

UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÁ DI SCIENZE MM. FF. NN.
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

Tesi di laurea magistrale



**FOTOSINTESI ARTIFICIALE:
COMPLESSI MOLECOLARI DI COBALTO
COME CATALIZZATORI
PER L'OSSIDAZIONE DELL'ACQUA**

RELATORE: Ch.mo Prof. Gianfranco Scorrano

CONTRORELATORE: Ch.mo Prof. Antonio Toffoletti

LAUREANDA: Irene Bazzan

ANNO ACCADEMICO 2009 / 2010

INDICE

1 INTRODUZIONE

1.1	Il problema dell'energia	3
1.2	Fotosintesi artificiale: scissione dell'acqua a H ₂ e O ₂	3
1.3	Il centro di evoluzione di Ossigeno (OEC) nell'enzima Fotosistema II (PS II)	5
1.4	Catalizzatori per l'ossidazione dell'acqua (WOC). Specie molecolari a confronto con ossidi e colloidali.	7
1.5	Catalizzatori molecolari di Rutenio e Iridio	8
1.6	La scelta del Cobalto	10
1.7	Un poliossometallato di Cobalto come catalizzatore per l'ossidazione dell'acqua	11
1.8	Progetto di Tesi	12

2 RISULTATI E DISCUSSIONE

2.1	Poliossometallati di Cobalto nella catalisi di ossidazione dell'acqua	13
2.2	Poliossometallati di Cobalto studiati nel corso dell'Internato di Tesi	15
2.3	Attività catalitica dei POM di Co nell'ossidazione fotoindotta dell'acqua	18
2.4	Complessi di Cobalto con leganti organici come catalizzatori per l'ossidazione dell'acqua	26
2.5	Effetto di leganti organici aggiunti <i>in situ</i> a Co(H ₂ O) ₆ ²⁺	26
2.6	Composti molecolari polinucleari di Cobalto	29
2.7	Attività catalitica nell'ossidazione dell'acqua dei complessi 5 , 6 e 7	37
2.8	Conclusioni e prospettive	40

3 PARTE SPERIMENTALE

3.1	Strumentazione	43
3.2	Solventi, reagenti e loro purificazione	44
3.3	Metodologie	45
3.3.1	Preparazione delle soluzioni tampone	
3.3.2	Ossidazione dell'acqua catalizzata da complessi di Cobalto	
3.3.3	Rilevazione della quantità di Ossigeno prodotta nelle reazioni di ossidazione dell'acqua	
3.4	Sintesi dei leganti poliossometallati lacunari	47
3.5	Sintesi di catalizzatori poliossotungstati contenenti Cobalto	48
3.6	Sintesi di catalizzatori contenenti Cobalto	50
	Bibliografia	53

INTRODUZIONE

1.1 Il problema dell'energia

La ricerca di nuove fonti energetiche è una delle grandi sfide che l'uomo dovrà affrontare nel corso del XXI secolo.^[1,2] Richard Smalley, premio Nobel per la Chimica nel 1996, affermò che, avendo a disposizione una sufficiente quantità di fonti energetiche, si potrebbero risolvere molti dei problemi mondiali fra cui la fornitura di acqua potabile e di cibo a tutta la popolazione, la salvaguardia dell'ambiente, la povertà e le malattie.^[3,4] Nel corso dell'anno 2007 è stato stimato un consumo energetico di 15 Terawatt (TW),^[5] valore che è previsto aumentare del 50% entro l'anno 2030,^[6] mentre per il 2050 si profila un consumo fra i 30 e 50 TW.^[7] Al momento l'85% dell'energia mondiale sfrutta combustibili fossili,^[2] questo comporta rilevanti conseguenze sia sulla salute umana, sia sull'ambiente, in conseguenza del surriscaldamento globale dovuto all'intensificarsi dell'effetto serra legato alla produzione di anidride carbonica; inoltre le riserve naturali di queste fonti energetiche si stanno progressivamente esaurendo.^[8,9]

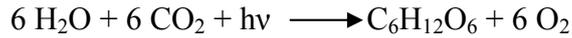
Considerando tutti questi aspetti, risulta chiaro che la ricerca di fonti energetiche alternative ai combustibili fossili risulta una scelta obbligata più che una possibilità. Fra le diverse fonti energetiche la luce solare viene considerata la più attraente in quanto abbondante, economica, pulita e globalmente diffusa.^[10] La Terra riceve dal Sole sotto forma di radiazione elettromagnetica un'energia pari a $1.2 \cdot 10^5$ TW, cioè una quantità maggiore di circa 10^4 volte il fabbisogno mondiale attuale.^[2]

Il problema dell'energia solare è connesso principalmente alla necessità di convertirla in forme di energia conservabili, trasportabili e poi direttamente utilizzabili. L'energia delle radiazioni elettromagnetiche solari può essere convertita in energia (i) chimica; (ii) elettrica, utilizzando celle fotovoltaiche o fotoelettrochimiche; (iii) meccanica mediante motori molecolari.^[2]

In questo lavoro di Tesi si prenderà in esame la conversione di energia solare in energia chimica sfruttando il processo definito "fotosintesi artificiale".

1.2 Fotosintesi artificiale: scissione dell'acqua a H₂ e O₂

La fotosintesi naturale, o fotosintesi clorofilliana, è il processo mediante il quale le piante convertono l'energia solare in energia chimica:



Grazie a questa reazione l'acqua e l'anidride carbonica sono trasformate in Ossigeno e zuccheri, cioè riserve energetiche della pianta. Analogamente, la fotosintesi artificiale è un processo che, ispirandosi al sistema naturale, si propone di utilizzare la radiazione solare per ottenere la scissione dell'acqua nei suoi due componenti ad alta energia: Idrogeno e Ossigeno gassosi.^[1,2,11]



I due gas prodotti possono essere in seguito ricombinati in base alla convenienza, per esempio in celle a combustibile ad alta efficienza, per rilasciare energia: la reazione di combustione di due molecole di Idrogeno con una di Ossigeno corrisponde ad un $\Delta G^\circ = -113 \text{ Kcal}$.

La fotosintesi artificiale risulta quindi una soluzione molto interessante per la conservazione dell'energia solare come energia chimica. Tuttavia la ricerca in questo campo si è sviluppata più lentamente rispetto ad altri settori; il motivo risiede nel fatto che l'intero processo, per produrre Idrogeno e Ossigeno a partire dall'acqua, richiede una complessa architettura di processi fisici e chimici che includono assorbimento della luce, trasferimento di energia, trasferimento di elettroni e protoni, processi catalitici di ossidoriduzione.^[12,13] Una rappresentazione del funzionamento della fotosintesi artificiale, modificando l'assemblaggio noto come cella di Gratzel,^[14] è riportata in figura 1.1.

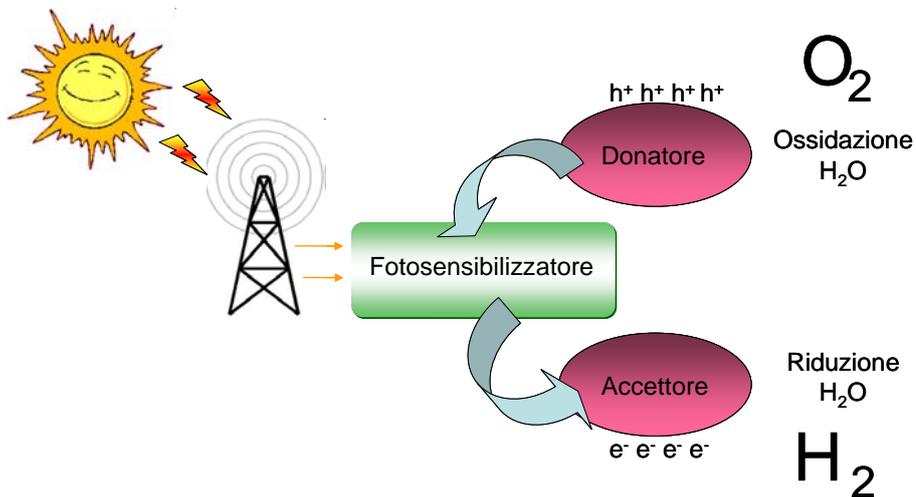
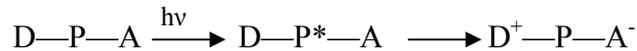
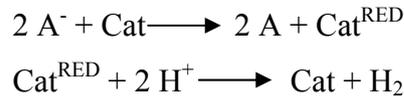


Figura 1.1. Rappresentazione schematica del funzionamento della fotosintesi artificiale.

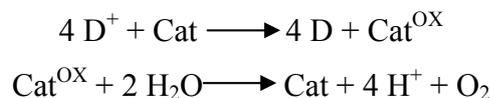
La radiazione solare viene inizialmente intercettata da un'antenna e in seguito trasferita ad un fotosensibilizzatore (P); nel suo stato eccitato il fotosensibilizzatore media un trasferimento elettronico da un opportuno donatore (D) ad un opportuno accettore (A):



La formazione della separazione di carica tra le due specie D^+ e A^- , evitando la loro possibile ricombinazione, è fondamentale per l'intero processo. Infatti la specie A^- ottenuta, può cedere elettroni ad un catalizzatore di riduzione, in grado di operare la conversione di protoni ad Idrogeno:



Similmente, la specie D^+ può accettare elettroni da un catalizzatore di ossidazione, che nella sua forma ossidata è in grado di convertire l'acqua ad Ossigeno, rilasciando quattro protoni:

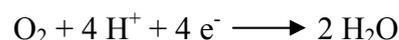


Risulta evidente come l'efficienza della fotosintesi artificiale dipenda dal buon funzionamento di diversi processi fisici e chimici e dalla validità del loro assemblaggio. In particolare, diversi sistemi per l'intercettazione della luce come radiazione elettromagnetica, per il trasferimento di energia al fotosensibilizzatore, per il trasferimento di carica dal donatore all'accettore e per il sistema catalitico che porta alla produzione di Idrogeno sono già stati sviluppati, mentre sistemi catalitici analoghi per la semireazione di ossidazione dell'acqua ad Ossigeno sono ancora molto rari.^[15]

L'ossidazione di acqua ad Ossigeno viene definita infatti come il collo di bottiglia della fotosintesi artificiale; è per questo motivo che la scoperta e lo sviluppo di nuovi catalizzatori per questo processo riveste un'importanza fondamentale per la ricerca scientifica in questo settore.^[16]

1.3 Il centro di evoluzione di Ossigeno (OEC) nell'enzima Fotosistema II (PS II)

L'ossidazione diretta dell'acqua ad Ossigeno risulta molto difficile fondamentalmente per due motivi:^[16,17] (i) da una parte si tratta di una reazione che dal punto di vista termodinamico richiede molta energia; il potenziale standard legato alla semireazione:



risulta essere 1.23 Volt (riferito all'elettrodo standard ad Idrogeno); (ii) in secondo luogo, essa risulta essere una reazione molto complessa anche dal punto di vista del meccanismo, visto che prevede l'allontanamento di quattro protoni e quattro elettroni da due molecole di acqua ed inoltre la formazione di un nuovo legame Ossigeno-Ossigeno.

La Natura, nel processo di fotosintesi clorofilliana descritta precedentemente, sfrutta il centro di evoluzione di Ossigeno (OEC) dell'enzima Fotosistema II (PS II) per ossidare l'acqua ad Ossigeno. Studi cristallografici recenti hanno dimostrato che tale sito attivo del PS II è costituito da un core di quattro atomi di Manganese e uno di Calcio, legati da ponti ad Ossigeno (figura 1.2).^[18,19,20]

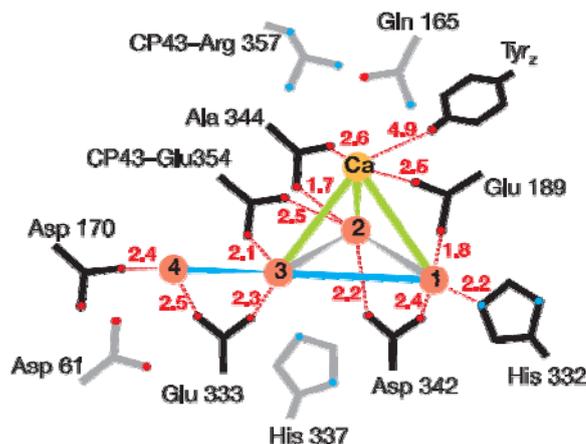


Figura 1.2. Rappresentazione del sito attivo dell'enzima PS II (OEC). I quattro atomi di Manganese sono rappresentati in arancione^[20].

Anche se il meccanismo di azione dell'OEC non è ancora completamente chiaro, ricerche di diversi gruppi hanno portato alla conoscenza di alcune caratteristiche del processo in cui è coinvolto questo enzima.^[21,22]

- (i) la specie che accetta elettroni e che agisce da ossidante (svolgendo il ruolo di *hole*) è un radical catione della clorofilla, noto come P_{680}^+ , che risulta essere la specie nota più ossidante nei sistemi biologici (potenziale redox stimato a circa 1.25 Volt);^[21]
- (ii) il P_{680}^+ , probabilmente mediante una tirosina che si trova in vicinanza dell'OEC (figura 1.2), riesce ad ossidare l'OEC stesso, che raggiunge la sua forma attiva in grado di evolvere Ossigeno;
- (iii) l'ossidazione dell'OEC da parte del P_{680}^+ è un processo che si ripete per quattro volte consecutive prima dello sviluppo di Ossigeno: quindi esistono cinque stati di ossidazione dell'OEC, che si possono identificare come S_i ($i=0-4$), dove S_0 è lo stato più ridotto mentre S_4 quello più ossidato; lo stato S_4 è quello responsabile dell'ossidazione dell'acqua e della contemporanea rigenerazione di S_0 (ciclo di Kok, figura 1.3);^[21,22,23]

- (iv) l'ossidazione dell'OEC nella fase del ciclo S_0 - S_4 coinvolge principalmente i centri di Manganese, anche se gli stati di ossidazione dei diversi intermedi non sono ancora stati univocamente determinati;^[21,22]
- (v) durante il ciclo di Kok, oltre all'ossidazione di quattro elettroni dell'OEC da S_0 a S_4 , si osserva un contemporaneo rilascio di quattro protoni.^[21]

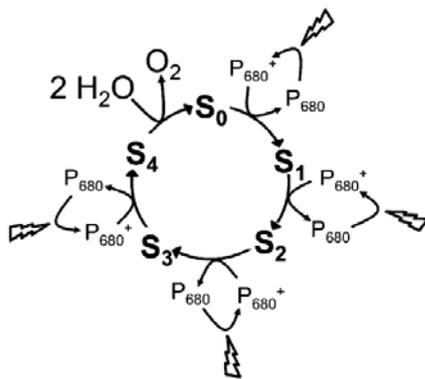


Figura 1.3. Ciclo di Kok per l'OEC nel PS II.^[21-23]

In sintesi, la complessa struttura del sito attivo dell'OEC del PS II permette alla Natura di gestire il complicato meccanismo che porta allo sviluppo di Ossigeno dall'acqua.

1.4 Catalizzatori per l'ossidazione dell'acqua. Specie molecolari a confronto con ossidi e colloidali.

Gli ossidi di alcuni metalli di transizione, come Iridio, Rutenio e Cobalto, sono noti già dalla fine degli anni '70 come buoni catalizzatori nell'ossidazione dell'acqua^[24,25,26] in presenza di ossidanti sacrificali; tuttora l'ossido di Iridio è annoverato fra le specie che conducono ai migliori risultati nella catalisi di questa reazione. Recentemente l'attività di questi catalizzatori è stata migliorata usando gli stessi composti in forma colloidale: le nanoparticelle infatti offrono una maggiore superficie disponibile per l'attività catalitica, aumentando così l'efficienza del sistema.^[27,28]

Mentre lo studio di catalizzatori basati su ossidi metallici è ampio e diversificato, lo sviluppo di specie molecolari per la catalisi di ossidazione dell'acqua è stato molto più lento e discontinuo.

L'utilizzo di composti molecolari offre d'altronde diversi vantaggi rispetto ai colloidali: (i) l'attività catalitica che risulta in genere superiore, in quanto essa è svolta da tutti i centri metallici, mentre nei colloidali essa è generalmente data solo dai metalli sulla superficie; (ii) la

possibilità di controllare la reattività della specie operando modificazioni strutturali, sfruttando per esempio l'effetto di sostituenti ed effetti di induzione elettronica; (iii) la comprensione del meccanismo di reazione, che permette la progettazione e lo sviluppo di catalizzatori più efficienti; (iv) una migliore interfaccia fra fotosensibilizzatore e catalizzatore, in quanto il trasferimento di elettroni nel caso di sistemi colloidali risulta spesso un fattore limitante dell'efficienza del processo.^[29]

Tutte queste considerazioni fanno pensare che valga la pena focalizzarsi sullo studio di specie molecolari come catalizzatori per ossidazione dell'acqua.

1.5 Catalizzatori molecolari di Rutenio e Iridio

I primi catalizzatori molecolari per l'ossidazione dell'acqua sono stati inizialmente progettati utilizzando quei metalli di transizione già noti per le loro proprietà catalitiche sotto forma di ossidi: in particolare complessi di Iridio^[30,31,32,33] e Rutenio^[34,35,36,37,38] sono stati ampiamente riportati in letteratura.

Il primo catalizzatore basato su Rutenio per l'ossidazione dell'acqua risulta essere il complesso $[(bpy)_2(H_2O)-Ru-O-Ru(H_2O)(bpy)_2]^{4+}$ (con bpy = bipyridina), noto anche come *blue dimer* e proposto nel 1982 dal gruppo del Prof. Meyer (figura 1.4).^[39]

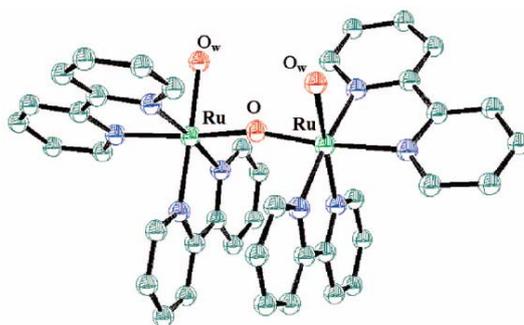


Figura 1.4. Struttura del *blue dimer* di Meyer.

Questo composto catalizza la reazione di ossidazione dell'acqua in presenza di un accettore di elettroni sacrificale quale il Ce(IV), o per via elettrochimica; esibisce tuttavia un numero di cicli catalitici (TON, calcolati dal rapporto di molecole di O₂ prodotte sul numero di molecole di catalizzatore) abbastanza limitato, che ne limita l'applicabilità in prospettiva di un uso su larga scala. Prendendo spunto da questi risultati, sono stati sviluppati diversi complessi molecolari di Rutenio come catalizzatori per l'ossidazione dell'acqua, che sono stati descritti in una recente *review* da parte del prof. Llobet (ICIQ presso Tarragona, Spagna).^[40] Recentemente, un'innovazione in questo campo è stata proposta dal nostro gruppo, con

l'utilizzo per il Rutenio di una famiglia di leganti totalmente inorganici e robusti alle condizioni ossidative della famiglia dei poliossometallati (POM).^[41-42] I POM sono aggregati anionici di metalli di transizione nei loro più alti stati di ossidazione, quali W(IV); l'aggregazione avviene in strutture molecolari discrete mediante ponti μ -osso. Possedendo Ossigeni superficiali con carattere nucleofilo, i POM hanno la possibilità di agire da leganti polidentati nei confronti di altri metalli di transizione; esempi di strutture di leganti POM vengono riportate in figura 1.5, evidenziando in colore fucsia gli Ossigeni che fungono da siti di coordinazione per altri metalli.

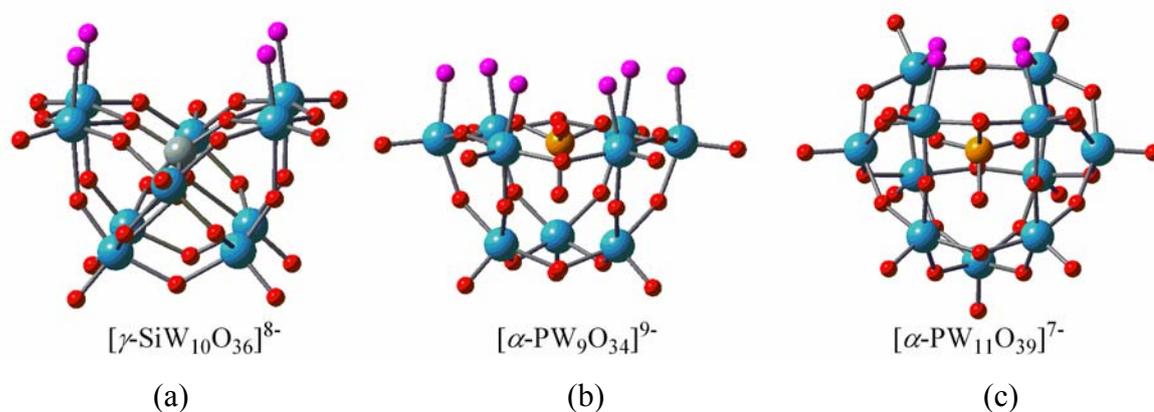


Figura 1.5. Esempi di leganti poliossometallati. (a) $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$; (b) $[\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$; (c) $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$. Atomi blu: W; atomo grigio: Si; atomo arancione: P; atomi rossi: O; atomi fucsia: O del sito di legame.

Il nostro gruppo ha proposto l'utilizzo del legante $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$, rappresentato in figura 1.5 (a), per coordinare un *core* costituito da quattro atomi di Rutenio;^[43] la specie risultante $\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]_2\}^{10-}$, facilmente ottenibile in buona resa (85%), viene rappresentata in figura 1.6 ed è costituita da due unità di poliossometallati $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$, coordinanti un *core* tetranucleare di Rutenio in cui gli atomi di metallo sono legati fra loro da ponti μ -osso, secondo un arrangiamento di tipo adamantoidale, che ricorda quello del centro di evoluzione di Ossigeno nel fotosistema II.^[43-44] Questa specie risulta essere un eccellente catalizzatore per l'ossidazione dell'acqua in presenza di Ce(IV) come ossidante sacrificale, in presenza di ossidanti fotogenerati,^[45,46,47] oppure per via elettrochimica dopo deposizione in un elettrodo nanostrutturato.^[48]

Tra i metalli della prima serie di transizione, il Cobalto è sicuramente quello più promettente per l'utilizzo in catalisi di ossidazione dell'acqua. La sua attività catalitica come aquoione esaidrato, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ è infatti nota sin dall'inizio degli anni '80,^[49] anche se in seguito questa sua proprietà non è stata investigata per molto tempo. Da un paio d'anni tuttavia, l'utilizzo di questo metallo per applicazioni catalitiche in questo campo ha ricevuto nuova linfa, in seguito alle pubblicazioni del gruppo del Prof. Nocera (Massachusetts Institute of Technology, USA), riguardanti la preparazione di un elettrodo catalitico basato su una miscela di Cobalto fosfato, Cobalto ossido ed idrossido in grado di promuovere l'ossidazione dell'acqua per via elettrochimica, in soluzione acquosa neutra ed eventualmente in presenza di elettroliti quali NaCl, rendendo quindi possibile anche l'utilizzo dell'acqua marina.^[50,51,52,53,54] Sebbene questo sistema rappresenti un'innovazione importante nel settore, esso presenta però alcune limitazioni legate ad un numero limitato di cicli catalitici per atomo di Cobalto,^[50] e alla stabilità in soluzione acquosa^[52] in quanto necessita della presenza di un tampone fosfato per garantire la funzionalità dell'elettrodo. Un altro esempio recente di utilizzo del Cobalto in ossidazione dell'acqua è la strutturazione di nanocluster di spinello Co_3O_4 ottenuti in silice porosa, riportata da Frei e Jiao,^[55] che osservano un incremento dell'attività catalitica rispetto alle particelle micrometriche di Co_3O_4 già utilizzate in precedenza da altri ricercatori. L'attività catalitica del materiale nanostrutturato è stata studiata in soluzione acquosa in presenza di luce, utilizzando il noto sistema $\text{Ru}(\text{II})(\text{bpy})_3^{2+} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

1.7 Un poliossometallato di Cobalto come catalizzatore per l'ossidazione dell'acqua

Un aspetto che fino a poco tempo fa mancava quasi totalmente in letteratura, è però legato allo sviluppo di specie molecolari in grado di promuovere l'ossidazione dell'acqua basate sul Cobalto, che porterebbero i benefici descritti in precedenza nel paragrafo 1.4.

In aprile del 2010, il gruppo del Prof Hill (Emory University, USA) ha riportato l'utilizzo di una specie molecolare di Cobalto basata su leganti poliossometallati, in grado di catalizzare l'ossidazione dell'acqua.^[56] Abbiamo già precedentemente introdotto nel paragrafo 1.5 i leganti POM e i loro vantaggi, legati principalmente alla loro varietà di strutture e alla loro resistenza alle condizioni ossidative. Il poliossometallato in questione è $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, (**1**), sintetizzato per la prima volta nel 1973,^[57] la cui struttura viene rappresentata in figura 1.8.

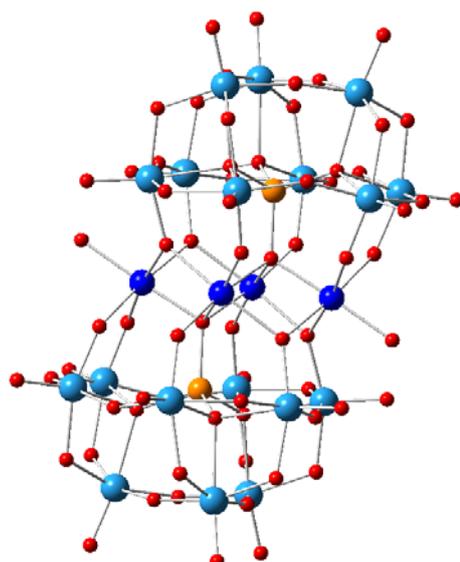
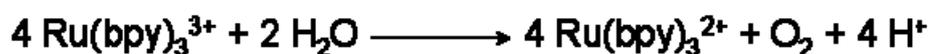


Figura 1.8. Struttura di $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (**1**). Atomi blu: W; atomi blu: Co; atomi arancioni: P; atomi rossi: O.

Questa specie presenta un core di quattro atomi di Cobalto legati fra loro da ponti ad Ossigeno che ricorda il sito attivo dell'enzima PS II. La catalisi è stata studiata in tampone fosfato a pH 8, utilizzando $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ come ossidante sacrificale:



La stabilità della specie $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ nelle condizioni di reazione è stata confermata mediante diverse tecniche spettroscopiche. I due principali limiti del sistema proposto da Hill riguardano l'ambiente di reazione, in quanto la catalisi viene effettuata in soluzione moderatamente basica e non in soluzione neutra, che rappresenta le condizioni ottimali di applicazione e in secondo luogo la mancanza dell'utilizzo della luce, dato che viene impiegato $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ come ossidante stechiometrico.

1.8 Progetto di Tesi

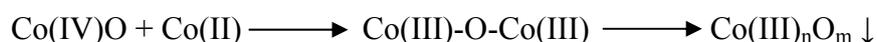
Il progetto di Tesi si propone quindi di studiare complessi molecolari di Cobalto nella catalisi di ossidazione dell'acqua a Ossigeno, e di interfacciarli con la luce per mezzo di un fotosensibilizzatore e di un accettore di elettroni sacrificale. Le specie investigate comprendono la specie **1**, sintetizzata nei nostri laboratori, altri poliossometallati di Cobalto, ma anche complessi polinucleari con leganti organici che saranno utili per valutare l'influenza dell'intorno di coordinazione del metallo sulla sua attività catalitica.

I risultati ottenuti vengono presentati nel prossimo capitolo.

RISULTATI E DISCUSSIONE

2.1 Poliossometallati di Cobalto nella catalisi di ossidazione dell'acqua

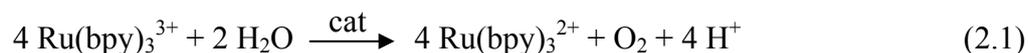
L'attività catalitica del Cobalto nell'ossidazione dell'acqua è nota fin dall'inizio degli anni '80.^[49] è stato riportato, infatti, che il Cobalto, presente in soluzione sottoforma di aquoione esacoordinato, è in grado di promuovere l'evoluzione di Ossigeno in presenza di un ossidante sacrificale. Tuttavia l'attività di questo metallo viene sensibilmente limitata dalla formazione, nelle condizioni di reazione, di ossidi di Co(III), inattivi nel processo di catalisi:^[58]



Come già accennato nell'Introduzione, recentemente sono stati proposti dei catalizzatori eterogenei a base di ossidi e fosfati di Cobalto,^[50,55] che tuttavia presentano alcuni svantaggi, tipici dei sistemi estesi o colloidali.

Risulta, quindi, estremamente importante la ricerca di catalizzatori molecolari a base di Cobalto per l'ossidazione dell'acqua; in particolare, un'opportuna scelta del sistema di leganti del metallo potrebbe garantire la stabilità della specie nelle condizioni di catalisi, oltre che permettere l'ottenimento di informazioni sul meccanismo di reazione, al fine di progettare catalizzatori sempre più efficienti in termini di velocità e stabilità.

La prima specie molecolare di Cobalto, utilizzata come catalizzatore nella reazione di ossidazione dell'acqua, è la specie $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (**1**) riportata dal gruppo del prof. Hill (Emory University, USA):^[56] come già visto nell'Introduzione, tale specie è costituita da un *core* di quattro atomi di Cobalto legati fra loro da ponti ad Ossigeno, stabilizzato da due unità di poliossometallati $[\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ (figura 1.8). L'attività catalitica di **1** nell'ossidazione dell'acqua è stata studiata in tampone fosfato a pH 8 utilizzando $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ (bpy = 2,2'-bipiridile) come ossidante sacrificale (eq. 2.1).



In queste condizioni, in presenza di **1**, si osserva evoluzione di ossigeno per 78 cicli catalitici (successivamente indicati come TON, *turnover number*), che corrispondono a 19.5 cicli catalitici per atomo di Cobalto; in analoghe condizioni l'aquoione Cobalto $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, introdotto come $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, opera per 23 TON. Nonostante la sua attività catalitica non sia superiore a quella dell'aquoione Cobalto, la stabilità in soluzione di **1**, confermata mediante

diverse tecniche spettroscopiche, rende questa specie interessante come modello molecolare per lo studio del processo catalitico.

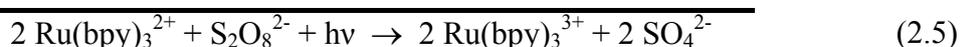
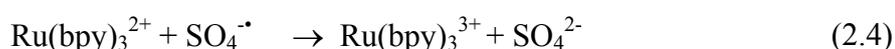
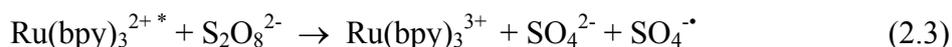
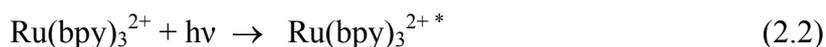
Il lavoro del Prof. Hill conferma, quindi, come l'utilizzo di leganti poliossometallati sia molto promettente per applicazioni in catalisi di ossidazione dell'acqua, non solo con complessi di Rutenio,^[43] ma anche per specie di Cobalto.

La prima parte di questo lavoro di Tesi riguarda, quindi, lo studio di poliossometallati di Cobalto come catalizzatori per l'ossidazione dell'acqua a Ossigeno; in particolare vengono affrontati tre aspetti innovativi rispetto al lavoro del gruppo del Prof. Hill:

- (i) l'investigazione di nuovi poliossometallati di Cobalto, contenenti fino a 15 atomi di metallo nella stessa molecola;
- (ii) l'utilizzo di un ambiente neutro nell'ambiente di reazione, oltre a quello moderatamente basico utilizzato da Hill (pH = 8);
- (iii) l'utilizzo della luce per promuovere l'ossidazione dell'acqua.

In particolare questi ultimi due aspetti sono particolarmente rilevanti per una potenziale diffusione, in termini di produzione e di utilizzo, di un dispositivo per la fotosintesi artificiale basato su questi catalizzatori.

Il sistema impiegato in questo lavoro di Tesi utilizza, infatti, un processo fotoattivato per l'ossidazione dell'acqua, mediante l'introduzione di un fotosensibilizzatore quale $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$.^[59] Questa specie può essere promossa allo stato eccitato $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ dopo assorbimento di radiazione visibile ($\lambda = 450 \text{ nm}$, eq. 2.2). Nel suo stato eccitato, la specie trasferisce un elettrone ad un accettore sacrificale quale $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, producendo la specie ossidata $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, un anione solfato e un radicale solfato (eq. 2.3); il radicale solfato ossida a sua volta una seconda molecola di fotosensibilizzatore $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (eq. 2.4). Globalmente quindi, l'assorbimento di un fotone porta alla generazione di due molecole di $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ (eq. 2.5), il quale funge da ossidante monoelettronico nell'ossidazione di acqua a ossigeno, in presenza di un opportuno catalizzatore (si veda eq. 2.1).



Gli esperimenti di evoluzione di Ossigeno vengono generalmente condotti in soluzione acquosa neutra o moderatamente basica (tampone fosfato 20 mM a pH 7 o a pH 8) in presenza del fotosensibilizzatore $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ e dell'accettore sacrificale $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, con l'aggiunta di diversi catalizzatori per l'ossidazione dell'acqua. Viene utilizzato un reattore in vetro interfacciato con una sonda a fluorescenza per la rivelazione di O_2 ; la reazione ha inizio con l'illuminazione della soluzione con una lampada al tungsteno (Figura 2.1, i dettagli vengono riportati nella Parte Sperimentale).



Figura 2.1. Apparato sperimentale allestito per le reazioni di ossidazione fotoindotta dell'acqua.

I diversi catalizzatori vengono confrontati a parità di concentrazione totale di Cobalto, in base al numero di cicli catalitici (TON), alla frequenza di cicli catalitici (*turnover frequency*, TOF) e alla resa in Ossigeno rispetto al persolfato (si veda il paragrafo 2.3).

2.2 Poliossometallati di Cobalto studiati nel corso dell'Internato di Tesi

Come già accennato nell'Introduzione, i poliossometallati (POM) sono polianioni inorganici derivanti dall'aggregazione di Ossigeno e metalli di transizione di inizio serie nei loro più alti stati di ossidazione, in particolare $\text{W}(\text{VI})$.^[41] Le loro caratteristiche li rendono promettenti leganti per lo sviluppo di catalizzatori metallici aventi elevata stabilità alla degradazione ossidativa rispetto a quella dei "classici" leganti organici. Fra le proprietà più interessanti dei POM ricordiamo che: (i) variare le condizioni di sintesi (come temperatura e concentrazione) permette di ottenere diversi tipi di strutture che presentano proprietà elettroniche e reattività diverse; (ii) essendo costituiti da metalli nei loro più alti stati di ossidazione, sono in genere inerti alla degradazione ossidativa.

Nel corso dell'Internato di Tesi sono stati, quindi, studiati alcuni POM di Cobalto come catalizzatori per l'ossidazione dell'acqua; la loro reattività è stata confrontata con quella di **1**, quest'ultimo sintetizzato seguendo la procedura descritta in letteratura.^[56]

Il primo composto studiato è $[\text{Co}_6(\text{H}_2\text{O})_{30}\{\text{Co}_9\text{Cl}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_9(\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{31})_3\}]^{5-}$ (**2**), ottenuto in un singolo *step* di sintesi per interazione di ioni di Co(II) con il legante POM $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ in solvente acquoso acido (pH ~ 5.4).^[60]

Cristalli di **2** vengono ottenuti in presenza di cationi Na^+ , per lenta evaporazione all'aria del solvente acquoso, dopo un paio di giorni dalla preparazione. Come si può notare dalla struttura, riportata in letteratura e ottenuta mediante diffrazione ai raggi X, questa specie è costituita da tre unità $[\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{31}]^{10-}$ (derivate da un riarrangiamento in soluzione del legante $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$) che stabilizzano un *core* di 9 atomi di Cobalto, legati tra loro da uno o più ponti μ -osso; due atomi di Cloro, provenienti dal NaCl aggiunto alla miscela di reazione, sono fondamentali per templare la struttura di questo osso cluster (figura 2.2). Oltre ai 9 presenti nel *core* della struttura, nella forma cristallina del polianione sono presenti altri 6 atomi di Cobalto come controcationi del polianione; questi ultimi sono coordinati dagli Ossigeni superficiali della struttura per interazione elettrostatica e non vengono rappresentati nella figura 2.2 per motivi di chiarezza.

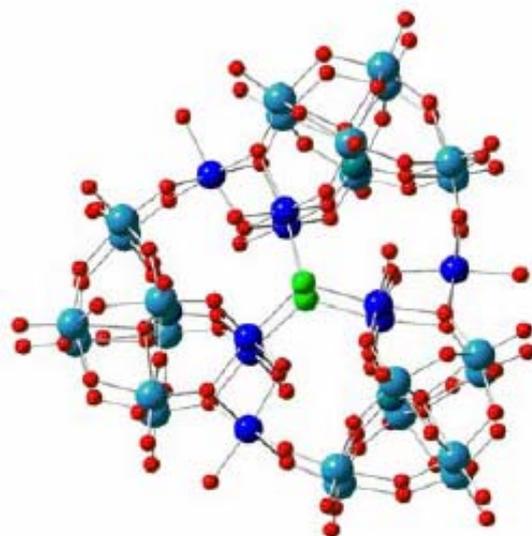


Figura 2.2. Struttura di $[\text{Co}_6(\text{H}_2\text{O})_{30}\{\text{Co}_9\text{Cl}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_9(\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{31})_3\}]^{5-}$ (**2**). Atomi azzurri: W; atomi blu: Co; atomi verdi: Cl; atomi grigi: Si; atomi rossi: O.

Il secondo composto preso in esame è $\text{K}_{12}\text{Li}_{16}\text{Co}_2[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 60\text{H}_2\text{O}$ (**3**), fornito dal gruppo del Prof. Kortz (Jacobs University Brema) e sintetizzato in presenza di ioni Co(II) e del poliossometallato $\text{K}_{28}\text{Li}_5[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 92\text{H}_2\text{O}$, in tampone acetato a pH 5.3 a 80°C.^[61]

La struttura di **3** viene riportata in figura 2.3. Quattro atomi di Cobalto vengono coordinati dagli ossigeni del legante POM $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ all'interno della ruota del polianione. Altri due ioni di Cobalto(II) sono presenti, invece, come controcationi del polianione e non vengono rappresentati in figura 2.3.

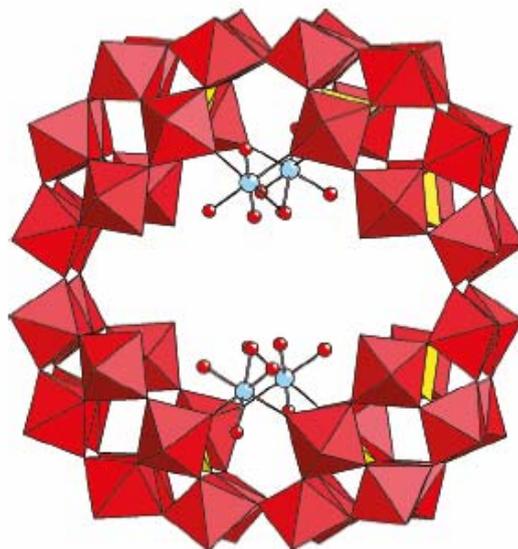


Figura 2.3. Struttura di $\text{K}_{12}\text{Li}_{16}\text{Co}_2[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 60\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Atomi azzurri: Co.

L'ultimo POM di Cobalto studiato è $\text{Cs}_4[\text{Co}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SiW}_{10}\text{O}_{36})]$ (**4**); la sintesi di questo complesso è stata effettuata modificando quella proposta in letteratura per l'analogo di Manganese,^[62] aggiungendo il legante $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ ad una soluzione acquosa di Co(II), acidificando a $\text{pH} = 3.4$ e mantenendo la temperatura a 70°C per un'ora. Il composto viene ottenuto per precipitazione mediante aggiunta di CsCl. La struttura di **4** non è stata rivelata ai raggi X, tuttavia, per analogia col complesso di Manganese, si può proporre l'inserimento di due atomi di Cobalto nel sito di coordinazione di $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$.

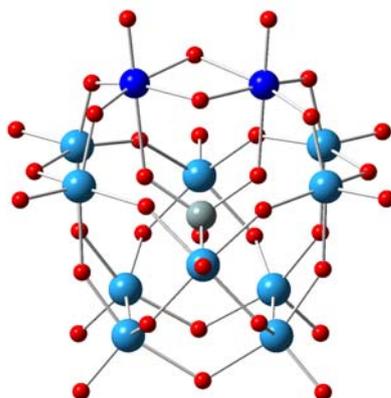


Figura 2.4. Struttura proposta per $\text{Cs}_4[\text{Co}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SiW}_{10}\text{O}_{36})]$ (**4**). Atomi blu: Co, atomi azzurri: W, atomi rossi: O, atomo grigio: Si.

La coordinazione degli atomi di Cobalto da parte del legante poliossometallato è confermata dallo spettro IR di **4** (figura 2.5).

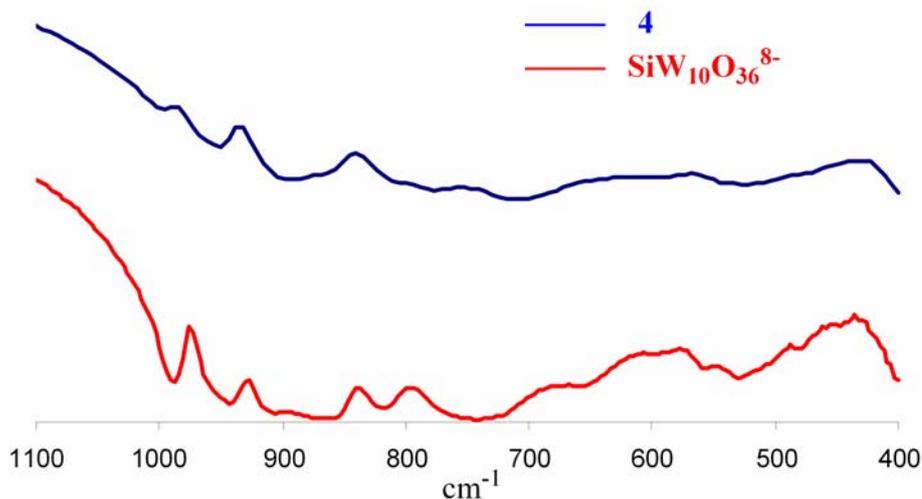


Figura 2.5. Spettro IR del complesso **4** (—) e del legante $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ (—) nella regione 1500-400 cm^{-1} .

Dall'analisi dello spettro IR si nota, infatti, uno spostamento delle bande di assorbimento a frequenze più elevate, rispetto a quelle del legante $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$; queste bande sono dovute a vari modi di vibrazione dei legami W-O del POM e, come riportato in letteratura,^[63] la coordinazione di ioni metallici comporta un loro spostamento ad energie più elevate.

2.3 Attività catalitica dei POM di Cobalto nell'ossidazione fotoindotta dell'acqua

L'attività catalitica delle specie descritte nel paragrafo precedente è stata studiata utilizzando il sistema descritto nel paragrafo 2.1. In figura 2.6 viene riportata una cinetica d'esempio, dove il catalizzatore è lo ione Cobalto esaquo; le condizioni utilizzate vengono adattate da esperimenti simili riportati in letteratura.^[45] Come si nota dal profilo cinetico, la produzione di Ossigeno si osserva dopo l'inizio dell'irraggiamento e termina dopo circa 40 minuti, probabilmente a causa della degradazione del fotosensibilizzatore $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. I parametri di interesse, utilizzati per confrontare i diversi catalizzatori, sono:

- (i) TON: il numero di cicli catalitici per atomo di Cobalto, definiti come il rapporto tra il numero di moli di Ossigeno prodotto e il numero di moli di Cobalto utilizzate nell'esperimento; il TON viene calcolato sul numero totale di moli di Ossigeno sviluppate;

- (ii) TOF: la frequenza di cicli catalitici per atomo di Cobalto, definita come il numero di TON per atomo di Cobalto per unità di tempo; la TOF viene calcolata sul valore di massima pendenza della cinetica di produzione di O₂;
- (iii) Resa in persolfato: calcolata dal rapporto tra il doppio delle moli di Ossigeno prodotte e le moli di S₂O₈²⁻ utilizzate; infatti, nel sistema utilizzato il numero massimo di moli di Ossigeno ottenibili è la metà delle moli di persolfato inizialmente presenti; la resa in persolfato viene calcolata sul numero totale di moli di Ossigeno sviluppate.

Un altro parametro solitamente molto importante in processi fotoattivati è la resa quantica, cioè il rapporto tra il numero di fotoni utilizzati per promuovere la reazione chimica e il numero totale di fotoni; in questo caso, tuttavia, l'utilizzo di una sorgente luminosa non monocromatica impedisce il calcolo di tale importante parametro, che sarà oggetto di approfondimenti futuri.

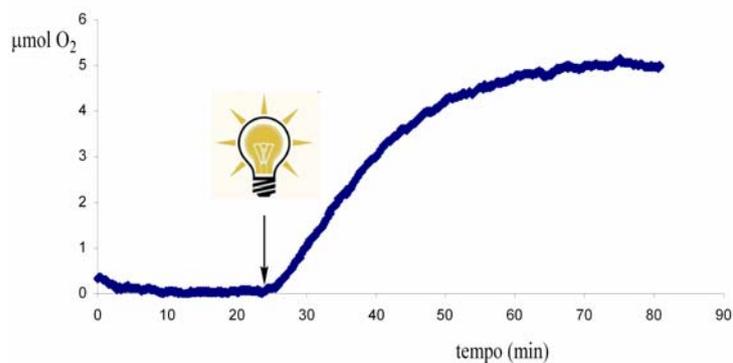


Figura 2.6. Cinetica di evoluzione di ossigeno in presenza di Co(H₂O)₆²⁺ come catalizzatore. Condizioni: tampone fosfato 20 mM a pH = 8, Na₂S₂O₈ 5 mM, Ru(bpy)₃Cl₂ 1 mM, Co(H₂O)₆²⁺ 58 μM, irraggiamento con lampada a tungsteno con filtro a 375 nm, potenza 150 Watt, potenza superficiale = 90 W·cm⁻².

Evoluzione di ossigeno in presenza di POM di Co

Per avere un confronto più diretto con le condizioni utilizzate dal gruppo del Prof. Hill, le prove catalitiche sono state inizialmente eseguite in soluzione acquosa a pH = 8.0, in tampone fosfato 20 mM, in presenza dei diversi catalizzatori; i risultati sono riportati in tabella 2.1.

Tabella 2.1. Ossidazione dell'acqua catalizzata da specie di Cobalto. Tampone fosfato 20 mM a pH 8.0, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5 \text{ mM}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2] = 1 \text{ mM}$.

#	Catalizzatore	$[\text{Co}]_{\text{TOT}}$, μM	TON ^a	TOF, h^{-1}	Resa in persolfato, %
1 ^b	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	147	3.9	8.8	23
2	1	147	2.4	5.6	16
3	2	147	2.0	5.8	12
4	3	147	2.5	4.0	15
5	4	147	-	-	-
6 ^b	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	58	11.4	26.2	26
7 ^b	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	19	13.1	29.5	10
8	2	58	1.2	2.7	3
9	2	19	6.9	18.4	5
10	3	58	6.8	18.9	17
11	3	19	9.7	26.1	8

a) valore registrato a 60 min; b) utilizzando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ come precursore.

Dai dati in tabella, risulta che l'aquoione Cobalto, utilizzato come confronto, e i POM **1-3** sono attivi nella catalisi di ossidazione dell'acqua promossa dalla luce, mentre il solo complesso **4** risulta completamente inerte (# 1-5). La valutazione di TON, TOF e resa in persolfato per i diversi catalizzatori ne permette il confronto, effettuato a parità di concentrazione totale di Cobalto. Dall'istogramma di figura 2.7, si nota che la reattività dei vari catalizzatori investigati risulta, nell'ordine:

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} > \mathbf{3} \sim \mathbf{1} > \mathbf{2}$ (in termini di TON)

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} > \mathbf{2} \sim \mathbf{1} > \mathbf{3}$ (in termini di TOF)

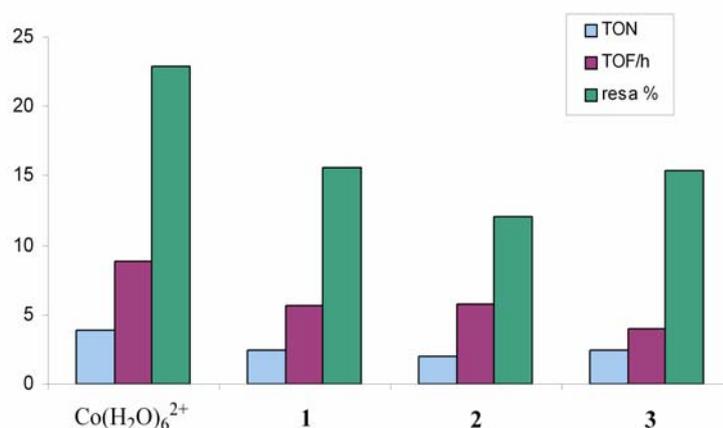


Figura 2.7. Iistogramma dei dati relativi all'attività catalitica dei composti **1, 2, 3** (pH 8 e concentrazione totale di Cobalto = 147 μM), in relazione a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

E' importante notare che l'attività catalitica delle varie specie dipende dalla loro concentrazione nelle condizioni di utilizzo (# 6-11 in tabella 2.1). In particolare si assiste ad una diminuzione dei TON e delle TOF all'aumentare della concentrazione del catalizzatore. In figura 2.8 viene riportato, a titolo d'esempio, l'andamento di TON e TOF in funzione della concentrazione totale di Cobalto per la specie $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

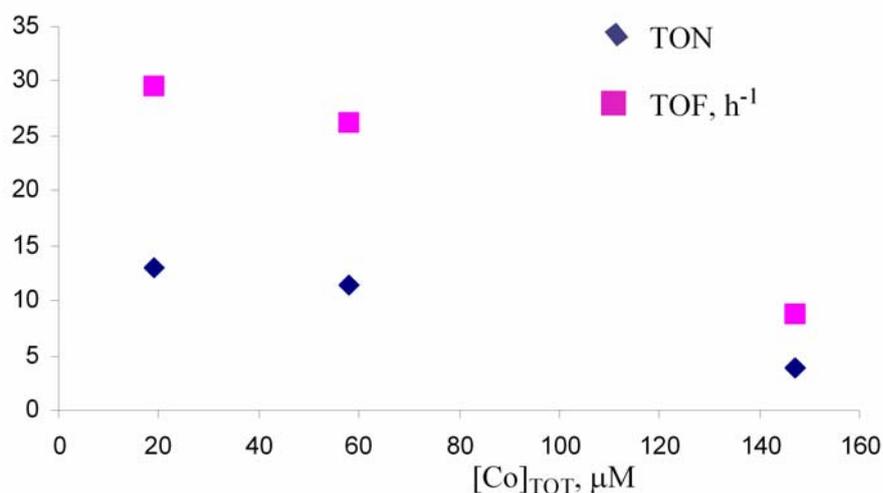


Figura 2.8. Valori di TON e TOF per $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ a diverse concentrazioni.

Questo andamento era stato osservato anche nel lavoro pubblicato dal gruppo del Prof. Hill^[56] ed è probabilmente legato al rapporto tra le concentrazioni in soluzione di ossidante $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ e di Cobalto: a basse concentrazioni di Cobalto, il rapporto $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}]/[\text{Co}]$ risulta molto elevato e, quindi, la reazione del centro di Cobalto con l'ossidante è favorita; viceversa, a concentrazione elevata di Cobalto, il rapporto $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}]/[\text{Co}]$ risulta relativamente basso e questo probabilmente sfavorisce la reazione completa dei centri di Cobalto con l'ossidante.

Utilizzando le condizioni descritte in tabella 2.1, è stata studiata la reattività anche in soluzione acquosa neutra; come già accennato in precedenza, questo risulta particolarmente importante nell'ottica di proporre un catalizzatore per un ampio e diffuso utilizzo.

In tabella 2.2 vengono riassunti i dati di reattività in soluzione acquosa a $\text{pH} = 7.0$, utilizzando tampone fosfato 20 mM, dei vari catalizzatori in esame.

Tabella 2.2. Ossidazione dell'acqua catalizzata da POM di Cobalto. Tampone fosfato 20 mM a pH 7.0, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5 \text{ mM}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2] = 1 \text{ mM}$.

#	Catalizzatore	$[\text{Co}]_{\text{TOT}}$, μM	TON ^a	TOF, h^{-1}	Resa in persolfato, %
1 ^b	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	147	3.5	10.7	21
2	1	147	0.7	1.1	4
3	2	147	2.6	6.8	17
4	3	147	1.8	7.6	11
5	4	147	-	-	-
6	2	58	2.7	6.2	6
7	2	190	0.9	3.2	7

a) valore registrato a 60 min; b) utilizzando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ come precursore.

Anche in queste condizioni si osserva attività catalitica da parte dell'aquoione di Cobalto, e dei POM **1-3** mentre il solo **4** risulta inattivo (# 1-5). Rispetto al sistema a pH 8, l'attività del $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ non varia significativamente, si osserva solamente una lieve riduzione del numero di cicli catalitici. L'ordine di reattività dei composti **1-3** risulta invece profondamente mutato rispetto al sistema a pH 8 di cui sopra, ed in particolare dalla valutazione di TON, TOF e resa in persolfato si osserva il seguente ordine di reattività (figura 2.9):

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} > \mathbf{2} > \mathbf{3} \gg \mathbf{1}$ (in termini di TON)

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} > \mathbf{3} > \mathbf{2} \gg \mathbf{1}$ (in termini di TOF)

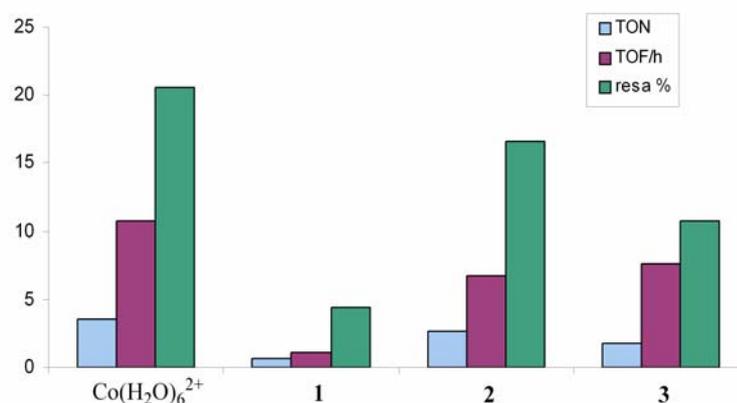


Figura 2.9. Istogramma dei dati relativi all'attività catalitica dei composti **1, 2, 3** (pH 7 e concentrazione totale di Cobalto = $147 \mu\text{M}$), in relazione a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Nelle condizioni più idonee allo studio dell'ossidazione dell'acqua, i nuovi poliossometallati di Cobalto **2** e **3** oggetto di studio in questa tesi, mostrano una reattività superiore al composto **1**, che è attualmente il catalizzatore di riferimento nella letteratura sull'argomento. E' probabile che la dipendenza dal pH dell'attività dei POM **1-3** sia dovuta a molteplici fattori, quali la stabilità delle specie in soluzione ed equilibri di protonazione delle acque coordinate ai centri di Cobalto. Infine, anche a pH 7 si osserva una dipendenza dell'attività catalitica dalla concentrazione totale di cobalto utilizzata, come riportato, a titolo di esempio, per il catalizzatore **2** (# 6-7 in tabella 2.1).

Stabilità di 2 e 3 nelle condizioni di reazione

L'interessante attività catalitica di **2** e **3** ha reso necessaria una verifica della stabilità di tali specie nelle condizioni di reazione. In tal senso, è stato effettuato uno studio preliminare recuperando i complessi dopo la catalisi al fine di confermarne l'identità. Essendo polianionici, i poliossometallati possono essere recuperati dall'ambiente di reazione per precipitazione con un opportuno controcatone. In particolare, i POM **2** e **3** sono stati recuperati dalle miscele di reazione a pH 7 (# 3 e 4 in tabella 2.2) mediante aggiunta di un eccesso di $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, che ne consente appunto la precipitazione dalla soluzione.

La spettroscopia IR è un utile strumento per verificare l'integrità dei POM; nelle figure 2.10 e 2.11 vengono riportati gli spettri IR dei catalizzatori **2** e **3** recuperati dalle miscele di reazione e il loro confronto con i composti iniziali.

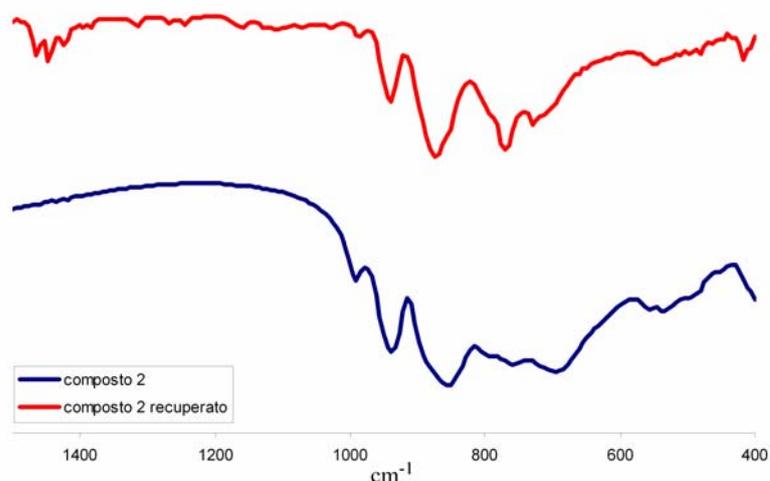


Figura 2.10. Spettri IR del composto **2** prima (—) e dopo (—) la reazione (regione 1500-400 cm⁻¹).

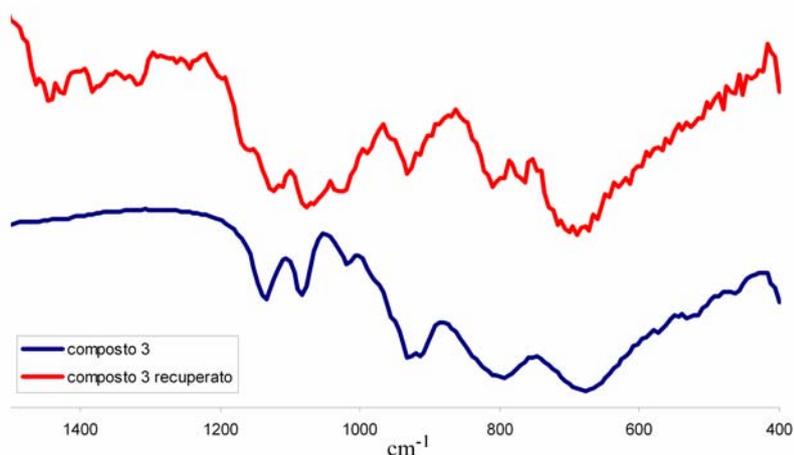


Figura 2.11. Spettri IR del composto **3** prima (–) e dopo (–) la reazione (regione 1500-400 cm^{-1}).

Per quanto riguarda la specie **2**, l'analisi degli spettri IR sembra indicare un cambiamento delle frequenze di assorbimento della specie dopo la catalisi; la residua presenza di bande nella zona 1100-700 cm^{-1} è, tuttavia, indicativa della natura di poliossometallato della specie recuperata. E' anche possibile che il diverso catione con cui sono stati isolati il composto di partenza e quello recuperato abbia una significativa influenza sulle frequenze di assorbimento e che i cambiamenti osservati nello spettro IR siano in realtà, quindi, imputabili a tale differenza. Sono attualmente in corso tentativi di cristallizzare il catalizzatore **2** recuperato dalla miscela di reazione, per verificarne l'identità.

Lo spettro IR della specie **3** recuperata non mostra, invece, significativi spostamenti delle frequenze di assorbimento rispetto al catalizzatore di partenza; questa osservazione sembrerebbe indicare la stabilità della specie **3** in condizioni catalitiche. Tuttavia, un'analisi nel tempo dello spettro UV-Visibile di **3** in tampone fosfato a pH 7 (figura 2.12) indica la progressiva diminuzione dell'intensità dell'assorbimento del complesso nell'arco di 24 ore, legata probabilmente alla perdita della coordinazione degli ioni Cobalto e alla loro precipitazione come fosfati. Anche in questo caso sono in corso tentativi di cristallizzare il catalizzatore **3** dopo la produzione di O_2 .

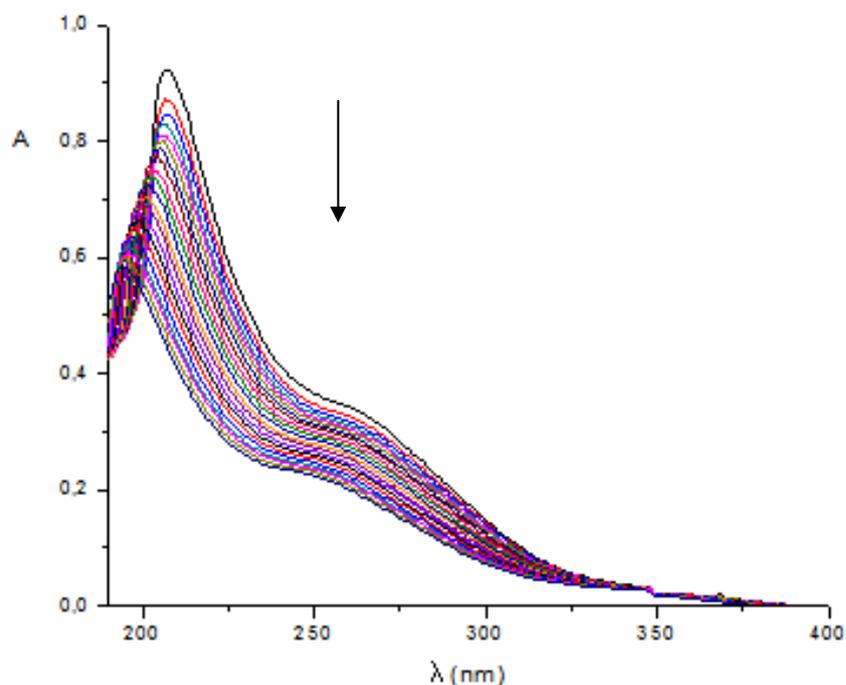


Figura 2.12. Evoluzione nel tempo dello spettro UV-Vis di **3** in tampone fosfato 0.5 M a pH 7. Gli spettri sono raccolti a intervalli di 1 ora, per un totale di 24 ore.

Altri tamponi come mezzi di reazione

La reattività delle specie $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ e **1-4** è stata investigata anche in altri mezzi di reazione, solitamente utilizzati in letteratura^[64] per applicazioni di questo tipo, in particolare il tampone $\text{Na}_2\text{SiF}_6/\text{NaHCO}_3$ a pH = 5.8 e il tampone $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ a pH = 7.0. L'evoluzione di ossigeno in questi tamponi con catalizzatori di Cobalto risulta tuttavia trascurabile. E' possibile che il tampone $\text{Na}_2\text{SiF}_6/\text{NaHCO}_3$ sia un mezzo di reazione troppo acido, che preclude, quindi, la possibilità di deprotonare le molecole d'acqua coordinate ai centri di Cobalto e, di conseguenza, la catalisi. In presenza di tampone $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ è, invece, possibile che l'Azoto dell'ammoniaca coordini il Cobalto saturandone la sfera di coordinazione e impedendo così la catalisi. Questi aspetti non sono però stati ulteriormente investigati.

Conclusioni

In questa prima parte del lavoro di tesi, è stata esaminata l'attività catalitica dei POM di Cobalto **1-4** nell'ossidazione fotoindotta dell'acqua. Le conclusioni si possono riassumere nei seguenti punti:

(i) il composto **1**, noto in letteratura come catalizzatore per l'ossidazione dell'acqua in presenza di $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ come ossidante sacrificale,^[56] mantiene la sua attività anche nel

sistema fotogenerato a pH 8, ma la sua attività risulta sensibilmente diminuita a pH 7, cioè nelle condizioni più idonee per l'applicazione di un catalizzatore su larga scala;

(ii) le specie **2** e **3**, per le quali non esisteva uno studio come catalizzatori nell'ossidazione dell'acqua, mostrano un'interessante attività catalitica a pH 8 e la mantengono anche a pH 7;

(iii) studi preliminari sulla stabilità delle specie **2** e **3** nelle condizioni di reazione sembrano indicare una modificazione strutturale nel caso di **2** e una perdita di coordinazione da parte degli ioni Cobalto nel caso di **3**; per entrambi i complessi sono tuttora in corso studi per verificare l'identità delle specie formatesi nelle condizioni di catalisi.

2.4 Complessi di Cobalto con leganti organici come catalizzatori per l'ossidazione dell'acqua

La ricerca di nuove specie molecolari basate sul Cobalto per applicazioni in catalisi di ossidazione dell'acqua, ci ha spinto ad ampliare il campo di investigazione anche su composti di questo metallo con leganti organici. La scelta di catalizzatori metallorganici risulta di particolare interesse in quanto introduce la possibilità di modificare facilmente il carattere elettronico della specie, sfruttando ad esempio l'introduzione di opportuni sostituenti sul legante.

Lo studio viene sviluppato su due percorsi paralleli, potenzialmente in grado di fornire informazioni importanti per lo studio del meccanismo catalitico, entrambi presentati nei successivi paragrafi.

Nel paragrafo 2.5 verrà valutata l'attività catalitica del $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ in presenza di leganti organici aggiunti *in situ* alla miscela di reazione.

Nel paragrafo 2.6 verrà, invece, presentata la reattività di specie polinucleari di Cobalto, sintetizzate e isolate durante l'Internato di Tesi. La scelta di specie aventi più di un centro metallico è giustificata dalla possibile sinergia tra metalli in questo tipo di catalisi, come effettivamente avviene nel centro di evoluzione di Ossigeno del Fotosistema II (cfr. Introduzione).

2.5 Effetto di leganti organici aggiunti *in situ* a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

Come noto in letteratura e come dimostrato nei paragrafi precedenti, l'aquoione Cobalto $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ è attivo nella catalisi di ossidazione dell'acqua a Ossigeno. Ai fini della

comprensione del meccanismo di reazione, risulta perciò interessante esplorare l'effetto di diversi tipi di leganti sull'attività di $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Una prima possibilità esplorata, basata su un approccio combinatoriale, si basa sullo studio dell'effetto di alcuni leganti organici aggiunti *in situ* al $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, direttamente nelle condizioni di reazione.

I leganti utilizzati vengono di seguito rappresentati in figura 2.13 e si distinguono per: (i) tipo di atomo coordinante (Ossigeno e/o Azoto); (ii) natura del gruppo funzionale che si lega al metallo; (iii) numero di siti coordinanti il centro metallico.

Il legante è aggiunto in modo che la stechiometria tra i siti coordinanti e il centro metallico sia 4:1; risulta, infatti, importante non saturare completamente la sfera di coordinazione del metallo, per non impedire la coordinazione del substrato (acqua) e di conseguenza l'attività catalitica.^[45,49]

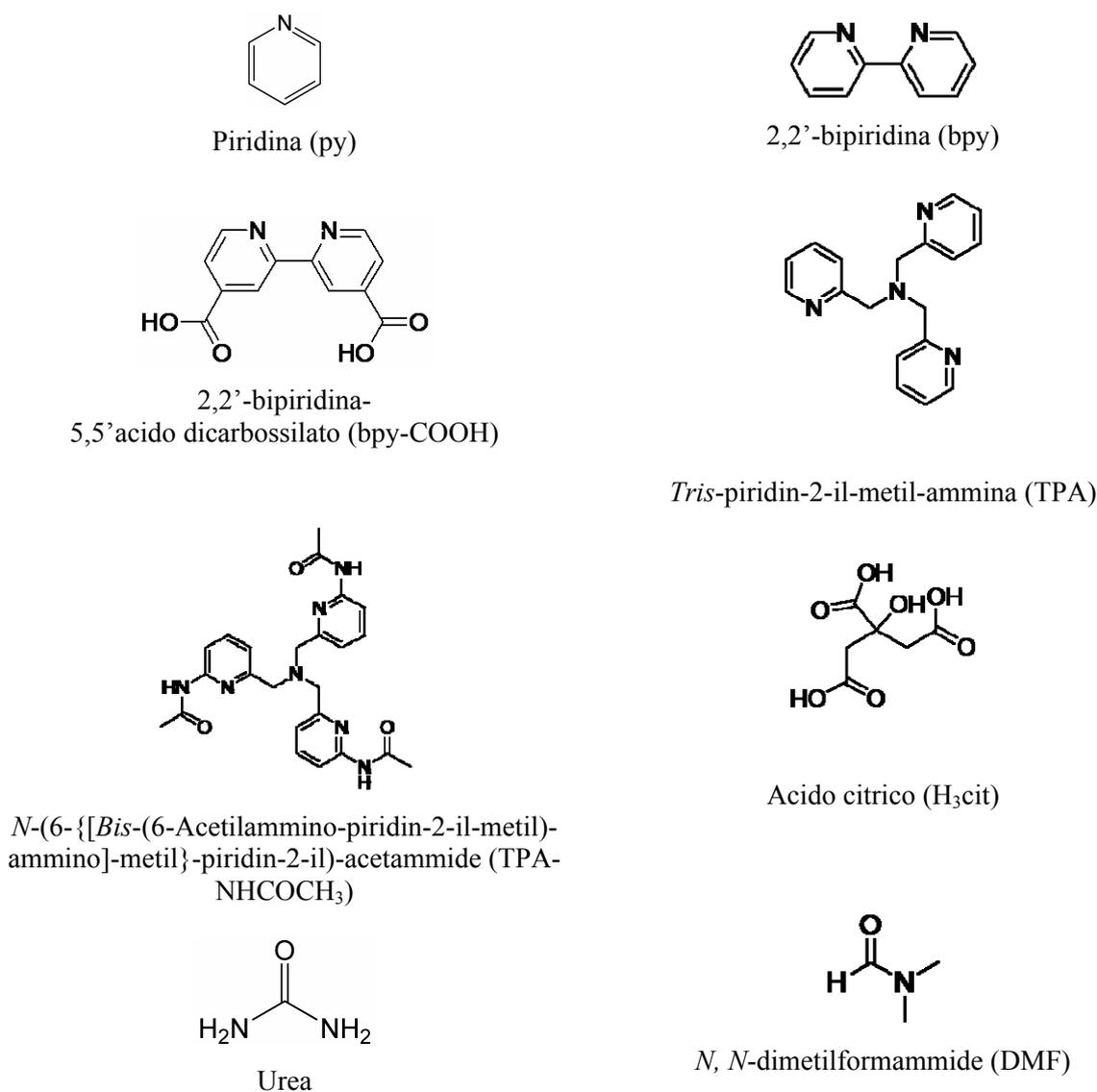
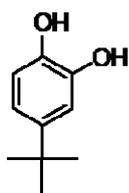
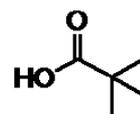


Figura 2.13. Elenco dei leganti aggiunti *in situ* all'aquoione Cobalto.



4-*tert*-butilcatecolo (4-*t*Bu-cat)



Acido Pivalico (Hpiv)

Figura 2.13 (continua). Elenco dei leganti aggiunti *in situ* all'aquoione Cobalto.

Le reazioni di ossidazione dell'acqua vengono condotte utilizzando il sistema fotoattivato $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ descritto nei paragrafi precedenti, in tampone fosfato 20 mM a pH 7.0, con una concentrazione 58 μM in Cobalto; i risultati vengono presentati in tabella 2.3 e in figura 2.14 in forma grafica.

Tabella 2.3. Ossidazione dell'acqua catalizzata dall'aquoione Cobalto in presenza dei leganti riportati in figura 2.13, aggiunti *in situ*. Tampone fosfato 20 mM a pH 7.0, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5$ mM, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2] = 1$ mM.

#	Legante	[Legante]/[Co]	TON	TOF/h	Resa in Persolfato (%)
1	---	0	10.4	25.1	24.2
2	py	4	10.4	21.4	24.1
3	bpy	2	0.8	2.0	1.9
4	bpy-COOH	2	0.5	2.1	1.3
5	TPA	1	0.3	1.3	0.8
6	TPA-NHCOCH ₃	1	1.1	4.0	2.5
7	H ₃ cit	1	5.6	10.8	12.9
8	Urea	2	8.5	21.0	19.7
9	DMF	2	8.4	20.7	19.5
10	4- <i>t</i> Bu-cat	2	7.1	17.4	16.4
11	Hpiv	2	9.9	20.1	22.9
12	py + 4- <i>t</i> Bu-cat	2+2	7.4	12.8	17.2

a) valore registrato a 60 min; b) utilizzando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ come precursore.

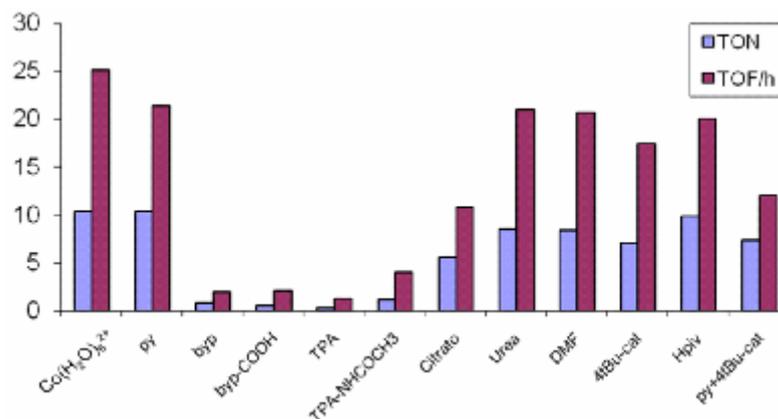


Figura 2.14. Istogramma dei dati relativi all'attività catalitica di $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ libero e con l'aggiunta *in situ* dei leganti rappresentati in figura 2.13 (concentrazione di Cobalto totale = 58 μM , tampone fosfato pH 7).

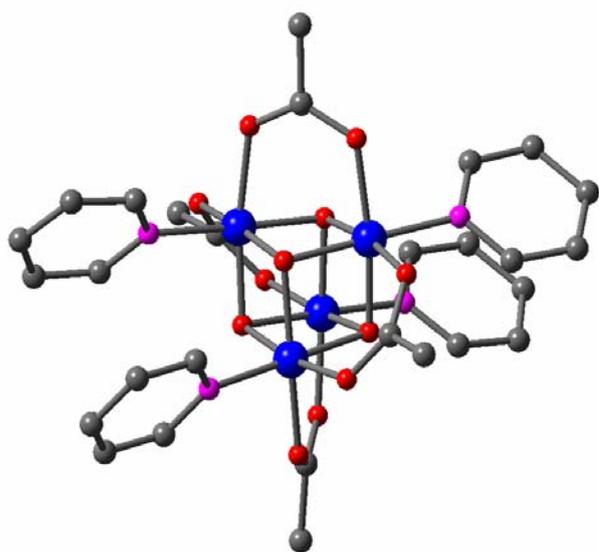
I risultati ottenuti permettono di effettuare alcune considerazioni:

- (i) non sono stati individuati leganti che amplificano l'attività catalitica di $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, in termini di TON e TOF;
- (ii) leganti *N*-policoordinanti quali bpy, bpy-COOH, TPA e TPA-NHCOCH₃ sembrano inibire l'attività catalitica del Cobalto aquoione;
- (iii) leganti *N*-monodentati e *O*-coordinanti, diminuiscono in maniera più o meno evidente la sua reattività, oppure non la modificano affatto.

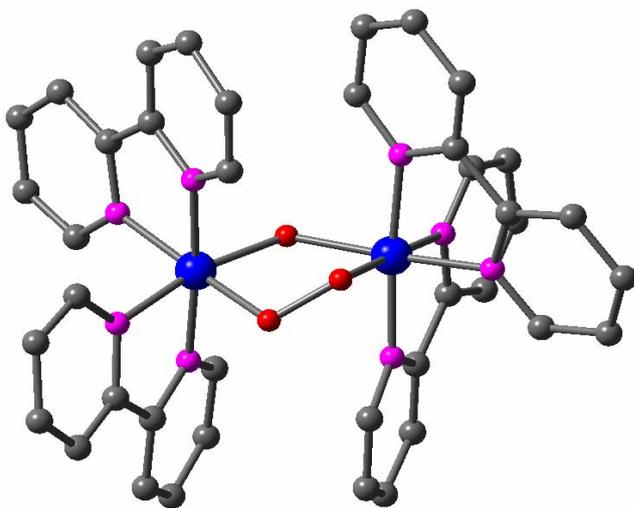
Non è possibile dedurre ulteriori conclusioni, in quanto non è stata studiata approfonditamente la speciazione in soluzione, né la stechiometria di formazione dei vari complessi; dovrà essere verificato, inoltre, se la diminuzione di attività catalitica osservata è legata anche ad una riduzione del numero di siti accessibili sul Cobalto per l'acqua, causata dalla presenza del legante organico.

2.6 Composti molecolari polinucleari di Cobalto

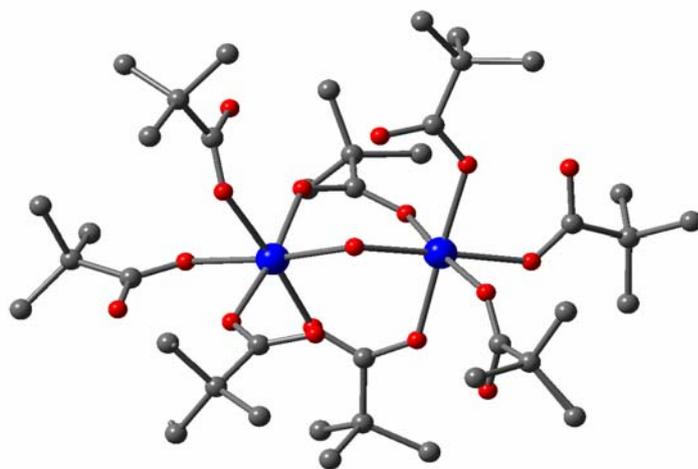
Un approccio complementare rispetto a quello presentato nel paragrafo 2.5, prevede di isolare per via sintetica specie contenenti più centri metallici e di studiarne, quindi, l'attività catalitica. A questo scopo, sono stati considerati alcuni complessi polinucleari di Cobalto noti in letteratura, che vengono rappresentati in figura 2.15.



5



6



7

Figura 2.15. Rappresentazione dei complessi polinucleari **5**, **6** e **7** descritti nel paragrafo. Atomi blu: Co, atomi rossi: O, atomi fucsia: N. Gli atomi di idrogeno sono omessi per chiarezza delle immagini.

La specie $[\text{Co(III)}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4(\text{py})_4]$ (**5**)^[65] è costituita da un *core* di 4 atomi di Cobalto e 4 ponti μ -osso arrangiati in una geometria di tipo cubano. E' interessante notare che unità aventi questa geometria sono state recentemente proposte come costituenti il catalizzatore di Nocera,^[50] descritto nell'Introduzione; risulta quindi interessante valutare la reattività catalitica di questo modello molecolare.

Nel complesso $[(\text{bpy})_2\text{Co(III)}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)\text{Co}(\text{bpy})_2](\text{NO}_3)_3$ (**6**)^[66] i due centri metallici sono legati da un ponte $\mu\text{-OH}$ e da un ponte $\mu\text{-O}_2$; per questo tale specie può essere considerata come un possibile intermedio nel ciclo catalitico di ossidazione dell'acqua, in quanto possiede un legame Ossigeno-Ossigeno già formato.

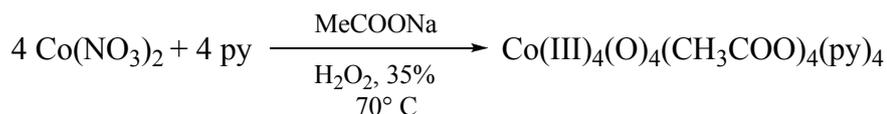
Nel composto binucleare $[\text{Co(II)}_2(\mu\text{-O})(t\text{-BuCOO})_2(t\text{-BuCOOH})_6]$ (**7**)^[67] i due centri di Cobalto sono legati mediante un ponte μ -osso e due ponti carbossilato; tre molecole di acido pivalico sono presenti come leganti apicali su ciascun metallo e sono, quindi, potenzialmente scambiabili con l'acqua per rendere possibile la catalisi.

Le specie prese in esame sono tutte polinucleari: è possibile, così, verificare se c'è attività sinergica fra i centri metallici e come eventualmente essa si espleta. Tra le diverse specie presenti in letteratura, la scelta dei complessi **5**, **6**, e **7** risiede, oltre che nella semplicità della loro sintesi, nella volontà di studiare diversi tipi di coordinazione fra più atomi di Cobalto, col fine di comprendere quale può risultare il più efficiente per l'attività catalitica. In queste specie, infatti, la geometria di coordinazione dei centri di Cobalto è diversa ed esse rappresentano, quindi, diverse condizioni strutturali del metallo stesso.

Sebbene le sintesi di **5**, **6** e **7** siano descritte in letteratura,^[65-67] esse vengono di seguito riportate brevemente, insieme alla caratterizzazione di queste specie, che in letteratura è limitata all'analisi strutturale ai raggi X. Per le applicazioni catalitiche è, infatti, importante confermare l'identità delle specie anche in soluzione e, nel nostro particolare caso, in acqua.

Sintesi e caratterizzazione di 5^[65]

La specie **5** è stata ottenuta a partire da una soluzione in metanolo di $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, piridina e acetato di sodio; rispetto alla quantità di Cobalto viene aggiunto un leggero eccesso di H_2O_2 per promuovere l'ossidazione di Co(II) a Co(III) . La soluzione viene, quindi, mantenuta a riflusso ($T = 65^\circ\text{C}$) per circa 4 ore. Il composto **5** viene poi estratto in diclorometano e precipitato per aggiunta di etere di petrolio (resa = 70%).



L'identità del composto è stata confermata mediante spettroscopia IR, per confronto con lo spettro riportato in letteratura (si veda la Parte Sperimentale). Come già accennato in precedenza, per applicazioni in catalisi omogenea è fondamentale la caratterizzazione della specie in soluzione; a tal proposito il mantenimento della struttura del complesso **5** in soluzione è stata confermata mediante la combinazione di tecniche di spettrometrie di massa e di risonanza magnetica nucleare. Lo spettro di massa di **5** in soluzione acquosa è stato registrato su uno strumento a ionizzazione *electrospray*, con rivelatore a tempo di volo, presso il dipartimento di Farmacia dell'Università di Padova; lo spettro viene riportato in figura 2.16.

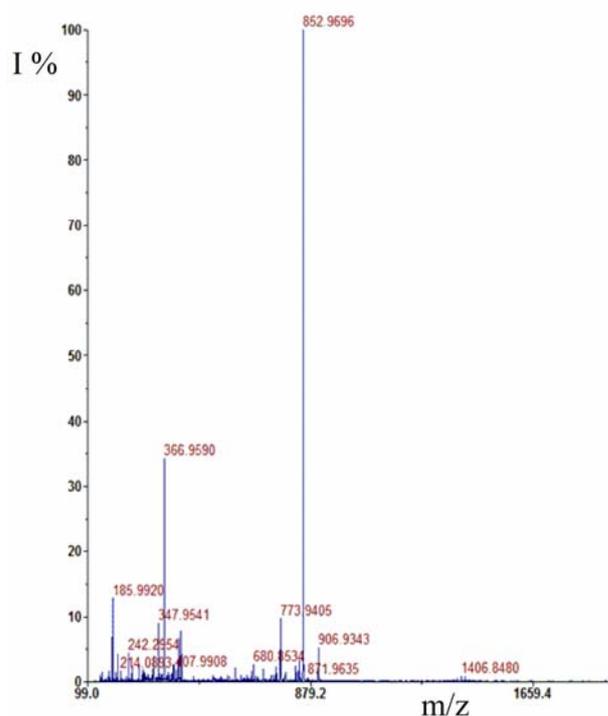


Figura 2.16. Spettro ESI-MS del complesso **5**.

Il picco più intenso nello spettro ESI-MS è dovuto allo ione molecolare protonato $[\text{H5}]^+$ a $m/z = 853$, indicazione del mantenimento della struttura di **5** anche in soluzione acquosa. Questa osservazione viene confermata mediante $^1\text{H-NMR}$: in figura 2.17 vengono riportati gli spettri nella zona aromatica della piridina in CD_3CN , di **5** in CD_3CN e di **5** in D_2O .

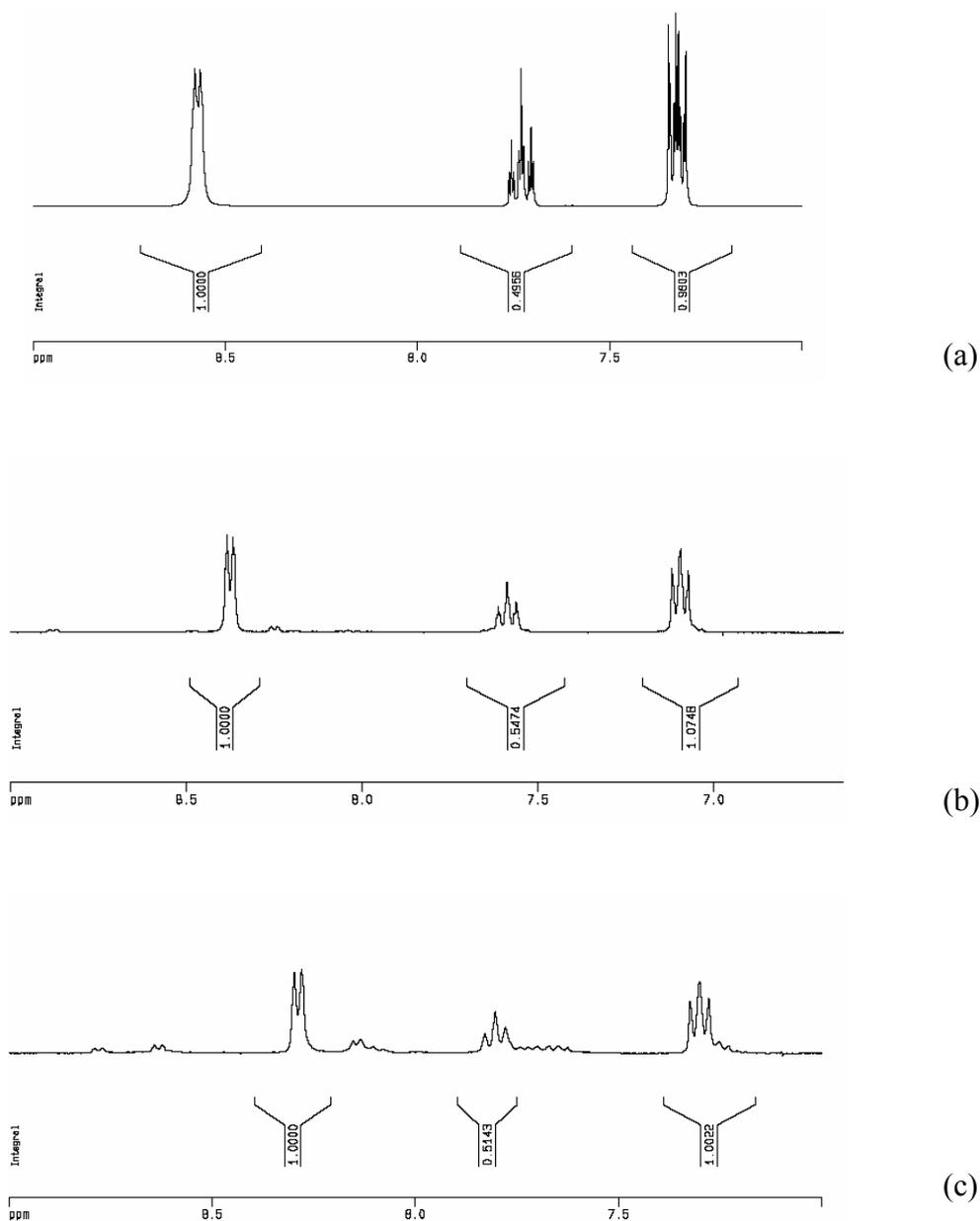


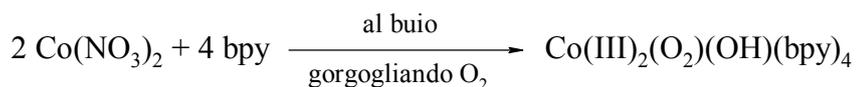
Figura 2.17. Spettri $^1\text{H-NMR}$ della piridina in CD_3CN (a), di **5** in CD_3CN (b) e di **5** in D_2O (c).

Dal confronto tra lo spettro della piridina e di **5** in CD_3CN , si nota uno spostamento dei *chemical shift* relativi ai protoni dell'anello aromatico verso campi più alti, probabilmente a causa della coordinazione della piridina sul centro metallico. Lo spettro in acqua conferma il *pattern* di segnali di intensità relative 2:1:2 dovuti ai protoni della piridina. È interessante notare che gli spettri di **5** sono caratterizzati da picchi stretti, attribuibili quindi ad una specie diamagnetica, mentre solitamente specie mononucleari di Co(III) in soluzione sono di solito paramagnetiche (avendo una configurazione elettronica d^6 ad alto *spin*); il diamagnetismo di **5**

è infatti originato dall'accoppiamento degli elettroni dei centri metallici attraverso i legami μ -OSSO.

Sintesi e caratterizzazione di **6**^[66]

Il procedimento di sintesi del complesso **6** prevede la reazione fra $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e 2,2'-bipiridina condotta al buio in etanolo. Nella miscela di reazione viene fatto gorgogliare Ossigeno per qualche minuto ed il prodotto viene isolato per filtrazione il giorno successivo (resa = 70%).



L'analisi IR del prodotto **6** rivela uno *stretching* caratteristico del legame O-O a circa 855 cm^{-1} , a confermare la presenza del ponte perossidico (figura 2.18).

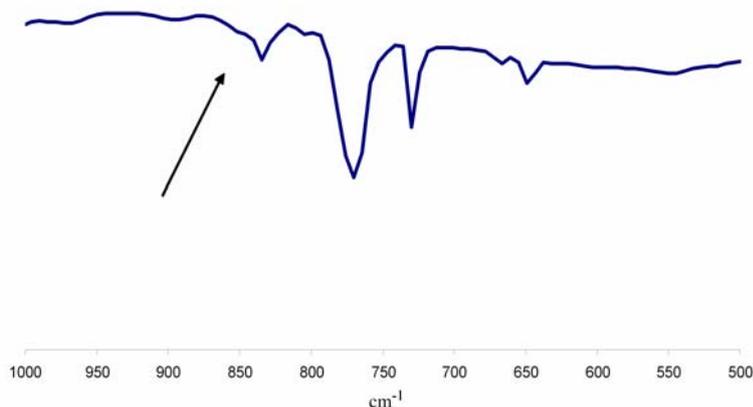


Figura 2.18. Spettro IR di **6** nella regione $1000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$.

L'analisi $^1\text{H-NMR}$ permette di verificare la stabilità della specie **6** in soluzione acquosa: la zona aromatica degli spettri della 2,2'-bipiridina in CD_3CN , di **6** in CD_3CN e di **6** in D_2O vengono riportati in figura 2.19.

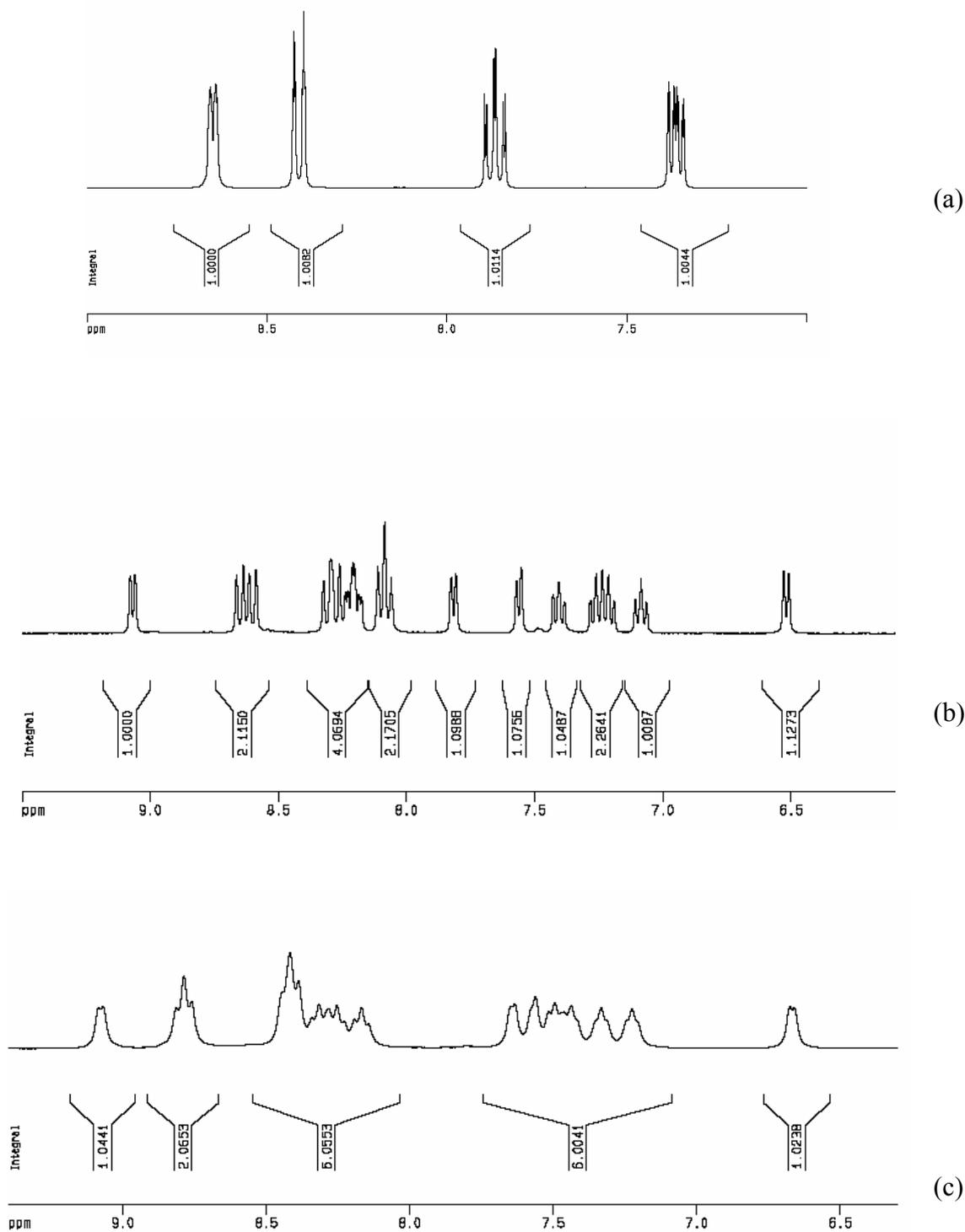


Figura 2.19. Spettri $^1\text{H-NMR}$ della 2,2'-bipiridina in CD_3CN (a), di **6** in CD_3CN (b) e di **6** in D_2O (c).

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ della 2,2'-bipiridina in CD_3CN rivela 4 segnali tra 8.66 e 7.34 ppm relativi agli 8 protoni del sistema aromatico, a 2 a 2 chimicamente equivalenti. Come si può notare in figura 2.19b, lo spettro di **6** in CD_3CN si complica (numero di segnali più elevato) in conseguenza della rimozione dell'equivalenza dei protoni dei leganti bipiridinici quando essi

sono legati al Cobalto nel complesso **6**. Il pattern dei segnali osservato, con 11 segnali di intensità relative 2:4:4:4:4:2:2:2:4:2:2, è, infatti, consistente con la simmetria C₂ della molecola. Per l'attribuzione dei segnali saranno necessari esperimenti di NMR bidimensionale. Non si osserva invece il segnale del protone del ponte μ -idrossido, probabilmente a causa della sua velocità di scambio in soluzione. Analogamente al composto **5**, anche in questo caso i segnali stretti sono indicativi di una specie diamagnetica, originata dall'accoppiamento dei due centri di Cobalto(III) attraverso il legame μ -idrossido. Infine, il mantenimento del *pattern* di segnali complesso in D₂O conferma la stabilità della specie anche in soluzione acquosa (figura 2.19c), dove si osserva un lieve allargamento dei segnali, probabilmente legato alla presenza di equilibri conformazionali in soluzione. Tale aspetto necessita tuttavia di essere studiato in maggior dettaglio. L'analisi ESI-MS di **6** non è in questo caso informativa, in quanto si osserva solamente un segnale a $m/z = 157$, dovuto ad un legante bipyridinico protonato, originato dalla probabile decomposizione del complesso nelle condizioni di ionizzazione.

Sintesi e caratterizzazione di 7 ^[67]

Il composto **7** è stato sintetizzato a partire da Co(NO₃)₂ e acido pivalico (Hpiv), tenuti a refluxo a circa 70°C per 8 ore. Il prodotto ottenuto cristallizza dalla miscela di reazione e viene quindi filtrato agevolmente. L'identità del composto viene confermata per confronto dello spettro IR con quello riportato in letteratura (resa = 65%).



Per quanto riguarda la caratterizzazione in soluzione, lo spettro ¹H-NMR presenta un segnale molto allargato a $\delta = 4$ ppm, attribuito ai protoni *tert*-butilici degli acidi pivalici (Hpiv) e dei pivalati (piv) coordinati. L'allargamento osservato per questo segnale può essere dovuto ad un'elevata velocità di scambio di questi gruppi all'interno del complesso, ma anche dal possibile carattere paramagnetico della specie binucleare di Cobalto(II) (lo ione Co(II) solitamente ha una configurazione d⁷ ad alto *spin*).

Lo spettro ESI-MS (figura 2.20) non rivela la presenza del segnale dello ione molecolare del complesso **7**, non rendendo, quindi, possibile confermare la stabilità di tale specie in soluzione. E' possibile, comunque, che il composto **7** venga decomposto solo in fase di ionizzazione. E' stata, tuttavia, osservata la presenza di un segnale a $m/z = 503$ imputabile allo

ione $[\text{Co}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{piv})_3]^+$, per il quale si osserva la residua presenza dei due centri di Cobalto. Questo ione frammenta perdendo tre molecole di 2-metil-propilene dai gruppi pivalati: si osservano, infatti, i segnali a $m/z = 447, 391$ e 335 , distanziati di 56 unità.

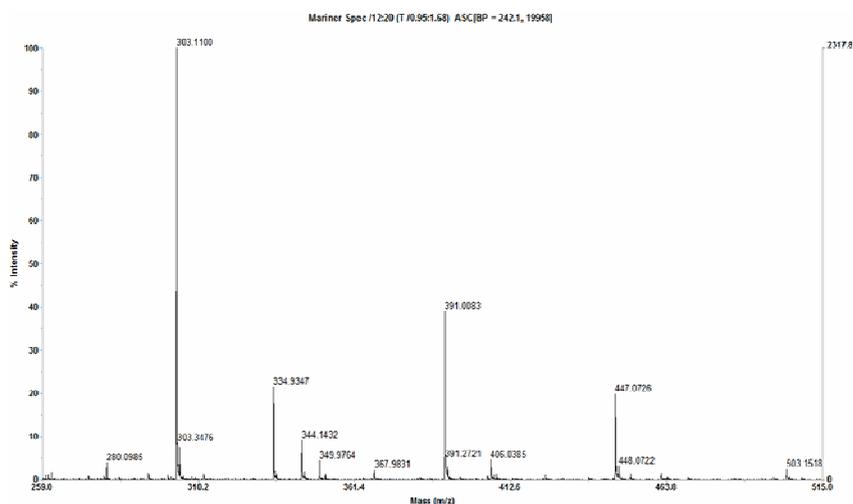


Figura 2.20. Spettro ESI-MS del complesso **7**.

2.7 Attività catalitica nell'ossidazione dell'acqua dei complessi **5**, **6** e **7**

Dopo aver confermato la stabilità in soluzione acquosa di **5** e **6** ed aver avuto una indicazione della presenza di una unità binucleare per la specie **7**, questi complessi sono stati impiegati come catalizzatori per l'ossidazione dell'acqua, utilizzando il protocollo descritto in precedenza. I risultati vengono riportati in tabella 2.4.

Tabella 2.4. Ossidazione dell'acqua catalizzata da complessi di Cobalto. Tampone fosfato 20 mM a pH 7.0, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5$ mM, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2] = 1$ mM, $[\text{Co}]_{\text{TOT}} = 58$ μM .

#	Catalizzatore	TON	TOF/h	Resa in Persolfato (%)
1	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	10.43	25.09	24.2
2	5	3.43	8.52	7.96
3	6	-	-	-
4	7	9.27	18.3	21.5

a) calcolati a 60 minuti; b) utilizzando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ come precursore.

I risultati ottenuti possono essere così commentati:

(i) la specie **5** mostra un'attività catalitica nel processo di ossidazione dell'acqua. Sebbene l'attività osservata sia inferiore a quella dell'aquoione di Cobalto(II), sia in termini di TON che di TOF, essa risulta oltremodo promettente, in quanto è attribuibile ad una specie molecolare, e, di conseguenza, può venire modificata da opportuni cambiamenti nella sfera di coordinazione del Cobalto cubano. Ad esempio, un'analisi degli effetti elettronici sull'attività catalitica della specie **5** utilizzando piridine sostituite sarà oggetto di studi futuri;

(ii) La specie **6** risulta totalmente inattiva, probabilmente a causa dell'incapacità da parte dell'ossidante fotogenerato $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ di accettare un elettrone dall'unità $\text{Co(III)-O}_2\text{-Co(III)}$, che, quindi, rimane stabile in soluzione. Lo studio di complessi di questo tipo risulta, tuttavia, molto interessante, soprattutto per due aspetti. Il primo è legato anche in questo caso alla possibilità di modulare l'effetto elettronico dei leganti sul metallo, in modo da renderlo un miglior donatore di elettroni e, di conseguenza, più facilmente ossidabile. Il secondo è, invece, legato all'utilizzo di ossidanti fotogenerati con un potenziale redox superiore a quello del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$. Ad esempio, recentemente il nostro gruppo di ricerca ha proposto l'utilizzo di un fotosensibilizzatore tetranucleare di Rutenio, il cui potenziale redox in soluzione acquosa è 1.45 V vs SCE (per confronto, il potenziale del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ è 1.26 V vs SCE),^[47,68] questo fotosensibilizzatore ha, inoltre, il vantaggio di sfruttare una porzione più larga dello spettro visibile e sarà, quindi, interessante accoppiarlo con la specie **6**.

(iii) La specie **7** mostra, infine, un'attività catalitica molto simile all'aquoione Cobalto, osservazione che induce a pensare che essa si degradi nelle condizioni di reazione per liberare ioni Cobalto. Questa ipotesi ha trovato conferma mediante due verifiche sperimentali effettuate sulla specie **7**: in primo luogo, si è registrato l'andamento dell'assorbimento UV-Vis di una soluzione di **7** in acetonitrile, per aggiunta di piccole aliquote di acqua o di tampone fosfato a pH = 7 (figura 2.21).

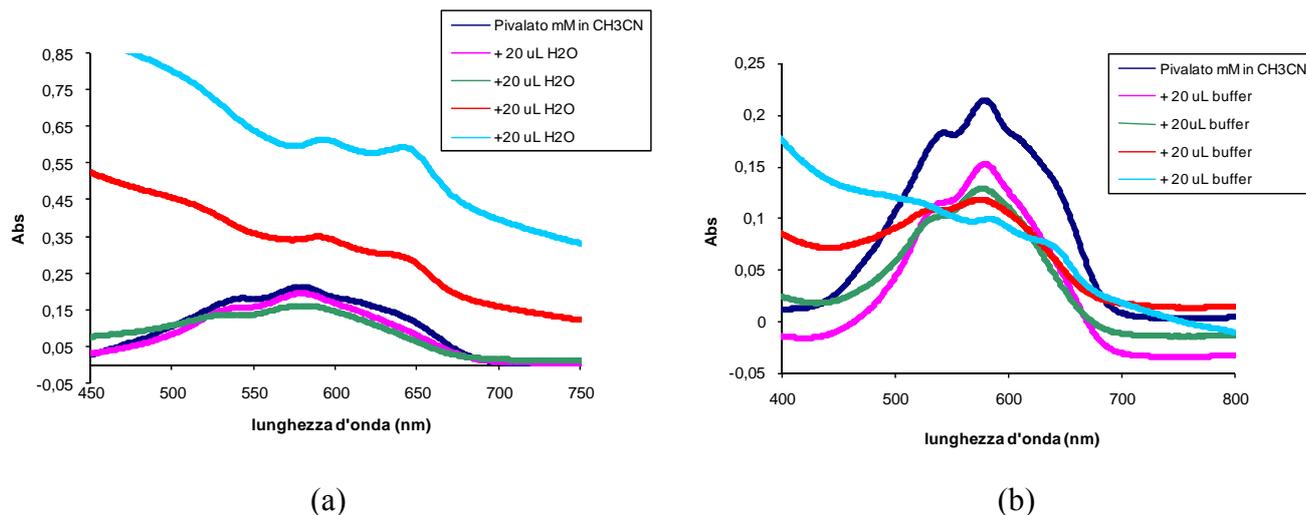


Figura 2.21. Spettri UV-Vis di una soluzione di **7** in acetonitrile, per aggiunta di piccole aliquote di acqua (a) o di tampone fosfato a pH = 7 (b).

Lo spettro UV-Vis della soluzione in acetonitrile di **7**, cui vengono aggiunte aliquote di acqua (figura 2.21a), mostra la formazione di una banda di assorbimento nel visibile, che conferisce un colore blu alla soluzione. E' probabile che questo assorbimento sia attribuibile alla specie binucleare osservata mediante analisi ESI-MS, descritta in precedenza (figura 2.20). Tuttavia, a seguito dell'aggiunta di tampone fosfato alla soluzione di **7**, si assiste alla progressiva diminuzione dell'intensità della banda caratteristica della specie a $\lambda = 580$ nm, senza apparizione di nuovi assorbimenti. Sembrerebbe, quindi, che l'aggiunta di tampone fosfato porti ad una progressiva degradazione di **7**, probabilmente causata dalla complessazione e/o precipitazione degli ioni cobalto da parte del fosfato (pK_s per $Co_3(PO_4)_2 = 2.05 \cdot 10^{-35}$).

L'instabilità del complesso **7** in presenza di tampone fosfato è stata confermata anche mediante tecniche elettrochimiche. In figura 2.22 viene riportata la voltammetria ciclica della specie **7** confrontata con quella dello ione $Co(H_2O)_6^{2+}$ in tampone fosfato 0.5 M a pH = 7. In entrambi i casi i voltammogrammi risultano simili, con la presenza di un'onda ossidativa dovuta all'ossidazione di Co(II) a Co(III) a 1.02 V vs. Ag/AgCl e la successiva onda catalitica dovuta all'ossidazione dell'acqua che inizia a 1.10 V.

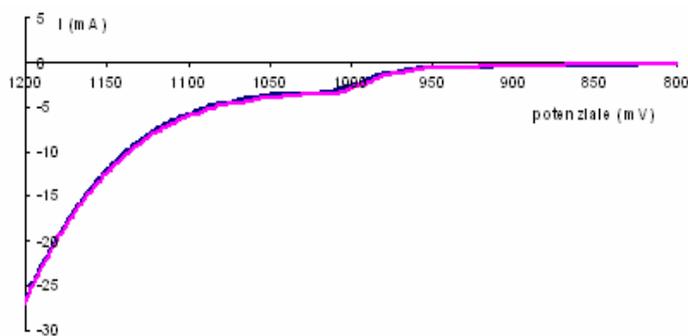


Figura 2.22. Voltammogramma ciclico del complesso **7**(-) e del $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (-). $[\text{Co}]_{\text{TOT}} = 1 \text{ mM}$ in tampone fosfato 0.5 M a $\text{pH} = 7.0$.

2.8 Conclusioni e prospettive

Lo studio condotto in questo lavoro di Tesi è volto alla ricerca di specie molecolari di Cobalto per applicazioni come catalizzatori nell'ossidazione dell'acqua a Ossigeno, passaggio riconosciuto come collo di bottiglia della fotoproduzione di Idrogeno e Ossigeno dall'acqua (fotosintesi artificiale). I risultati ottenuti comprendono:

- (i) l'utilizzo di poliossometallati di Cobalto nella fotoproduzione di Ossigeno in presenza di $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, rispettivamente come fotosensibilizzatore ed accettore sacrificale. Questo studio ha permesso l'identificazione di una specie promettente per questo tipo di applicazioni, il complesso $[\text{Co}_6(\text{H}_2\text{O})_{30}\{\text{Co}_9\text{Cl}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_9(\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{31})_3\}]^{5-}$ **2**, che mostra un'attività catalitica superiore all'unico sistema molecolare proposto in letteratura dal Prof. Hill, cioè la specie $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, **1**. L'aspetto che rende interessante la specie **2** è la possibilità di effettuare la catalisi in soluzione neutra, invece che nelle condizioni moderatamente basiche richieste per **1**. E' stata confermata, quindi, la grande potenzialità dei leganti POM nella catalisi ossidativa ed, in particolare, nella catalisi di ossidazione dell'acqua, applicazione che è stata proposta per la prima volta dal nostro gruppo di ricerca;
- (ii) uno studio dell'attività catalitica dell'esaquoione Cobalto(II) in presenza di leganti organici aggiunti *in situ* che non ha, tuttavia, permesso l'individuazione di leganti in grado di amplificare l'attività catalitica del metallo;
- (iii) uno studio dell'attività catalitica di specie polinucleari di Cobalto con leganti organici, che ha permesso l'individuazione della specie $[\text{Co}(\text{III})_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4(\text{py})_4]$, **5**, come modello molecolare del catalizzatore basato su ossidi di Cobalto riportato in letteratura dal Prof. Nocera e della specie $[(\text{bpy})_2\text{Co}(\text{III})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)\text{Co}(\text{bpy})_2](\text{NO}_3)_3$, **6**, che, sebbene inattiva nelle condizioni sperimentali impiegate, può fornire importanti indicazioni dal punto

di vista del meccanismo di reazione. La specie $\text{Co(II)}_2(\mu\text{-O})(t\text{-BuCOO})_2(t\text{-BuCOOH})_6$, **7**, è, invece, probabilmente instabile nelle condizioni adottate.

Le prospettive future di questo lavoro si possono sviluppare su diversi fronti:

- (i) per quanto riguarda i POM di Cobalto, sebbene in letteratura siano state già riportate diverse specie, la possibilità di sintetizzarne di nuove per l'applicazione in catalisi è ovviamente molto appetibile, considerato il fatto che questi leganti hanno dimostrato interessanti proprietà se interfacciati con fotosensibilizzatori e supportati su superfici nanostrutturate;
- (ii) la progettazione di specie molecolari di Cobalto con leganti organici ha grandi prospettive vista la possibilità di modulare le proprietà redox dei centri metallici mediante una opportuna scelta del sistema di leganti; l'interazione del catalizzatore col fotosensibilizzatore può, inoltre, essere migliorata sfruttando interazioni specifiche tra le due specie, oppure legandole covalentemente.

PARTE SPERIMENTALE

3.1. Strumentazione

Il *pH* dei tamponi e di altre soluzioni sono stati misurati con pHmetro Metrohm munito di elettrodo a vetro tarato ad ogni utilizzo con soluzioni tampone standard Sigma Aldrich a pH 4, 7 e 10.

Il *controllo della temperatura* durante le reazioni in bagno ad olio è stato effettuato con un termostato Heidolph o con un termoregolatore digitale della Velp Scientifica.

Gli *spettri FT-IR* sono stati registrati utilizzando uno strumento Nicolet 5700 della Thermo Quest interfacciato con il *software* Omnic 7.1. La classificazione usata è quella riportata di seguito: w (*weak*) = segnale debole; m (*medium*) = segnale medio; s (*strong*) = segnale forte; br (*broad*) = segnale allargato; sh (*shoulder*) = spalla.

Gli *spettri ¹H-NMR* sono stati registrati utilizzando uno strumento Bruker AV300, operante a 300.13 MHz. I *chemical shift* δ sono espressi in ppm e sono stati determinati usando come riferimento il segnale del solvente.

La *cromatografia a scambio ionico* è stata realizzata con una colonna preparata con resina Amberlite IR-120 (Sigma-Aldrich) nella sua forma acida.

La *sorgente luminosa* utilizzata durante le cinetiche indotte da luce, è una lampada 500 W Xe/HgXe Arc Lamp Power Supply 68911 della Oriel Instrument. La potenza di irraggiamento viene selezionata manualmente all'inizio di ogni esperimento (solitamente pari a 150 W).

Per la *misura dell'O₂* prodotto durante le reazioni di cui si studia la cinetica viene utilizzata una sonda Foxy con *detector* Neo Fox con sensore ottico della Ocean Optics, interfacciato con il *software* Neo Fox Spectroscopy.

Gli *spettri UV-Vis* sono stati registrati utilizzando uno spettrofotometro Perkin-Elmer Lambda 45 dotati di portacelle termostatate a circolazione d'aria. Generalmente gli spettri sono stati raccolti nell'intervallo 200-800 nm usando cuvette di quarzo con cammino ottico di 1 cm.

Gli spettri ESI-MS sono stati registrati utilizzando uno spettrometro Mariner ESI-TOF (Perspective Biosystems, Stafford, TX, USA).

Le misure di *voltammetria ciclica* sono state effettuate con uno strumento BAS Epsilon EC 2000. Elettrodo di lavoro: Pt; controelettrodo: Pt; elettrodo di riferimento: Ag/AgCl.

3.2. Solventi, reagenti e loro purificazione

Acqua milli-Q: l'acqua deionizzata stata purificata con sistema Millipore, costituito da una resina a scambio ionico e resine a carbone attivo.

I seguenti *reagenti* sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni:

- (Sigma-Aldrich): tris-(2,2'-bipiridil)dicloro-rutenio(II) esaidrato, sodio metabisolfito, acido cloridrico, cesio cloruro, sodio persolfato, sodio esafluorosilicato, ammonio cloruro, sodio bromuro, perossido di idrogeno, carbonato di potassio, acqua deuterata, acido pivalico;
- (Fluka): cobalto (II) nitrato esaidrato;
- (Carlo Erba): acido cloridrico 37%, sodio fosfato monobasico, sodio fosfato monoacido dodecaidrato, acido nitrico, cobalto (II) cloruro, potassio persolfato;
- (Normapur): sodio idrogeno carbonato, sodio idrossido;
- (Riedel-de-Haën): sodio tungstato diidrato, potassio cloruro;

3.3. Metodologie

3.3.1. Preparazione delle soluzioni tampone

Tampone fosfato pH 7, 20 mM

In una beuta da 500 mL vengono sciolti 0,584 g (4,23 mmoli) di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 2,07 g (5,78 mmoli) di $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in circa 500 mL di H_2O deionizzata. Dopo una vigorosa agitazione si controlla il valore del pH con il pH-metro (pH misurato: 6,8).

Tampone fosfato pH 8, 20 mM

In una beuta da 500 mL vengono sciolti 3,08 g (8,6 mmoli) di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 0.193 g (1.4 mmoli) di $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in circa 500 mL di H_2O deionizzata. Dopo una vigorosa agitazione si controlla il valore del pH con il pH-metro (pH misurato: 7,8).

Tampone $\text{Na}_2\text{SiF}_6 / \text{NaHCO}_3$ pH 5, 50 mM

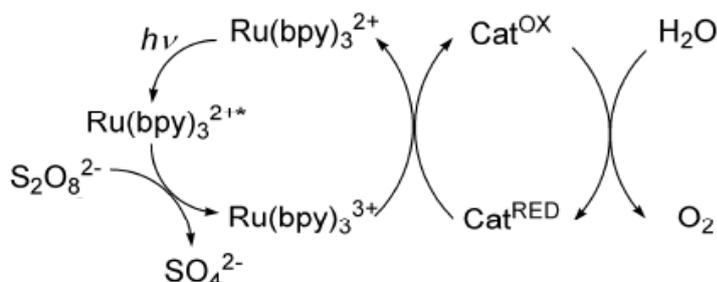
In una beuta da 500 mL si sciolgono 2,04 g (10,85 mmoli) di Na_2SiF_6 e 1,188 g (14,14 mmoli) di NaHCO_3 in circa 500 mL di H_2O deionizzata. Dopo una vigorosa agitazione si controlla il valore del pH con pHmetro (pH misurato: 5,2).

Tampone $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ pH 7, 20 mM

In un becker da 500 mL si sciolgono 319,1 mg (5,96 mmoli) di NH_4Cl in 300 mL di H_2O demonizzata, si aggiungono 171 μL di NaOH 0,2 M (34,32 μmoli). Dopo un'agitazione vigorosa si controlla il pH con pHmetro dato che il valore non era quello desiderato si aggiungono 540 μL di NaOH 0,2 M fino a raggiungere un pH 6,98.

3.3.2. Ossidazione dell'acqua catalizzata da complessi di Cobalto

Controllo della reattività di catalizzatori di cobalto nell'ossidazione fotoindotta dell'acqua



Nelle prove di ossidazione dell'acqua indotta dalla luce, si utilizza uno schlenk in vetro munito di due rubinetti laterali. La preparazione della miscela di reazione viene effettuata coprendo le pareti esterne dello schlenk con carta argentata, in modo che la soluzione rimanga al buio. Nel reattore vengono introdotti il fotosensibilizzatore $[Ru(bpy)_3]Cl_2 \cdot 6H_2O$ (8,98 mg, 0,012 mmol) e 5 mL dell'opportuno tampone. A dissoluzione completa, si aggiungono l'ossidante $Na_2S_2O_8$ (14,2 mg, 0,06 mmol), altri 5 mL di tampone e, successivamente, l'opportuna quantità di catalizzatore di cobalto. Si aggiunge, infine, una quantità di solvente tale da portare il volume totale della miscela di reazione a 12 mL.

Si chiude, quindi, il reattore con il tappo metallico in cui è inserita la sonda e si fa fluire azoto fino a raggiungere livelli minimi e noti di ossigeno all'interno. A questo punto si chiudono i rubinetti del reattore e si aspetta che il sistema si stabilizzi per circa 20 minuti, al termine dei quali si accende la lampada UV. L'attività del catalizzatore viene valutata registrando le μ mol di O_2 prodotte nel tempo e, successivamente, elaborando i dati per ottenere i valori di TON e TOF.

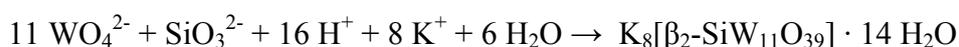
3.3.3. Rilevazione della quantità di Ossigeno prodotta nelle reazioni di ossidazione dell'acqua

La rilevazione della quantità di ossigeno prodotta viene effettuata utilizzando la sonda Neo Fox (Ocean Optics), basata su un sensore ottico. Il sistema utilizza un LED come fonte di eccitazione ($\lambda_{ecc} = 470$ nm) e la fibra ottica trasporta la luce eccitata verso il film sottile fotosensibile che si trova sulla punta della sonda. La fluorescenza generata dalla punta ($\lambda_{em} \sim 600$ nm) è trasportata allo spettrometro mediante la fibra ottica. Il detector è ad alta sensibilità

e dotato di fotodiodi e filtri per lunghezze d'onda. Quando la sonda viene introdotta nel reattore e l'ossigeno prodotto diffonde nel film sottile spegne la fluorescenza; è possibile, quindi, mettere in relazione il grado di *quenching* con la concentrazione di ossigeno dell'aria monitorata dalla sonda.

3.4. Sintesi dei leganti poliossometallati lacunari

Sintesi di $K_8[\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ ^[69]



In una beuta da 50 ml si sciolgono 1.50 g (12.3 mmoli) di Na_2SiO_3 con 25 mL d'acqua, a temperatura ambiente. A parte, in una beuta da 250 ml, si sciolgono 45.44 g (137.8 mmoli) di $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 75 mL d'acqua, quindi si immerge la beuta in un bagno ad acqua alla temperatura di 5°C e, lentamente, si aggiungono 40 mL di HCl 4.1 M (0.16 moli) in 30 minuti, agitando vigorosamente per sciogliere l'acido tungstico che si forma. Si estrae la beuta dal bagno ad acqua, vi si aggiunge la soluzione di metasilicato di sodio e si aggiusta il pH a 5.5, con l'ausilio di un pH-metro, addizionando piccole aliquote di HCl 4,10 M (circa 10 mL). Si mantiene costante il valore di pH a 5.5 per 100 minuti, sempre aggiungendo piccoli quantitativi di HCl (circa 2 mL).

Si precipita il prodotto addizionando 22.1 g di KCl (0.296 moli), mescolando costantemente la soluzione per 15 minuti, poi si filtra su gootch. Il grezzo viene purificato ridisciogliendolo in 210 mL di acqua a 25° C; si filtra il materiale insolubile e il filtrato viene riprecipitato con 19.7 g (0,264 moli) di KCl. Trascorsi 10 minuti, si filtra su gootch, lavando con KCl 2 M (2 x 12 mL). Si ottengono 17 g di $\text{K}_8[\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, come solido bianco (resa = 45 %).

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 993 (w), 949, 878 (s), 805 (s), 731 (s), 536 (w), 517 (w).

Sintesi di $K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ ^[70]



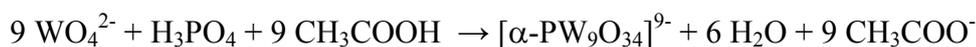
9.00 g (2.78 mmoli) di $\text{K}_8[\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ preparato di recente (1 o 2 giorni al massimo) vengono disciolti in 140 mL d'acqua all'interno di un becker, e il residuo insolubile viene filtrato su buchner.

Si basifica la soluzione con K_2CO_3 2 M fino a pH 9.1 e lo si mantiene a tale valore per 15 minuti, aggiungendo la quantità richiesta di soluzione di carbonato. Si versano nel becker 24.42 g di KCl e si controlla nuovamente il pH, mantenendolo al valore di 9.1 per altri 10 minuti. Il precipitato bianco che si forma viene filtrato su gootch sotto vuoto e lavato con 50 mL di soluzione 1 M di KCl. Si ottengono, dopo essiccamento sotto vuoto 2.94 g di prodotto (resa = 24 %).

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 987, 942, 905, 866 (s, b), 820, 742 (s, b), 656, 556, 530.

^{183}W -NMR, δ (0.45 g sciolti a caldo in 2 mL di D_2O): -99.4 (4 W), -140.4 (4 W), -161.4 (2 W).

Sintesi di $Na_9[\alpha-PW_9O_{34}]$ ^[71]



In una beuta da 100 mL vengono introdotti 30 g di $Na_2WO_4 \cdot H_2O$ e 38 mL di H_2O distillata. La soluzione viene lasciata sotto agitazione magnetica, a temperatura ambiente, fino a dissoluzione completa. Si aggiunge poi, goccia a goccia, 1 mL di H_3PO_4 all'85%; dopo tale aggiunta la soluzione ha pH = 9.9. Si aggiungono poi, tramite una pipetta pasteur, 5.62 mL di acido acetico. La soluzione diventa bianca e torbida e il pH risulta essere 7.28. La si mantiene sotto agitazione per 1 ora, mantenendo il pH costante (a circa 7.5), aggiungendo piccole aliquote di NaOH 1 M. Il solido bianco precipitato viene filtrato su gootch, lavato con acqua ed essiccato sotto vuoto. Si ottengono 25.2 g di prodotto (resa = 98%).

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1053 (s), 1014 (m), 936 (s), 885 (m), 813 (br), 758 (br, s), 594 (w), 507 (w).

^{31}P -NMR (δ , ppm, 0.6 M in D_2O): -10.4.

3.5 Sintesi di catalizzatori poliossotungstati contenenti Cobalto

*Sintesi di $Na_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 27 H_2O$ (**1**) ^[56]*

In un pallone da 50 mL vengono sciolti 0.41 g di $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1.45 mmoli) in 15 mL di H_2O deionizzata. In seguito sono aggiunti 2.00 g (0.73 mmoli) di $Na_8HPW_9O_{34} \cdot 19H_2O$ e la miscela (di colore viola) viene lasciata sotto agitazione per una notte. Il giorno dopo, a seguito

dell'aggiunta di 6 g di KCl, si ottiene la precipitazione di un solido viola, che viene recuperato per filtrazione su gootch e ricristallizzato da H₂O calda. Il solido, separato nuovamente su gootch, viene lasciato a 5°C per una notte e, quindi, filtrato nuovamente e lavato con H₂O fredda.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 1624, 1384, 1031 (m), 961, 936 (m), 891 (w), 772 (sh), 726 (w), 584.

UV-Vis (tampone fosfato, pH 8): λ_{\max} , 579 nm ($\epsilon_{579} = 157 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Sintesi di $[\text{Co}_6(\text{H}_2\text{O})_{30}\{\text{Co}_9\text{Cl}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_9(\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{31})_3\}]^{5-}$ (2) ^[60]

In un pallone da 50 mL si aggiungono lentamente 1.005 g (0.36 mmoli) di K₈[$\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}$]⁸⁻ ad una soluzione precedentemente ottenuta sciogliendo 1.14 g (4.75 mmoli) di CoCl₂·6H₂O in 20 mL di NaCl 1 M. Dopo circa 5' di agitazione per ottenere la dissoluzione completa dei reagenti, si porta il pH della soluzione ad un valore di circa 5 mediante aggiunte di NaOH 0,2 M. La soluzione ottenuta viene scaldata a 50°C per 30' e, in seguito, riportata a temperatura ambiente e filtrata su carta. Per evaporazione lenta del solvente dalla soluzione così separata (di colore rosso intenso), si formano dei cristalli che vengono separati mediante filtrazione su gootch e lavati, quindi, con H₂O fredda.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 1635, 991 (m), 938 (s), 891(sh), 853 (s), 804(m), 756 (sh), 696 (s), 557 (w), 536 (w), 496 (w).

Sintesi Cs₄[Co₂($\mu\text{-O}$)₂(H₂O)₂(SiW₁₀O₃₆) (4)

In un pallone da 10 mL vengono sciolti 0.3 g di K₈[$\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}$]⁸⁻ (0.1 mmol) in 2,5 mL di acqua. A parte vengono sciolti 58.2 mg di Co(NO₃)₂·6H₂O (0.2 mmol, 2 eq) in 500 μL di H₂O e la soluzione risultante viene, quindi, aggiunta lentamente alla precedente. Il pH della miscela risultante (valore iniziale 5.7) viene portato a 3.4 aggiungendo HNO₃ 1 M. La miscela di reazione viene, quindi, tenuta a 70°C per 1 ora e, in seguito, riportata a temperatura ambiente. Il prodotto viene ottenuto per precipitazione a seguito dell'aggiunta di un eccesso di CsCl e, quindi, lavato con H₂O.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 1617, 995, 952, 893, 774, 711, 526.

3.6 Sintesi di catalizzatori contenenti Cobalto

Sintesi $Co_4(\mu_3-O)_4(\mu-O_2CMe)_4(py)_4$, (5)^[65]

In un pallone vengono sciolti 2.90 g (10 mmoli) di $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 2.70 g (20 mmoli) di $CH_3CO_2Na \cdot 3H_2O$ in 30 mL di MeOH. Alla soluzione, agitata e scaldata a refluxo, vengono aggiunti 80 μ L (10 mmoli) di piridina e, lentamente, 5 mL di H_2O_2 30% (50 mmoli). Le condizioni di temperatura e agitazione vengono mantenute per 4 ore, al termine delle quali la miscela viene riportata a temperatura ambiente. La soluzione viene quindi concentrata evaporando in parte il solvente. La fase acquosa viene, poi, separata mediante l'aggiunta di CH_2Cl_2 . La fase organica viene conservata e seccata aggiungendo Na_2SO_4 . Alla soluzione risultante viene aggiunto etere di petrolio e si ottiene precipitazione di un composto verde che viene, infine, separato ed essiccato.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3418 (w, br), 2927 (w), 1607 (w), 1536 (s), 1486 (w), 1449 (w), 1412 (vs), 1339 (w), 1211 (m), 1158 (w), 1072 (m), 1047 (m), 762 (m), 694 (s), 633 (s).

1H -NMR (300 MHz, CD_3CN , 25°C, ppm): δ 8.37 (2H, d, $J=1.3$ Hz), 7.59 (1H, t, $J=2.7$ Hz), 7.09 (2H, t, $J=6.45$ Hz).

ESI-MS ($H_2O + 1\%$ HCOOH, m/z): 853 [$Co_4(\mu_3-O)_4(\mu-O_2CMe)_4(py)_4H$] $^+$.

Sintesi di $[Co^{III}_2(\mu-O_2)(\mu-OH)(bpy)_4]$, (6)^[66]

In due beaker si sciolgono separatamente 2.33 g (8.01 mmoli) di $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in 30 mL di EtOH e 2.50 g (16.01 mmoli) di 2,2'-bipiridile in 30 mL di EtOH. In una beuta da 250 mL ricoperta con carta stagnola, vengono versate le due soluzioni e, in seguito, aggiunti 215 μ L di una soluzione di NaOH (ottenuta sciogliendone 174 mg in 230 μ l di H_2O milliQ). Si fa gorgogliare O_2 per circa 30 secondi e la miscela di reazione viene, quindi, mantenuta sotto agitazione per qualche ora. La soluzione viene quindi fatta riposare in atmosfera di O_2 per un giorno a temperatura ambiente. Il giorno dopo il solido nero ottenuto viene filtrato su gootch, lavato con 20 mL di EtOH e seccato.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3415 (s, br), 3115 (w), 3078 (w), 3030 (w), 2426 (w), 1636 (w), 1605 (s), 1566 (w), 1498 (m), 1471 (m), 1447 (s), 1384 (vs, *stretching* $-NO_3$), 1313 (s), 1246 (m), 1158 (m), 1108 (m), 1032 (m), 895 (w, *stretching* O-O), 768 (s), 728 (m), 646 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN , 25°C , ppm): δ 9.07 (1H, d, $J= 4.92$ Hz), 8.62 (2H, m), 8.2 (4H, m), 8.09 (2H, t, $J= 7.8$ Hz), 7.81 (1H, d, $J= 5.06$ Hz), 7.56 (1H, d, $J= 5.04$ Hz), 7.41 (1H, t, $J= 6.1$ Hz), 7.26 (2H, m), 7.09 (1H, t, $J= 6.12$ Hz), 6.52 (1H, d, $J= 5.64$ Hz).

Sintesi di $\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4$, (7)^[67]

In uno schlenck vengono sciolti 0.364 g (3.4 mmoli) di Na_2CO_3 in 300 μL di H_2O deionizzata e, dopo qualche minuto di agitazione, vengono aggiunti 2.0 mL di acido pivalico. La miscela viene posta in un bagno ad olio a 40°C e mantenuta sotto agitazione. Quando la soluzione appare omogenea, vengono aggiunti 0.990 g (3.4 mmoli) di $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e la miscela si colora di viola. Si lascia sotto agitazione in bagno ad olio a refluxo per 2 ore. Al termine, si riporta la soluzione a temperatura ambiente e si aggiungono 5 mL di CH_3CN mantenendo l'agitazione. Si filtra su carta per separare il solido bianco formatosi e la soluzione viola scuro recuperata viene messa in frigo a 5°C . Dopo un paio di giorni si formano dei cristalli, che vengono recuperati allontanando la maggior parte del solvente rimasto con una pipetta Pasteur e lasciando evaporare il resto all'aria.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3420 (w, b), 2968 (s, b), 2931 (m), 2873 (m), 2696 (w), 2590 (w), 2361 (w), 1676 (s), 1607 (s), 1482 (s), 1406 (s), 1360 (s), 1326 (m), 1208 (s), 894 (m), 873 (m), 794 (m), 608 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , ppm): 4.0 (segnale allargato, dovuto a $\text{Co}(\text{II})$ paramagnetico).

ESI-MS: ($\text{H}_2\text{O} + 1\% \text{HCOOH}$, m/z): 503 $[\text{Co}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_3]^+$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] N. Armaroli, V. Balzani *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52.
- [2] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26.
- [3] McGuire, N. Energy: the 50-year plan; sito web dell' American Chemical Society (www.acs.org; pubblicato il 13 settembre 2004).
- [4] Foster, L.E. in *Nanotechnology: Science, Innovation and Opportunity*. 2005.
- [5] Key World Energy Statistics 2007, International Energy Agency, Parigi, 2007; http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2007/key_stats_2007.pdf.
- [6] International Energy Outlook 2007, Energy Information Administration, U.S. Department of Energy, Washington, DC, 2007: <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html>.
- [7] (a) Basic Research Needs for the Hydrogen Economy; report dal Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use; U.S. Department of Energy: Washington, DC, 2003. (b) Basic Science Needs for Energy Utilization; Solar Energy Utilization Workshop 2005; U.S. Department of Energy: Washington, DC, 2005.
- [8] M.R. Simmons in *Twilight the Desert*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2005.
- [9] G.O. Olah, A. Goepert, G.K.S. Prakash in *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [10] G. Ciamician *Science* **1912**, *36*, 385.
- [11] W. Lubitz, E.J. Reijerse, J. Messinger *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 15.
- [12] J.H. Alstrum-Acevedo, M.K. Brennaman, T.J. Meyer *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6802.
- [13] C. Herrero, B. Vassalle-Kaiser, W. Leibl, A.W. Rutherford, A. Aukauloo *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 456.
- [14] M. Grätzel *Nature* **2001**, *414*, 338.
- [15] T. J Meyer *Nature* **2008**, *451*, 778.
- [16] X. Sala, I. Romero, M. Rodriguez, I. Escriche, A. Llobet *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2.
- [17] I. Romero, M. Rodriguez, C. Sens, J. Mola, M. R. Kollipara, L. Francas, E. Mas-Marza, L. Escriche, A. Llobet *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1824.
- [18] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata *Science* **2004**, *303*, 1831.
- [19] J. Barber *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1700.
- [20] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka *Nature* **2005**, *438*, 1040.
- [21] J. P. McEvoy, G. W. Brudvig *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4455.
- [22] G. W. Brudvig Ed. *Coord. Chem. Rev. (Special Issue)* **2008**, *252*, 231.
- [23] B. Kok, B. Forbush, M. McGloin *Photochem. Photobiol.* **1970**, *11*, 457.
- [24] V. Y. Shafirovich, N. K. Khannanov, V. V. Strelets *Nouv. J. Chim.* **1980**, *4*, 81.
- [25] J. Kiwi, M. Grätzel *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, *17*, 860.
- [26] J. Kiwi, M Grätzel *Chimia* **1979**, *33*, 289.
- [27] T. Nakagawa, C. A. Beasley, R. W. Murray *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12958.
- [28] A. Mills, P. A. Duckmanton, J. Reglinski *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2397.
- [29] W. J. Youngblood, S.-H. A. Lee, Y. Kobayashi, E. A. Hernandez-Pagan, P. G. Hoertz, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, T. E. Mallouk *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 926.
- [30] A. Savini, G. Bellachioma, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, A. Macchioni *Chem. Commun.* **2010**, articolo on line, DOI: 10.1039/C0CC03801F.
- [31] N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker, S. Bernhard *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 210.
- [32] J. F. Hull, D. Balcells, J. D. Blakemore, C.D. Incarvito, O. Eisenstein, G.W. Brudvig, R.H. Crabtree *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8730.
- [33] R. Lalrempuia, N. D. McDaniel, H. Müller-Bunz, S. Bernhard, M. Albrecht *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, articolo on line DOI: 10.1002/anie.201005260.
- [34] M. Rodriguez, I. Romero, A. Llobet, A. Deronzier, M. Biner, T. Parella *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4150.
- [35] C. Sens, I. Romero, M. Rodriguez, A. Llobet, T. Parella, J. Benet-Bucholz *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7798.
- [36] R. Zong, R. P. Thummel *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12802.
- [37] D. J. Wasylenko, C. Ganesamoorthy, B. D. Koivisto, M. A. Henderson, C. P. Berlinguette *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2202.
- [38] Y. Xu, A. Fisher, L. Duan, L. Tong, E. Gabrielsson, B. Åkermark, L. Sun *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, articolo on line DOI: 10.1002/anie.201004278.
- [39] S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4029.
- [40] X. Sala, I. Romero, M. Rodriguez, L. Escriche, A. Llobet *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2842.
- [41] Polyoxometalates, C.L. Hill Ed. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1.
- [42] D. Long, E. Burkholder, L. Cronin *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 105.

-
- [43] A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, R. De Zorzi, S. Geremia, N. D. McDaniel, S. Bernhard, M. Bonchio *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5006.
- [44] A. Sartorel, P. Miró, E. Salvadori, S. Romain, M. Carraro, G. Scorrano, M. Di Valentin, A. Llobet, C. Bo, M. Bonchio *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16051.
- [45] Y. V. Geletii, Z. Huang, Y. Hou, D. G. Musaev, T. Lian, C. L. Hill *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7522.
- [46] M. Orlandi, R. Argazzi, A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, M. Bonchio, F. Scandola *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3152.
- [47] F. Puntoriero, G. La Ganga, A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, M. Bonchio, S. Campagna *Chem. Commun.* **2010**, 4725.
- [48] F. M. Toma, A. Sartorel, M. Iurlo, M. Carraro, P. Parisse, C. Maccato, S. Rapino, B. R. Gonzalez, H. Amenitsch, T. Da Ros, L. Casalis, A. Goldoni, M. Marcaccio, G. Scorrano, G. Scoles, F. Paolucci, M. Prato and M. Bonchio *Nature Chem.* **2010**, *2*, 826.
- [49] V. Y. Shafirovich, N. K. Khannanov, V. V. Strelets *Nouv. J. Chim.* **1980**, *4*, 81.
- [50] M. W. Kanan, D. G. Nocera *Science* **2008**, *321*, 1072.
- [51] M. W. Kanan, Y. Surendranath, D. G. Nocera *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 109.
- [52] Y. Surendranath, M. Dincă, D. G. Nocera *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2615.
- [53] D. A. Lutterman, Y. Surendranath, D. G. Nocera *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3838.
- [54] Y. Surendranath, M. W. Kanan, D. G. Nocera *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, articolo on line DOI: 10.1021/ja106102b.
- [55] F. Jiao, H. Frei *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 1841.
- [56] Q. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K. I. Hardcastle, C. L. Hill *Science* **2010**, *328*, 342.
- [57] T. J. R. Weakley, H. T. Evans Jr., J. S. Showell, G. F. Tourné, C. M. Tourné, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, *4*, 139.
- [58] B. S. Brunschwig, M. H. Chou, C. Creutz, P. K. Ghosh, N. Sutin *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4832.
- [59] H. S. White, W. G. Becker, A. J. Bard *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1840.
- [60] B. S. Bassil, S. Nellutla, U. Kortz, A. C. Stowe, J. van Tol, N. S. Dalal, B. Keita, L. Nadjo *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2659.
- [61] B. S. Bassil, M. Ibrahim, S. S. Mal, A. Suchopar, R. N. Biboum, B. Keita, L. Nadjo, S. Nellutla, J. van Tol, N. S. Dalal, U. Kortz *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4949.
- [62] T. Hayashi, A. Kishida, N. Mizuno *Chem. Commun.* **2000**, 381.
- [63] C. Nozaki, I. Kiyoto, Y. Minai, M. Misono, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5724.
- [64] M. Hara, C. C. Waraksa, J. T. Lean, B. A. Lewis, T. E. Mallouk *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5275.
- [65] R. Chakrabarty, S. J. Bora, B. K. Das *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9450.
- [66] C. Ludovici, R. Fröhlich, K. Vogtt, B. Mamat M. Lübben *Eur. J. Biochem.* **2002**, *269*, 2630.
- [67] G. Aromí, A. S. Batsanov, P. Christian, M. Helliwell, A. Parkin, S. Parsons, A. A. Smith, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5142.
- [68] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759.
- [69] A. Tezè, G. Hervé *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 999.
- [70] J. Canny, A. Tezè, R. Thouvenot, G. Hervé *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2114.
- [71] Contant *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 88.