3]$ dove i sostituenti ingombrati stericamente ed il ridotto raggio ionico di Lu(III) consentono l'ottenimento del complesso mononucleare. Generalmente la sfera di coordinazione dello ione Ln(III) viene saturata a seguito della formazione di polimeri di coordinazione, con leganti a ponte, o più semplicemente con la coordinazione di una molecola di acqua o di solvente. In alternativa si può introdurre un ulteriore legante, quali basi di Lewis N,O-donatrici, per formare complessi $[\text{Ln}(\beta\text{-dike})_3\text{L}]$, con efficienti chelanti (L) come 2,2'-bipiridile (bipy), 1,10-fenantrolina (phen), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (bath), 2,2':6',2''-terpiridina (terpy) o eteri polidentati come il glicole etilenico (monoglyme). Ulteriore importante classe di leganti è costituita dai composti a base di fosforo pentavalente con frammenti $[\text{O}=\text{P}]$ -donatori. In base alla combinazione di atomi di carbonio o eteroatomi legati al fosforo si possono ottenere numerose tipologie di composti. Tra le più comuni si hanno fosfinossidi, come il trifenilfosfinossido (tppo), organofosfati, quali il tributilfosfato (tbp) o fosforammidi, quali l'esametilfosforammide (hmpa). Alcuni esempi di leganti sono riportati in Figura 33.

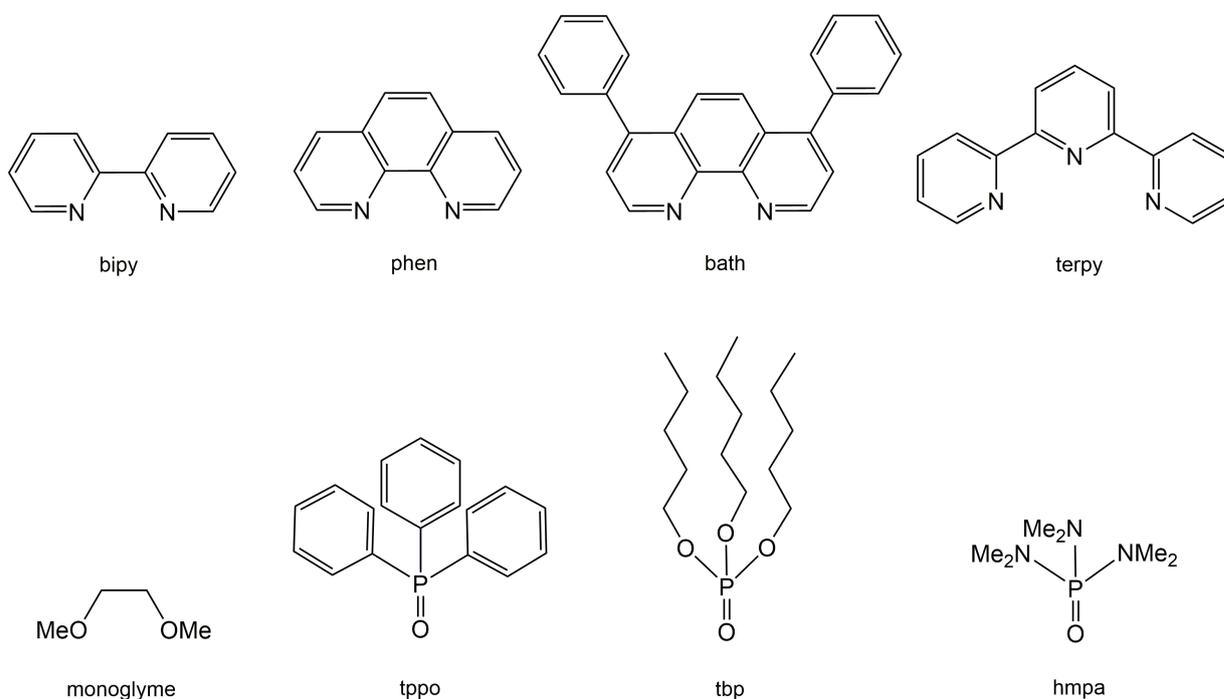


Figura 33. Esempi di leganti neutri N,O-donatori utilizzati nei β -dichetonati-complessi di Ln(III).

Infine si hanno i complessi anionici tetrakis- β -dichetonato, di geometria antiprismatica quadrata o dodecaedrica e di formula $[\text{Ln}(\beta\text{-dike})_4]^-$. Questi complessi presentano

solitamente come contro-ione: metalli alcalini, basi organiche protonate o sali di ammonio o fosfonio.

Per incrementare la luminescenza complessiva, il legante deve possedere un livello eccitato T_1 ad un'energia tale da favorire l'effetto antenna, con conseguente popolamento del livello emettitore dello ione Ln(III). A tale scopo si possono variare i sostituenti in α ai gruppi carbonilici dei leganti β -dichetonati in base al tipo di ione Ln(III) coinvolto. Ad esempio sostituenti aromatici portano i livelli T_1 ad un'energia idonea a favorire il popolamento dei livelli emettitori di Eu(III) o Yb(III) ma sfavoriscono la luminescenza nei complessi di Tb(III) [54] [63] [64].

La luminescenza dei complessi di ioni trivalenti di lantanide è alla base di molteplici applicazioni quali: display, illuminazione, telecomunicazioni, laser, inchiostri di sicurezza e marcatura, analisi immunologiche e *bioimaging*.

Complessi di Eu(III) e Tb(III) caratterizzati da elettroluminescenza ad elevata resa quantica, lunghi tempi di vita e purezze cromatiche unitarie, sono stati ampiamente sfruttati in dispositivi OLEDs. In Figura 34 sono riportati alcuni esempi dei complessi a base di Eu(III), per emissioni nel rosso, e di Tb(III), per emissioni nel verde, comunemente adoperati come emettitori negli schermi OLEDs di monitor, televisioni e smartphone.

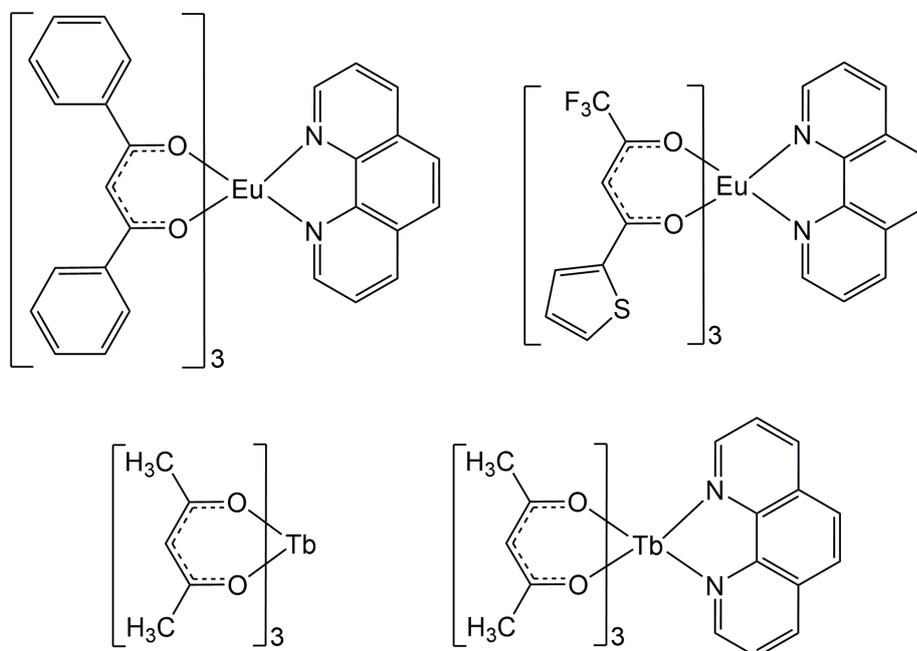


Figura 34. Esempi di complessi fotoluminescenti con emissioni nel rosso, [Eu(dbm)₃(phen)] e [Eu(tta)₃(phen)], e nel verde, [Tb(acac)₃] e [Tb(acac)₃(phen)], utilizzati negli OLED.

Altre applicazioni riguardano la produzione di lampade ad alta efficienza e basso consumo energetico e microLED.

Emissioni fotoluminescenti caratterizzate da bande strette, ricoprenti lo spettro dalla regione UV al NIR, e facilmente riconoscibili, hanno favorito l'impiego di alcuni complessi di Ln(III) in ambito diagnostico e sensoristico. In ambito medico specie luminescenti caratterizzate da elevata selettività verso differenti tessuti, alla presenza di acqua o lipidi, permettono l'identificazione di molecole, attraverso interazioni specifiche. In ambito analitico specie luminescenti di Eu(III) vengono utilizzate per l'identificazione di ioni nitrato, cloruro e acetato, grazie ad emissioni diagnostiche a seguito di interazioni con questi ioni. Alcuni complessi di Tb(III) sono invece sensibili alle variazioni di pH, a causa dell'estinzione della luminescenza a seguito della protonazione.

Ulteriore importante applicazione riguarda i sistemi di sicurezza e anticontraffazione, come ad esempio l'impiego di pigmenti a base di Eu(III) nelle banconote dell'Euro [65].

1.5 Emissione polarizzata

1.5.1 Teoria CPL

L'emissione polarizzata è un fenomeno ottico che si verifica quando la radiazione elettromagnetica emessa da un campione è polarizzata linearmente (LP), ellitticamente (EP) o circolarmente (CP).

La luminescenza polarizzata circolarmente (CPL) si verifica quando la luminescenza scaturisce da un composto chirale, non racemo. In questo caso l'emissione ha la caratteristica di essere polarizzata circolarmente verso destra o sinistra, con differenti intensità. Il metodo fisico per ottenere emissioni CPL è mostrato in Figura 35.

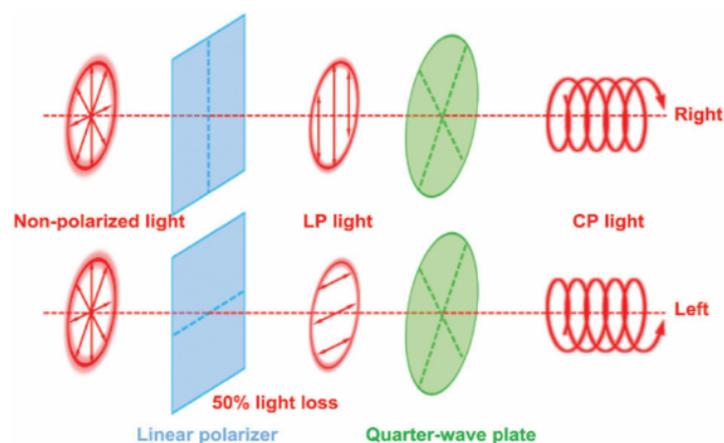


Figura 35. Metodo fisico per convertire la luce non polarizzata in linearmente polarizzata ed infine in luce polarizzata circolarmente.

Questo fenomeno trova origine in una proprietà quantistica dei fotoni, per la quale si rendono possibili due stati polarizzati circolarmente, verso destra o sinistra. Nello stato polarizzato circolarmente a destra, i vettori associati al dipolo elettrico e magnetico descrivono un'onda che si propaga con forma elicoidale in senso orario, mentre nell'altro caso i due vettori descrivono un'onda elicoidale che si propaga in senso antiorario. Perciò la polarizzazione circolare conferisce ad un fascio di luce proprietà chirali alla base delle tecniche spettroscopiche quali la CPL, che consente di indagare l'ambiente chirale di una molecola [66].

La prima misura di CPL fu condotta su cristalli chirali di uranilacetato di sodio, $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$, da parte di Samoilov nel 1948 [67], ma furono gli ulteriori approfondimenti da parte di Oosterhoff e della scuola olandese a partire dagli anni '60 che diedero slancio a questo campo e posero le basi delle tecniche di misurazione CPL [68] [69]. La CPL è definita come la differenza tra l'intensità della radiazione emessa da un campione polarizzata circolarmente verso sinistra e quella verso destra, $\Delta I = I_L - I_R$, mentre l'intensità media emessa è data dalla metà della somma di questi due parametri, $(I_L + I_R)/2$. Essendo arduo misurare l'intensità assoluta dell'emissione, si quantifica il grado di CPL in termini di fattore di dissimmetria luminescente, g_{lum} , espresso dalla seguente equazione:

$$g_{lum} = \frac{I_L - I_R}{1/2 (I_L + I_R)} = \frac{\Delta I}{I}$$

Si evince che se $g_{lum} = \pm 2$ si ha completa polarizzazione della luce emessa in uno dei due sensi mentre un valore pari a zero corrisponde a radiazioni linearmente o non polarizzate. Questo parametro si ricava dal massimo della banda di emissione di uno spettro CPL. Valori elevati si riscontrano generalmente in composti di coordinazione a base di ioni lantanidi trivalenti, con valori medi di 0.1-1, dovuti alle transizioni *metal-centred* coinvolte [70] [71].

Generalmente molecole organiche chirali esibiscono bassi valori di $|g_{lum}|$, nell'ordine di $10^{-1} - 10^{-3}$, come nel caso si presentino in strutture auto-assemblate non regolari come polimeri elicoidali non racemi o aggregati supramolecolari. Tuttavia alcune strutture chirali ad elevato grado di ordine come i cristalli liquidi colesterici polimerici (PCLCs) esibiscono straordinarie emissioni polarizzate, come l'impressionante valore di $|g_{lum}| = 1.6$ ottenuto dalla misura di elettroluminescenza polarizzata circolarmente di un OLED costruito con tre strati di riflettori PCLC [66] [72].

Per sistemi che presentano una distribuzione casuale dell'orientazione degli emettitori è stato dimostrato che il fattore di dissimmetria luminescente per una transizione $i \rightarrow j$ segue la prima delle seguenti equazioni:

$$g_{lum} = 4 \frac{|\mu_{ij}| \cdot |m_{ji}| \cos \theta_{\mu,m}}{|\mu_{ij}|^2 + |m_{ji}|^2} \quad g_{lum} = 4 \frac{m_{ji}}{\mu_{ij}} \cos \theta_{\mu,m}$$

I termini μ_{ij} ed m_{ji} rappresentano rispettivamente il vettore momento di transizione dipolo elettrico ed il momento di transizione dipolo magnetico immaginario mentre $\theta_{\mu,m}$ rappresenta l'angolo tra i due vettori. Dalla prima equazione si nota che si ottiene un elevato fattore g_{lum} quando si considerano transizioni dipolo elettrico proibite ma dipolo magnetico permesse. Per transizioni dipolo elettrico permesse il contributo di $|m_{ji}|^2$ diventa molto piccolo, $|\mu_{ij}| \gg |m_{ji}|$, perciò si avrà una dipendenza data solamente da $|\mu_{ij}|^2$, quindi si può approssimare g_{lum} con la seconda equazione sopra riportata. Questo è il motivo per il quale la spettroscopia CPL è stata ampiamente esplorata per i complessi di Ln(III), riscontrando elevati valori di g_{lum} , infatti si studiano transizioni f-f, proibite dalla regola di selezione di Laporte ma *magnetically-allowed*. Differentemente i composti organici chirali fortemente luminescenti sono più difficili da caratterizzare con tecniche CPL poiché presentano transizioni permesse, come ad esempio emissioni $\pi \rightarrow \pi^*$ per i chetoni [66] [70] [73] [74].

La spettroscopia CPL consente di misurare la differenza di intensità luminescente derivante dalla polarizzazione circolare della luce verso sinistra o destra, permettendo di ottenere informazioni riguardanti la chiralità del campione nello stato eccitato, dal quale scaturisce l'emissione. Questo aspetto denota che le tecniche CPL sono complementari alle tecniche basate sul dicroismo circolare (CD), dove si sfrutta il differente assorbimento di luce polarizzata circolarmente nei due sensi per ricavare informazioni sulla struttura chirale di un campione nello stato fondamentale. Il vantaggio delle tecniche spettroscopiche in emissione, come la CPL, è legato alla maggiore sensibilità rispetto a quelle in assorbimento, aspetto che ne aumenta le possibili applicazioni.

La spettroscopia CPL consente anche lo studio di transizioni difficilmente osservabili in assorbimento, come nel caso delle transizioni f-f dei lantanidi. Infine questa tecnica permette di scrutare una specifica transizione selezionata, aspetto fondamentale nel caso si voglia analizzare un insieme di cromofori dei quali solamente uno emetterà ad una determinata lunghezza d'onda di eccitazione [70].

1.5.2 Strumentazione CPL

I modelli di spettrometri CPL disponibili in commercio sono pochissimi, come ad esempio il JASCO CPL-300, e presentano elevati costi a causa della limitata diffusione di questo campo dell'ottica ancora in fase di sviluppo. Questo aspetto ha portato i ricercatori a condurre misure di CPL con strumentazioni *home-built*, ovvero assemblate a partire da componentistiche ottiche ed elettroniche commerciali. Ulteriore vantaggio è dato anche dalla possibilità di poter modificare o cambiare agevolmente le sorgenti o altri componenti in base alle necessità [75]. La progettazione base di uno spettrometro CPL *custom-made* segue generalmente lo schema in Figura 36, basato sull'approccio tecnologico di Muller e collaboratori [73], ma esistono differenti geometrie come nel caso del gruppo di ricerca del professor Abbate [76].

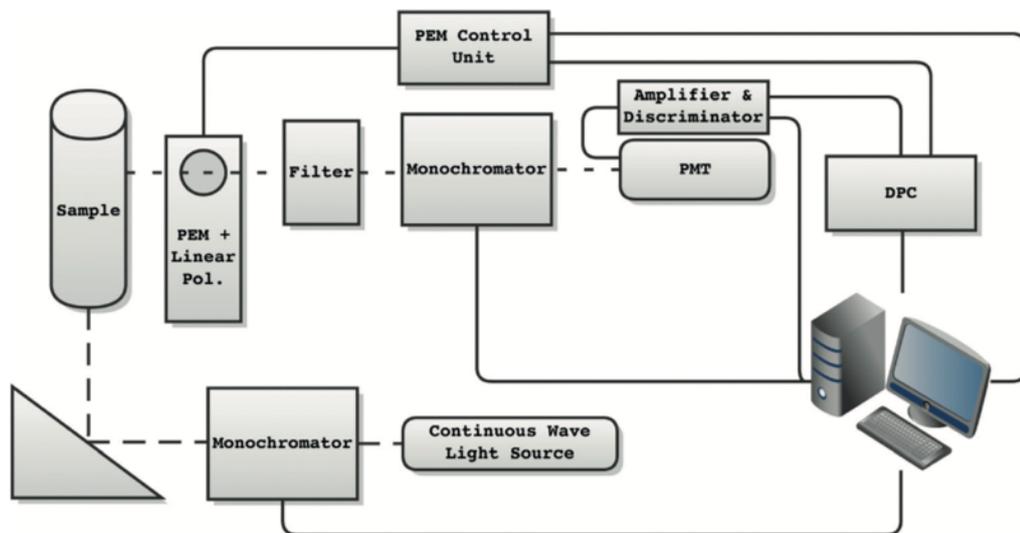


Figura 36. Diagramma a blocchi di un generico strumento per misure performanti di CPL.

Generalmente la scelta della sorgente decreta il tipo informazione che si desidera ottenere dallo spettro CPL, perciò sono comuni sorgenti laser al fine di avere elevata intensità e selettività della lunghezza d'onda o della polarizzazione. Dalla sorgente il fascio di luce attraversa un monocromatore ed arriva alla cella col campione, che genera emissione polarizzata. L'emissione luminescente passa attraverso un modulatore fotoelastico (PEM), elemento ottico che modula la polarizzazione del segnale, ed un polarizzatore lineare, successivamente un filtro ed un monocromatore. Un fotomoltiplicatore ed un amplificatore incrementano l'informazione portata dai fotoni che verrà rilevata dal detector a conteggio di fotoni, componente che può sfruttare vari approcci tecnologici.

Essenziale l'eliminazione di fonti di depolarizzazione che portino a luminescenza polarizzata linearmente, la quale può sopprimere completamente il segnale CPL, di conseguenza non sono presenti elementi ottici tra la cella contenente il campione ed il modulatore fotoelastico. Per misure più accurate di particolari campioni si possono ruotare i componenti PEM e polarizzatore lineare, al fine di trovare l'angolo più adatto per incrementare il segnale.

Il tempo necessario per collezionare uno spettro CPL dipende dall'intensità luminescente della specie che si analizza e dalla relativa "chiralità" della transizione, tempi maggiori sono necessari per transizioni con bassi valori di g_{lum} di specie debolmente luminescenti per ottenere minime percentuali di errore.

Dato che questi strumenti CPL sono esemplari unici, assemblati dai singoli ricercatori, è essenziale assicurarsi che lo strumento sia regolarmente testato e calibrato, al fine di ottenere elevate accuratezze nella misurazione di g_{lum} , anche per piccoli gradi di polarizzazione circolare della emissione totale. Perciò si utilizzano standard di calibrazione per assicurarsi che l'ampiezza ed il segno del segnale CPL siano corretti, al fine di poter confrontare spettri CPL ottenuti con differenti strumenti. Tra i vari metodi di calibrazione, il più diffuso sfrutta la misurazione di una specie chirale nota in soluzione [73] [76] [77] [78] [79]. Gli standard CPL più utilizzati sono il complesso $[Eu\{(+)\text{-facam}\}_3]$, con facam = 3-trifluoroacetil-(+)-canforato, in DMSO [80] e il più recente complesso $[Eu\{(R,R)\text{-}(BPEPC)\}_3]^{3+}$, con BPEPC = N,N'-bis(1-feniletile)-2,6-piridincarbosammide, in MeCN [81] [82] o simili evoluzioni del legante BPEPC [83].

1.5.3 Complessi CPL

Sono molteplici i sistemi luminescenti chirali non racemi che mostrano emissioni polarizzate, tra i più comuni si hanno numerose molecole organiche, coppie ioniche, composti di coordinazione, polimeri, aggregati supramolecolari e sistemi biochimici [66]. Rivolgendo l'attenzione sui composti di coordinazione, si riscontra che i complessi con centri metallici di ioni lantanidi trivalenti, in particolare Eu(III) e Tb(III), rappresentano una delle classi più vaste e ampiamente studiate. Aspetto legato prevalentemente alle peculiari transizioni f-f *magnetically-allowed* coinvolte, che possono portare ad elevati valori di g_{lum} , tra i quali uno dei più alti mai misurati per la specie $Cs^+[Eu^{III}((+)\text{-hfbc})_4]$ in $CHCl_3$, pari a +1.38, mostrato in Figura 37 [84].

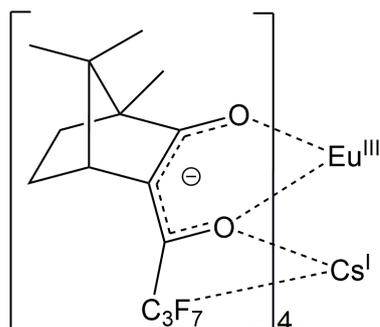


Figura 37. Complesso $\text{Cs}^{\text{I}}[\text{Eu}^{\text{III}}((+)\text{-hfbc})_4]$.

Composti di Ln(III) con proprietà luminescenti chirali devono possedere necessariamente un'ambiente chirale, conferito dall'arrangiamento dei leganti attorno allo ione metallico emettitore o dagli stessi leganti chirali. Nel primo caso le strutture più comuni sono a doppia o tripla elica mentre nel secondo il legante stesso possederà una struttura elicoidale.

L'uso di leganti achirali porta generalmente alla formazione di una miscela racemica che necessita di una successiva risoluzione. Essendo questa operazione complessa per sistemi con leganti labili, come nei complessi di Ln(III), si introducono leganti chirali al fine di ottenere una miscela diastereomerica, facilmente separabile nei suoi componenti. In generale l'approccio che sfrutta leganti chirali è più comune poiché porta sempre a luminescenza chirale [71] [85] [86]. In Figura 38 sono riportati alcuni dei leganti utilizzati per ottenere composti di coordinazione CPL con Eu(III) e Tb(III).

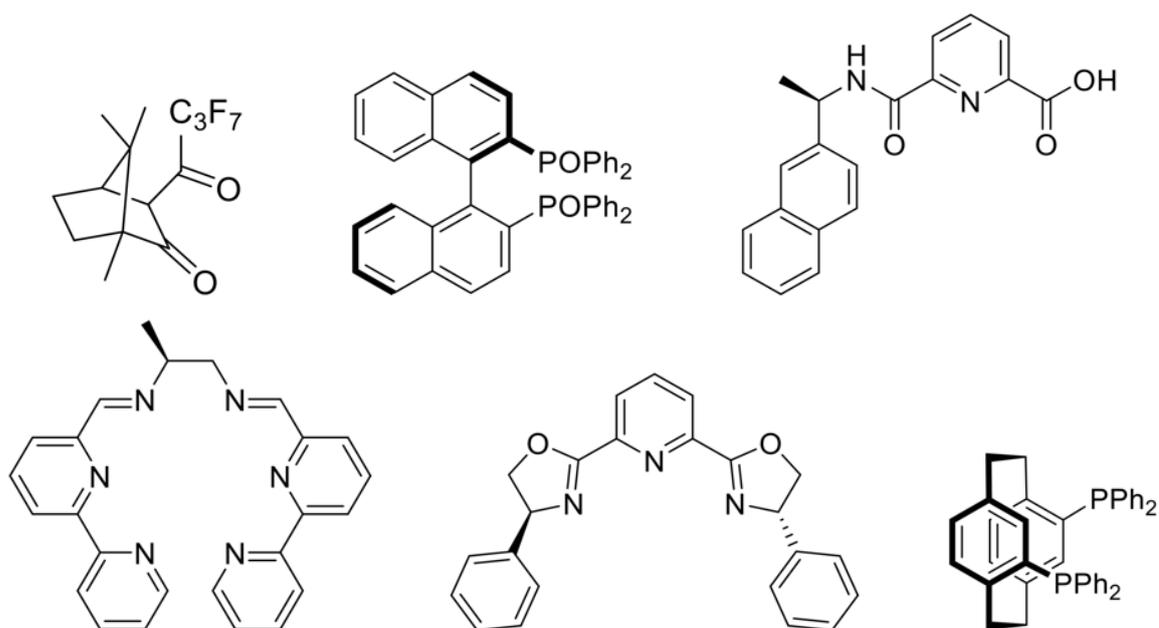


Figura 38. Esempi di leganti utilizzati per complessi di Ln(III) a luminescenza CP.

Dei vari esempi noti di complessi con leganti achirali che portano alla formazione di strutture ad elicità Δ e Λ , degni di nota sono i complessi Δ -[Tb(DPA) $_3$] $^{3-}$ e Λ -[Tb(DPA) $_3$] $^{3-}$, formati con la base coniugata dell'acido dipicolinico ed ampiamente studiati per applicazioni in ambito biosensoristico [73].

Tra i molteplici esempi di complessi con almeno un legante enantiopuro, notevoli sono due complessi CPL con leganti [O=P]-donatori, [(Eu $_4$ L $_4$)(R/S-BINAPO) $_4$] e [(Eu $_4$ L $_4$)(DPEPO) $_4$], dove L = 4,4',4''-tris(4,4,4-trifluoro-1,3-diossobutil)trifenilammina e DPEPO = bis-[2-(difenilfosfino)fenil] etere. Questi complessi hanno evidenziato elevati coefficienti di estinzione molare, altissime rese quantiche, rispettivamente $\Phi = 81\%$ e $\Phi = 68\%$, e notevoli $|g_{lum}|$, rispettivamente 0.20 e 0.11. Singolare è stata la sintesi del complesso [(Eu $_4$ L $_4$)(DPEPO) $_4$], ottenuto a partire dal primo complesso, attraverso una sostituzione del legante chirale BINAPO con DPEPO. Questo stratagemma ha permesso un arricchimento enantiomerico indotto dall'effetto di memoria chirale, evitando processi di risoluzione cromatografica [87].

Altro interessante complesso CPL con un legante [O=P]-donatore è stato ottenuto da Koiso e collaboratori, i quali hanno sintetizzato un polimero di coordinazione a struttura elicoidale, [Eu(hfa) $_3$ ((R)-bidp)] $_n$, dove hfa = esafluoroacetilacetato e (R)-bidp = (R)-1,1'-binaftil-2,2'-bis-(difenilfosfinato), legante fosfinato ottenuto a partire dal (R)-BINOL (Figura 39). Il composto ha mostrato notevoli proprietà luminescenti sia allo stato solido che in soluzione [88].

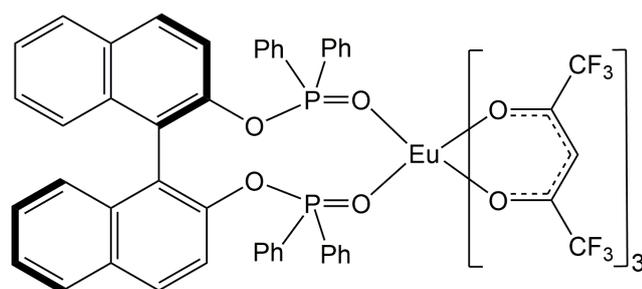


Figura 39. Complesso [Eu(hfa) $_3$ ((R)-bidp)].

Sono noti anche molti esempi di complessi luminescenti formati da metalli di transizione che esibiscono proprietà CPL, a seguito di transizioni MLCT. Anche in questo caso la chiralità ad elica è conferita dalla simmetria della struttura del complesso o da un legante chirale. I composti più studiati sfruttano centri metallici quali: Cr(III), Ru(II), Re(I), Ir(III) e Pt(II). Essendo il Cr(III) inerte, risulta essere adatto a formare complessi a simmetria ad elica del centro metallico. Il primo esempio fu riportato nel 1967 da parte di Emeis e Oosterhoff per il complesso [Cr(en) $_3$] $^{3+}$, con il legante etilendiammina [68].

Più recentemente sono stati ottenuti complessi più efficienti a simmetria elicoidale di Cr(III) con leganti tridentati, $[\text{Cr}(\text{dqp})_2]^{3+}$ e $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$, con $\text{dqp} = 2,6\text{-di}(\text{chinolin-8-il})\text{piridina}$ e $\text{ddpd} = N^2, N^6\text{-dimetil-}N^2, N^6\text{-di}(\text{piridin-2-il})\text{piridina-2,6-diammina}$, i quali esibiscono elevate rese quantiche e g_{lum} , rispettivamente di 0.2 e di 0.093 [89] [90]. Complessi di Ru(II) quali $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$, sono da tempo noti esempi di emettitori CPL [91] e promettenti composti elettroluminescenti (CP-ECL) [92]. Gli altri centri metallici citati sono considerati labili, perciò quasi sempre si possono formare complessi CPL solamente con la presenza di leganti a struttura elicenica. Pur non presentando notevoli caratteristiche CPL, anche alcuni complessi di Pt(II) ed Ir(III) sono stati impiegati con successo per CP-OLEDs [93]. In Figura 40 sono riportati alcuni esempi.

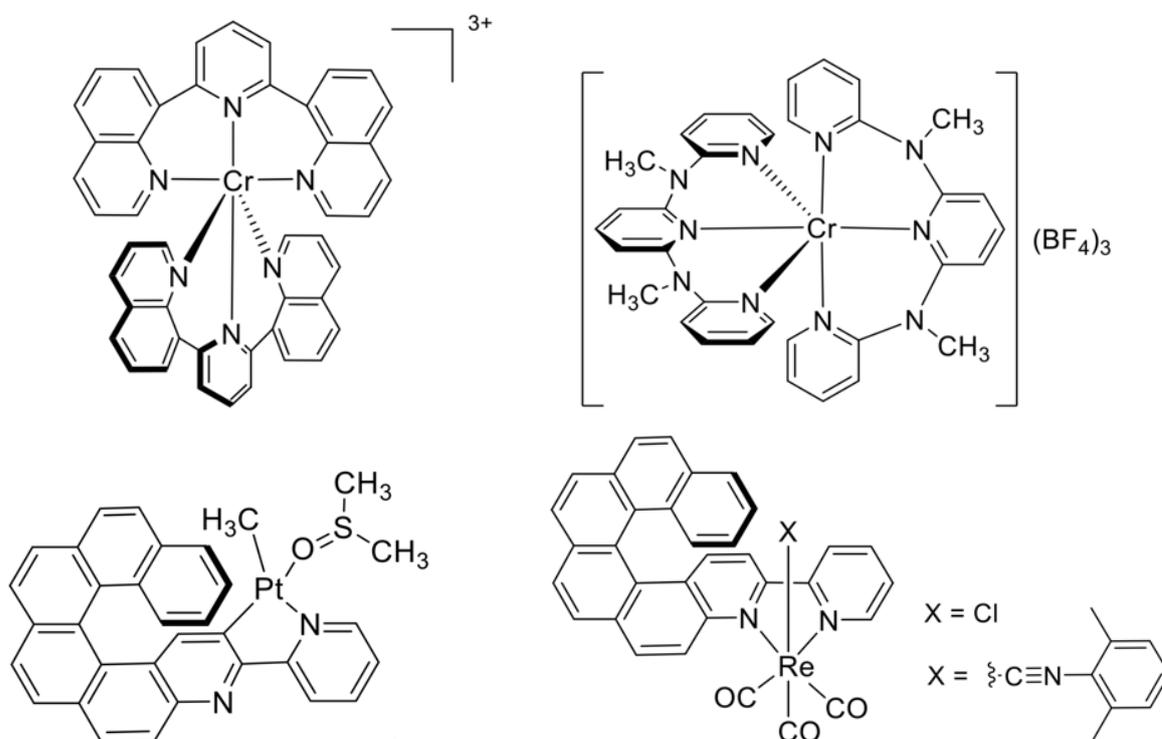


Figura 40. Esempi di complessi CPL con centri metallici del blocco d.

In letteratura è stato riportato recentemente un esempio di emissione CPL derivante da un composto a base di Mn(II), allo stato solido. Nel dettaglio il gruppo di ricerca di Zhao et al. ha sintetizzato un complesso ibrido organico-inorganico, $[\text{K}(\text{dibenzo-18-crown-6})]_2\text{MnX}_4$, con cloruro e bromuro (Figura 41), riuscendo a cristallizzarlo in una struttura monoclinica, il cui intorno chirale ha conferito proprietà luminescenti polarizzate circolarmente nei due sensi [94].

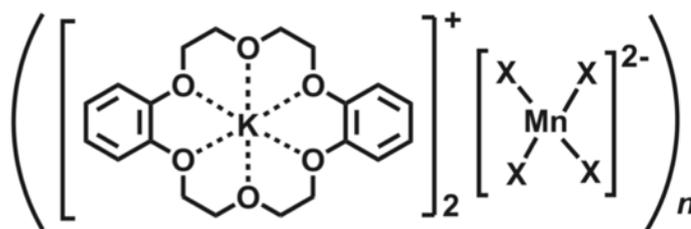


Figura 41. complesso $[K(\text{dibenzo-18-crown-6})]_2\text{MnX}_4$.

Nell'ottica di ottenere emissione CPL modulabile OFF/ON, un vasto gruppo di ricerca guidato dal professor Cuerva ha ampiamente indagati molteplici cationi metallici, tra i quali Mn(II), per la formazione di complessi con polialchini aromatici funzionalizzati con gruppi solfoossido (*o*-OPEs). In particolare il segnale CPL del complesso paramagnetico con Mn(II) è risultato essere molto debole, paragonabile a quello del legante libero [95]. Sebbene il centro metallico Mn(II) sia un candidato valido per emissioni CPL e sia compatibile con l'induzione chirale generata da leganti enantiopuri, risulta spesso formare complessi con leganti labili. Questo aspetto preclude la possibilità di sfruttare alcune tecniche di separazione degli isomeri, come quelle cromatografiche [96].

1.5.4 Applicazioni CPL

L'emissione polarizzata preferenziale in uno dei due sensi conferisce alla luce emessa un nuovo grado di libertà, un parametro prezioso. Questo aspetto ha fatto accrescere un interesse sempre maggiore nei confronti dei composti CPL, grazie anche alle molteplici promettenti applicazioni realizzate o previste, in svariati campi.

In particolare efficienti emettitori CPL sono stati utilizzati per ottenere CP-OLEDs, ovvero dispositivi in grado di emettere direttamente elettroluminescenza polarizzata circolarmente, al fine di sviluppare display ad alta efficienza, 3D e con filtri antiriflesso [97] [98] [99].

Altre potenziali applicazioni in questo settore prevedono la possibilità di sviluppare archiviazioni ottiche dei dati, nuovi sistemi di comunicazione ottica e *quantum optical computing* [93]. Inoltre complessi CPL possono fungere da *security tags* aumentando la sicurezza di dati archiviati o fornendo un ulteriore sistema di criptazione delle informazioni.

La selettività dell'emissione CPL risulta valida anche per metodi di quantificazione biochimici o per il tracciamento di biomarcatori. In campo bioanalitico sono stati utilizzati emettitori CPL come sonde per bioanalisi, nelle quali l'emissione CPL aggiunge informazioni estremamente importanti in ambienti chirali complessi ed intricati come i

mezzi biologici [100] [101]. In generale i composti CPL possono essere validi *probes* poiché altamente specifici grazie alle loro proprietà ottiche, utili per il rilevamento e riconoscimento di biomolecole chirali, data la possibile interazione preferenziale tra un composto CPL e determinate molecole otticamente attive. Sempre in ambito biochimico si punta allo sviluppo di tecniche a microscopia CPL, nella quale i dati raccolti da sonde CPL vengono uniti ad informazioni spaziali.

Anche se nell'ultimo decennio si è sviluppato un interesse sempre maggiore per i composti CPL e le loro possibili applicazioni, una delle più grandi limitazioni rimane tutt'ora il limitato sviluppo e gli elevati costi delle tecniche spettroscopiche CPL [71] [102].

1.6 Scopo tesi

La chimica dei complessi luminescenti di Mn(II) ed Eu(III) sfrutta ampiamente l'efficiente classe di leganti [O=P]-donatori. Negli ultimi anni sono state riportate in letteratura un crescente numero di specie luminescenti di Mn(II) con questa tipologia di leganti, quali fosfinossidi e fosforammidi, con differenti estensioni del sistema π e rigidità della struttura. Anche per il centro metallico Eu(III) si hanno molteplici esempi di complessi a base di leganti organofosforici che conferiscono notevoli proprietà luminescenti. Nonostante queste premesse, non sono stati ancora studiati complessi neutri di Mn(II) con leganti di tipo fosfonato, e limitati sono gli studi sui lantanidi.

L'obiettivo di questa tesi è focalizzato sulla preparazione di composti fosfonati come potenziali leganti da introdurre nella sfera di coordinazione di centri metallici di Mn(II) ed Eu(III). Isolati i relativi complessi, le caratterizzazioni si concentreranno sulle proprietà fotofisiche.

Un ulteriore scopo della tesi è l'introduzione di porzioni chirali nei leganti fosfonati, al fine di verificarne la possibile presenza di emissione luminescente polarizzata circolarmente in una futura estensione degli studi.

2. Parte sperimentale

2.1 Strumentazione

Tutte le reazioni che hanno coinvolto la formazione di composti di coordinazione sono state eseguite in atmosfera inerte, sotto N₂, all'interno di un glove-box opportunamente configurato per sintesi inorganiche.

Gli spettri IR sono stati registrati con uno spettrometro Perkin-Elmer Spectrum One, nella regione tra i 4000 e 400 cm⁻¹. Campioni stabili all'aria sono stati dispersi in KBr, mentre i complessi igroscopici sono stati depositati tra due finestre di KBr o NaCl all'interno di un portacampioni a tenuta stagna.

Gli spettri di assorbimento Uv-Vis sono stati ottenuti tramite uno spettrometro Perkin-Elmer Lambda 35, operante nella regione tra i 235 e 700 nm, a temperatura ambiente, su campioni disciolti in CH₂Cl₂.

Gli spettri di emissione (PL), di eccitazione (PLE) e tempi di vita (FTL) sono stati collezionati mediante uno spettrofluorimetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-3. Per le misure PL e PLE è stata utilizzata una lampada allo xenon come sorgente ad emissione continua, accoppiata a due monocromatori a reticolo Czerny-Turner. Le misure dei tempi di vita sono state condotte impiegando sorgenti LED UV a luce pulsata (Horiba SpectraLed). Il rivelatore è composto da un monocromatore a singolo reticolo iHR320, accoppiato ad un fotomoltiplicatore Hamamatsu R928. La tecnica utilizzata per questa misura è la *Multi-Channel Scaling* (MCS). Le misure di resa quantica sono state effettuate impiegando uno spettrometro OceanOptics HR4000GC UV-NIR accoppiato tramite fibra ottica ad una sfera integratrice, usando un LED centrato a 365 nm come fonte di eccitazione.

Caratterizzazioni tramite spettroscopia di risonanza magnetica nucleare sono state eseguite con gli spettrometri NMR Bruker Avance 300 e Ascend 400, operanti rispettivamente alle frequenze protoniche di 300.13 MHz e 400.13 MHz. I *chemical shift* ¹H e ¹³C {¹H} sono riferiti alla frazione parzialmente deuterata del solvente, a sua volta riferita al tetrametilsilano. Lo spostamento chimico di ³¹P {¹H} è riportato in riferimento a H₃PO₄ 85% in H₂O, considerando positivi gli spostamenti a campi minori, mentre gli spettri ¹⁹F NMR sono riferiti a CFCl₃ come standard esterno. I campioni sono stati solubilizzati in CDCl₃ o in (CD₃)₂SO.

Misure di suscettività magnetica sono state condotte su campioni solidi a temperatura ambiente mediante una bilancia magnetica Sherwood Scientific MK1. Le misure sono state corrette per il contributo diamagnetico con costanti di Pascal tabulate [103].

I punti di fusione sono stati ottenuti mediante uno strumento Falc 360D, equipaggiato con una telecamera.

2.2 Reagenti

Gli alogenuri di manganese(II) e il tricloruro di europio(III), utilizzati come precursori, sono prodotti rispettivamente da Sigma-Aldrich e da Strem. I reagenti adoperati nelle varie sintesi dei leganti quali: POCl_2Ph , $\text{PO}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}$, endo-(1S)-1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.1]eptan-2-olo ((-)-borneolo), fenolo, (S)-(-)-1,1'-bi(2-naftolo) ((S)-BINOL), dibenzoilmetano (Hdbm) e tenoiltrifluoroacetone (Htta) sono stati forniti da Sigma-Aldrich e TCI.

I solventi organici utilizzati per le reazioni sono prodotti Sigma-Aldrich e sono stati anidrificati e purificati seguendo metodiche standard e conservati in atmosfera inerte [104]. Per le caratterizzazioni NMR sono stati usati solventi deuterati forniti da Euriso-Top. Caratterizzazioni IR sono state eseguite su campioni dispersi in KBr di grado spettroscopico, prodotto da Sigma-Aldrich.

2.3 Sintesi dei leganti

2.3.1 Sintesi di difenil fenilfosfonato, $\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})$

La seguente sintesi è stata condotta apportando variazioni ad una metodica nota in letteratura [105].

All'interno di un glove box con atmosfera controllata, in un pallone da 50 mL si introducono 2.824 g (30 mmol) di fenolo in 25 mL di THF. Disciolto il reagente si aggiungono lentamente 3.366 g (30 mmol) di $\text{K}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]$ e si lascia sotto agitazione la soluzione per 30 minuti. In un pallone da 100 mL a fondo piatto si disciolgono 2.925 g (15 mmol) di POCl_2Ph in 35 mL di THF. Alla soluzione posta sotto vigorosa agitazione si aggiunge goccia a goccia la soluzione contenente il fenolo deprotonato. Si lascia procedere la reazione per 12 ore a temperatura ambiente. La successiva fase di work-up viene condotta sotto cappa. Si trasferisce la miscela di reazione in un pallone da 250 mL contenente 50 mL di acqua distillata e sotto vigorosa agitazione si allontana il THF per evaporazione a pressione ridotta. Si aggiungono 50 mL di CH_2Cl_2 e con un

imbuto separatore si estrarre il prodotto. La fase organica viene anidrificata con Na_2SO_4 , in seguito separato tramite filtrazione su gooch. Per evaporazione a pressione ridotta si concentra il prodotto, il quale viene fatto precipitare con l'aggiunta di cicloesano. Il prodotto filtrato su gooch viene asciugato sotto vuoto. Resa > 90%.

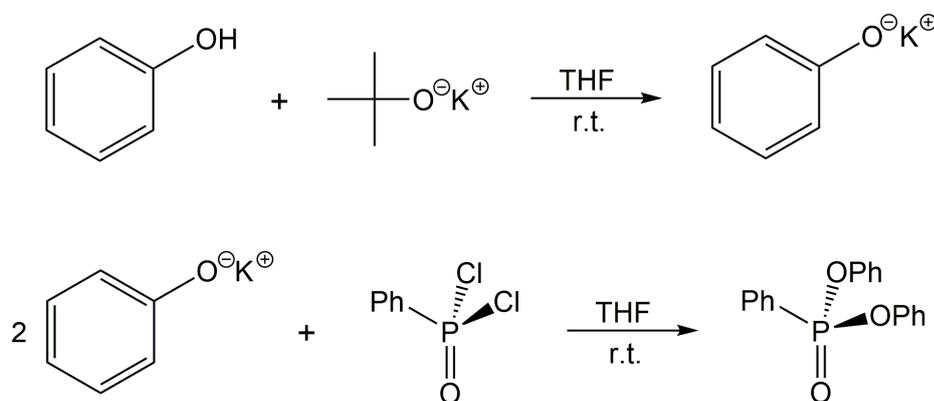


Figura 42. Sintesi di difenil fenilfosfonato.

Caratterizzazione di $\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})$

IR (KBr, cm^{-1}): 1264 $\nu_{\text{P}=\text{O}}$; 927 $\nu_{\text{P}-\text{O}}$.

UV-VIS (CH_2Cl_2 , T_{amb} , nm): < 290, 271 sh, max 265 ($\epsilon = 1500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 K) δ : 8.00 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, P-Ph^O); 7.63 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, P-Ph^P); 7.52 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, P-Ph^M); 7.32 (t, 4H, $J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, O-Ph^M); 7.22 (t, 4H, $J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, O-Ph^O); 7.12 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, O-Ph^P).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 300 K) δ : 150.41 (d, $J_{\text{PC}} = 7.7 \text{ Hz}$) O-Ph^{ipso}; 133.22 (d, $J_{\text{PC}} = 3.3 \text{ Hz}$) P-Ph^P; 132.29 (d, $J_{\text{PC}} = 10.3 \text{ Hz}$) P-Ph^O; 129.73 (d, $J_{\text{PC}} = 0.7 \text{ Hz}$) O-Ph^M; 128.66 (d, $J_{\text{PC}} = 15.8 \text{ Hz}$) P-Ph^M; 126.94 (d, $J_{\text{PC}} = 192.8 \text{ Hz}$) P-Ph^{ipso}; 125.14 (d, $J_{\text{PC}} = 1.2 \text{ Hz}$) O-Ph^P; 120.64 (d, $J_{\text{PC}} = 4.5 \text{ Hz}$) O-Ph^O.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 300 K) δ : 11.68.

M.P. = 76°C.

2.3.2 Sintesi di (S)-1,1'-bi-2-naftalene fenilfosfonato, $\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})$

La reazione di formazione di questo composto è stata condotta apportando delle modifiche ad una metodica nota in letteratura per composti analoghi [106].

In un ambiente con atmosfera controllata, si introducono 0.286 g (1 mmol) di (S)-BINOL in un pallone da 50 mL, contenente 25 mL di THF. Disciolto il reagente si aggiungono lentamente 0.224 g (2 mmol) di $K[OC(CH_3)_3]$ e si lascia sotto agitazione la soluzione per 30 minuti. In un pallone da 100 mL a fondo piatto si disciolgono 0.195 g (1 mmol) di $POCl_2Ph$ in 35 mL di THF. Alla soluzione posta sotto vigorosa agitazione si aggiunge goccia a goccia la soluzione contenente il reagente deprotonato. Dopo 12 ore di agitazione a temperatura ambiente si trasferisce la miscela di reazione in un pallone da 250 mL contenente 50 mL di acqua distillata e sotto vigorosa agitazione si allontana il solvente di reazione tramite evaporazione a pressione ridotta. Si aggiungono 50 mL di CH_2Cl_2 e con un imbuto separatore si estrare il prodotto. La fase organica viene anidrificata con Na_2SO_4 , separato successivamente tramite filtrazione. Mediante evaporazione a pressione ridotta si concentra il prodotto, che viene fatto precipitare con l'aggiunta di n-esano. Il prodotto filtrato su gooch viene asciugato sotto vuoto. Resa > 80%.

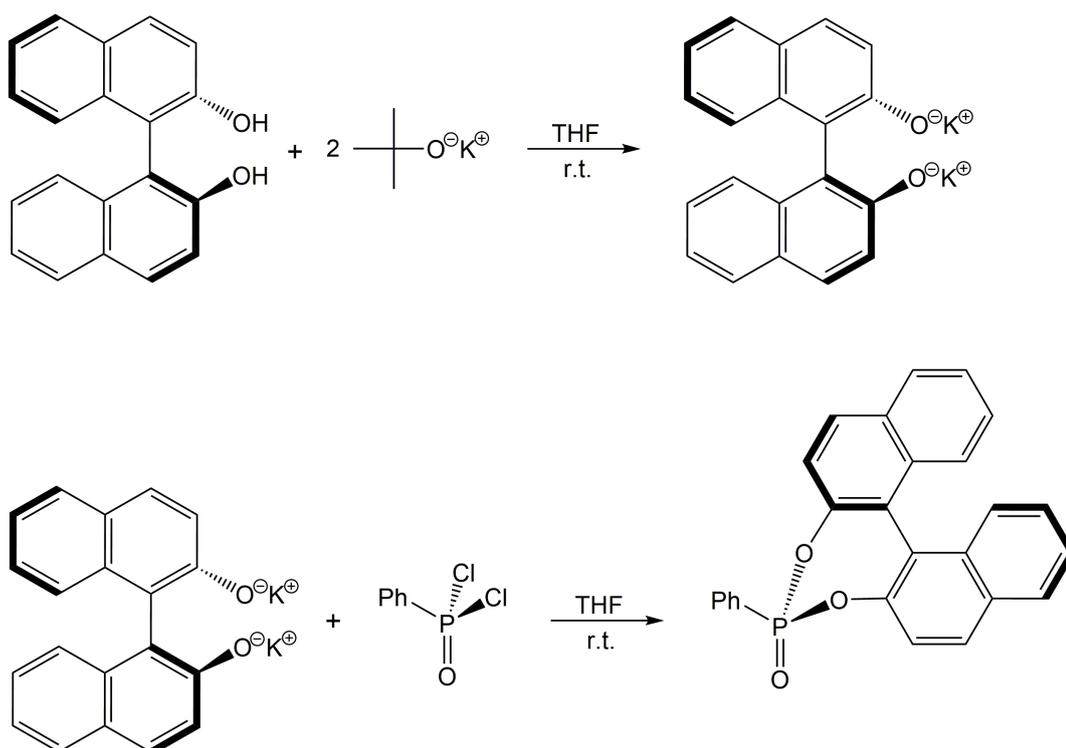


Figura 43. Sintesi di 1,1'-bi-2-naftalene fenilfosfonato.

Caratterizzazione di $O=P(S-BINOL)(Ph)$

IR (KBr, cm^{-1}): 1621 - 1433 (ν_{arom}); 1222 $\nu_{P=O}$.

UV-VIS (CH_2Cl_2 , T_{amb} , nm): < 345, 304 ($\epsilon = 8500 M^{-1}cm^{-1}$).

PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 350 \text{ nm}$, nm): 400 max, 450, 482, 519, 561 sh.

PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{emissione}} = 520 \text{ nm}$, nm): < 475, 446 max, 418, 393, 349.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 K) δ : 8.11 - 7.02 CH.

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 300 K) δ : 133.60 - 117.79 CH.

$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 300 K) δ : 27.16.

M.P. = 115°C.

2.3.3 Sintesi di (-)-dibornil fenilfosfonato, $\text{O}=\text{P}(\text{O-bor})_2(\text{Ph})$

La seguente preparazione è stata svolta seguendo e modificando una metodica nota in letteratura [107].

All'interno di un glove box, in atmosfera di azoto, si disciolgono 4.628 g (30 mmol) di (-)-borneolo in un pallone da 50 mL, contenente 25 mL di THF. Portato in soluzione il reagente, sotto agitazione si aggiungono lentamente 3.366 g (30 mmol) di $\text{K}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]$ e si lascia procedere la reazione a temperatura ambiente per 30 minuti. In un pallone da 100 mL si disciolgono 2.925 g (15 mmol) di POCl_2Ph in 35 mL di THF. Posta la miscela sotto vigorosa agitazione, si aggiunge goccia a goccia la soluzione precedentemente preparata e si lascia procedere la reazione tutta la notte a temperatura ambiente. La risultante miscela di reazione viene trasferita in un pallone da 250 mL contenente 50 mL di acqua distillata e sotto vigorosa agitazione si allontana il THF per evaporazione a pressione ridotta. Si estrae il prodotto con 50 mL di Et_2O e si anidifica con l'opportuna quantità di Na_2SO_4 . Dopo filtrazione, il solvente viene evaporato a pressione ridotta. Il prodotto precipita come solido per aggiunta di pentano e viene raccolto per filtrazione su gooch ed asciugato sotto vuoto. Resa > 80%.

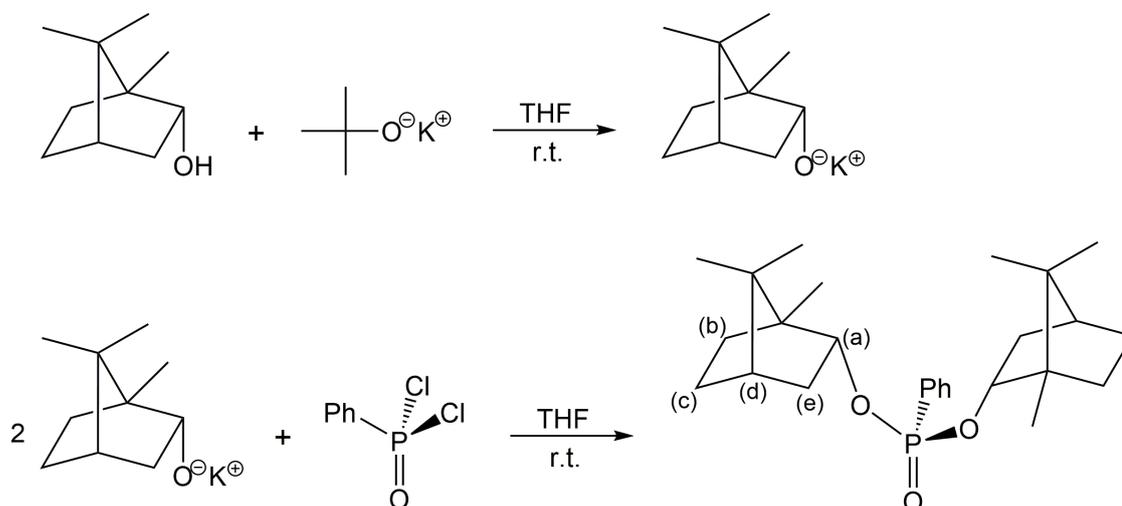


Figura 44. Sintesi di (-)-dibornil fenilfosfonato.

Caratterizzazione di $O=P(O\text{-bor})_2(Ph)$

IR (KBr, cm^{-1}): 1231 $\nu_{P=O}$.

UV-VIS (CH_2Cl_2 , T_{amb} , nm): < 305, 271, 264 max, 258.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 K) δ : 7.80 (m, 2H, Ph); 7.52 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, Ph); 7.43 (m, 2H, Ph); 4.02 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, H_a); 2.27 (m, 1H, H_e); 1.91 (m, 1H, H_b); 1.73 (m, 1H, H_c); 1.63 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, H_d); 1.25 (m, 2H, H_b , H_c); 0.96 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, H_e); 0.88 (s, 3H, Me); 0.86 (s, 3H, Me); 0.85 (s, 3H, Me).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 300 K) δ : 131.90 (d, $J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz) Ph; 131.28 (d, $J_{\text{PC}} = 10.0$ Hz) Ph; 129.86 (d, $J_{\text{PC}} = 193.4$ Hz) Ph; 128.20 (d, $J_{\text{PC}} = 15.6$ Hz) Ph; 77.35 C_a ; 49.47 C_{ipso} ; 48.00 C_{ipso} ; 45.09 C_d ; 38.90 C_e ; 28.25 C_c ; 25.92 C_b ; 20.18 Me; 18.67 Me; 13.32 Me.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 300 K) δ : 19.80.

M.P. = 65°C.

2.3.4 Sintesi di N,N,N',N' -tetrametil- P -(-)-bornilfosforammide, $O=P(O\text{-bor})(NMe_2)_2$

All'interno di un glove box, si portano in soluzione 2.314 g (15 mmol) di (-)-borneolo in 25 mL di THF in un pallone a fondo piatto da 50 mL. A questa soluzione si aggiungono lentamente 1.683 g (15 mmol) di $K[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]$ e si lascia sotto agitazione per 30 minuti. In un pallone a fondo piatto da 100 mL si introducono 2.559 g (15 mmol) di $\text{PO}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}$ in 35 mL di THF. A questa soluzione si aggiunge goccia a goccia la miscela di (-)-borneolo deprotonato e si lascia il tutto sotto vigorosa agitazione per una notte. Si trasferisce la soluzione in un pallone da 250 mL, si aggiungono 50 mL di acqua distillata e si allontana il THF per evaporazione a pressione ridotta. Si estrae il prodotto con 50 mL di Et_2O tramite imbuto separatore. Per anidrificare la soluzione si aggiunge Na_2SO_4 , successivamente separato mediante filtrazione su gooch. Utilizzando un rotavapor si allontana l'etere dietilico. L'aggiunta di pentano seguita da evaporazione porta ad un prodotto solido. Resa > 80%.

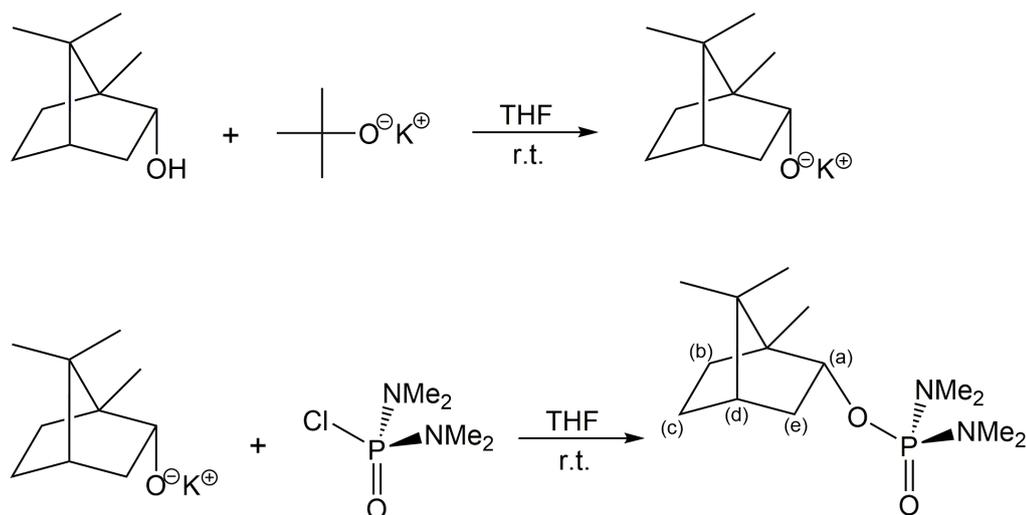


Figura 45. Sintesi di *N,N,N',N'*-tetrametil-*P*-(-)-bornilfosforammide.

Caratterizzazione di $O=P(O\text{-bor})(NMe_2)_2$

IR (KBr, cm^{-1}): 1216 $\nu_{P=O}$.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 K) δ : 3.93 (ddd, 1H, $J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H_a); 2.57 (d, 6H, $J_{\text{PH}} = 9.8$ Hz, NMe_2); 2.56 (d, 6H, $J_{\text{PH}} = 9.8$ Hz, NMe_2); 2.20 (m, 1H, H_e); 1.83 (m, 1H, H_b); 1.66 (m, 1H, H_c); 1.55 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, H_d); 1.17 (m, 2H, H_b , H_c); 0.88 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 13.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, H_e); 0.80 (s, 3H, Me); 0.79 (s, 3H, Me); 0.78 (s, 3H, Me).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 300 K) δ : 77.29 C_a ; 49.47 C_{ipso} ; 47.99 C_{ipso} ; 45.10 C_d ; 38.99 C_e ; 36.61 (d, $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz) NMe_2 ; 36.52 (d, $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz) NMe_2 ; 28.27 C_c ; 25.91 C_b ; 20.17 Me; 18.66 Me; 13.31 Me.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 300 K) δ : 19.13.

M.P. = 110°C.

2.4 Sintesi dei complessi di Mn(II)

2.4.1 Reazioni tra MnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) e $\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})$

In atmosfera controllata si pongono 0.5 mmol dell'opportuno alogenuro di manganese in un pallone da 50 mL a fondo piatto. Disciolto il reagente in 35 mL di EtOH si aggiunge gradualmente $\text{PO}(\text{OPh})_2(\text{Ph})$ (0.310 g, 1 mmol) e si lascia sotto vigorosa agitazione la miscela di reazione per una notte. Mediante evaporazione a pressione ridotta si allontana il solvente e si aggiunge Et_2O al fine di far precipitare un prodotto solido, che

viene filtrato su gooch. Il prodotto risultante è posto in essiccatore e conservato in atmosfera inerte. Resa > 70% in tutti i casi.

Caratterizzazione di $O=P(OPh)_2(Ph) + MnCl_2$

IR (KBr, cm^{-1}): 1229 $\nu_{P=O}$; 936 ν_{P-O} .

PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione} = 270$ nm, nm): 652 (${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$), FWHM = 2400 cm^{-1}).

PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{emissione} = 650$ nm, nm): 531 (${}^4G \leftarrow {}^6A_1({}^6S)$); 444, 417 (4P , ${}^4D \leftarrow {}^6A_1({}^6S)$); 366, 351 (${}^4F \leftarrow {}^6A_1({}^6S)$); < 350 (leganti).

τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione} = 265$ nm, $\lambda_{emissione} = 650$ nm, μs): 916.

Φ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione} = 365$ nm): 1%.

χ_{corr}^M ($M = 746.08$ g mol^{-1} , c.g.s.u.): $3.37 \cdot 10^{-2}$.

M.p. > 230°C.

Caratterizzazione di $[MnBr_2\{O=P(OPh)_2(Ph)\}_2]$

IR (KBr, cm^{-1}): 1236 $\nu_{P=O}$; 961 ν_{P-O} .

PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione} = 270$ nm, nm): 510 (${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$), FWHM = 2700 cm^{-1} . **Coordinate CIE 1931**: $x = 0.273$, $y = 0.578$.

PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{emissione} = 515$ nm, nm): 458, 438, 421 (${}^4G \leftarrow {}^6A_1({}^6S)$); 370, 348 (4P , ${}^4D \leftarrow {}^6A_1({}^6S)$); < 335 (${}^4F \leftarrow {}^6A_1({}^6S)$, leganti).

τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione} = 290$ nm, $\lambda_{emissione} = 510$ nm, μs): 155.

Φ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione} = 365$ nm): 10%.

χ_{corr}^M ($M = 835.00$ g mol^{-1} , c.g.s.u.): $1.71 \cdot 10^{-2}$.

M.p. = 74°C.

Caratterizzazione di $[MnI_2\{O=P(OPh)_2(Ph)\}_2]$

IR (KBr, cm^{-1}): 1224 $\nu_{P=O}$; 964 ν_{P-O} .

PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione} = 265$ nm, nm): 523 (${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$), FWHM = 2700 cm^{-1} . **Coordinate CIE 1931**: $x = 0.272$, $y = 0.639$.

PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{emissione} = 523$ nm, nm): 462, 444, 427 (${}^4G \leftarrow {}^6A_1({}^6S)$); 379, 368, 358, 350 (4P , ${}^4D \leftarrow {}^6A_1({}^6S)$); < 310 (${}^4F \leftarrow {}^6A_1({}^6S)$, leganti).

τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione} = 265$ nm, $\lambda_{emissione} = 523$ nm, μs): 89.

Φ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione} = 365$ nm): 4%.

χ_{corr}^M ($M = 928.98$ g mol $^{-1}$, c.g.s.u.): $2.56 \cdot 10^{-2}$.

M.p. = 78°C.

2.4.2 Reazioni tra MnX_2 ($X = Cl, Br, I$) e $O=P(S-BINOL)(Ph)$

All'interno di un glove box con atmosfera inerte, in un pallone a fondo piatto da 50 mL si disciolgono 0.5 mmol di MnX_2 ($X = Cl, Br, I$) in 30 mL di EtOH. Gradualmente si aggiungono 0.408 g (1 mmol) di $PO(S-BINOL)(Ph)$ alla miscela di reazione e si lascia sotto agitazione per una notte. Si allontana il solvente di reazione per evaporazione a pressione ridotta e si fa precipitare il prodotto per aggiunta di iso-esano. Il risultante solido viene filtrato su gooch, essiccato e conservato in atmosfera inerte. Resa > 80% in tutti i casi.

Caratterizzazione di $O=P(S-BINOL)(Ph) + MnCl_2$

IR (KBr, cm^{-1}): 1618 - 1436 (ν_{arom}); 1221 $\nu_{P=O}$.

PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione} = 275$ nm, nm): 394 (legante), 661 (legante, FWHM = 2500 cm^{-1}).

PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{emissione} = 650$ nm, nm): < 385, max 344 (legante).

τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione} = 290$ nm, $\lambda_{emissione} = 650$ nm, μs): 336.

χ_{corr}^M ($M = 942.60$ g mol $^{-1}$, c.g.s.u.): $1.55 \cdot 10^{-2}$.

M.p. = 164°C.

Caratterizzazione di $O=P(S-BINOL)(Ph) + MnBr_2$

IR (KBr, cm^{-1}): 1620 - 1440 (ν_{arom}); 1219 $\nu_{P=O}$.

PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione} = 350$ nm, nm): 395 (legante), 653 (legante, FWHM = 2600 cm^{-1}).

PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{emissione} = 655$ nm, nm): < 385, max 339 (legante), 445 (legante).

τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 290 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 650 \text{ nm}$, μs): 265.

$\chi_{\text{corr}}^{\text{M}}$ ($M = 1031.52 \text{ g mol}^{-1}$, c.g.s.u.): $1.32 \cdot 10^{-2}$.

M.p. = 81°C .

Caratterizzazione di $\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph}) + \text{MnI}_2$

IR (KBr, cm^{-1}): 1620 - 1440 (ν_{arom}); 1220 $\nu_{\text{P}=\text{O}}$.

PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 350 \text{ nm}$, nm): 397 (legante), 665 (legante, FWHM = 2800 cm^{-1}).

PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{emissione}} = 655 \text{ nm}$, nm): < 415, max 350 (legante), 465 (legante).

τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 445 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 675 \text{ nm}$, μs): 172.

$\chi_{\text{corr}}^{\text{M}}$ ($M = 1125.50 \text{ g mol}^{-1}$, c.g.s.u.): $1.73 \cdot 10^{-2}$.

M.p. = 67°C .

2.4.3 Reazioni tra MnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) e $\text{O}=\text{P}(\text{O-bor})_2(\text{Ph})$

In atmosfera inerte, in un pallone a fondo piatto da 50 mL si disciolgono 0.5 mmol dell'adeguato alogenuro MnX_2 in 30 mL di EtOH. Si aggiungono 0.431 g (1 mmol) di legante, $\text{PO}(\text{O-bor})_2(\text{Ph})$, e si lascia sotto vigorosa agitazione per una notte la miscela di reazione. Per evaporazione a pressione ridotta si allontana il solvente e successivamente si aggiunge iso-esano per far precipitare il prodotto. Si filtra il solido su gooch, si asciuga sotto vuoto e si conserva in atmosfera inerte. Resa > 70% in tutti i casi.

Caratterizzazione di $\text{O}=\text{P}(\text{O-Bor})_2(\text{Ph}) + \text{MnCl}_2$

PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 270 \text{ nm}$, nm): 640 (${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$), FWHM = 2400 cm^{-1}).

PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{emissione}} = 640 \text{ nm}$, nm): 521 (${}^4\text{G} \leftarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$); 438, 414 (${}^4\text{P}$, ${}^4\text{D} \leftarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$); < 380 (${}^4\text{F} \leftarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$, leganti).

τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 265 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 640 \text{ nm}$, μs): 695.

Caratterizzazione di O=P(O-Bor)₂(Ph) + MnBr₂

PL (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 370 nm, nm): 651 (⁴T₁(⁴G)→⁶A₁(⁶S)), FWHM = 2600 cm⁻¹).

PLE (campione solido, T_{amb}, λ_{emissione} = 710 nm, nm): 531 (⁴G←⁶A₁(⁶S)); 448, 422 (⁴P, ⁴D←⁶A₁(⁶S)); 360 (⁴F←⁶A₁(⁶S)); < 345 (leganti).

τ (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 265 nm, λ_{emissione} = 650 nm, μs): 316.

Caratterizzazione di O=P(O-Bor)₂(Ph) + MnI₂

PL (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 260 nm, nm): 658 (⁴T₁(⁴G)→⁶A₁(⁶S)), FWHM = 2400 cm⁻¹).

PLE (campione solido, T_{amb}, λ_{emissione} = 660 nm, nm): 539 (⁴G←⁶A₁(⁶S)); 455, 423 (⁴P, ⁴D←⁶A₁(⁶S)); 372 (⁴F←⁶A₁(⁶S)); < 340 (leganti).

τ (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 265 nm, λ_{emissione} = 660 nm, μs): 138.

2.4.4 Reazioni tra MnX₂ (X= Cl, Br) e O=P(O-bor)(NMe₂)₂

In atmosfera controllata, all'interno di un glove box, si pongono 0.5 mmol di MnX₂ (X = Cl, Br) all'interno di un pallone a fondo piatto da 50 mL. Aggiunti 30 mL di EtOH si attende la completa dissoluzione del precursore. Successivamente si introducono gradualmente 0.288 g (1 mmol) di PO(O-bor)(NMe₂)₂ e si lascia andare la reazione per una notte sotto costante agitazione. Il solvente di reazione viene allontanato mediante evaporazione a pressione ridotta. Si aggiunge Et₂O se si utilizza il precursore MnCl₂ o iso-esano per MnBr₂, si pone sotto agitazione la soluzione al fine di far precipitare un solido, successivamente filtrato su gooch, asciugato sotto vuoto e si stoccato in atmosfera inerte. Resa > 70% in entrambi i casi.

Caratterizzazione di O=P(O-Bor)(NMe₂)₂ + MnCl₂

PL (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 265 nm, nm): 655 (⁴T₁(⁴G)→⁶A₁(⁶S)), FWHM = 2400 cm⁻¹).

PLE (campione solido, T_{amb}, λ_{emissione} = 654 nm, nm): 529 (⁴G←⁶A₁(⁶S)); 444, 418 (⁴P, ⁴D←⁶A₁(⁶S)); 367, 355 (⁴F←⁶A₁(⁶S)); < 340 (leganti).

Caratterizzazione di $O=P(O-Bor)(NMe_2)_2 + MnBr_2$

PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione} = 360$ nm, nm): 648 (${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$), FWHM = 2400 cm^{-1}).

PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{emissione} = 630$ nm, nm): 535 (${}^4G \leftarrow {}^6A_1({}^6S)$); 447, 426 (4P , ${}^4D \leftarrow {}^6A_1({}^6S)$); 360 (${}^4F \leftarrow {}^6A_1({}^6S)$); < 340 (leganti).

τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{eccitazione} = 265$ nm, $\lambda_{emissione} = 645$ nm, μs): 237.

2.5 Sintesi dei complessi di Eu(III)

2.5.1 Sintesi di $[Eu(tta)_3L_2]$

(L = $O=P(OPh)_2(Ph)$, $O=P(S-BINOL)(Ph)$)

In atmosfera controllata, all'interno di un glove box, si disciolgono 0.333 g (1.5 mmol) di tenoiltrifluoroacetone in 20 mL di THF, all'interno di un pallone da 50 mL. Sotto agitazione si introducono gradualmente 0.168 g (1.5 mmol) di $K[OC(CH_3)_3]$ e si lascia procedere la deprotonazione per 2 ore. In un pallone da 50 mL si disperdono 0.129 g (0.5 mmol) di $EuCl_3$ in 15 mL di THF ed a questa soluzione si aggiunge goccia a goccia la miscela con il reagente deprotonato, lasciando andare la reazione per 4 ore. Infine si introduce 1 mmol dell'opportuno legante. Dopo 12 ore viene allontanato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si aggiunge CH_2Cl_2 (20 mL) e si centrifuga la soluzione. Si trasferisce la soluzione in un pallone da 50 mL e si allontana il solvente mediante evaporazione a pressione ridotta. Il prodotto precipita per aggiunta di Et_2O o iso-esano. Il solido viene filtrato su gooch, asciugato in essiccatore e stoccato in atmosfera inerte. Resa > 80% in entrambi i casi.

Caratterizzazione di $[Eu(tta)_3\{O=P(OPh)_2(Ph)\}_2]$

IR (KBr, cm^{-1}): 1606 – 1353 (ν_{tta}).

UV-VIS (CH_2Cl_2 , T_{amb} , nm): < 400, max 343 ($\epsilon = 37800 M^{-1}cm^{-1}$), max 271 ($\epsilon = 14350 M^{-1}cm^{-1}$).

1H NMR (DMSO- d_6 , 300 K) δ : 7.92 (m, 4H, $O=P(OPh)_2(Ph)$); 7.70 (t, 2H, $J_{HH} = 7.6$ Hz, $O=P(OPh)_2(Ph)$); 7.58 (m, 4H, $O=P(OPh)_2(Ph)$); 7.42 (s, br, 3H, tta); 7.35 (t, 2H, $J_{HH} = 7.7$ Hz, 8H, $O=P(OPh)_2(Ph)$); 7.22 - 7.14 (m, 12 H, $O=P(OPh)_2(Ph)$); 6.49 (s, br, 3H, tta); 6.32 (s, br, 3H, tta); 3.77 (s, br, 3H, tta).

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6 , 300 K) δ : 19.87.

^{19}F NMR (DMSO- d_6 , 300 K) δ : -78.38.

PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 350$ nm, nm): 579 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$); 590, 595 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$); 610, 612, 621 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$); 649, 654 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$); 689, 700 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$).

Coordinate CIE 1931: $x = 0.660$, $y = 0.339$.

PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{emissione}} = 612$ nm, nm): < 495 (leganti); 464 ($^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$); 525 ($^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_0$); 532, 537 ($^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_1$).

τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 377$ nm, $\lambda_{\text{emissione}} = 616$ nm, μs): 492. $Q_i = 45\%$.

M.P. = 109°C.

Caratterizzazione di $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}_2]$

IR (KBr, cm^{-1}): 1606 - 1306 (ν_{tta}).

UV-VIS (CH_2Cl_2 , T_{amb} , nm): < 400, max 342 ($\epsilon = 17600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 K) δ : 8.34 - 7.11 (m, 33H, $\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph}) + \text{tta}$); 6.50 (s, 3H, tta); 6.35 (s, 3H, tta); 3.80 (s, 3H, tta).

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6 , 300 K) δ : 26.71.

^{19}F NMR (DMSO- d_6 , 300 K) δ : -78.34.

PL (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 350$ nm, nm): 578 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$); 588, 591, 595 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$); 610, 612, 621 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$); 648, 654 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$); 689, 700 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$).

Coordinate CIE 1931: $x = 0.660$, $y = 0.339$.

PLE (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{emissione}} = 612$ nm, nm): < 500 (leganti); 464 ($^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$); 525 ($^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_0$); 532, 537 ($^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_1$).

τ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 290$ nm, $\lambda_{\text{emissione}} = 612$ nm, μs): 420. $Q_i = 38\%$.

Φ (campione solido, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 365$ nm): 38%.

$\chi_{\text{corr}}^{\text{M}}$ ($M = 1635.26 \text{ g mol}^{-1}$, c.g.s.u.): $1.97 \cdot 10^{-3}$.

M.P. = 84°C.

2.5.2 Sintesi di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{L}]$

(L = $\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})$, $\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})$)

I complessi sono stati preparati seguendo la metodica precedentemente riportata per i derivati $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{L}_2]$ utilizzando dibenzoilmetano al posto di tenoiltrifluoroacetone. Resa > 70% in entrambi i casi.

Caratterizzazione di [Eu(dbm)₃{O=P(OPh)₂(Ph)}]

IR (KBr, cm⁻¹): 1597 – 1393 (ν_{dbm}).

UV-VIS (CH₂Cl₂, T_{amb}, nm): < 430, max 346 (ε = 55000 M⁻¹cm⁻¹), 253 (ε = 25500 M⁻¹cm⁻¹).

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 K) δ: 7.94 (m, 2H, O=P(OPh)₂(Ph)); 7.74 - 7.56 (m, 5H, O=P(OPh)₂(Ph)); 7.37 (t, 4H, J_{HH} = 8.1 Hz, O=P(OPh)₂(Ph)); 7.24 - 7.15 (m, 7H, O=P(OPh)₂(Ph) + dbm); 6.81 (t, 6H, J_{HH} = 7.5 Hz, dbm^P); 6.67 (t, 12H, J_{HH} = 7.3 Hz, dbm^m); 5.72 (d, 12H, J_{HH} = 7.0 Hz, dbm^O).

³¹P {¹H} NMR (DMSO-d₆, 300 K) δ: 19.91.

PL (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 350 nm, nm): 583 (⁵D₀→⁷F₀); 590, 593, 596 (⁵D₀→⁷F₁); 610, 611, 614, 616, 621 (⁵D₀→⁷F₂); 649, 651, 655 (⁵D₀→⁷F₃); 690, 699, 703, 706 (⁵D₀→⁷F₄). **Coordinate CIE 1931**: x = 0.665, y = 0.335.

PLE (campione solido, T_{amb}, λ_{emissione} = 616 nm, nm): < 520 (leganti); 463 (⁵D₂←⁷F₀); 528 (⁵D₁←⁷F₀); 536, 538 (⁵D₁←⁷F₁).

τ (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 377 nm, λ_{emissione} = 616 nm, μs): 319. Q_i = 38%.

χ_{corr}^M (M = 1134.86 g mol⁻¹, c.g.s.u.): 3.71·10⁻³.

M.P. = 93°C.

Caratterizzazione di [Eu(dbm)₃{O=P(S-BINOL)(Ph)}]

IR (KBr, cm⁻¹): 1595 - 1401 (ν_{dbm}).

UV-VIS (CH₂Cl₂, T_{amb}, nm): < 430, max 346 (ε = 38000 M⁻¹cm⁻¹).

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 K) δ: 8.34 - 7.10 (m, 18H, O=P(S-BINOL)(Ph) + dbm); 6.80 (s, 6H, dbm); 6.67 (s, 12H, dbm); 5.72 (s, 12H, dbm).

³¹P {¹H} NMR (DMSO-d₆, 300 K) δ: 26.71.

PL (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 350 nm, nm): 578 (⁵D₀→⁷F₀); 588, 592, 596 (⁵D₀→⁷F₁); 611, 625 (⁵D₀→⁷F₂); 650, 654 (⁵D₀→⁷F₃); 700, 702, 704 (⁵D₀→⁷F₄).

Coordinate CIE 1931: x = 0.658, y = 0.341.

PLE (campione solido, T_{amb}, λ_{emissione} = 615 nm, nm): < 520 (leganti); 464 (⁵D₂←⁷F₀); 525 (⁵D₁←⁷F₀); 531, 535 (⁵D₁←⁷F₁).

τ (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 290 nm, λ_{emissione} = 616 nm, μs): 230. Q_i = 24%.

Φ (campione solido, T_{amb}, λ_{eccitazione} = 365 nm): 15%.

χ_{corr}^M (M = 1233.12 g mol⁻¹, c.g.s.u.): 2.94·10⁻³.

M.P. = 96°C.

3. Risultati e discussione

3.1 Complessi di Mn(II) ed Eu(III) con leganti $O=P(OPh)_2(Ph)$ e $O=P(S-BINOL)(Ph)$

L'attività di tirocinio è cominciata con la preparazione di composti fosfonati, $O=P(OR)_2R$, quali possibili leganti-antenna da introdurre nella sfera di coordinazione dei centri metallici Mn(II) ed Eu(III). È ben noto che i leganti $[O=P]$ -donatori rappresentano una importante ed efficace classe di leganti per questi due centri metallici [64] [24], però si riscontra in letteratura un limitato studio di complessi con leganti fosfonati, promettente classe di leganti scarsamente indagata.

Nell'ottica di ottenere una serie di efficienti leganti-antenna si è dapprima sintetizzato il difenil fenilfosfonato, $O=P(OPh)_2(Ph)$. Successivamente si è voluto estendere la coniugazione π , irrigidire la struttura ed introdurre una porzione molecolare chirale, sintetizzando il legante (S)-1,1'-bi-2-naftalene fenilfosfonato, $O=P(S-BINOL)(Ph)$.

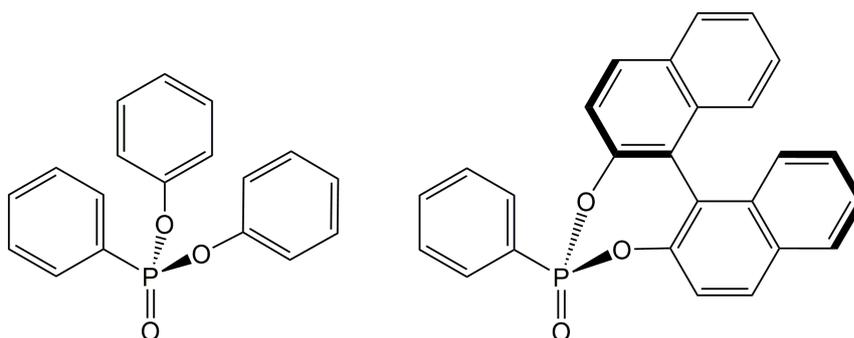


Figura 46. Leganti fosfonati $O=P(OPh)_2(Ph)$ e $O=P(S-BINOL)(Ph)$.

In tutti i casi, la preparazione di questi composti è avvenuta tramite reazione di sostituzione sull'atomo di fosforo del precursore $POCl_2(Ph)$, ad opera dei gruppi Ar-OH di fenolo o S-BINOL deprotonati con $K[OC(CH_3)_3]$.

La conferma dell'ottenimento del composto $O=P(OPh)_2(Ph)$ è avvenuta tramite caratterizzazione NMR. Lo spettro 1H NMR mostra i molteplici segnali nella regione aromatica relativi ai protoni dei gruppi fenati e fenilico, mentre lo spettro $^{31}P \{^1H\}$ NMR presenta un solo singoletto, a conferma della presenza di un unico prodotto di reazione (Figura 47).

Una ulteriore prova dell'ottenimento di questo composto è stata data dallo spettro $^{13}C \{^1H\}$ NMR e dallo spettro bidimensionale 1H - ^{13}C HSQC, che evidenzia la correlazione tra 1H e ^{13}C (Figura 48).

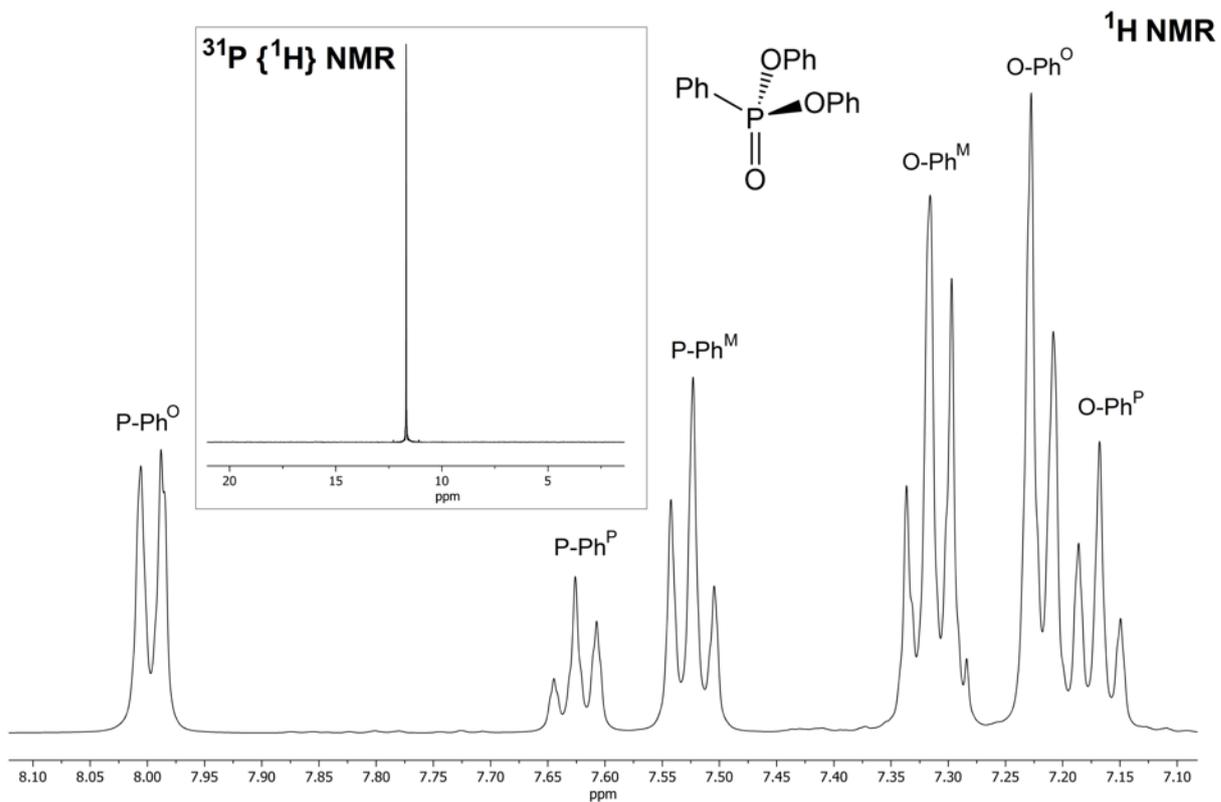


Figura 47. Spettri ^1H NMR e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR di $\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})$ (CDCl_3 , 300 K).

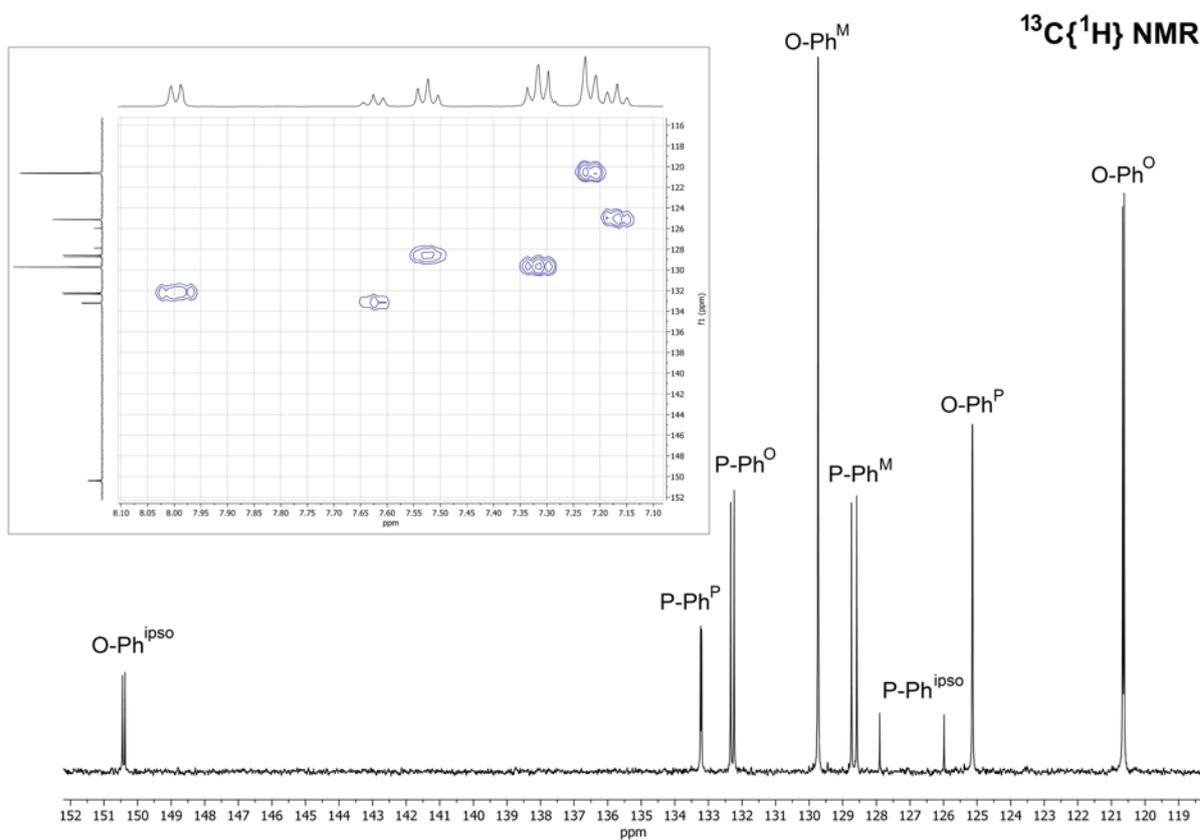


Figura 48. Spettri $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR e HSQC-edited di $\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})$ (CDCl_3 , 300 K).

Segnali diagnostici nello spettro IR sono osservabili a 1264 cm^{-1} , stretching P=O, e a 927 cm^{-1} , per lo stretching P-O.

La presenza dei tre frammenti aromatici porta ad un assorbimento nella regione UV-Vis caratterizzato da uno spettro con un massimo a 265 nm.

La sintesi dei complessi di Mn(II) è stata condotta in atmosfera inerte, facendo reagire l'opportuno precursore anidro MnX_2 (X = Cl, Br, I) con due equivalenti di difenil fenilfosfonato, in etanolo. In tutti i casi sono stati isolati prodotti solidi altamente igroscopici, che sono stati caratterizzati tramite spettroscopia IR e in emissione. Essendo Mn(II) un centro metallico paramagnetico, d^5 ad alto spin, non si ottengono informazioni diagnostiche da caratterizzazioni NMR.

La reazione tra il cloruro di manganese(II) e $\text{O=P(OPh)}_2(\text{Ph})$ ha portato ad un prodotto caratterizzato da un'emissione centrata nel rosso per eccitazione con radiazione UV. Questa proprietà è strettamente correlata ad una geometria con numero di coordinazione superiore a 4, come riportato nell'Introduzione. In questo caso la formazione di una specie ottaedrica è favorita dalla presenza di leganti cloro, che presentando un limitato ingombro sterico possono favorire l'entrata di ulteriori leganti nella sfera di coordinazione, o più comunemente fungere da leganti a ponte. In aggiunta il prodotto di reazione è scarsamente solubile in molti solventi organici e presenta un elevato punto di fusione, superiore ai 230°C . Queste evidenze sperimentali convergono nell'ipotesi che si sia formato un polimero di coordinazione, nel quale il centro metallico è coordinato a leganti fosfonati e a ioni cloruro almeno parzialmente a ponte. La conferma della struttura del prodotto si può certificare solamente tramite diffrazione a raggi X su monocristallo, non disponibile al momento. Gli spettri IR confermano l'entrata del legante fosfonato nella sfera di coordinazione, data la presenza delle bande associate agli stretching P=O e P-O.

Lo spettro PL (Figura 49) presenta una larga banda di emissione, centrata nel rosso a 652 nm, probabilmente associata alla transizione elettronica di Mn(II) ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$. Attraverso lo spettro PLE (Figura 49) si evidenzia che l'emissione luminescente scaturisce dall'eccitazione diretta del centro metallico, a seguito delle transizioni: ${}^4\text{G} \leftarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ a 531 nm, ${}^4\text{P}$, ${}^4\text{D} \leftarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ a 444 e 417 nm, ${}^4\text{F} \leftarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ a 366 e 351 nm. A lunghezze d'onda inferiori ai 350 nm si riscontra prevalentemente eccitazione dei leganti fosfonati, con relativo meccanismo di *energy transfer* agli stati eccitati del centro metallico.

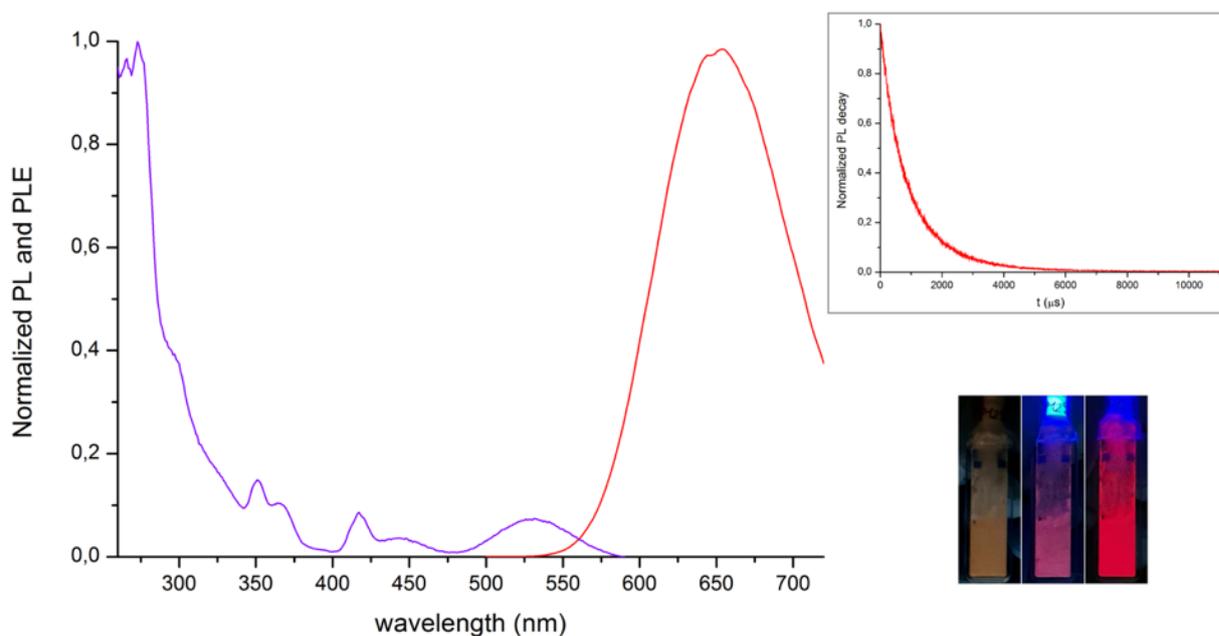


Figura 49. Spettro PL normalizzato (linea rossa, $\lambda_{\text{eccitazione}} = 270 \text{ nm}$) e spettro normalizzato PLE (linea viola, $\lambda_{\text{emissione}} = 650 \text{ nm}$) del prodotto di reazione tra MnCl_2 e $\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})$. Riquadro: decadimento dell'emissione luminescente, $\lambda_{\text{eccitazione}} = 265 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 650 \text{ nm}$. Campione solido, T_{amb} . Immagine: cuvetta di quarzo contenente il prodotto di reazione tra MnCl_2 e $\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})$, esposto a luce ambiente, UV a onde lunghe ($\lambda = 365 \text{ nm}$) e UV a onde corte ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

Il tempo di vita calcolato dalla curva di decadimento riportata in Figura 49 è di $916 \mu\text{s}$, mentre la resa quantica misurata è intorno a 1%, valore limitato anche dalla lunghezza d'onda di eccitazione disponibile sperimentalmente, pari a 365 nm . Il tempo di vita appare relativamente breve per un composto ottaedrico e maggiormente in linea con la formazione di una specie pentacoordinata [46].

La reazione tra MnX_2 ($X = \text{Br}, \text{I}$) e il difenil fenilfosfonato ha portato alle specie tetracoordinate $[\text{MnBr}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$ e $[\text{MnI}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$.

Misure di magnetismo denotano la presenza di un centro metallico d^5 ad alto spin della prima serie di transizione e sono in accordo con le formulazioni proposte, dato che i valori di suscettività magnetica corrispondono a momenti magnetici prossimi al valore teorico di 5.9 BM . In entrambi gli spettri IR si ritrovano i segnali diagnostici degli stretching $\text{P}=\text{O}$ e $\text{P}-\text{O}$ del legante libero. La coordinazione attraverso σ -donazione al centro metallico porta ad un indebolimento del legame $\text{P}=\text{O}$, che si riflette sulla relativa banda IR, con un leggero spostamento a numeri d'onda inferiori. Si osserva invece il rafforzamento del legame $\text{P}-\text{O}$ e della relativa banda. In Figura 50 sono riportati gli spettri IR sovrapposti del legante difenil fenilfosfonato libero e del complesso $[\text{MnBr}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$.

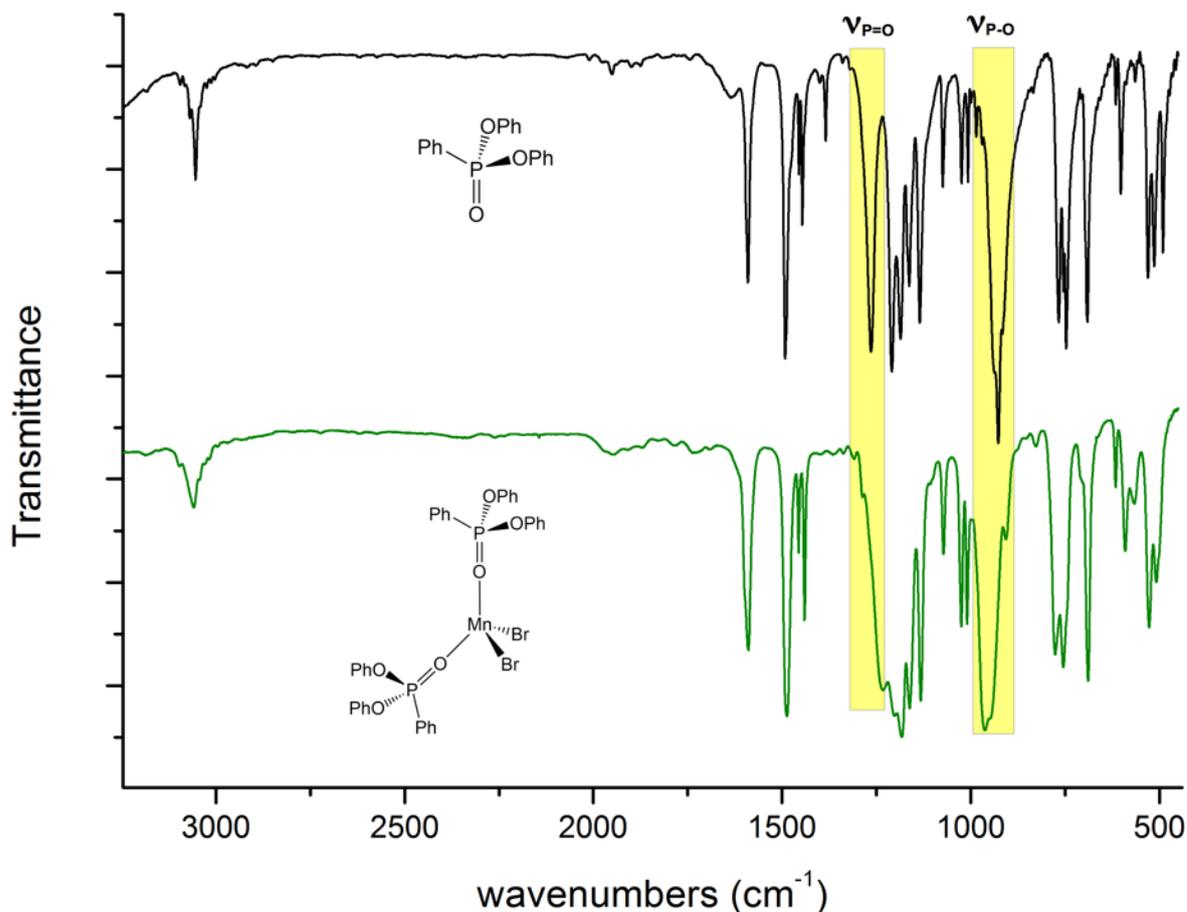


Figura 50. Spettri IR di $\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})$ (linea nera) e di $[\text{MnBr}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$ (linea verde) con evidenziati gli stiramenti $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ e $\nu_{\text{P}-\text{O}}$.

Conferma definitiva dell'ottenimento di specie tetraedriche di Mn(II) è data dall'emissione luminescente di color verde, a seguito dell'eccitazione del sistema con luce UV. In entrambi i casi, le misure di PL hanno evidenziato la presenza della banda di emissione relativa alla transizione *metal centred* ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$, a 510 nm per $[\text{MnBr}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$ e a 523 nm per $[\text{MnI}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$ (Figura 51). I valori confrontabili del massimo della banda di emissione, indicano una forza del campo dei leganti paragonabile. L'ampiezza massima a metà altezza coincide, valore di $\text{FWHM} = 2700 \text{ cm}^{-1}$.

Utilizzando il diagramma di cromaticità CIE 1931, che descrive lo spazio dei colori in base alla sensibilità dell'occhio umano, si ottengono valori di purezza cromatica di 0.85 e 0.91, rispettivamente per le emissioni della bromo- e iodo-specie, nella regione del verde - verde giallastro.

Entrambi gli spettri PLE (Figura 51) mostrano bande relative alle transizioni 4G , 4P , $^4D \leftarrow ^6A_1(^6S)$ tra 325 e 475 nm, mentre assorbimento da parte dei leganti si ha per valori inferiori a 310 nm (UV-B, C).

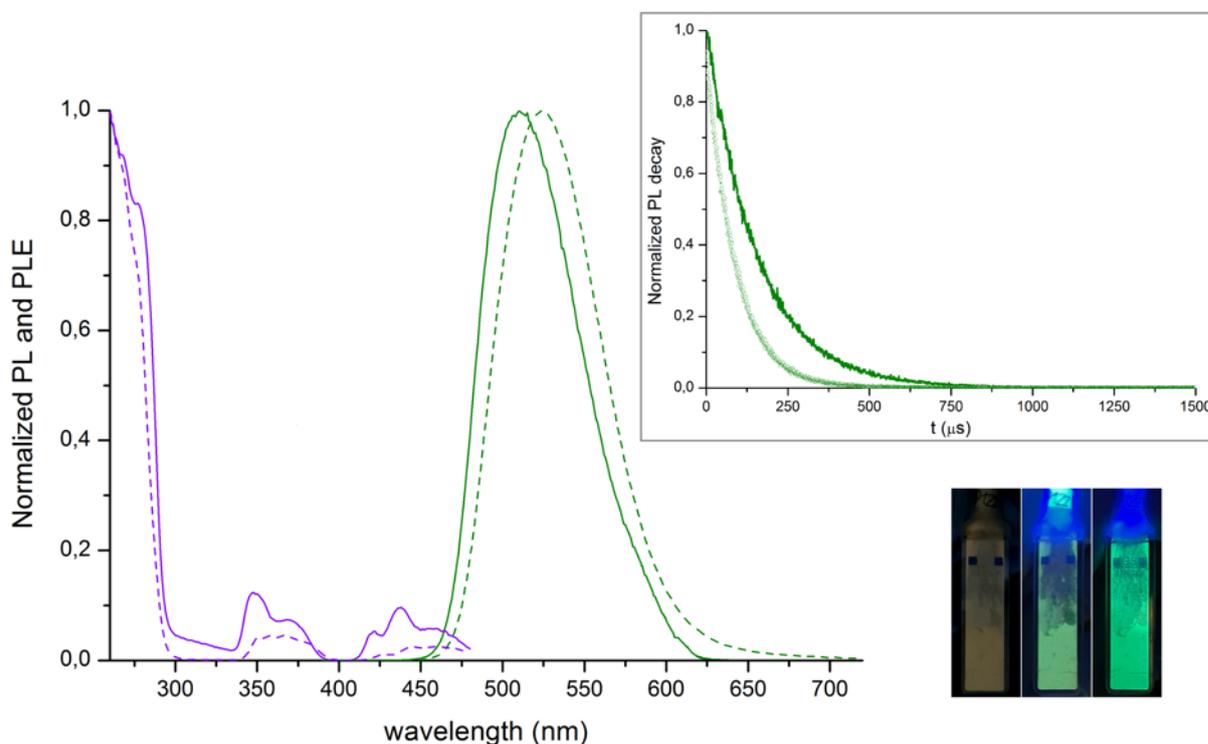


Figura 51. Spettri PL normalizzati di $[\text{MnBr}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$ (linea verde continua, $\lambda_{\text{eccitazione}} = 270 \text{ nm}$) e di $[\text{MnI}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$ (linea verde tratteggiata, $\lambda_{\text{eccitazione}} = 265 \text{ nm}$); spettri PLE normalizzati di $[\text{MnBr}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$ (linea viola continua, $\lambda_{\text{emissione}} = 515 \text{ nm}$) e di $[\text{MnI}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$ (linea viola tratteggiata, $\lambda_{\text{emissione}} = 523 \text{ nm}$). Riquadro: decadimento dell'emissione luminescente di $[\text{MnBr}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$ (linea verde continua, $\lambda_{\text{eccitazione}} = 290 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 510 \text{ nm}$) e $[\text{MnBr}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$ (linea verde puntinata, $\lambda_{\text{eccitazione}} = 265 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 523 \text{ nm}$). Campioni solidi, T_{amb} . Immagine: cuvetta di quarzo contenente il complesso $[\text{MnBr}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$, esposto a luce ambiente, UV a onde lunghe ($\lambda = 365 \text{ nm}$) e UV a onde corte ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

I tempi di vita dell'emissione, ricavati dalla curva di decadimento radiativo (Figura 51), sono di $155 \mu\text{s}$ per la bromo-specie e di $89 \mu\text{s}$ per la iodo-specie. L'andamento decrescente dei tempi di vita all'aumentare del peso atomico dello ione alogenuro coordinato è associato ad un incremento del contributo spin-orbita, che favorisce transizioni verso lo stato fondamentale con conseguente emissione luminescente [21]. Differenti ioni alogenuro nella sfera di coordinazione influenzano notevolmente anche le rese quantiche, passando da un valore misurato di $\Phi = 10\%$ per il complesso $[\text{MnBr}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$ a $\Phi = 4\%$ per $[\text{MnI}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$, con $\lambda_{\text{eccitazione}} = 365 \text{ nm}$.

Per quanto non siano stati ottenuti cristalli adatti alla diffrazione dei raggi X su monocristallo, la possibile struttura del bromo-complesso è stata simulata al computer mediante calcoli DFT ed è riportata in Figura 52.

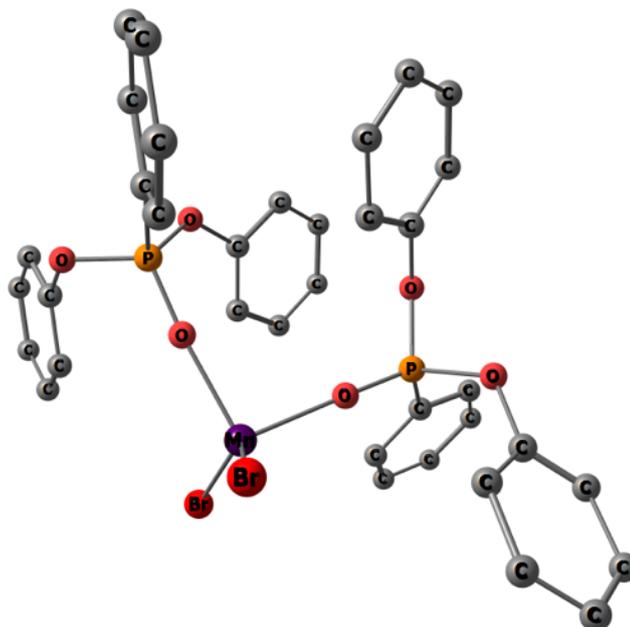


Figura 52. Struttura ottimizzata tramite calcoli DFT (ω B97X/def2-SVP) di $[\text{MnBr}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$.
Distanze di legame calcolate (Å): Mn-Br, 2.461, 2.468; Mn-O, 2.083, 2.089.

Le buone proprietà fotofisiche riscontrate utilizzando questo legante per il centro metallico Mn(II) hanno portato a tentare la sintesi di complessi di Eu(III) con efficienti leganti-antenna nella sfera di coordinazione, quali le basi coniugate del dibenzoilmetano (dbm) e del tenoiltrifluoroacetone (tta). I β -dichetonati citati sono leganti O-donatori anionici bidentati che consentono generalmente l'ottenimento di specie stabili all'aria e caratterizzate da intensa fotoluminescenza.

La sintesi dei complessi di Eu(III) è iniziata facendo reagire il precursore EuCl_3 con $\text{K}[\text{dbm}]$, o $\text{K}[\text{tta}]$, in THF. Successivamente è stato aggiunto il legante fosfonato in rapporto stechiometrico 1:1 per $[\text{Eu}(\text{dbm})_3]$ e 2:1 per $[\text{Eu}(\text{tta})_3]$. In seguito sono stati isolati i prodotti solidi, di color giallo, aventi formula $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$. Utilizzando dbm come legante ancillare si ottiene una specie eptacoordinata, mentre il minor ingombro sterico dei leganti tta consente l'ingresso di due leganti fosfonati nella sfera di coordinazione, portando ad 8 il numero di coordinazione. Dati di caratterizzazioni NMR, in particolare relativi all'integrazione dei segnali, hanno confermato le formulazioni dei complessi di Eu(III) sintetizzati. I campioni sono stati portati in soluzione con DMSO-d_6 , solvente deuterato che incrementa i fenomeni dinamici in soluzione a causa della parziale dissociazione dei leganti, di

conseguenza è possibile limitare il rilassamento paramagnetico generato dal centro metallico. Gli spettri ^1H NMR (Figura 53) mostrano una serie di multipletti nella regione aromatica (alte frequenze), relativi ai protoni dei gruppi aromatici del legante difenil fosfonato. Si riscontra in alcuni casi una parziale sovrapposizione tra i segnali aromatici del legante fosfonato e dei leganti ancillari.

Conferma aggiuntiva della coordinazione del legante si ha dagli spettri ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (Figura 53), che mostrano per entrambi i campioni un unico singoletto a 19.9 ppm. Per completezza è stato eseguito anche lo spettro ^{19}F NMR per il complesso $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$, nel quale si osserva un intenso singoletto a -78.38 ppm, dovuto alla presenza del gruppo trifluorometilico del legante tta (Figura 53).

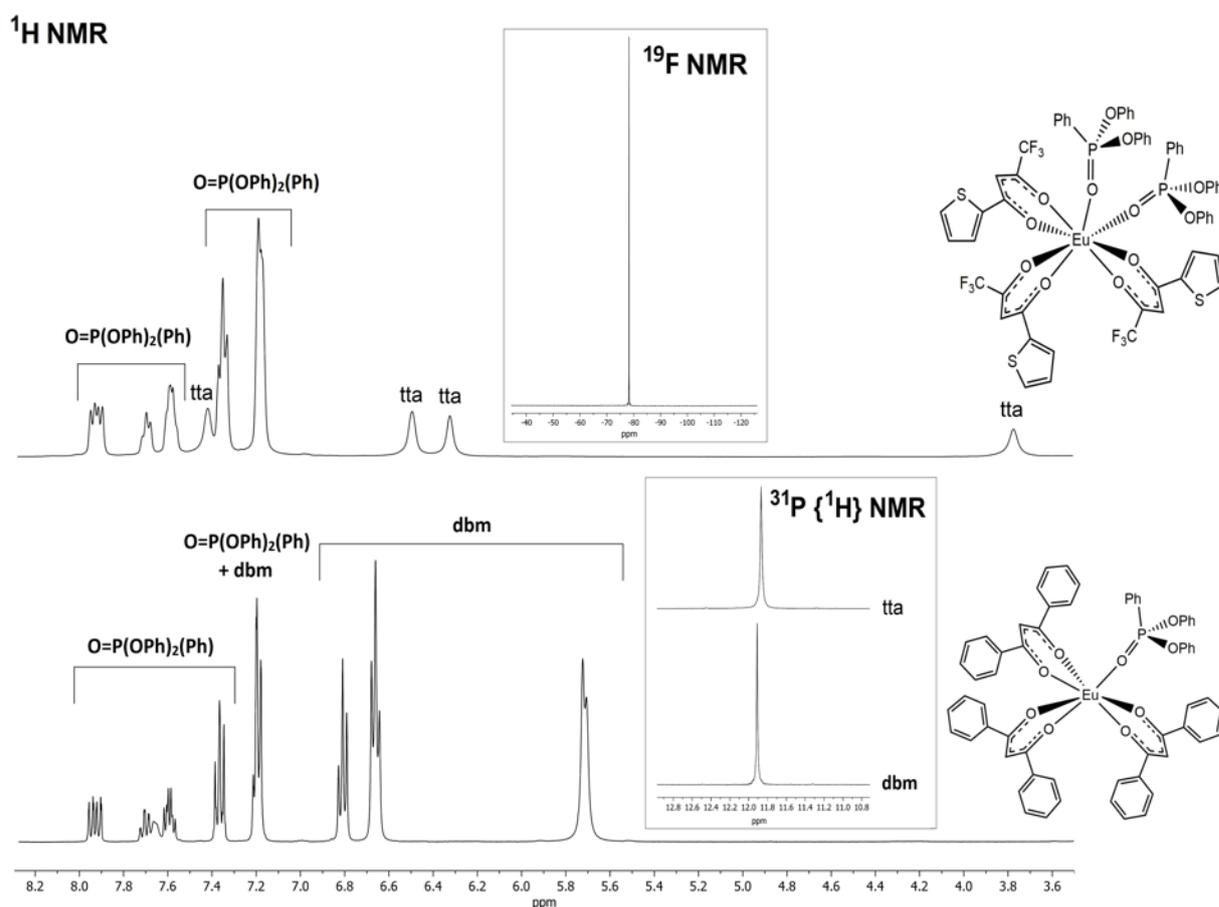


Figura 53. Spettri ^1H NMR, ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ e ^{19}F NMR di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$. DMSO- d_6 , 300 K.

Gli spettri IR presentano in entrambi i casi una moltitudine di intense bande nella regione tra i $1600 - 1350 \text{ cm}^{-1}$, tipiche dei leganti β -dichetonati, che rendono difficoltosa l'individuazione della banda diagnostica del legante fosfonato, relativa allo stretching $\nu_{\text{P}=\text{O}}$. In Figura 54 sono riportati gli spettri IR sovrapposti dei complessi.

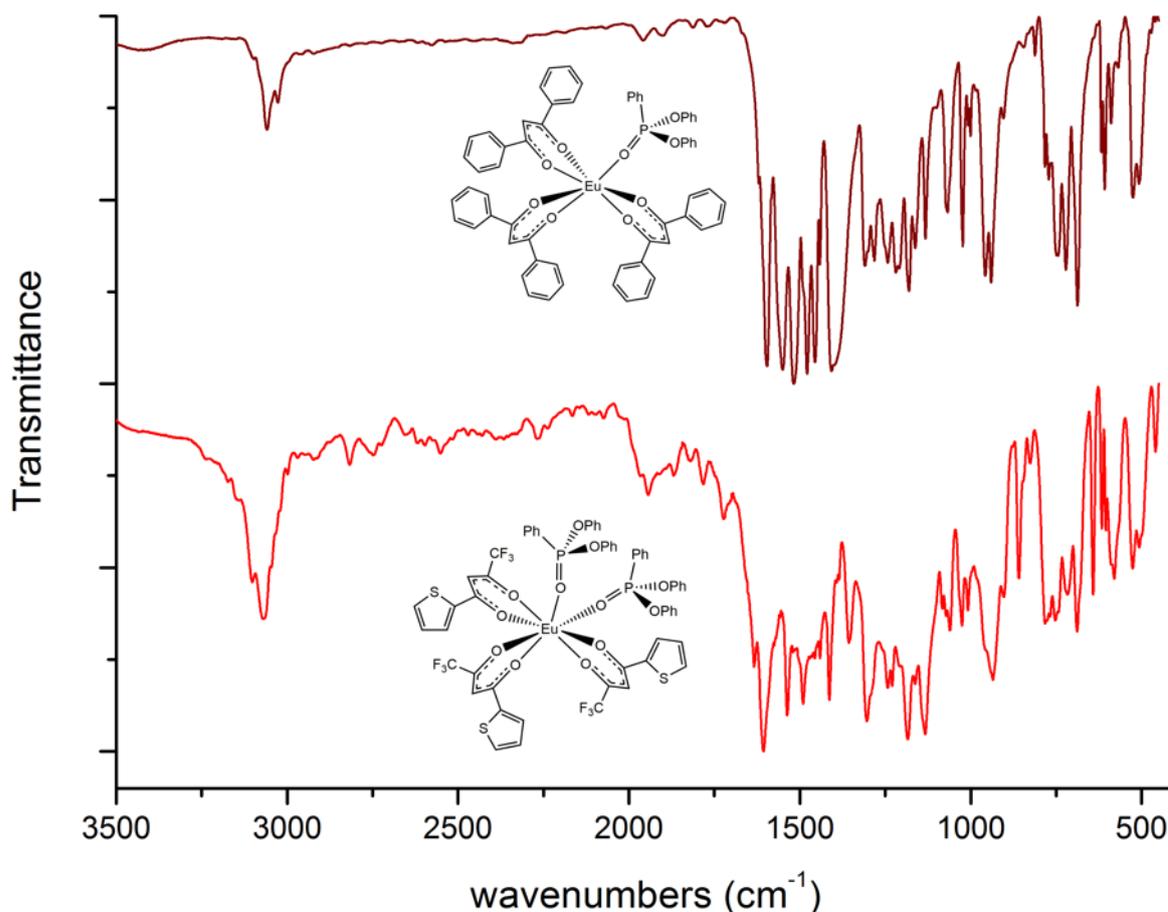


Figura 54. Spettri IR di di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$.

La suscettività magnetica misurata per il complesso $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}]$ è pari a 2.98 MB, valore coerente per questa tipologia di composti di coordinazione di Eu(III). La consistenza semi-oleosa del prodotto $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$ non ha permesso questo tipo di analisi.

Intense emissioni fotoluminescenti centrate nel rosso sono state osservate per entrambi i campioni. Gli spettri PL (Figura 55) mostrano le caratteristiche bande di emissione del centro metallico Eu(III), associate alle transizioni ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, con $J = 0-4$. Nello spettro PL del complesso $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}]$ si osserva una particolare forma della banda ipersensitiva, relativa alla transizione ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, caratterizzata dalla presenza di cinque picchi. Questa elevata perdita della degenerazione in cinque sottolivelli spin-orbita è indice di una bassa simmetria nella prima sfera di coordinazione e di un marcato effetto Stark. Differente comportamento si riscontra nel complesso $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$, per quanto anche per questo composto sia deducibile una bassa simmetria della sfera di coordinazione sulla base dell'elevato rapporto di intensità ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$.

Dagli spettri PLE (Figura 55) si può osservare che l'eccitazione dei leganti coordinati, con relativo effetto-antenna, avviene a lunghezze d'onda inferiori ai 500 nm, con conseguente emissione luminescente del centro metallico Eu(III). Si osserva che l'emissione scaturisce anche per eccitazione diretta di Eu(III), con relativa banda centrata a 464 nm, associata alla transizione $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$, parzialmente sovrapposta alla banda PLE dei leganti [108]. A valori maggiori di lunghezze d'onda sono visibili anche le transizioni del centro metallico $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ e $^5D_1 \leftarrow ^7F_1$. Gli intervalli di eccitazione sono apparentemente coerenti con quelli registrati in assorbimento per i campioni in soluzione di CH_2Cl_2 , ma non sempre questi dati sono diagnostici dato il comportamento dinamico di queste specie in soluzione.

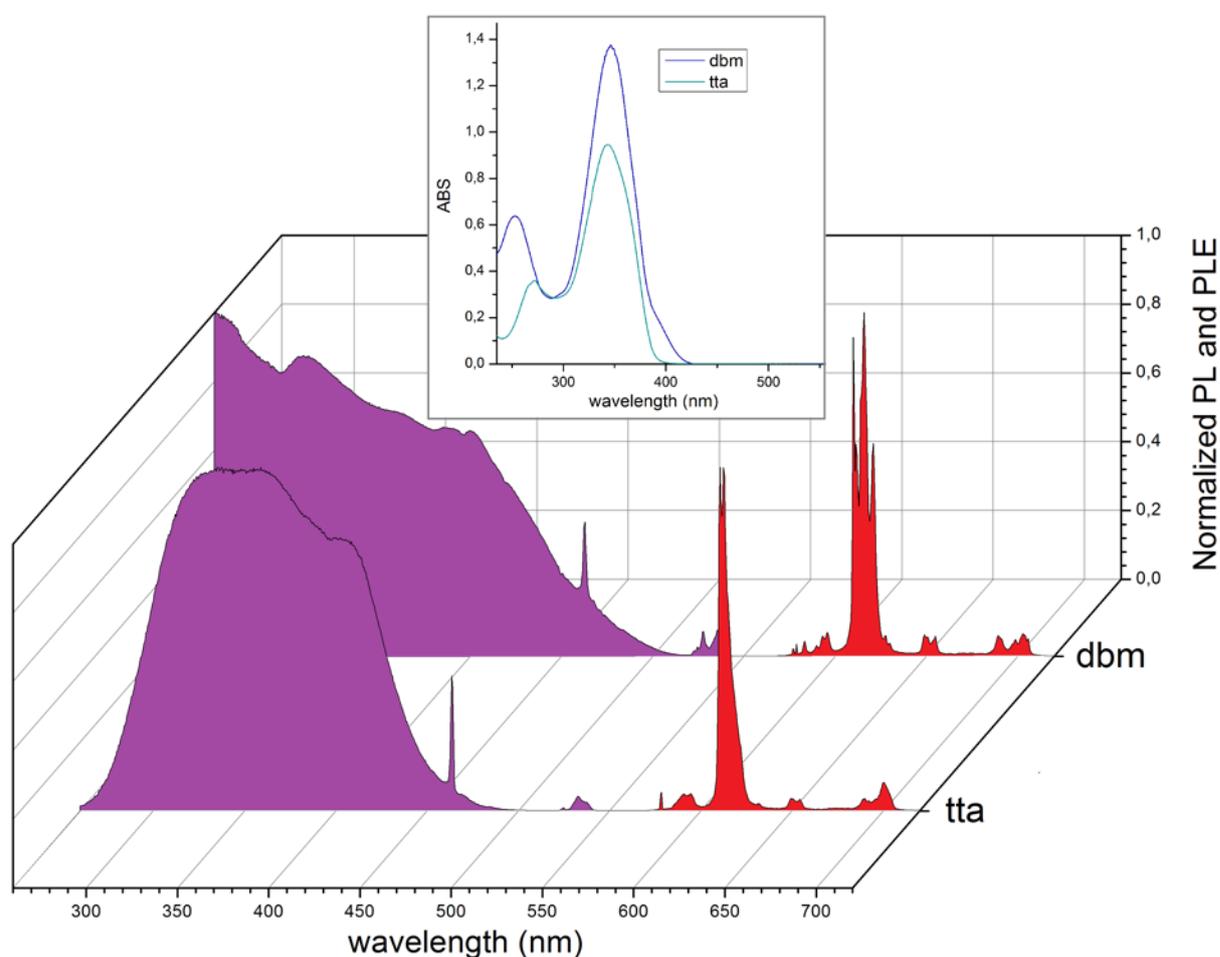


Figura 55. Spettri PL (rosso) e PLE (viola) normalizzati di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}]$ ($\lambda_{\text{eccitazione}} = 350$ nm, $\lambda_{\text{emissione}} = 616$ nm) e $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$ ($\lambda_{\text{eccitazione}} = 350$ nm, $\lambda_{\text{emissione}} = 612$ nm). Campioni solidi, T_{amb} . Riquadro: spettri di assorbimento dei complessi, soluzioni $2.5 \cdot 10^{-5}$ M in CH_2Cl_2 .

Entrambi i complessi di Eu(III) presentano emissioni luminescenti di purezza cromatica unitaria, come riportato nel diagramma CIE 1931. Questa proprietà di notevole

importanza per tecnologie quali gli OLEDs, si riscontra nella maggior parte dei β -dichetonato-complessi di Eu(III).

Misure di decadimento dell'emissione luminescente hanno portato alla registrazione di tempi di vita pari a 319 μ s e 492 μ s, rispettivamente per la specie di Eu(III) con i leganti ancillari dbm e tta (Figura 56). Il complesso $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}]$ presenta un'emissione luminescente di breve durata, inferiore ad altri esempi significativi noti in letteratura, come $\tau = 0.43$ ms per $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{phen})]$ [109]. Il relativamente breve tempo di vita di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}]$ è associabile alla geometria eptacoordinata del complesso [64] [110].

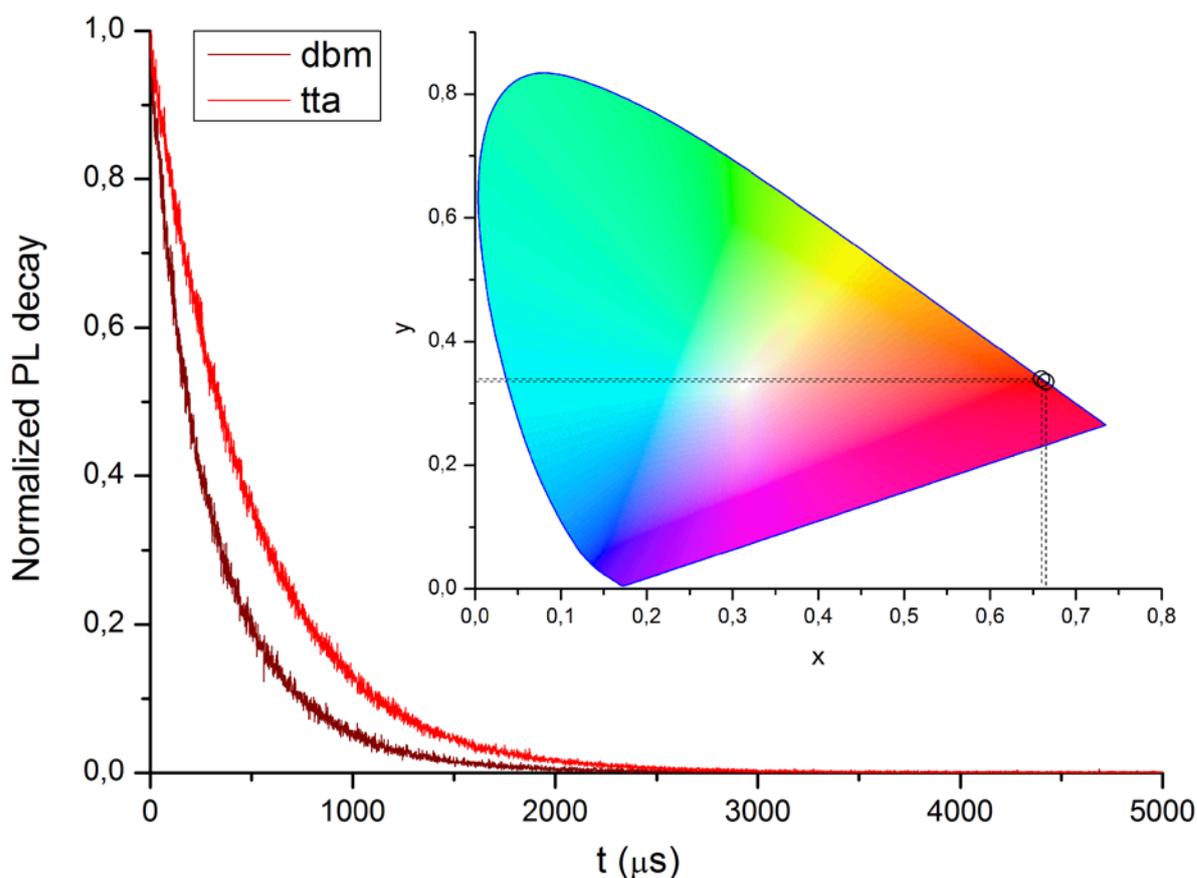


Figura 56. Decadimento dell'emissione luminescente di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}]$ e di $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$. Campioni solidi, T_{amb} , eccitazione = 377 nm, $\lambda_{\text{emissione}} = 616$ nm.

Riquadro: coordinate CIE 1931 dei complessi.

Dai tempi di vita ottenuti è possibile ricavare le rese quantiche intrinseche (Q_i) utilizzando la seguente formula:

$$Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}} = 14.65n^3 \frac{I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j)}{I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)} \tau(s)$$

Il parametro n rappresenta l'indice di rifrazione, riportato convenzionalmente uguale a 1.5, mentre $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_J) \cdot I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)^{-1}$ equivale al rapporto tra l'emissione totale dello ione Eu(III) e l'intensità della banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ [111] [112]. Da questa equazione si ricavano i seguenti valori: $Q_i = 38\%$ per $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}]$ e $Q_i = 45\%$ per $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$.

Una volta terminato lo studio sui derivati di $\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})$, l'attenzione è stata spostata sul legante (S)-1,1'-bi-2-naftalene fenilfosfonato, $\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})$. L'isolamento di un solo prodotto dalla reazione tra $\text{POCl}_2(\text{Ph})$, S-BINOL e $\text{K}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]$ è stata confermata dallo spettro $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR, il quale mostra solamente un singoletto a 27.16 ppm, relativo all'unico atomo di fosforo (Figura 57). Lo spettro ^1H NMR presenta una moltitudine di segnali nella regione tra 7.02 a 8.11 ppm, dovuti alla presenza di numerosi protoni aromatici non equivalenti. La difficoltà di assegnazione dei molteplici segnali ha portato alla registrazione di uno spettro $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR e dello spettro bidimensionale $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC, riportato in Figura 57.

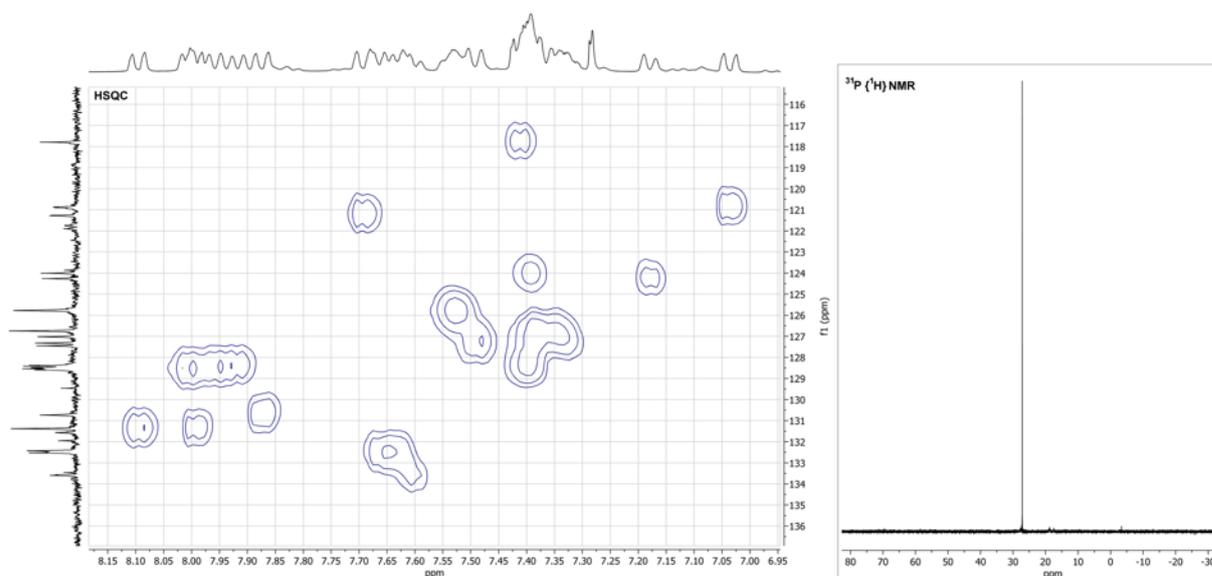


Figura 57. Spettri HSQC-edited e $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR di $\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})$. CDCl_3 , 300 K.

Analisi IR hanno evidenziato la presenza della banda associata allo stiramento $\text{P}=\text{O}$ a 1222 cm^{-1} e di bande relative agli stiramenti delle porzioni aromatiche della molecola. L'assorbimento nella regione UV-Vis avviene a lunghezze d'onda inferiori a 345 nm, con un massimo a 304 nm e coefficiente di estinzione molare $\epsilon = 8500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, valore relativamente elevato a causa dell'esteso sistema π . La molecola è caratterizzata da apprezzabile emissione, composta da un insieme di picchi che coprono sostanzialmente tutta la regione del visibile (Figura 58). Lo spettro PLE mostrato in

Figura 58 evidenzia che l'emissione di O=P(S-BINOL)(Ph) è ottenibile per eccitazione sia nell'UV che nel violetto-blu.

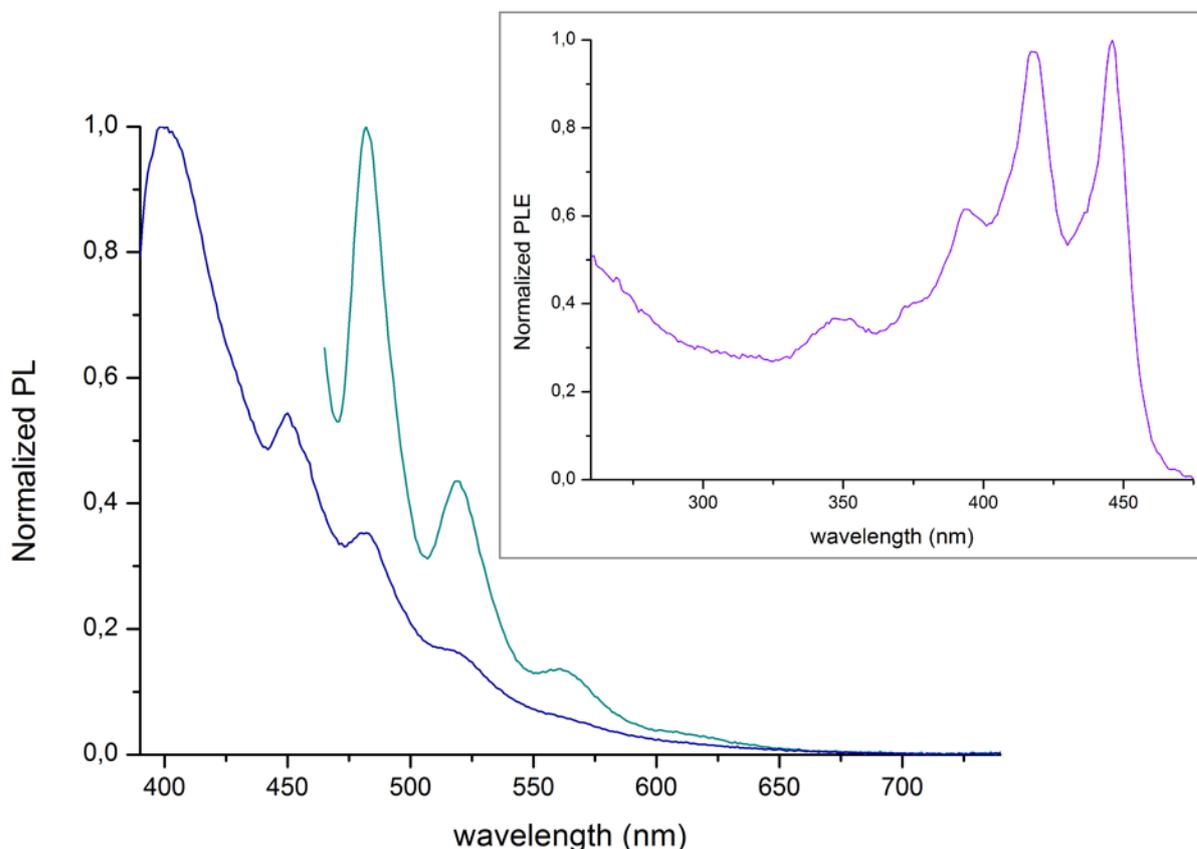


Figura 58. Spettri PL normalizzati di O=P(S-BINOL)(Ph) (linea verde acqua, $\lambda_{\text{eccitazione}} = 350 \text{ nm}$; linea blu, $\lambda_{\text{eccitazione}} = 520 \text{ nm}$). Riquadro: spettro PLE normalizzato di O=P(S-BINOL)(Ph) (linea viola, $\lambda_{\text{emissione}} = 650 \text{ nm}$).

La preparazione dei complessi di Mn(II) ha necessitato anche in questo caso atmosfera inerte. Il sale anidro MnX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) è stato fatto reagire con O=P(S-BINOL)(Ph) in rapporto stechiometrico 1:2, in etanolo. Tutti i prodotti solidi ottenuti sono igroscopici e sono stati conservati in atmosfera inerte.

Misure di magnetismo confermano l'ottenimento di composti di coordinazione di Mn(II) con il centro metallico ad alto spin. In tutti gli spettri IR dei prodotti si osserva la presenza della banda diagnostica a 1200 cm^{-1} , relativa allo stretching P=O del legante fosfonato, come mostrato in Figura 59 per il prodotto di reazione tra MnCl_2 e O=P(S-BINOL)(Ph). Tra 1600 e 1400 cm^{-1} sono visibili i molteplici segnali IR generati dagli stiramenti aromatici.

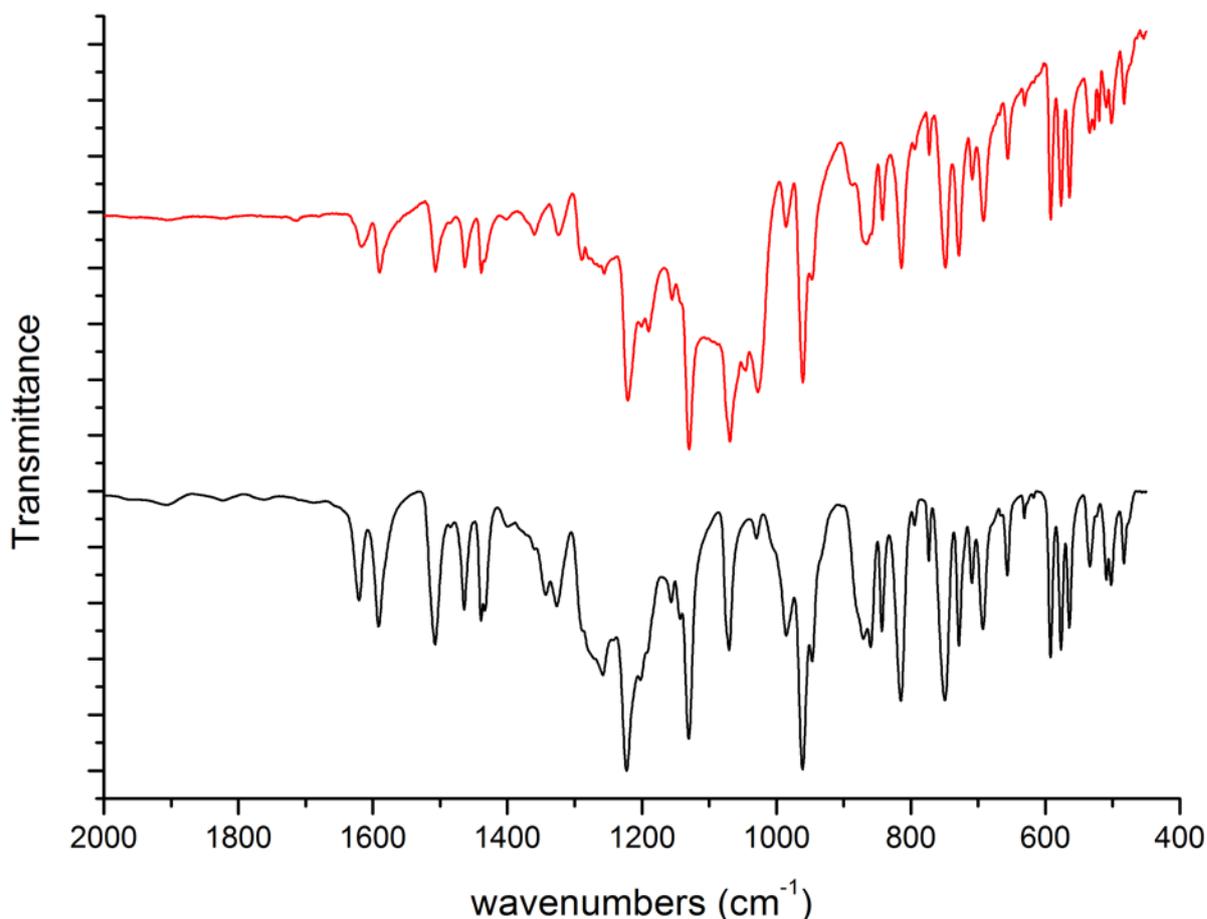


Figura 59. Spettri IR di O=P(S-BINOL)(Ph) (linea nera) e del prodotto di reazione con MnCl₂ (linea rossa).

Per tutti i prodotti di reazione non è stato possibile determinare per via spettroscopica la struttura molecolare del complesso, poiché non si hanno emissioni luminescenti nella regione del verde associate alla geometria tetraedrica e non si possiedono dati di diffrazione ai raggi X.

Tutti i composti di coordinazione presentano proprietà fotoluminescenti, con emissioni nella regione del blu e del rosso la cui intensità relativa dipende dalla scelta dell'alogeno. Considerando gli spettri normalizzati rispetto all'emissione a minore energia (Figura 60), la prima banda centrata intorno ai 395 nm è molto intensa per il prodotto di reazione tra MnCl₂ e O=P(S-BINOL)(Ph), debole per il bromo-derivato e quasi assente per la iodo-specie. La banda di emissione nel rosso è simile per tutti i composti, centrata tra i 653 e i 665 nm con valori di FWHM tra i 2500 e i 2800 cm⁻¹. Questa banda è responsabile del color rosso percepito dall'emissione luminescente. Gli spettri PLE mostrano esclusivamente bande generate da transizioni in assorbimento da parte del legante per lunghezze d'onda inferiori ai 400 nm, con massimi centrati a

valori prossimi a 350 nm. Non sono osservabili eccitazioni dirette di Mn(II). Per i prodotti di reazione tra MnX_2 ($X = Br$ e I) e $O=P(S-BINOL)(Ph)$ si osserva anche una banda PLE centrata rispettivamente a 445 - 465 nm, di maggior intensità per la iodo-specie.

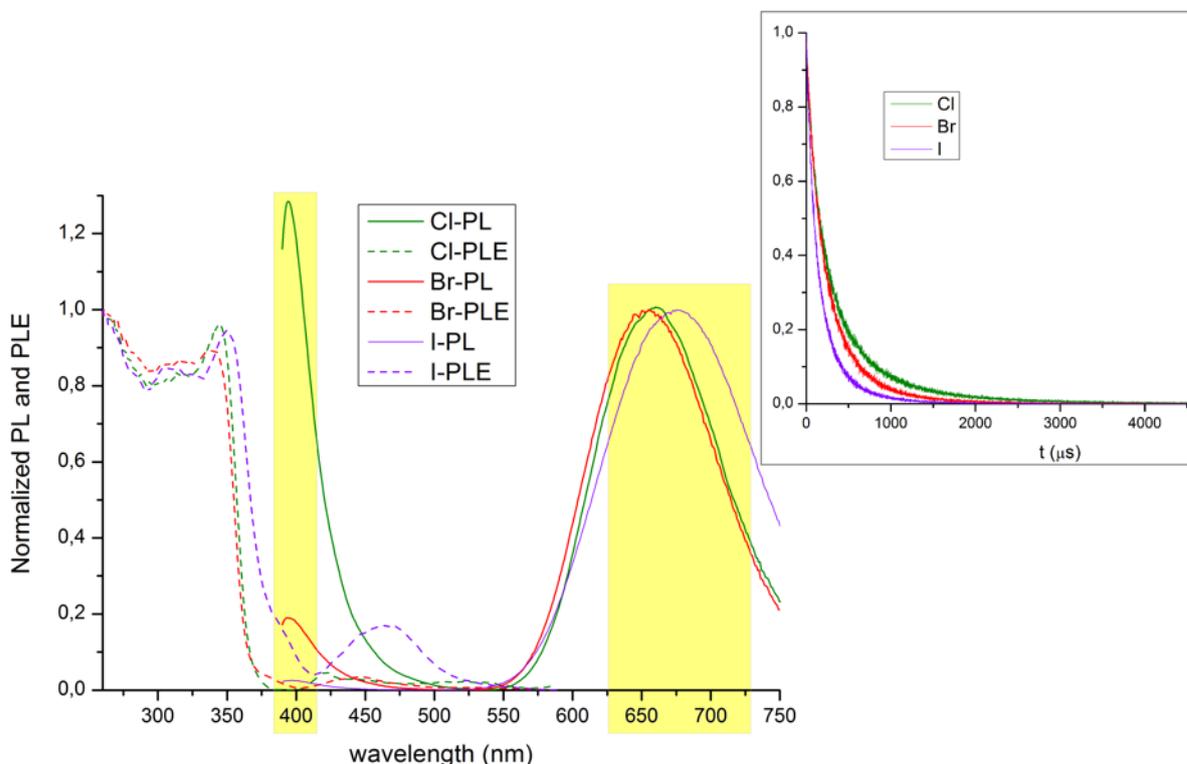


Figura 60. Spettri PL (linea continua) e PLE (linea tratteggiata) dei prodotti di reazione tra MnX_2 e $O=P(S-BINOL)(Ph)$. $X = Cl$, verde, $\lambda_{eccitazione} = 275$ nm, $\lambda_{emissione} = 650$ nm; $X = Br$, rosso, $\lambda_{eccitazione} = 350$ nm, $\lambda_{emissione} = 655$ nm; $X = I$, viola, $\lambda_{eccitazione} = 350$ nm, $\lambda_{emissione} = 675$ nm. Gli spettri PL sono stati normalizzati rispetto alla banda di emissione a minore energia, mentre gli spettri PLE sono stati normalizzati rispetto al massimo di eccitazione. Riquadro: Decadimento dell'emissione luminescente dei composti, $\lambda_{eccitazione} = 290 - 455$ nm, $\lambda_{emissione} = 650 - 675$ nm.

Gli spettri di emissione appaiono difficilmente attribuibili a transizioni del centro metallico. Le bande nel blu e nel rosso potrebbero invece essere associate ad emissioni da livelli con differente molteplicità del legante $O=P(S-BINOL)(Ph)$ coordinato. Tale ipotesi è supportata da calcoli DFT e TD-DFT, che prevedono emissioni ad energia compatibile con i dati sperimentali dagli stati di singoletto e tripletto di $O=P(S-BINOL)(Ph)$. Le transizioni coinvolgono principalmente gli orbitali di frontiera, rappresentati in Figura 61 e localizzati sul frammento bis-naftalenico. Come si può osservare, HOMO e LUMO riguardano principalmente due diversi gruppi naftalenici, quindi le emissioni sono almeno in parte classificabili come trasferimenti di carica all'interno del frammento S-BINOL.

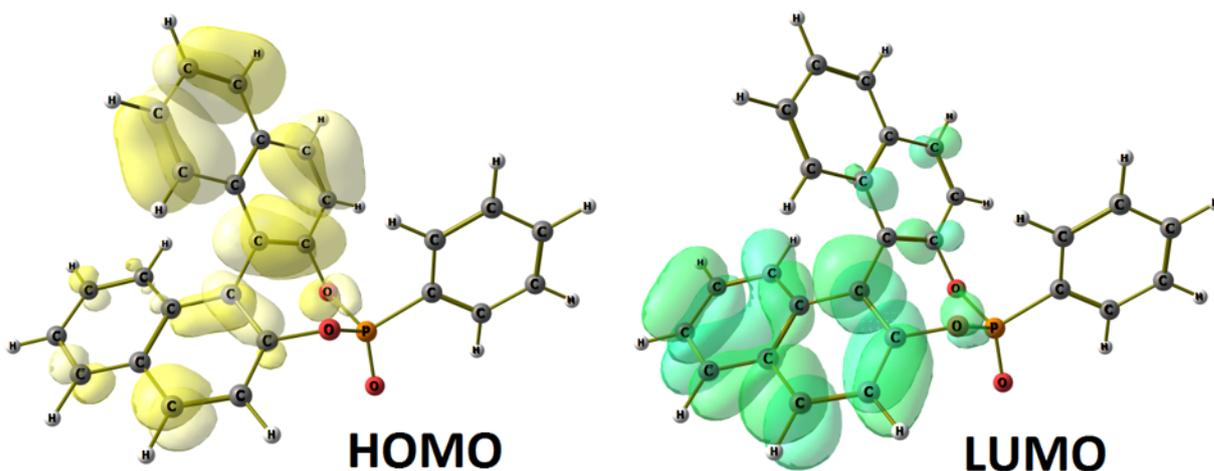


Figura 61. Orbitali di frontiera di $\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})$ (valore di isosuperficie = 0.03 a.u.). Geometria ottimizzata per lo stato di tripletto.

I tempi di vita dell'emissione luminescente nel rosso calcolati sono 336 μs , 265 μs e 172 μs , rispettivamente per $X = \text{Cl}$, Br e I (Figura 60). Questo andamento decrescente è interpretabile sulla base di un incremento di *intersystem crossing* all'aumentare del peso atomico degli alogeni coordinati. Lo stesso effetto può spiegare l'aumento di intensità relativa della banda nel rosso rispetto a quella nel blu passando da $X = \text{Cl}$ a $X = \text{I}$, oltre all'incremento dell'eccitazione diretta dello stato di tripletto del legante tra 445 e 465 nm per lo iodo-specie.

La porzione molecolare derivante da S-BINOL è stata introdotta nel composto fosfonato per due motivi. Dapprima per ottenere una struttura rigida ma ad elevata estensione del sistema π . In secondo luogo per conferire proprietà chirali al legante, al fine di osservare una possibile emissione CPL, non ancora riportata in letteratura per composti di coordinazione di $\text{Mn}(\text{II})$.

In letteratura sono già noti esempi di leganti $[\text{O}=\text{P}]$ -donatori che sfruttano l'atropisomeria del BINOL al fine di conferire emissioni luminescenti polarizzate circolarmente. Un esempio è dato dal polimero di coordinazione $[\text{Eu}(\text{hfa})_3((\text{R})\text{-bidp})]_n$ col legante bidentato fosfinato (R)-1,1'-binaftil-2,2'-bis-(difenilfosfinato) e i leganti ancillari esafluoroacetilacetato [88].

La preparazione dei complessi di $\text{Eu}(\text{III})$ è avvenuta seguendo lo stesso procedimento descritto precedentemente con il legante difenil fenilfosfonato ed ha portato all'isolamento di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}_2]$. Attraverso spettri NMR sono stati caratterizzati i due complessi, disciolti in DMSO-d_6 . Gli spettri ^1H NMR presentano multipletti nella regione aromatica dovuti ai protoni del

legante fosfonato e dei leganti ancillari (Figura 62). Maggior rilassamento si osserva nello spettro ^1H NMR del complesso $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}]$. Per entrambi i complessi sono stati ottenuti spettri ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR con la presenza di un singoletto centrato a 26.71 ppm, dovuto al legante fosfonato (Figura 62), che è probabilmente dissociato in soluzione di DMSO-d_6 . Lo spettro ^{19}F NMR in Figura 62 ha evidenziato la presenza del gruppo trifluorometilico del legante β -dichetonato tta.

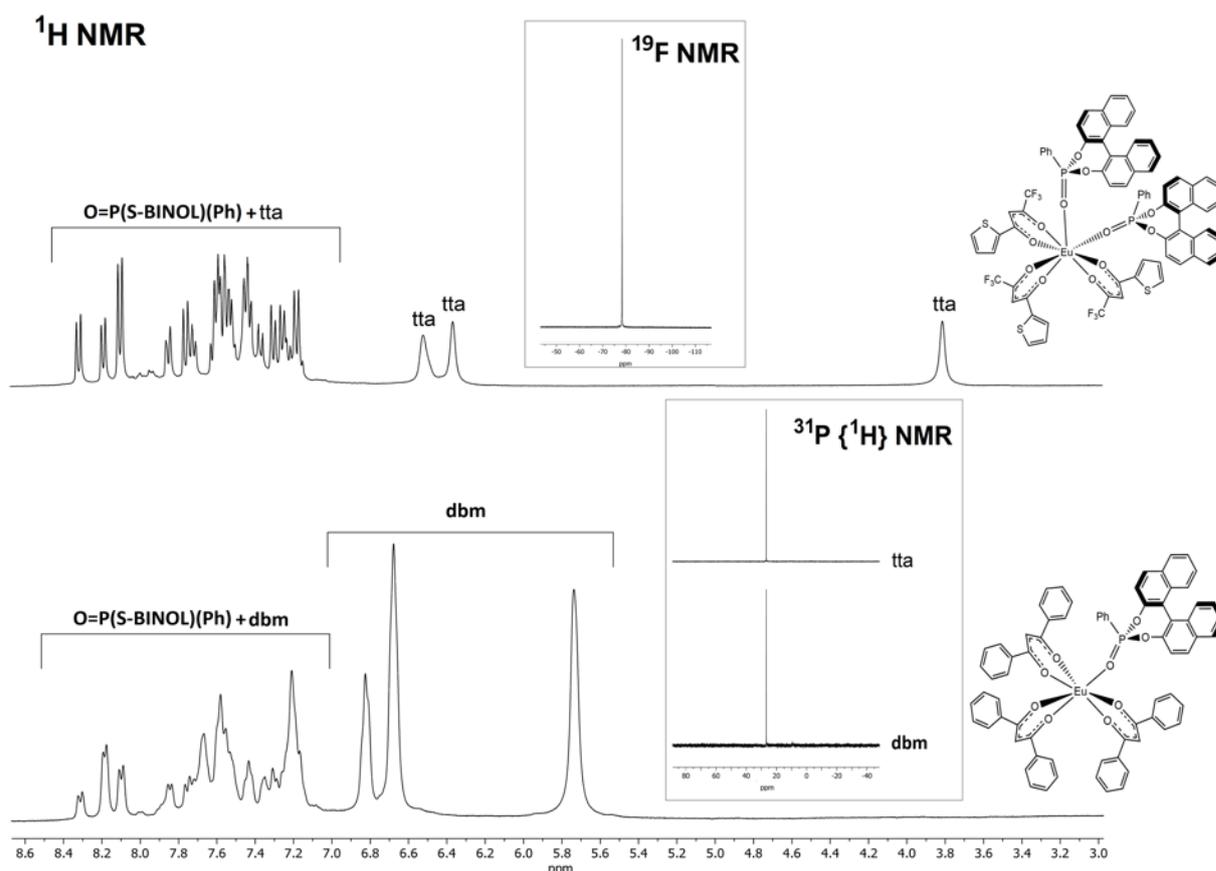


Figura 62. Spettri ^1H NMR, ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ e ^{19}F NMR di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}_2]$. DMSO-d_6 , 300 K.

Le suscettività magnetiche ottenute mediante bilancia magnetica sono prossime al valore teorico di $\text{Eu}(\text{III})$ considerando le formulazioni $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}_2]$.

Gli spettri IR presentano anche in questi complessi le caratteristiche bande dei leganti β -dichetonati dbm e tta, tra i $1606 - 1306 \text{ cm}^{-1}$, che coprono la banda diagnostica dello stretching $\text{P}=\text{O}$ del legante fosfonato, centrata intorno ai 1220 cm^{-1} .

Gli spettri di assorbimento UV-Vis dei campioni disciolti in CH_2Cl_2 mostrano bande centrate intorno ai 340 nm, con coefficienti di estinzione molare pari a $38000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e

17600 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ rispettivamente per il complesso $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}_2]$ (Figura 63).

Entrambi i complessi esibiscono notevoli proprietà fotoluminescenti, con emissioni centrate nel rosso. Gli spettri PL (Figura 63) presentano le tipiche bande di emissione di Eu(III), associate alle transizioni ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, con $J = 0-4$. La transizione più intensa è anche in questi casi la ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Diversamente dai derivati di Mn(II), nel caso dei complessi di Eu(III) non si osservano bande associabili ad emissioni dai leganti coordinati, indice di un efficiente trasferimento energetico da leganti a centro metallico. Gli spettri PLE (Figura 63) mostrano intense bande correlate ai leganti, a valori di lunghezze d'onda inferiori di 500 nm. A 464 nm si riscontra una banda associata al centro metallico, relativa alla transizione ${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$. Bande meno intense sono presenti a 525 nm e 531 - 537 nm, relative rispettivamente alle transizioni ${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_1$ di Eu(III).

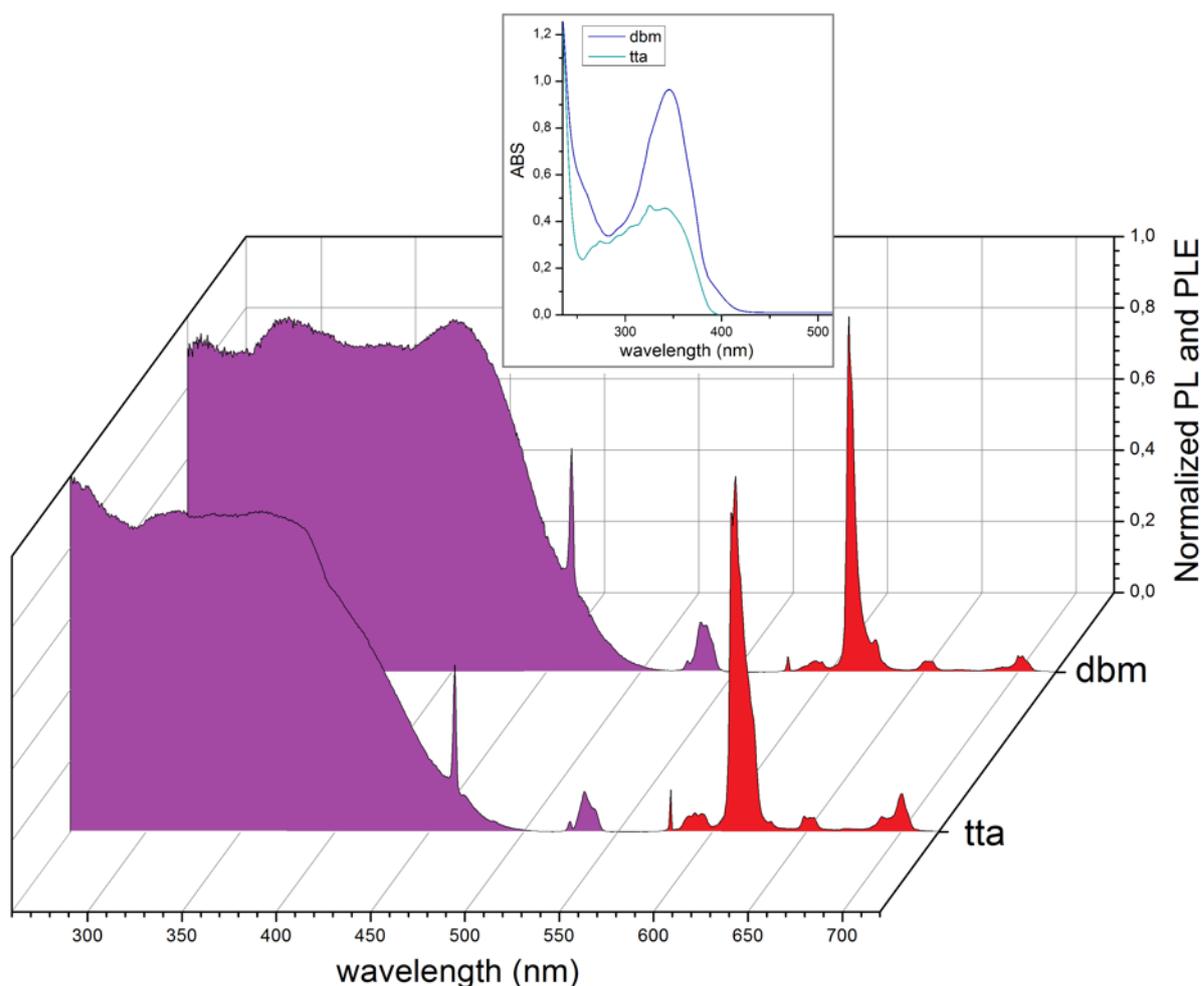


Figura 63. Spettri PL (rosso) e PLE (viola) normalizzati di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}]$ ($\lambda_{\text{eccitazione}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 615 \text{ nm}$) e $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}_2]$ ($\lambda_{\text{eccitazione}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 612 \text{ nm}$). Campioni solidi, T_{amb} . Riquadro: spettri di assorbimento dei complessi, soluzioni $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ in CH_2Cl_2 .

Anche per questi due nuovi complessi di Eu(III) sono state riscontrate emissioni luminescenti nella regione del rosso di purezza cromatica unitaria. Il diagramma CIE 1931 relativo agli spettri PL è riportato in Figura 64.

Le curve di decadimento dell'emissione luminescente (Figura 64) hanno permesso di ricavare per i composti di coordinazione $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}_2]$ tempi di vita rispettivamente pari a 230 μs e 420 μs . Le rese quantiche associate, calcolate con l'equazione precedentemente descritta, hanno portato a valori di $Q_i = 24\%$ e 38% .

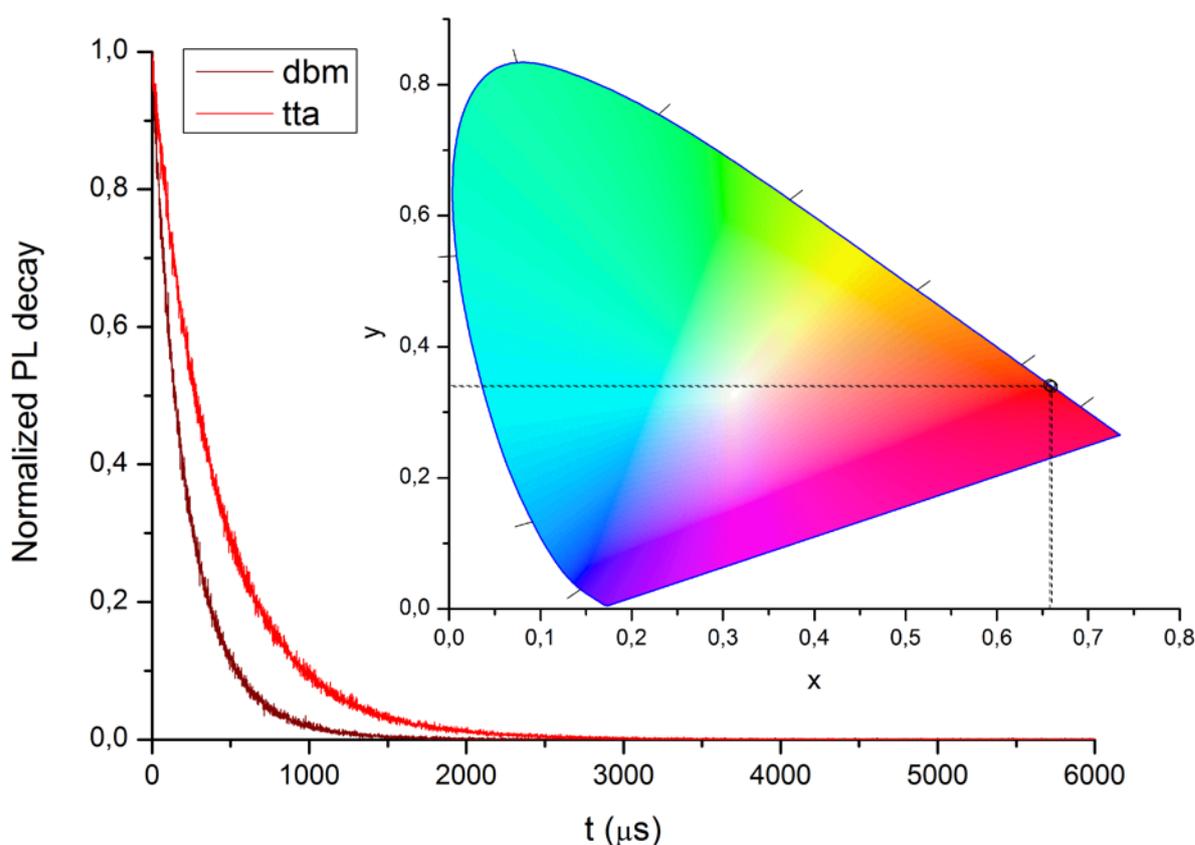


Figura 64. Decadimento dell'emissione luminescente di $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}]$ e di $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}_2]$. Campioni solidi, T_{amb} , $\lambda_{\text{eccitazione}} = 290 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 612 - 616 \text{ nm}$.
Riquadro: coordinate CIE 1931 dei complessi.

La resa quantica misurata per il complesso di Eu(III) con leganti ancillari dbm è del 15%, leggermente inferiore al valore di Q_i , mentre per il complesso con leganti tta il valore di resa quantica coincide con quello ottenuto dal tempo di vita. Pur tenendo conto che la misura di resa quantica è affetta da un errore intorno al 10%, è possibile ipotizzare che si abbia una maggiore efficienza di trasferimento energetico ed effetto-antenna per $[\text{Eu}(\text{tta})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}_2]$ rispetto a $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})\}]$.

3.2 Complessi di Mn(II) con leganti $\text{O}=\text{P}(\text{O-bor})_2(\text{Ph})$ e $\text{O}=\text{P}(\text{O-bor})(\text{NMe}_2)_2$

Nell'ottica di sintetizzare ulteriori possibili leganti-antenna $[\text{O}=\text{P}]$ -donatori con porzioni molecolari chirali si è deciso di adoperare l'alcol enantiopuro (-)-borneolo per preparare i composti $\text{O}=\text{P}(\text{O-bor})_2(\text{Ph})$ e $\text{O}=\text{P}(\text{O-bor})(\text{NMe}_2)_2$.

L'ottenimento del primo legante è avvenuto tramite reazione di sostituzione tra il precursore $\text{POCl}_2(\text{Ph})$ ed il (-)-borneolo deprotonato con $\text{K}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]$. Il prodotto è stato fatto precipitare da pentano poiché si è osservato che l'introduzione del frammento (-)-borneolo ha conferito elevata solubilità nei principali solventi organici. Lo spettro ^1H NMR mostra una serie di multipletti tra i 7.80 e 7.43 ppm, dovuti alla presenza del gruppo fenilico. Diagnostico è il doppietto di doppietti a 4.02 ppm, correlato al protone legato al carbonio alcolico del (-)-borneolo. Nello spettro ^1H NMR in Figura 65 sono stati riportati ed assegnati tutti i segnali. L'unico singoletto a 19.80 ppm nello spettro $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR (Figura 65) conferma la presenza di un solo prodotto di reazione contenente fosforo.

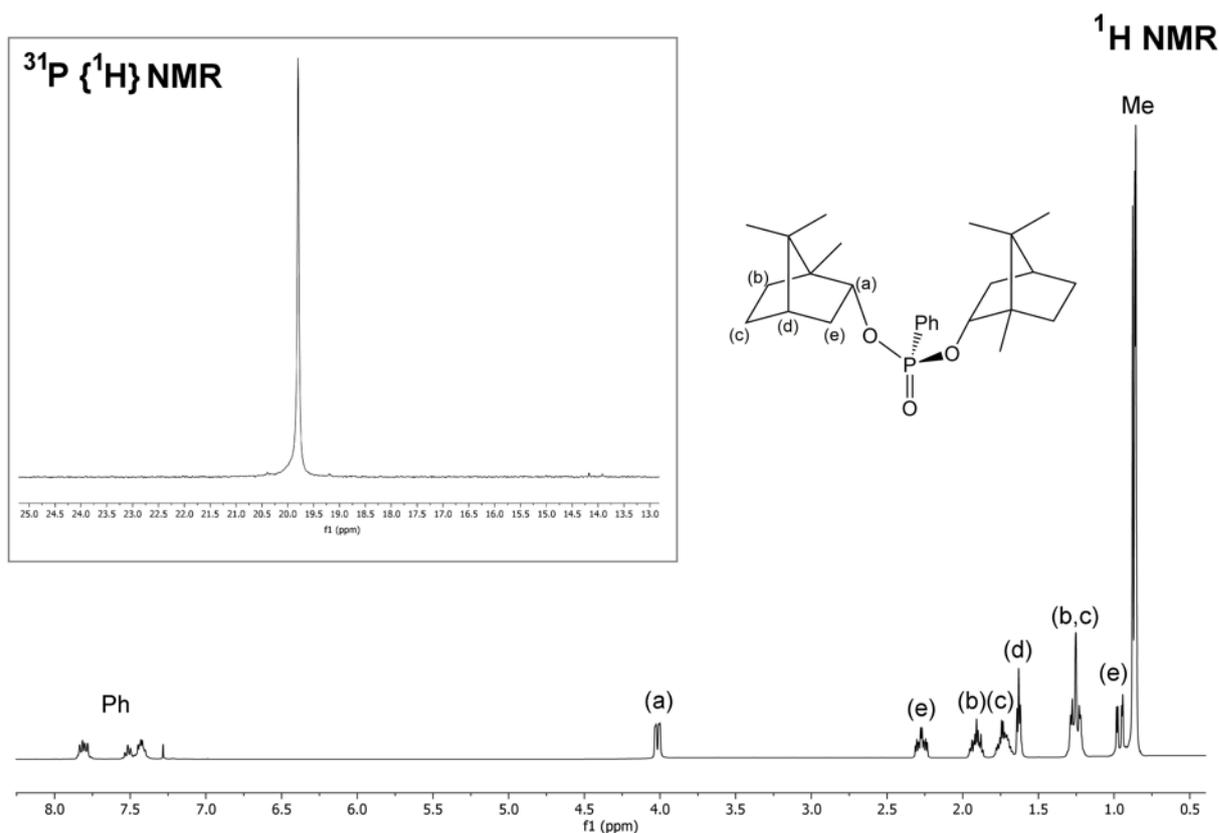


Figura 65. Spettri ^1H NMR e $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR di $\text{O}=\text{P}(\text{O-bor})_2(\text{Ph})$ (CDCl_3 , 300 K).

Lo spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (Figura 66) ha dato ulteriore conferma della formulazione del prodotto, con doppietti aromatici tra 131.90 e 128.20 ppm dovuti all'accoppiamento con ^{31}P , un segnale intenso a 77.35 ppm dovuto al carbonio legato all'ossigeno ed altri segnali nella regione delle basse frequenze correlati alla struttura carboniosa del (-)-borneolo. La corretta assegnazione dei segnali NMR è stata facilitata dallo spettro bidimensionale ^1H - ^{13}C HSQC, riportato in Figura 67.

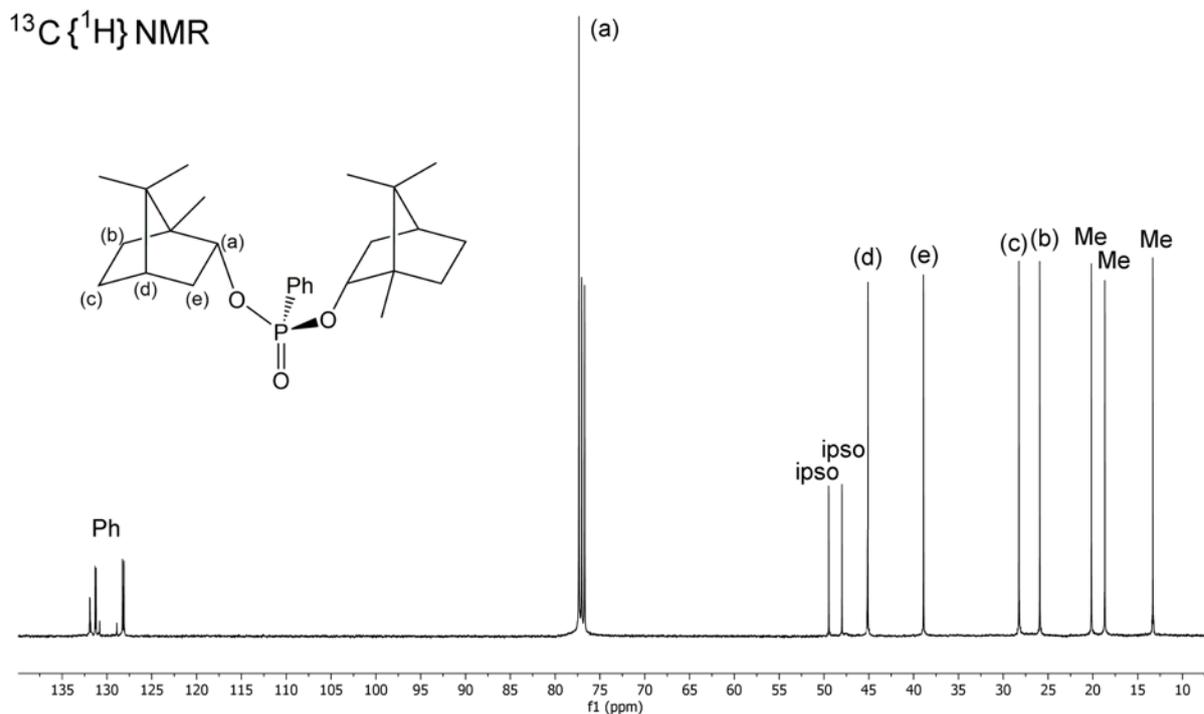


Figura 66. Spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR di $\text{O}=\text{P}(\text{O-bor})_2(\text{Ph})$ (CDCl_3 , 300 K).

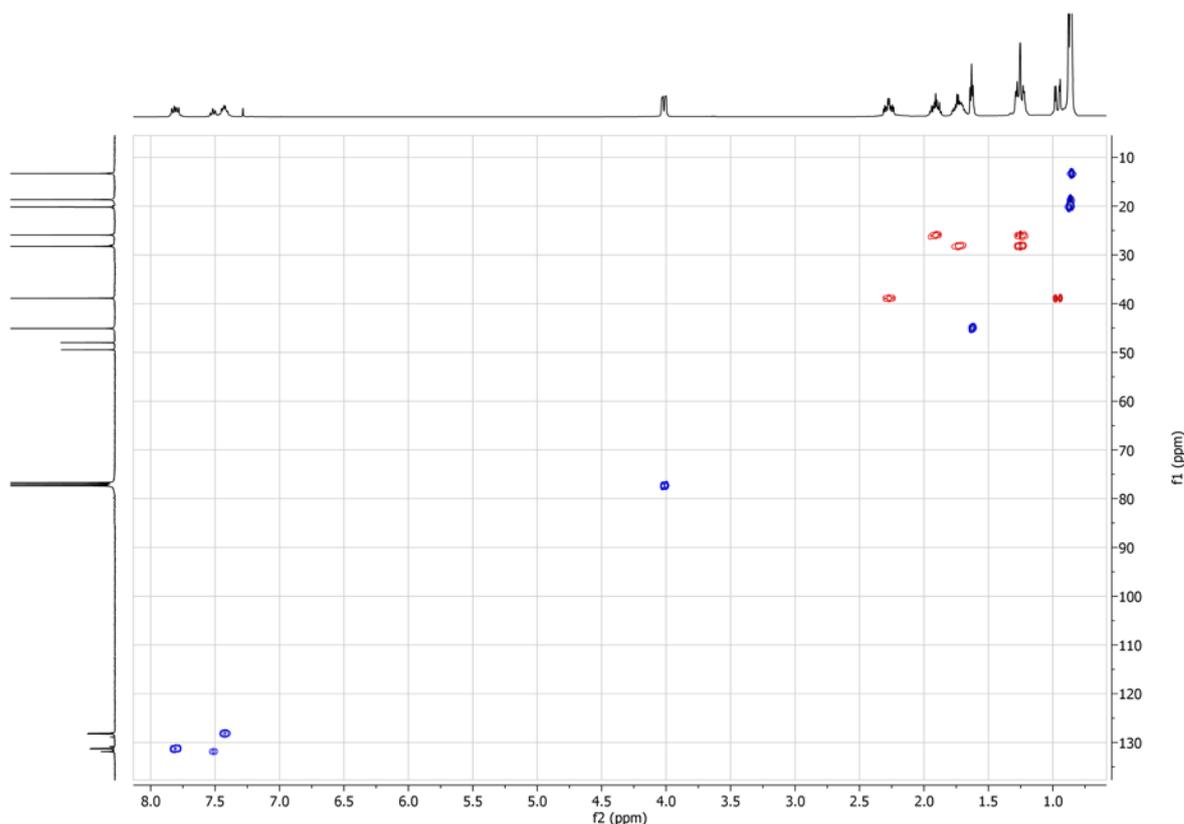


Figura 67. Spettro HSQC-edited di $\text{O=P(O-bor)}_2(\text{Ph})$ (CDCl_3 , 300 K).

Analisi IR hanno evidenziato una serie di bande, tra le quali l'unica diagnostica cade a 1231 cm^{-1} , dovuta allo stiramento P=O . La presenza di un solo frammento fenilico ha portato ad un limitato assorbimento nella regione UV-Vis, con massimo di assorbimento centrato a 264 nm.

Mediante il procedimento sintetico già descritto sono stati ottenuti i tre prodotti di reazione tra MnX_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) e $\text{O=P(O-Bor)}_2(\text{Ph})$. Tutti i prodotti mostrano deboli emissioni fotoluminescenti nella regione del rosso, come evidenziato dagli spettri PL (Figura 68), che mostrano la banda relativa alla transizione ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ tra i 640 e i 658 nm. Tutte le emissioni presentano valori di FWHM paragonabili. Negli spettri PLE sono osservabili le transizioni in assorbimento del centro metallico: ${}^4\text{G}$, ${}^4\text{P}$, ${}^4\text{D}$, ${}^4\text{F} \leftarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ ed a basse lunghezze d'onda transizioni a carico dei leganti (Figura 68). Diversamente dal caso precedente riguardante $\text{O=P(S-BINOL)}(\text{Ph})$, l'emissione dei complessi è quindi attribuibile a transizioni dello ione metallico, che però non presenta intorno tetraedrico. I dati di caratterizzazione sono purtroppo insufficienti per poter proporre una formula di struttura.

I tempi di vita ricavati dalle curve di decadimento dell'emissione luminescente (Figura 68) presentano un andamento simile a quanto già descritto precedentemente.

Il valore più elevato di τ , pari a 695 μs , è stato ottenuto per il prodotto di reazione tra MnCl_2 e $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{Bor})_2(\text{Ph})$ mentre valori minori, 316 e 138 μs , sono stati calcolati rispettivamente per i prodotti sintetizzati dai precursori MnBr_2 e MnI_2 .

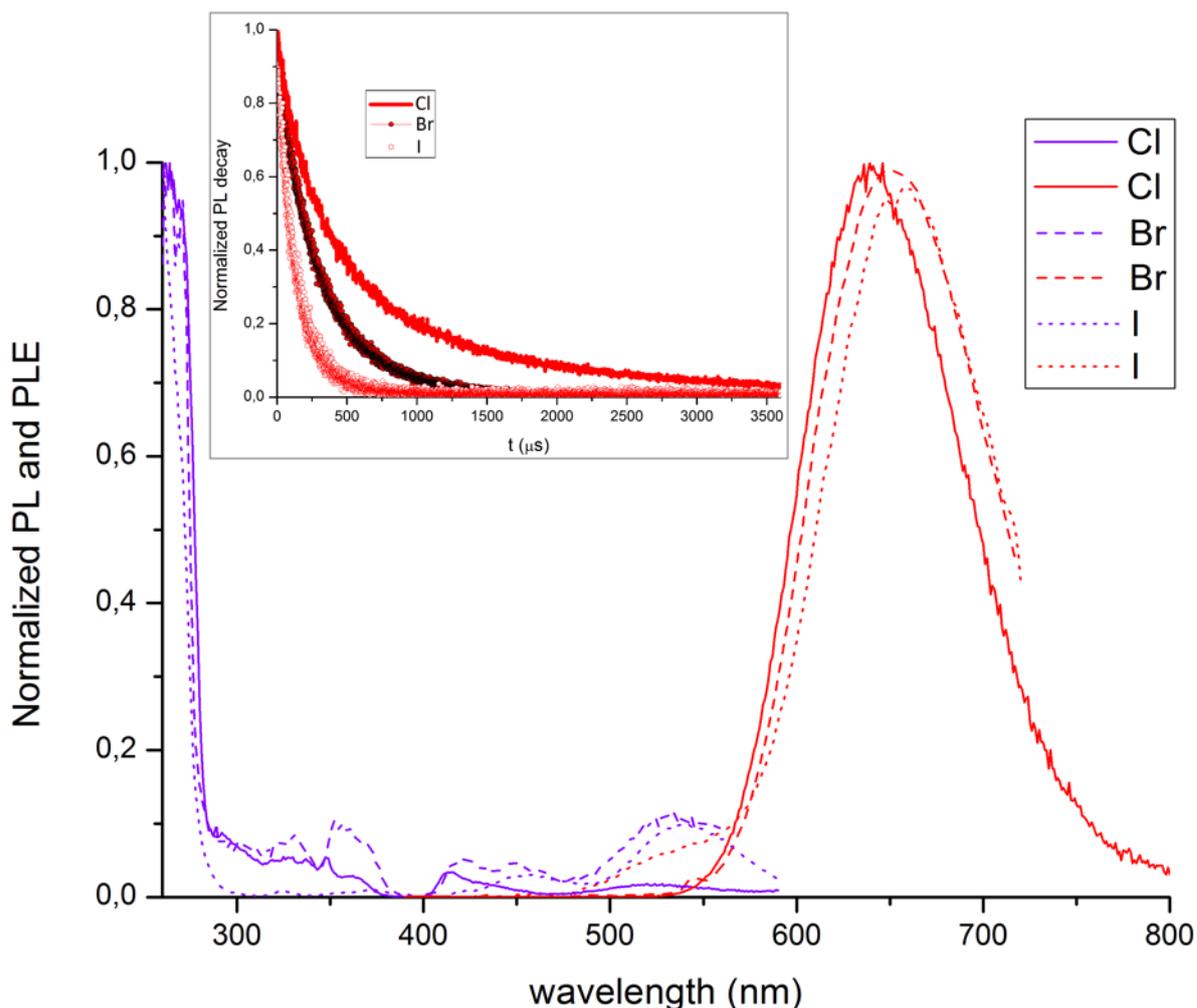


Figura 68. Spettri PL normalizzati del prodotto di reazione tra MnCl_2 e $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{bor})_2(\text{Ph})$ (linea rossa continua, $\lambda_{\text{eccitazione}} = 270 \text{ nm}$), tra MnBr_2 e $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{bor})_2(\text{Ph})$ (linea rossa tratteggiata, $\lambda_{\text{eccitazione}} = 370 \text{ nm}$) e tra MnI_2 e $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{bor})(\text{NMe}_2)_2$ (linea rossa puntinata, $\lambda_{\text{eccitazione}} = 260 \text{ nm}$); spettri PLE normalizzati del prodotto di reazione tra MnCl_2 e $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{bor})_2(\text{Ph})$ (linea viola continua, $\lambda_{\text{emissione}} = 640 \text{ nm}$), tra MnBr_2 e $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{bor})_2(\text{Ph})$ (linea viola tratteggiata, $\lambda_{\text{emissione}} = 710 \text{ nm}$) e tra MnI_2 e $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{bor})_2(\text{Ph})$ (linea viola puntinata, $\lambda_{\text{emissione}} = 660 \text{ nm}$). Riquadro: decadimento dell'emissione luminescente del prodotto di reazione tra MnCl_2 e $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{bor})_2(\text{Ph})$ (punti rossi, $\lambda_{\text{eccitazione}} = 265 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 640 \text{ nm}$), tra MnBr_2 e $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{bor})_2(\text{Ph})$ (punti rosso-neri, $\lambda_{\text{eccitazione}} = 265 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 650 \text{ nm}$) e tra MnI_2 e $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{bor})_2(\text{Ph})$ (punti rosso-bianchi, $\lambda_{\text{eccitazione}} = 265 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 660 \text{ nm}$). Campioni solidi, T_{amb} .

Adoperando l'alcol chirale (-)-borneolo è stato sintetizzato anche il fosforamidato $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{bor})(\text{NMe}_2)_2$, ottenuto facendo reagire il precursore $\text{PO}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}$ con un equivalente di (-)-borneolo, deprotonato con la base $\text{K}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]$. I dati di

caratterizzazione NMR hanno confermato l'ottenimento di questa specie. Lo spettro ^1H NMR presenta segnali protonici, associati ai protoni del (-)-borneolo, che cadono a valori di *chemical shift* confrontabili con quelli assegnati per il prodotto $\text{O}=\text{P}(\text{O-bor})_2(\text{Ph})$. Risulta diagnostico anche in questo caso il segnale a 3.93 ppm, associato al protone del carbonio alcolico. Sono inoltre osservabili i due doppietti centrati a 2.57 e 2.56, con $J_{\text{PH}} = 9.8$ Hz, associati ai protoni dei due gruppi $-\text{NMe}_2$, non equivalenti a causa della chiralità della molecola. Lo spettro ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR presenta un singoletto a 19.13 ppm (Figura 69).

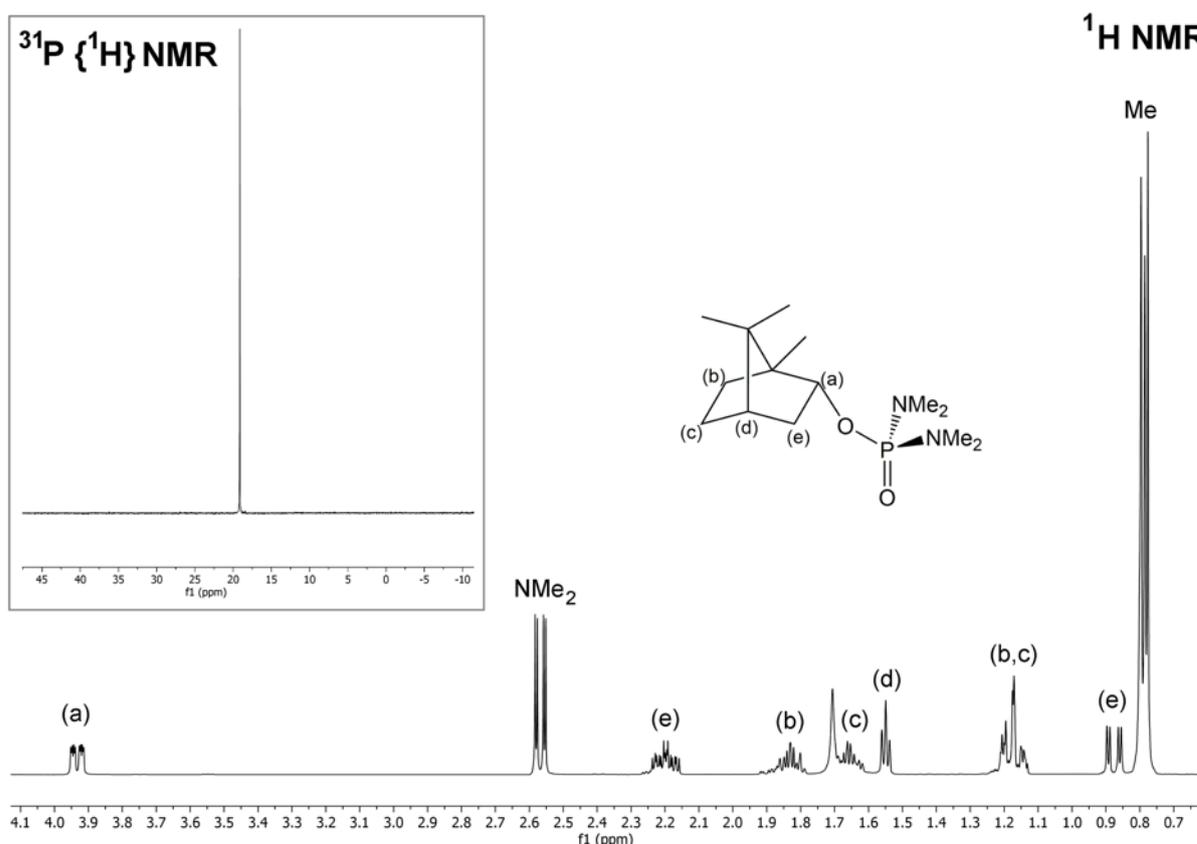


Figura 69. Spettri ^1H NMR e ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR di $\text{O}=\text{P}(\text{O-bor})(\text{NMe}_2)_2$ (CDCl_3 , 300 K).

Lo spettro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR riporta i segnali correlati al (-)-borneolo, già osservati nel composto $\text{O}=\text{P}(\text{O-bor})_2(\text{Ph})$. A 77.29 ppm cade il segnale relativo al carbonio alcolico mentre a 36.61 e 36.52 ppm sono presenti i doppietti dei gruppi $-\text{NMe}_2$, con $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz. Lo spettro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR e lo spettro bidimensionale ^1H - ^{13}C HSQC, sono riportati nelle Figura 70 e 71.

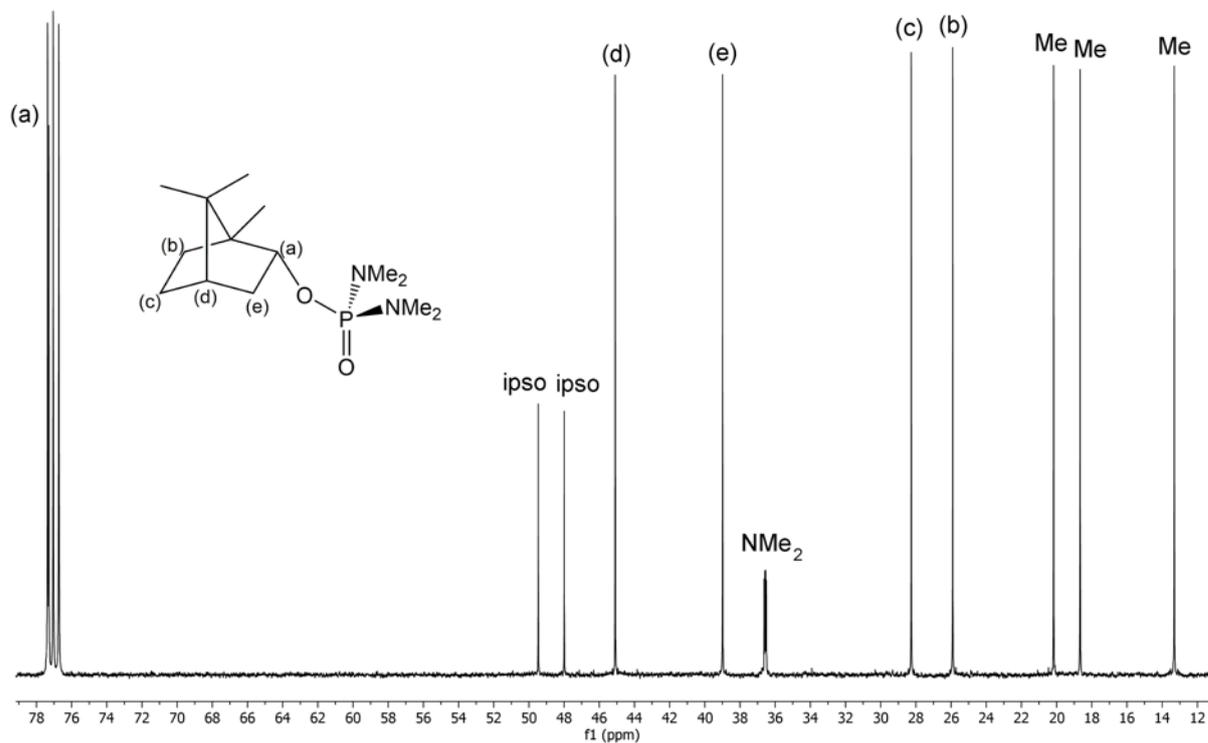
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR

Figura 70. Spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR di $\text{O}=\text{P}(\text{O-bor})(\text{NMe}_2)_2$ (CDCl_3 , 300 K).

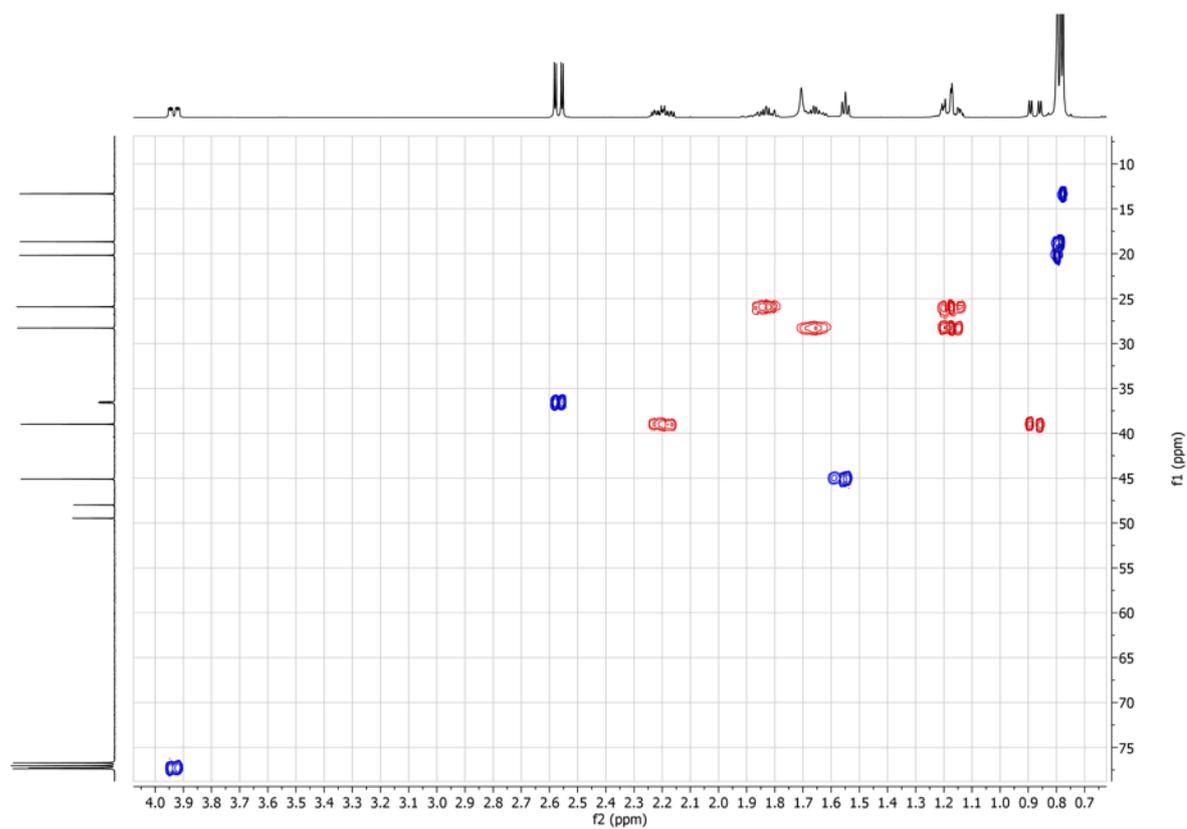


Figura 71. Spettro HSQC-edited di $\text{O}=\text{P}(\text{O-bor})(\text{NMe}_2)_2$ (CDCl_3 , 300 K).

Lo spettro IR presenta a 1216 cm^{-1} la banda dello stiramento P=O, unica banda diagnostica.

Attraverso reazioni tra gli alogenuri di Mn(II) ed il composto $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{Bor})(\text{NMe}_2)_2$ sono state ottenute specie stabili solamente utilizzando MnX_2 (X = Cl e Br). In entrambi i casi, gli spettri PL mostrano una banda di emissione centrata intorno ai 650 nm, con $\text{FWHM} = 2400\text{ cm}^{-1}$. Spettri PLE mostrano che l'eccitazione avviene a seguito di transizioni ^4G , ^4P , ^4D , $^4\text{F} \leftarrow ^6\text{A}_1(^6\text{S})$ del centro metallico, tra i 600 e i 350 nm (Figura 72). La mancanza di frammenti aromatici in grado di portare a luminescenza permette di osservare meglio l'eccitazione diretta del centro metallico rispetto ai derivati di $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{bor})_2(\text{Ph})$ precedentemente descritti. Le lunghezze d'onda a cui si trovano i massimi di emissione suggeriscono anche in questo casi che il numero di coordinazione sia superiore a quattro [22]. La sola diffrazione dei raggi X su monocristallo può consentire una completa descrizione della struttura dei prodotti, ma non è stato possibile isolare cristalli adatti allo scopo.

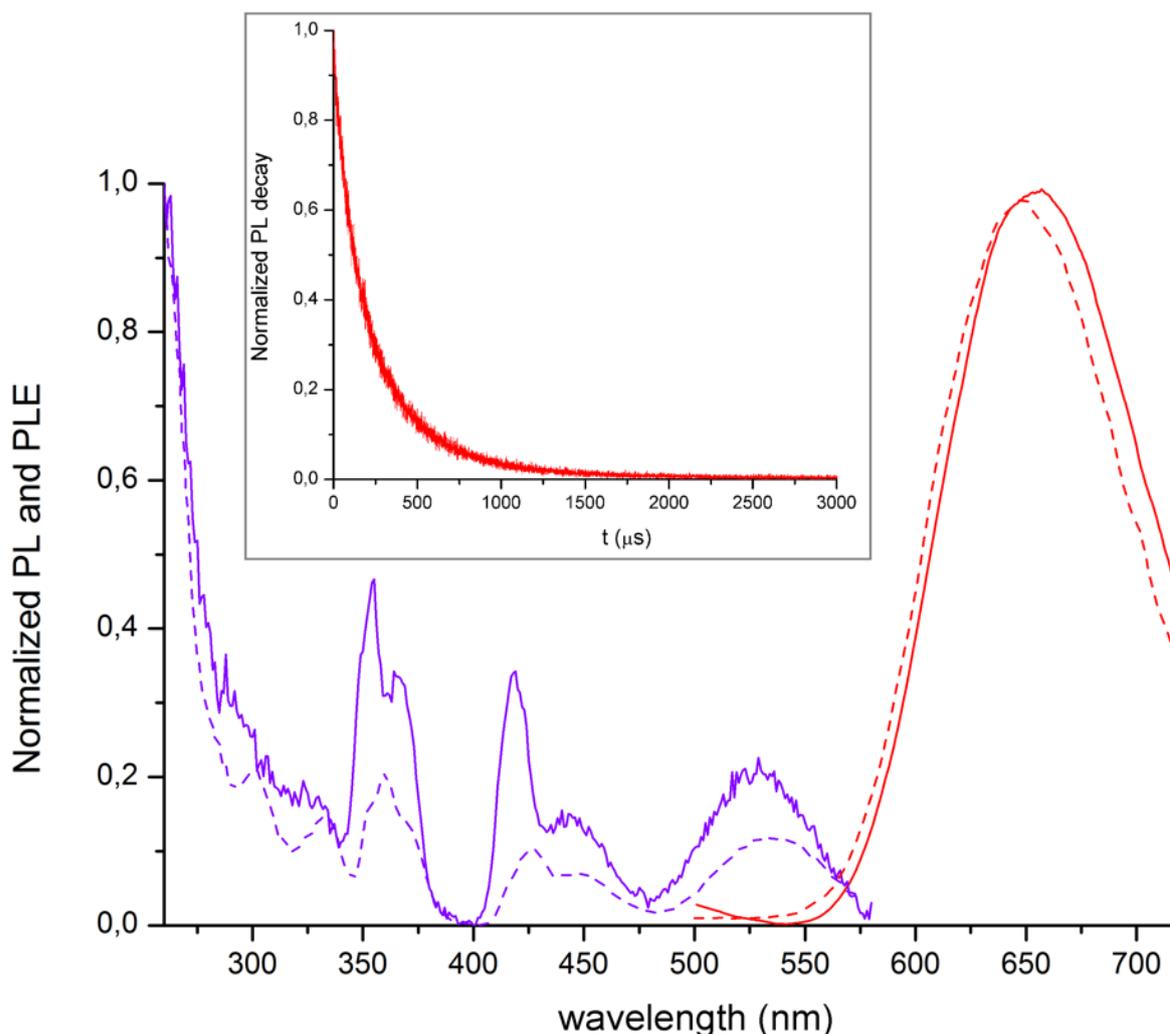


Figura 72. Spettri PL normalizzati del prodotto di reazione tra MnCl_2 e $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{bor})(\text{NMe}_2)_2$ (linea rossa continua, $\lambda_{\text{eccitazione}} = 265\text{ nm}$) e tra MnBr_2 e $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{bor})(\text{NMe}_2)_2$ (linea rossa tratteggiata, $\lambda_{\text{eccitazione}} = 360\text{ nm}$);

spettri PLE normalizzati del prodotto di reazione tra MnCl_2 e $\text{O=P(O-bor)(NMe}_2)_2$ (linea viola continua, $\lambda_{\text{emissione}} = 654 \text{ nm}$) e tra MnBr_2 e $\text{O=P(O-bor)(NMe}_2)_2$ (linea viola tratteggiata, $\lambda_{\text{emissione}} = 630 \text{ nm}$). Riquadro: decadimento dell'emissione luminescente del prodotto di reazione tra MnBr_2 e $\text{O=P(O-bor)(NMe}_2)_2$ ($\lambda_{\text{eccitazione}} = 265 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissione}} = 645 \text{ nm}$). Campioni solidi, T_{amb} .

Per il prodotto di reazione tra MnBr_2 e $\text{O=P(O-Bor)(NMe}_2)_2$ è stato possibile registrare anche la curva di decadimento dell'emissione luminescente, ricavando il tempo di vita: $\tau = 237 \mu\text{s}$ (Figura 72). La bassa intensità di emissione ha suggerito di non estendere lo studio di questo legante a Eu(III) .

4. Conclusioni

I complessi tetraedrici $[\text{MnBr}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$ e $[\text{MnI}_2\{\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})\}_2]$ hanno mostrato ottime proprietà fotoluminescenti, con emissioni nel verde a carico del centro metallico (*metal centred*). Differente comportamento fotofisico è stato osservato per il prodotto di reazione tra MnCl_2 e $\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})$, con una banda di emissione nella regione del rosso, che ha suggerito la formazione di un polimero di coordinazione con numero di coordinazione superiore a 4.

L'utilizzo del legante $\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})$, recante una maggior estensione del sistema π , ha consentito l'ottenimento di prodotti di reazione con gli alogenuri di $\text{Mn}(\text{II})$ caratterizzati da emissioni nel blu e nel rosso, a carico del legante (*ligand to ligand charge transfer*).

L'utilizzo di leganti $\text{O}=\text{P}(\text{O-bor})_2(\text{Ph})$ e $\text{O}=\text{P}(\text{O-bor})(\text{NMe}_2)_2$, con porzioni molecolari derivanti dal (-)-borneolo, ha portato a complessi di $\text{Mn}(\text{II})$ con limitate proprietà luminescenti.

L'introduzione dei leganti $\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2(\text{Ph})$ e $\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})$ nella sfera di coordinazione di β -dichetonato-complessi di $\text{Eu}(\text{III})$ ha consentito l'ottenimento di specie con ottime proprietà fotoluminescenti, a seguito dell'eccitazione dei leganti-antenna.

Questo studio ha evidenziato il possibile utilizzo dei fosfonati quale classe di leganti $[\text{O}=\text{P}]$ -donatori, in grado di favorire fenomeni luminescenti in complessi di $\text{Mn}(\text{II})$ ed $\text{Eu}(\text{III})$. Un futuro ampliamento degli studi relativi ai prodotti di reazione tra gli alogenuri di $\text{Mn}(\text{II})$ e $\text{O}=\text{P}(\text{S-BINOL})(\text{Ph})$ consentirà di verificare la presenza di emissione luminescente polarizzata circolarmente.

5. Bibliografia

- [1] E. Newton Harvey, *A History of Luminescence: From the Earliest Times Until 1900*, American Philosophical Society (1957) 306-307.
- [2] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3th Ed., Springer (2006) 2-10.
- [3] V. Balzani, S. Campagna, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, Vol. 280 (2007) 3-10.
- [4] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3th Ed., Springer (2006) 683-687.
- [5] (a) G. A. Crosby, W. G. Perkins, D. M. Klassen, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 1498. (b) G. A. Crosby, R. J. Watts, D. H. W. Carstens, *Science* 170 (1970) 1195-1196.
- [6] V. Balzani, A. Juris, *Coord. Chem. Rev.* 211 (2001) 97-115.
- [7] (a) M. Wrighton, D. L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 998-1003. (b) K. A. Wells, J. E. Yarnell, J. R. Palmer, T. S. Lee, C. M. Papa, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 8259-8271.
- [8] K. P. S. Zanoni, R. L. Coppo, R. C. Amaral, N. Y. M. Iha, *Dalton Trans.* 44 (2015) 14559-14573.
- [9] J. Schneider, P. Du, P. Jarosz, T. Lazarides, X. Wang, W. W. Brennessel, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 4306-4316.
- [10] C. Bronner, O. S. Wenger, *Dalton Trans.* 40 (2011) 12409-12420.
- [11] X. He, V. W-W. Yam, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2111-2123.
- [12] E. R.T. Tiekink, J.-G. Kang, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 1627-1648.
- [13] O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 13522-13533.
- [14] S.-M. Kuang, D. G. Cuttell, D. R. McMillin, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 3313-3322.
- [15] K. Tsuge, Y. Chishina, H. Hashiguchi, Y. Sasaki, M. Kato, S. Ishizaka, N. Kitamura, *Coord. Chem. Rev.* 306 (2016) 636-651.
- [16] Y. Liu, S.-C. Yiu, C.-L. Ho, W.-Y. Wong, *Coord. Chem. Rev.* 375 (2018) 514-557.
- [17] L. A. Buldt, X. Guo, R. Vogel, A. Prescimone, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 985-992.
- [18] N. Serpone, M. A. Jamieson, M. S. Henry, M. Z. Hoffman, F. Bolletta, M. Maestri, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2907-2916.
- [19] S. Otto, M. Grabolle, C. Forster, C. Kreitner, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 11572-11576.

- [20] (a) Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 9 (1954) 753-766. (b) S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metals Ions in Crystals*, Academic Press (1970).
- [21] M. Wrighton, D. Ginley, *Chem. Phys.* 4 (1974) 295-299.
- [22] M. P. Davydova, I. Y. Bagryanskaya, I. A. Bauer, M. I. Rakhmanova, V. P. Morgalyuk, V. K. Brel, A. V. Artem'ev, *Polyhedron* 188 (2020) 114706.
- [23] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, 2th Ed., Springer (2015).
- [24] Y. Qin, P. She, X. Huang, W. Huang, Q. Zhao, *Coord. Chem. Rev.* 416 (2020) 213331.
- [25] (a) D. M. L. Goodgame, F. A. Cotton, *J. Chem. Soc.* 726 (1961) 3735-3741. (b) F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 167-172.
- [26] Y.-Y. Tang, Z.-X. Wang, P.-F. Li, Y.-M. You, A. Stroppa, R.-G. Xiong, *Inorg. Chem. Front.* 4 (2017) 154-159.
- [27] C. Jiang, N. Zhong, C. Luo, H. Lin, Y. Zhang, H. Peng, C.-G. Duan, *Chem. Commun.* 53 (2017) 5954-5957.
- [28] L.-J. Xu, C.-Z. Sun, H. Xiao, Y. Wu, Z.-N. Chen, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1605739.
- [29] J. Chen, Q. Zhang, F.-K. Zheng, Z.-F. Lui, S.-H. Wang, A.-Q. Wu, G.-C. Guo, *Dalton Trans.* 44 (2015) 3289-3294.
- [30] Y. Qui, P. Tao, L. Gao, P. She, S. Liu, X. Li, F. Li, H. Wang, Q. Zhao, Y. Miao, W. Huang, *Adv. Optical Mater.* 7 (2019) 1801160.
- [31] Y. Abe, G. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 3547-3551.
- [32] M. Bortoluzzi, J. Castro, *J. Coord. Chem.* 72 (2019) 309-327.
- [33] M. Bortoluzzi, J. Castro, F. Enrichi, A. Vomiero, M. Busato, W. Huang, *Inorg. Chem. Commun.* 92 (2018) 145-150.
- [34] M. Bortoluzzi, J. Castro, A. Gobbo, V. Ferraro, L. Pietrobon, *Dalton Trans.* 49 (2020) 7525-7534.
- [35] M. Bortoluzzi, J. Castro, A. Gobbo, V. Ferraro, L. Pietrobon, S. Antoniutti, *New J. Chem.* 44 (2020) 571-579.
- [36] P. She, Y. Ma, Y. Qin, M. Xie, F. Li, S. Liu, W. Huang, Q. Zhao, *Matter* 1 (2019) 1644-1655.
- [37] (a) Y. Zhang, et al., *Adv. Mater.* 27 (2015) 3942-3946. (b) Y. Zhang, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 4928-4931. (c) H.-Y. Ye, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 13148-13154. (d) Y.-M. You, et al., *Science* 357 (2017) 306-309.

- [38] D. Hausmann, A. Kuzmanoski, C. Feldmann, Dalton Trans. 45 (2016) 6541-6547.
- [39] A. S. Berezin, M. P. Davydova, I. Y. Bagryanskaya, O. I. Artyushin, V. K. Brel, A. V. Artem'ev, Inorg. Chem. Commun. 107 (2019) 107473.
- [40] M. P. Davydova, I. A. Bauer, V. K. Brel, M. I. Rakhmanova, I. Y. Bagryanskaya, A. V. Artem'ev, Eur. J. Inorg. Chem. (2020) 695-703.
- [41] A. S. Berezin, K. A. Vinogradova, V. A. Nadolinny, T. S. Sukhikh, V. P. Krivopalov, E. B. Nikolaenkova, M. B. Bushuev, Dalton Trans. 47 (2018) 1657-1665.
- [42] M. Bortoluzzi, J. Castro, E. Trave, D. Dallan, S. Favaretto, Inorg. Chem. Commun. 90 (2018) 105-107.
- [43] A. S. Berezin, D. G. Samsonenko, V. K. Brel, A. V. Artem'ev, Dalton Trans. 47 (2018) 7306-7315.
- [44] Y. Wu, X. Zhang, L.-J. Xu, M. Yang, Z.-N. Chen, Inorg. Chem. 57 (2018) 9175-9181.
- [45] Y. X. Mei, H. Yu, Z. H. Wei, G. Q. Mei, H. Cai, Polyhedron 127 (2017) 458-463.
- [46] Z.-X. Wang, P.-F. Li, W.-Q. Liao, Y. Tang, H.-Y. Ye, Y. Zhang, Chem. Asian J. 11 (2016) 981-985.
- [47] A. V. Artem'ev, M. P. Davydova, A. S. Berezin, V. K. Brel, V. P. Morgalyuk, I. Y. Bagryanskaya, D. G. Samsonenko, Dalton Trans. 48 (2019) 16448-16456.
- [48] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley & Sons (2006) 1-15.
- [49] J. H. L. Voncken, The Rare Earth Elements An Introduction, Springer (2016).
- [50] (a) A. R. Jha, Rare Earth Materials Properties and Applications, CRC Press, Taylor & Francis Group (2014). (b) J. Lucas, Rare Earth Science Technology Production and Use, Elsevier (2015).
- [51] H. C. Aspinall, Chemistry of the f-Block Elements, Gordon and Breach Science Publishers (2001) 1-13.
- [52] A. de Bettencourt-Dias, Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials, John Wiley & Sons, Ltd, University of Nevada, Reno, USA (2014) 2-14.
- [53] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, John. Wiley & Sons, Ltd, Uppingham School, Rutland, UK (2006) 61-68.
- [54] K. Binnemans, Chem. Rev. 109 (2009) 4283-4374.
- [55] A. de Bettencourt-Dias, Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials, John Wiley & Sons, Ltd, University of Nevada, Reno, USA (2014) 27-42.

- [56] J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.* 110 (2010) 2729-2755.
- [57] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *Basics of Lanthanide Photophysics*, in: *Lanthanide Luminescence, Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, P. Hänninen, H. Härmä (eds), Springer (2010) 1-45.
- [58] S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 214-217.
- [59] (a) T. Förster, *Ann. Phys.* 437 (1948) 55-75. (b) D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836-850.
- [60] M. D. Seltzer, S. Fallis, R. A. Hollins, N. Prokopuk, R. N. Bui, *J. Fluoresc.* 15 (2005) 597-603.
- [61] S. Cotton, in: *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, 3.2 (2003) 108-109.
- [62] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Uppingham School, Rutland, UK (2006) 50-54.
- [63] C. Huang, *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons (2010) 41-89.
- [64] M. Bortoluzzi, A. Gobbo, A. Palù, F. Enrichi, A. Vomiero, *Chem. Pap.* 74 (2020) 3693-3704.
- [65] J.-C. G. Bünzli, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2017) 5058-5063.
- [66] E. M. Sánchez-Carnerero, A. R. Agarrabeitia, F. Moreno, B. L. Maroto, G. Muller, M. J. Ortiz, S. de la Moya, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 13488-13500.
- [67] B. N. Samoilov, *J. Exp. Theor. Phys.* 18 (1948) 1030-1040.
- [68] C. A. Emeis, L. J. Oosterhoff, *Chem. Phys. Lett.* 1 (1967) 129-132.
- [69] H. P. J. M. Dekkers, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2210-2219.
- [70] F. Zinna, L. Di Bari, *Chirality* 27 (2015) 1-13.
- [71] G. Muller, *Dalton Trans.* (2009) 9692-9707.
- [72] S. M. Jeong, Y. Ohtsuka, N. Y. Ha, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, S. Nichimura, G. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 211106.
- [73] G. Muller in *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials* (Ed.: A. de Bettencourt-Dias), John Wiley & Sons, Ltd, University of Nevada, Reno, USA (2014) 77-124.
- [74] (a) F. S. Richardson, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2806-2812. (b) C. K. Luk, F. S. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6666-6675.
- [75] E. Castiglioni, S. Abbate, F. Lebon, G. Longhi, *Methods Appl. Fluoresc.* 2 (2014) 024006.

- [76] G. Longhi, E. Castiglioni, J. Koshoubu, G. Mazzeo, S. Abbate, *Chirality* 28 (2016) 696-707.
- [77] J. P. Riehl, G. Muller, in *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy Vol. 1. Instrumentation, Methodologies and Theoretical Simulations* (Ed.: N. Berova, P. L. Polavarapu, K. Nakanishi, R. W. Woody), John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken (2012) 65-90.
- [78] J. P. Riehl, F. S. Richardson, *Chem. Rev.* 86 (1986) 1-16.
- [79] J. I. Tinoco, B. Ehrenberg, I. Z. Steinberg, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 916-920.
- [80] H. G. Brittain, F. S. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5858-5863.
- [81] S. D. Bonsall, M. Houcheime, D. A. Straus, G. Muller, *Chem. Commun.* (2007) 3676-3678.
- [82] K. T. Hua, J. Xu, E. E. Quiroz, S. Lopez, A. J. Ingram, V. A. Johnson, A. R. Tisch, A. de Bettencourt-Dias, D. A. Straus, G. Muller, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 647-660.
- [83] M. Starck, L. E. Mackenzie, A. S. Batsanov, D. Parker, R. Pal, *Chem. Commun.* 55 (2019) 14115-14118.
- [84] J. L. Lunkley, D. Shirotani, K. Yamanari, S. Kaizaki, G. Muller, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13814-13815.
- [85] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem., Ed. Engl.* 5 (1966) 385-415.
- [86] J. Crassous, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 830-845.
- [87] Y. Zhou, H. Li, T. Zhu, T. Gao, P. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 19634-19643.
- [88] N. Koiso, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 5741-5747.
- [89] J. R. Jimenez, B. Doistau, C. M. Cruz, C. Besnard, J. M. Cuerva, A. G. Campana, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 13244-13252.
- [90] C. Dee, F. Zinna, W. R. Kitzmann, G. Pescitelli, K. Heinze, L. Di Bari, M. Seitz, *Chem. Commun.* 55 (2019) 13078-13081.
- [91] P. M. L. Blok, P. S. Cartwright, H. P. J. M. Dekkers, R. D. Gillard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 1232-1233.
- [92] S. Voci, F. Zinna, L. Arrico, S. Grass, L. Bouffier, J. Lacour, L. Di Bari, N. Sojic, *Chem. Commun.* 56 (2020) 5989-5992.
- [93] D. W. Zhang, M. Li, C. F. Chen, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 1331-1343.
- [94] J. Zhao, T. Zhang, X. Y. Dong, M. E. Sun, C. Zhang, X. Li, Y. S. Zhao, S. Q. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 15755-15760.

- [95] P. Reine, A. M. Ortuno, S. Resa, L. Alvarez de Cienfuegos, V. Blanco, M. J. Ruedas-Rama, G. Mazzeo, S. Abbate, A. Lucotti, M. Tommasini, S. Guisan-Ceinos, M. Ribagorda, A. G. Campana, A. Mota, G. Longhi, D. Miguel, J. M. Cuerva, *Chem. Commun.* 54 (2018) 13985-13988.
- [96] B. Doistau, J. R. Jimenez, C. Piguet, *Front. Chem.* 8 (2020) 555.
- [97] (a) F. Zinna, U. Giovanella, L. Di Bari, *Adv. Mater.* 27 (2015) 1971-1795. (b) F. Zinna, M. Pasini, F. Galeotti, C. Botta, L. Di Bari, U. Giovanella, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1603719.
- [98] Y. Yang, R. C. da Costa, D.-M. Smilgies, A. J. Campbell, M. J. Fuchter, *Adv. Mater.* 25 (2013) 2624-2628.
- [99] J. R. Brandt, X. Wang, Y. Yang, A. J. Campbell, M. J. Fuchter, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 9743-9746.
- [100] R. Carr, N. H. Evans, D. Parker, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7673-7686.
- [101] S. Orsini, F. Zinna, T. Biver, L. Di Bari, I. Bonaduce, *RSC Adv.* 6 (2016) 96176-96181.
- [102] L. E. MacKenzie, L.-O. Palsson, D. Parker, A. Beeby, R. Pal, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1676.
- [103] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* 85 (2008) 532-536.
- [104] W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 8th Ed., Butterworth-Heinemann, Elsevier (2017).
- [105] A. Michaelis, F. Kammerer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 8 (1875) 1306-1310.
- [106] E. O. J. Bull, M. S. R. Naidu, C. Nagaraju, *Indian J. Chem.* 29 (1990) 688-690.
- [107] M. Shi, Y. Inoue, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 11 (1998) 2421-2427.
- [108] K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1-45.
- [109] J.-C. G. Bunzli, E. Moret, V. Foiret, K. J. Schenk, W. Mingzhao, J. Linpei, *J. Alloy. Compd.* 207-208 (1994) 107-111.
- [110] A. Scrivanti, M. Bortoluzzi, A. Morandini, A. Dolmella, F. Enrichi, R. Mazzaro, A. Vomiero, *New J. Chem.* 42 (2018) 11064-11072.
- [111] J.-C. G. Bunzli, A.-S. Chauvin, H. K. Kim, E. Deiters, S. V. Eliseeva, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 2623-2633.
- [112] J. L. Vazquez-Ibar, A. B. Weinglass, H. R. Kaback, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 99 (2002) 3487-3492.