



Esperienza D: PREPARAZIONE DI COMPOSTI LUMINESCENTI





Complessi luminescenti
sono alla base di:

Fenomeni naturali

Tecnologia



Tecnologia OLED



Braccialetti delle feste



Sistemi di sicurezza anti-falsificazione



Riconoscimento di tracce biologiche



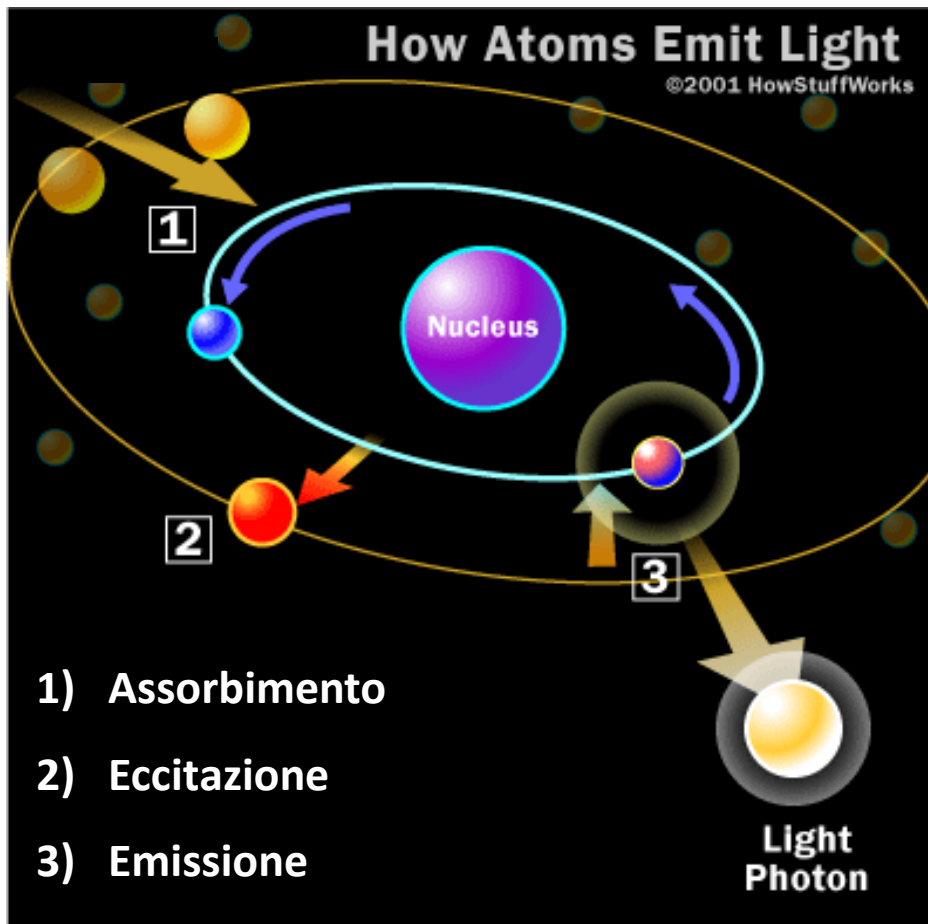
Lucciole



Alcune nozioni di base

Le onde elettromagnetiche sono caratterizzate sia da una lunghezza d'onda λ che da una frequenza ν che sono tra loro in relazione tramite la legge $\lambda \nu = c$ = velocità della luce nel vuoto = 300.000 km/s.

Inoltre i fotoni sono portatori di una energia $E = h \nu$

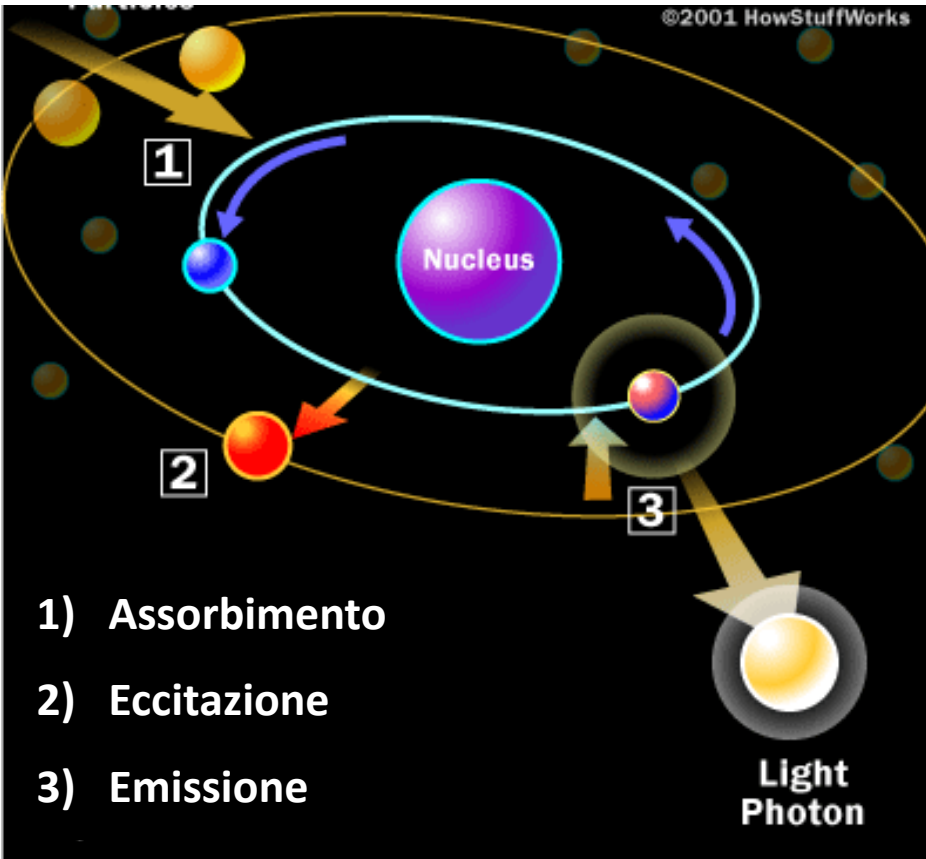


I fotoni interagiscono con gli elettroni in tre modi:

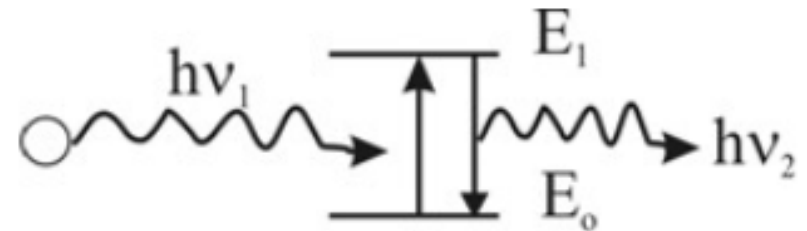
Assorbimento: un fotone viene assorbito da un elettrone che va dal livello energetico iniziale E_1 al livello eccitato E_2 , con: $E_2 = E_1 + h\nu$.

Emissione spontanea: l'elettrone che si trova in uno stato eccitato decade dal livello E_2 al livello E_1 , con $E_1 = E_2 - h\nu$.

Emissione stimolata: un elettrone che si trova in uno stato eccitato, che viene colpito da un fotone può diseccitarsi emettendo un altro fotone.



Alcune nozioni di base : Fluorescenza e Fosforescenza



La differenza dipende dal tempo nel quale l'energia viene emessa:
 10^{-9} - 10^{-5} s fluorescenza
 10^{-3} -10 s fosforescenza

Esempio di fosforescenza



0 sec



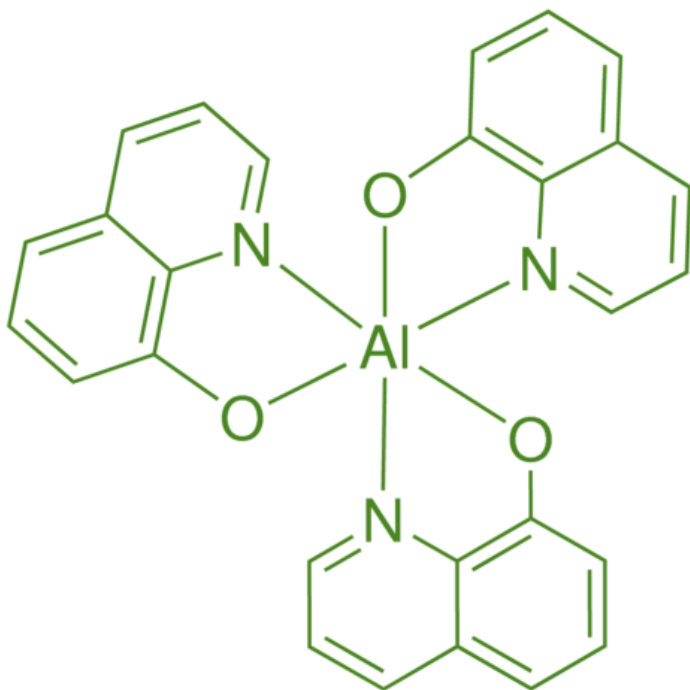
1 sec



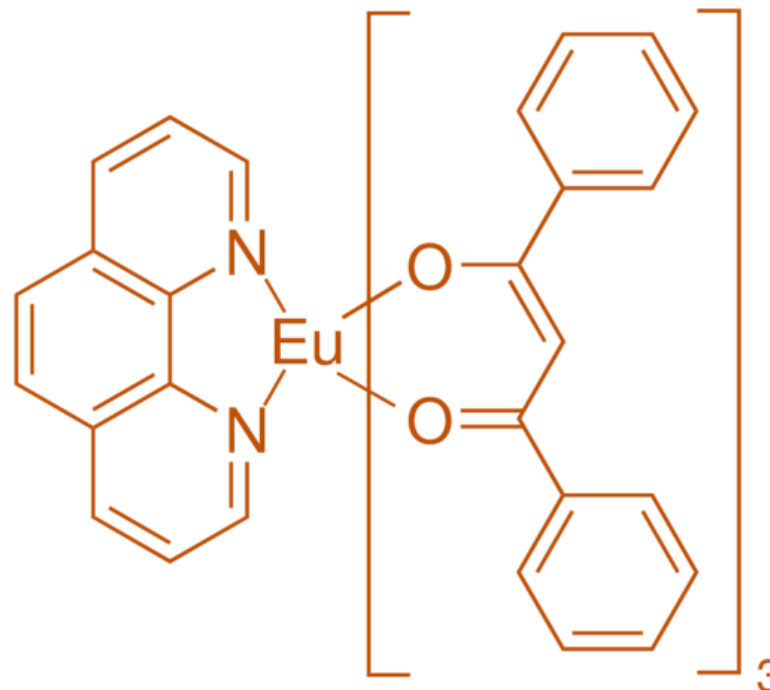
640 sec



Laboratorio: Sintesi di molecole fluorescenti



Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum



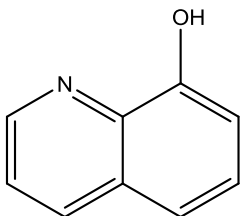
Tris(dibenzoylmethane) mono(1,10-phenanthroline)europium(III)





Laboratorio, reagenti necessari per le sintesi

Reagenti



quinolin-8-ol

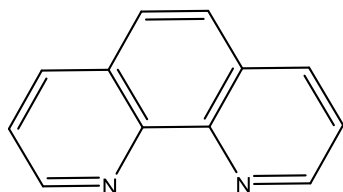
Chemical Formula: C_9H_7NO

Exact Mass: 145.05

Molecular Weight: 145.16

m/z: 145.05 (100.0%), 146.06 (9.7%)

Elemental Analysis: C, 74.47; H, 4.86; N, 9.65; O, 11.02



1,10-phenanthroline

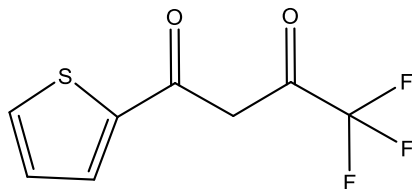
Chemical Formula: $C_{12}H_8N_2$

Exact Mass: 180.07

Molecular Weight: 180.21

m/z: 180.07 (100.0%), 181.07 (13.0%)

Elemental Analysis: C, 79.98; H, 4.47; N, 15.55



4,4,4-trifluoro-1-(thiophen-2-yl)butane-1,3-dione

Chemical Formula: $C_8H_3F_3O_2S$

Exact Mass: 222.00

Molecular Weight: 222.18

m/z: 222.00 (100.0%), 223.00 (8.7%), 223.99 (4.5%)

Elemental Analysis: C, 43.25; H, 2.27; F, 25.65; O, 14.40; S, 14.43

Reagenti

1. EtOH
2. Na_2CO_3
3. NaOH in pastiglie
4. $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
5. $EuCl_3 \cdot 6H_2O$



Laboratorio, attrezzature disponibili per le sintesi



Beuta da 150 ml



Becker da 150 mL



Cilindro da 100 ml



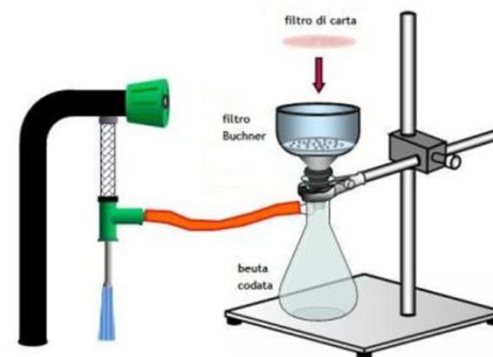
Imbuto diametro 60 mm



Imbuto di Buchner



Beuta da vuoto da 500 ml



Filtrare sotto vuoto



Vetro d'orologio



Cartina indicatrice pH



Piastra agitante e riscaldante

Parte sperimentale

**Preparazione del complesso di Al^{III} (8-idrossochinolato) $_3$**

In una beuta da 150 mL, sciogliere 1 g di 8-idrossichinolina (bilancia tecnica) in 30 mL di etanolo. In un beker separato, sciogliere invece sciogliere 0.5 g di $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (bilancia analitica) in 70 mL di acqua distillata. Porre quest'ultima soluzione sulla piastra agitante ed aggiungere sotto agitazione la soluzione di 8-idrossichinolina. Agitare a temperatura ambiente per circa 5 minuti. Misurare il pH della soluzione mediante cartina indicatrice: il pH rilevato deve essere debolmente acido ($\approx 4-5$). Nel frattempo preparare una soluzione di Na_2CO_3 (bilancia tecnica) sciogliendo 4 g di questo sale in 60 mL di acqua distillata. Sotto vigorosa agitazione, aggiungere la soluzione di Na_2CO_3 goccia a goccia (con una pipetta) alla miscela di reazione. In pochi secondi si dovrebbe formare un precipitato giallo. Nel frattempo, misurare il pH e fermare l'aggiunta di Na_2CO_3 , non appena il pH raggiunge il valore di 8 circa. A questo punto lasciare sotto agitazione la miscela per circa 30 minuti e poi filtrare sotto vuoto (mediante pompa ad acqua) su un imbuto di buckhner, lavando il precipitato con poco etanolo. Infine asciugare il prodotto lasciandolo in vuoto e poi mettendolo in essiccatore.



Parte sperimentale

Preparazione del complesso $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{tenoiltrifluoroacetato})_3$ (1-10-fenantrolina)

In una beuta da 150 mL, sciogliere 0.3 g di $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 12 mL di etanolo. In un beaker separato, sciogliere invece sciogliere 0.57 g di tenoiltrifluoroacetone in 10 mL di etanolo.

Porre quest'ultima soluzione sulla piastra agitante ed aggiungere sotto agitazione la soluzione di $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ precedentemente preparata. Agitare a temperatura ambiente per circa 30 minuti. Misurare il pH della soluzione mediante cartina indicatrice: il pH rilevato deve essere debolmente acido ($\approx 5-6$). Quindi aggiungere una soluzione satura di NaOH conc. in etanolo goccia a goccia (con una pipetta) alla miscela di reazione. Nel frattempo, misurare il pH e fermare l'aggiunta di NaOH non appena il pH raggiunge il valore di 8 circa. La soluzione dopo l'aggiunta di NaOH viene mantenuta sotto agitazione per circa 30 min. Si ottiene una soluzione trasparente. A questo punto aggiungere 0.22 g di 1-10 fenantrolina alla soluzione di reazione: si ottiene un precipitato bianco di $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{tenoiltrifluoroacetato})_3$ (1-10-fenantrolina) e si lascia sotto agitazione per circa 20 min. Si filtra sotto vuoto (mediante pompa ad acqua) su un imbuto di buchner, lavando il precipitato con poco metanolo. Infine asciugare in essiccatore.



Diagramma di Jablonski che descrive l'eccitazione di un elettrone dallo stato fondamentale allo stato eccitato. Per tornare allo stato fondamentale può emettere fluorescenza e fosforescenza.

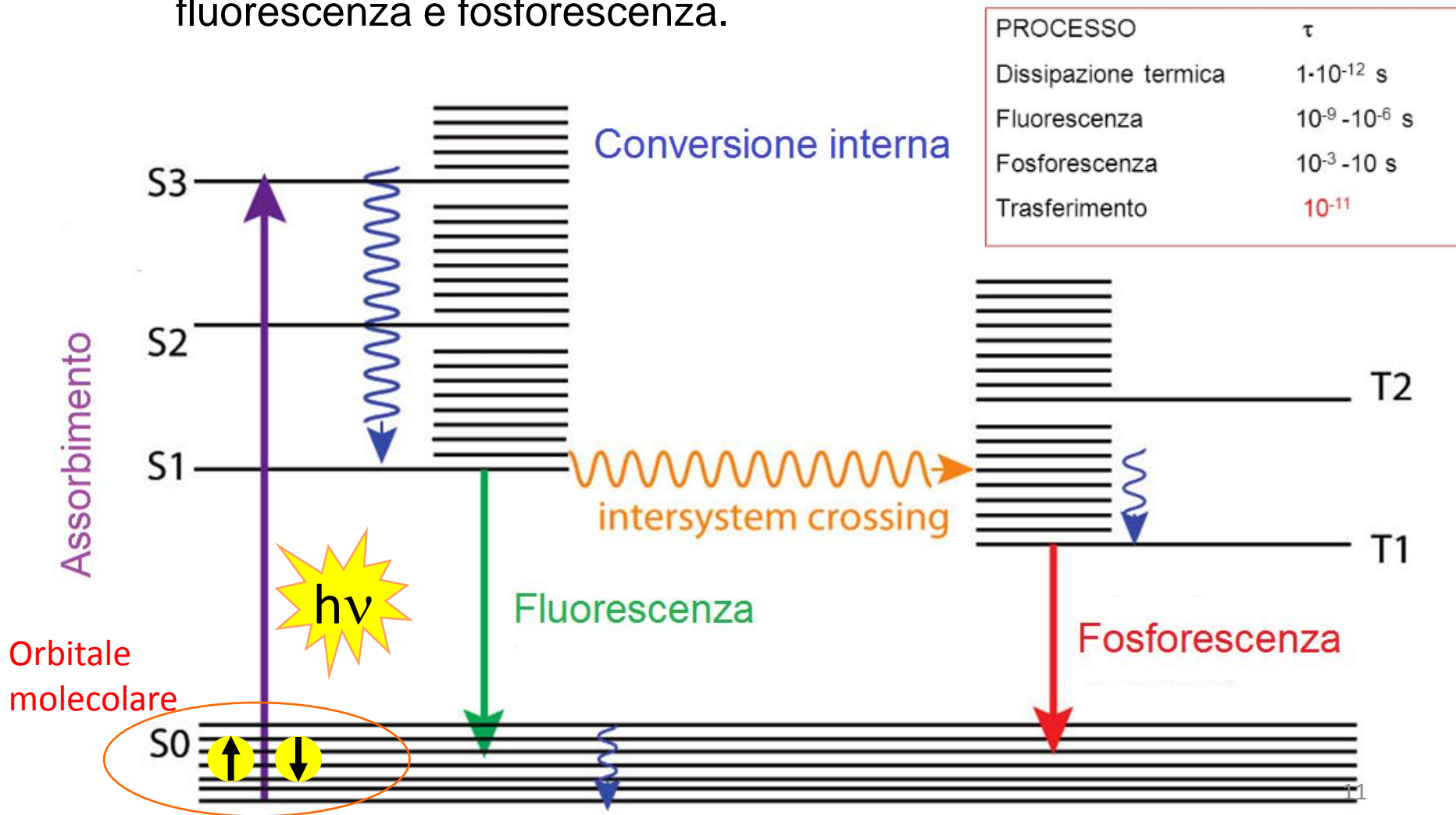




Diagramma di Jablonski che descrive l'eccitazione di un elettrone dallo stato fondamentale allo stato eccitato. Per tornare allo stato fondamentale può emettere fluorescenza e fosforescenza.

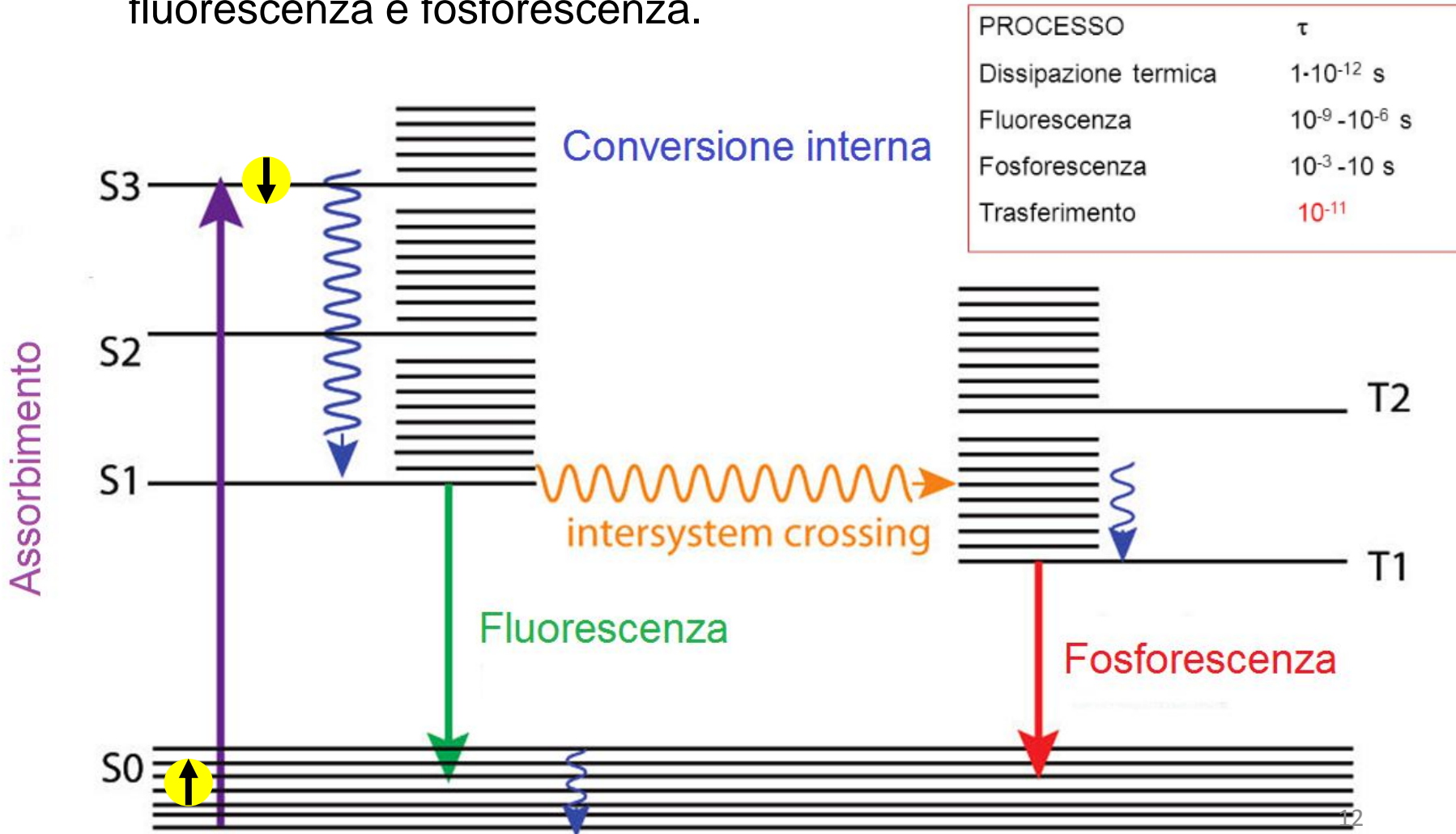




Diagramma di Jablonski che descrive l'eccitazione di un elettrone dallo stato fondamentale allo stato eccitato. Per tornare allo stato fondamentale può emettere fluorescenza e fosforescenza.

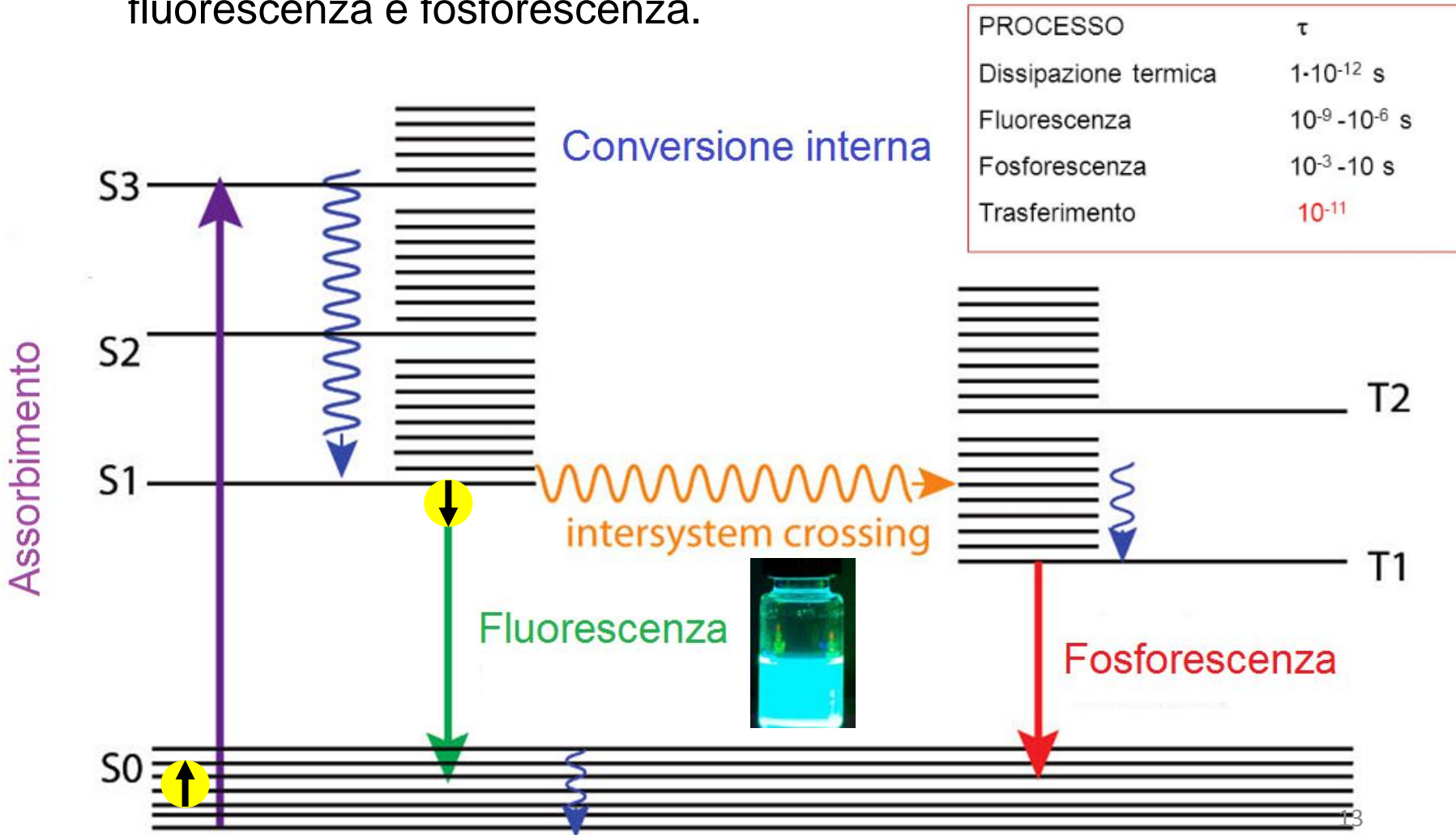




Diagramma di Jablonski che descrive l'eccitazione di un elettrone dallo stato fondamentale allo stato eccitato. Per tornare allo stato fondamentale può emettere fluorescenza e fosforescenza.

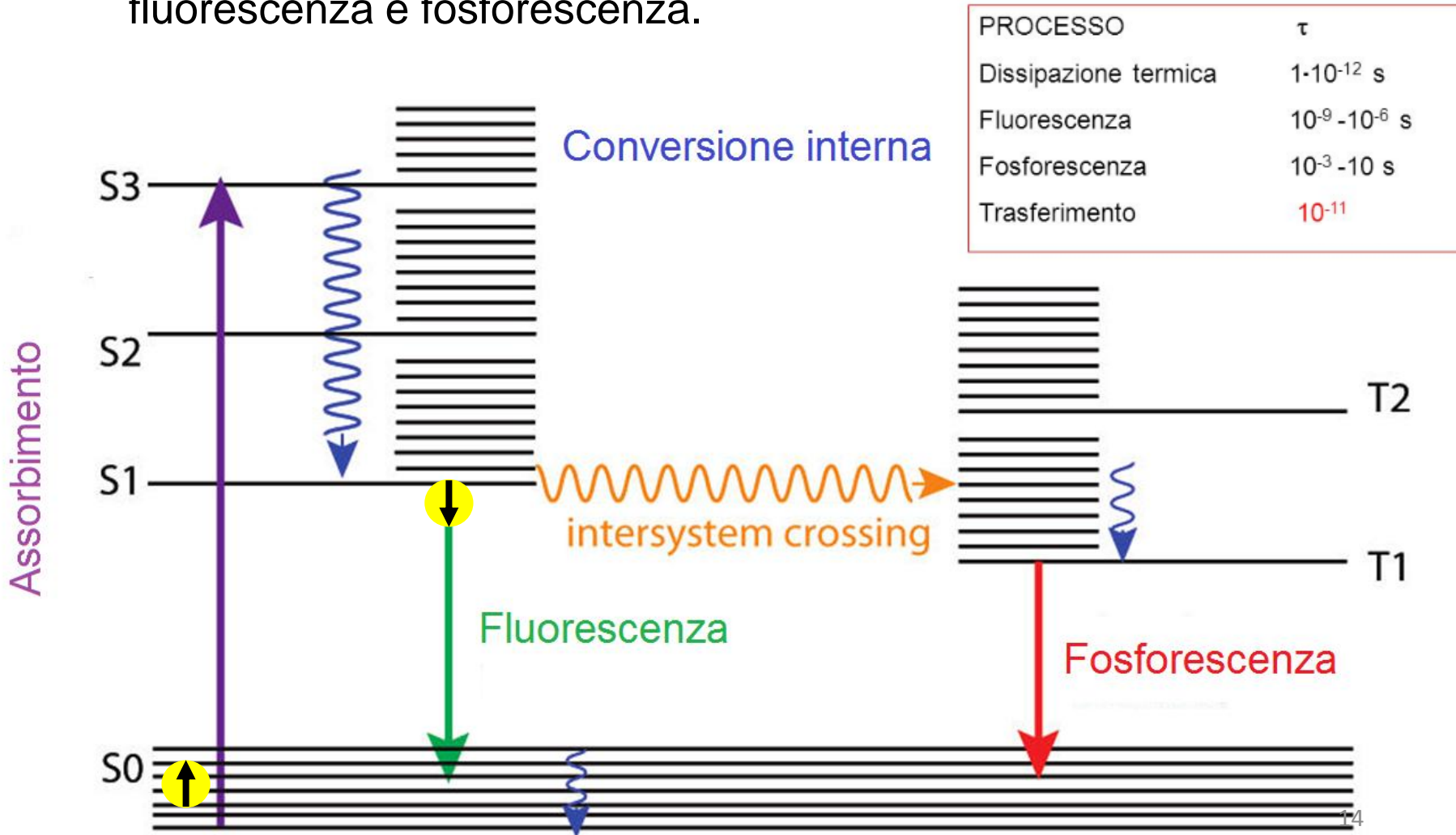




Diagramma di Jablonski che descrive l'eccitazione di un elettrone dallo stato fondamentale allo stato eccitato. Per tornare allo stato fondamentale può emettere fluorescenza e fosforescenza.

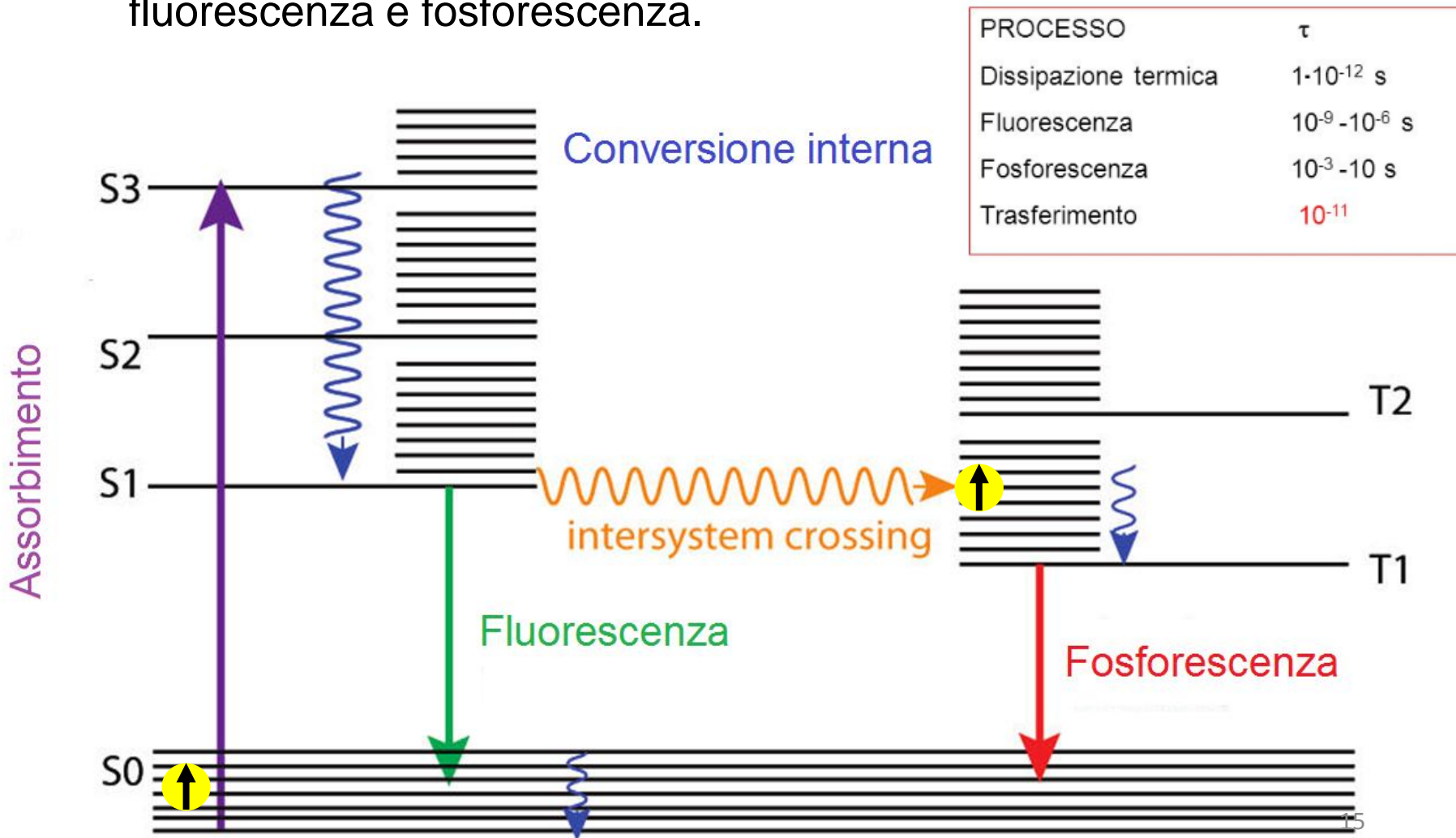
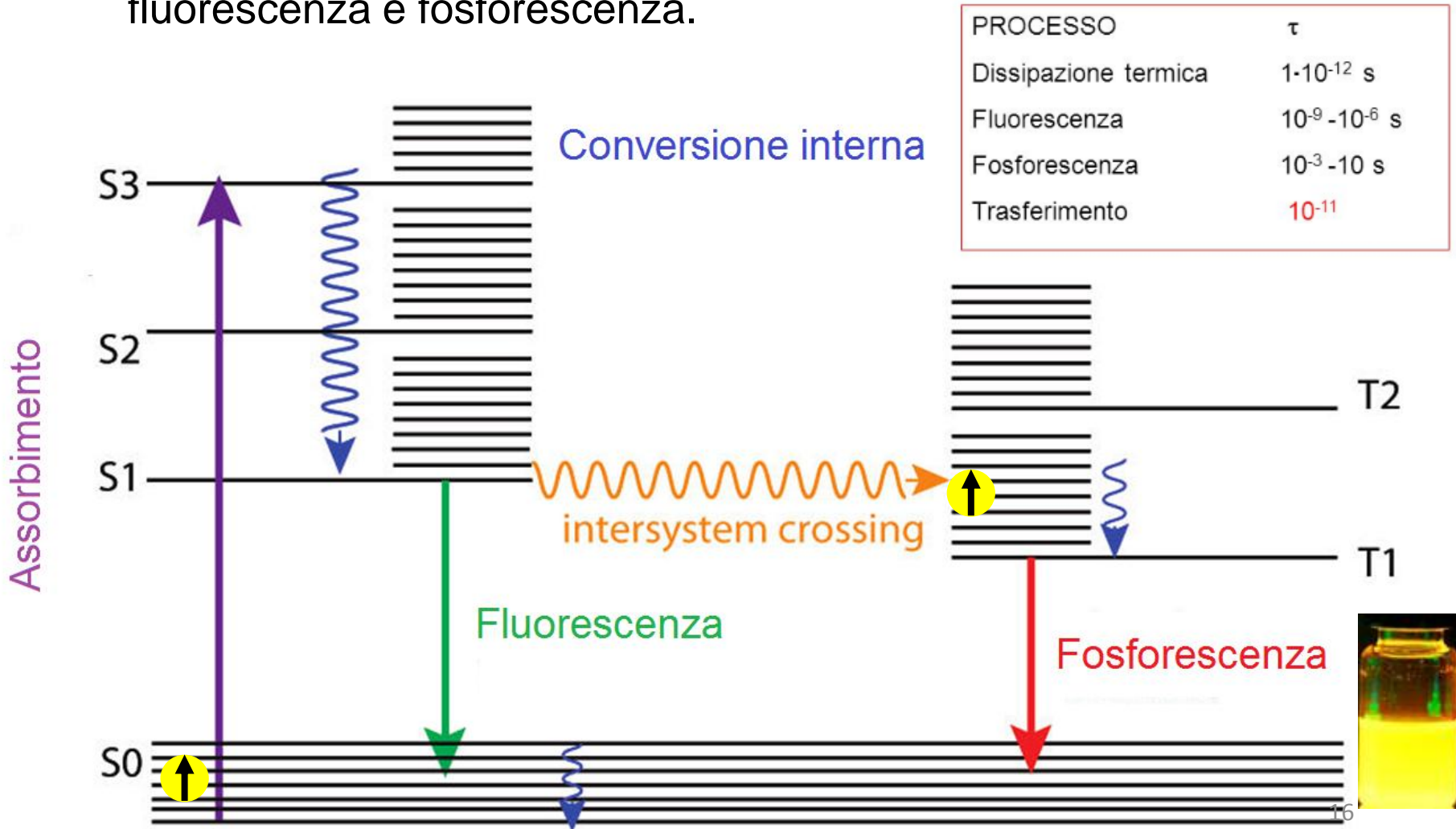




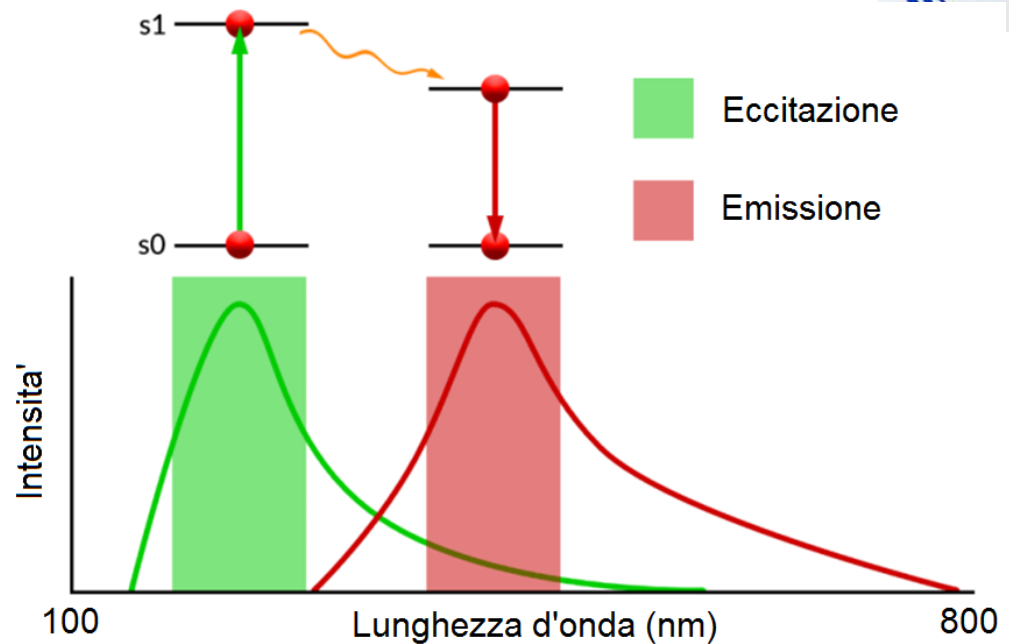
Diagramma di Jablonski che descrive l'eccitazione di un elettrone dallo stato fondamentale allo stato eccitato. Per tornare allo stato fondamentale può emettere fluorescenza e fosforescenza.





λ (nm)

	630–750
	590–630
	570–590
	490–570
	450–490
	420–450
	380–420



Quindi, i materiali che emettono fluorescenza e/o fosforescenza quando eccitati emetteranno luce ad una lunghezza d'onda (λ) maggiore di quella utilizzata per l'eccitazione, cioè a minore energia.

$E = h\nu$ ove h è la costante di Planck e ν è la frequenza.
 Poiché fra lunghezza d'onda e frequenza vi è la relazione :

$$\lambda\nu = c \text{ (ove } c \text{ è la velocità della luce)}$$

si può anche scrivere:

$$E = hc / \lambda$$



Grazie per l' attenzione
e buon lavoro