

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA IN CHIMICA**

**ANALISI DELLA LETTERATURA RIGUARDANTE COMPLESSI DI NICHEL, RAME E  
ZINCO CON LEGANTI TIPO SALEN**

**Relatrice: Prof.ssa Cristina Tubaro**

**Laureando: Edoardo Pavanello**

**N° matr. 1216550**

**Anno Accademico 2023/2024**

## INDICE

• <b><u>CAPITOLO 0: INTRODUZIONE</u></b>	3
• <b><u>CAPITOLO 1: FONDAMENTI TEORICI</u></b>	3
• 1.1 LEGANTI TIPO SALEN	3
• 1.2 METALLI	4
• <b><u>CAPITOLO 2: SINTESI E CARATTERISTICHE DEI COMPLESSI METALLICI CON LEGANTI DI TIPO SALEN</u></b>	4
• 2.0.1 CENNI GENERALI SULLA SINTESI	4
• 2.0.2 CARATTERIZZAZIONI	6
• 2.1 SALEN PER ESTRARRE METALLI DA SOLUZIONI ACQUOSE	8
• 2.2 Ni-SALEN	10
• 2.2.1 STUDIO 1 (CICLOADDIZIONE DI CO <sub>2</sub> CON EPOSSIDI)	10
• 2.2.2 STUDIO 2 (PRODUZIONE FOTOCATALITICA DI H <sub>2</sub> )	12
• 2.2.3 STUDIO 3 (α-ALCHILAZIONE DI CHETONI E NITRILI CON ALCOL PRIMARI)	13
• 2.3 Cu-SALEN	15
• 2.3.1 STUDIO 1 (RIDUZIONE ELETTROCHIMICA DI CO <sub>2</sub> )	15
• 2.3.2 STUDIO 2 (REAZIONE DI HENRY)	17
• 2.3.3 STUDIO 3 (OSSIDAZIONE DI ALCANI ED ALCHENI CON PEROSSIDO DI IDROGENO)	19
• 2.4 Zn-SALEN	21
• 2.4.1 STUDIO 1 (SENSORE FLUORESCENTE DI NITRO GRUPPI)	21
• 2.4.2 STUDIO 4 (DETECTOR DI GRUPPI FOSFATI)	22
• 2.4.3 STUDIO 5 (DETECTOR FLUORESCENTE DI H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> E TATP)	23
• <b><u>CAPITOLO 3: CONCLUSIONI</u></b>	24
• <b><u>BIBLIOGRAFIA</u></b>	25

## **CAPITOLO 0: INTRODUZIONE**

La chimica di coordinazione è una branca della chimica inorganica che si occupa dello studio dei composti di coordinazione, i quali verranno più semplicemente riferiti come “complessi”. Quest’ultimi sono un gruppo di composti chimici caratterizzati dalla formazione di legami coordinativi derivanti dall’interazione tra un atomo centrale (spesso un metallo di transizione) ed una serie di atomi o molecole, neutri o carichi, che vengono definiti leganti. Ciò che rende particolarmente interessanti i complessi è la possibilità del catione metallico di formare un numero di legami superiore al numero di ossidazione: il numero di atomi o molecole legate al centro metallico in questo modo è detto numero di coordinazione<sup>[1]</sup>.

Cambiando i leganti o il metallo centrale si possono ottenere complessi con caratteristiche chimico-fisiche e applicazioni molto diverse.

L’obiettivo principale di questo elaborato è quello di favorire la diffusione della conoscenza in merito alle molteplici capacità che i complessi con leganti tipo salen offrono.

In questo progetto ci si soffermerà sulla discussione delle potenzialità dei complessi di Cu(II), Ni(II) e Zn(II), ciascuno con 2-3 leganti tipo salen. Sono stati presi in considerazione questi tre metalli in quanto i loro complessi possono presentare la stessa geometria di coordinazione e gli ioni hanno lo stesso numero di ossidazione.

L’elaborato sarà suddiviso in una sezione introduttiva sui fondamenti teorici, poi si passerà ad una seconda parte in cui si parlerà dei vari metodi di sintesi e caratterizzazione dei diversi complessi, per passare poi ad una panoramica sulle varie proprietà e applicazioni.

## **CAPITOLO 1: FONDAMENTI TEORICI**

### **1.1 LEGANTI TIPO SALEN**

In questo elaborato ci si riferirà con il termine “leganti tipo salen” a tutti i composti che possiedono una struttura che può essere derivata o analoga a quella della molecola salen.

Con il termine H<sub>2</sub>salen si definisce la bis(salicilaldeide)etilendiammina, precursore di un legante tetradentato, che si ottiene per condensazione di due molecole di salicilaldeide (sal) con una di etilendiammina (en) attraverso la perdita di due molecole d’acqua. I leganti tipo salen sono basi di Schiff, ovvero immine in cui le catene laterali sono gruppi arilici o alchilici. I leganti tipo salen possono coordinarsi con i metalli della serie di transizione formando complessi planari o simil-tetraedrici con il metallo al centro coordinato a due atomi di azoto e due di ossigeno. Questa coordinazione attraverso quattro atomi rende il legame molto stabile, permettendo ai complessi di essere isolati sia in fase solida che in soluzione. Inoltre la possibilità di cambiare i gruppi funzionali e le catene laterali della salicilaldeide e dell’etilendiammina utilizzate per sintetizzare il prolegante apre numerose possibilità per quanto riguarda le funzionalità e le proprietà dei complessi.

I leganti tipo salen sono particolarmente importanti in quanto sono semplici da sintetizzare e trovano applicazione in vari campi. Inoltre i complessi sono spesso stabili, possono diventare selettivi per determinate reazioni con i dovuti accorgimenti e inoltre possono essere facilmente riciclati, permettendo ai processi di essere più sostenibili.

## 1.2 METALLI

I metalli della serie di transizione svolgono un ruolo molto importante nella chimica di coordinazione e grazie alla presenza di elettroni negli orbitali d forma complessi con moltissime specie chimiche con caratteristiche anche molto diverse tra loro.

Sono stati presi in considerazione Cu, Ni e Zn come centri metallici in quanto sono i tre metalli terminali della prima serie di transizione, possiedono dimensioni e caratteristiche geometriche comparabili e sono molto più comuni rispetto ad altri metalli.

## **CAPITOLO 2: SINTESI E CARATTERISTICHE DEI COMPLESSI METALLICI CON LEGANTI DI TIPO SALEN**

### 2.0.1 CENNI GENERALI SULLA SINTESI

La sintesi dei complessi metallo-salen avviene solitamente in due passaggi distinti. La prima parte consiste nella formazione del precursore del legante salen ( $H_2salen$ ) tramite reazione di condensazione a partire da salicilaldeide ed etilendiammina, la seconda parte invece è la formazione del complesso in cui il prolegante  $H_2salen$  sintetizzato in precedenza viene fatto reagire con un sale del centro metallico per far avvenire la coordinazione<sup>[2]</sup>.

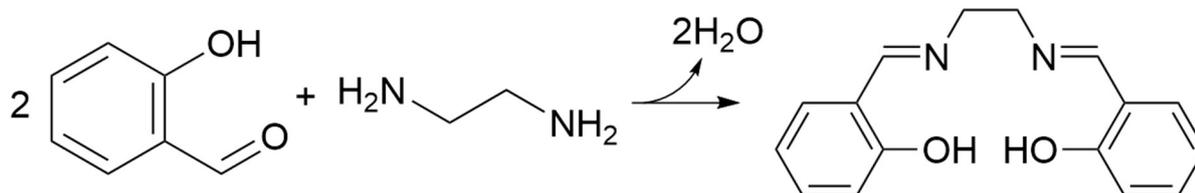
Spesso la sintesi viene svolta in un processo *one-pot two-step*, ovvero una reazione che coinvolge due passaggi che vengono svolti nello stesso ambiente di reazione uno dopo l'altro. Questo è possibile perchè le reazioni coinvolte non richiedono condizioni di reazione diverse fra loro, non danno reazioni competitive e quindi si ottengono rese molto elevate (tra 80 e 95%).

Per sintetizzare leganti di tipo salen funzionalizzati è necessario che le reazioni di funzionalizzazione sulla salicilaldeide o sull'etilendiammina vengano effettuate prima della reazione di condensazione. Ad esempio, è possibile aggiungere catene alchiliche o gruppi funzionali all'anello aromatico della salicilaldeide attraverso reazioni di alchilazione o sostituzioni nucleofile; queste modifiche non solo variano il legante che si ottiene ma modificano anche le caratteristiche chimiche (proprietà steriche ed elettroniche) del complesso finale. Per funzionalizzazioni multiple o per funzionalizzare siti specifici è spesso necessario svolgere più reazioni. Se, durante le varie reazioni, viene aggiunto un gruppo funzionale reattivo, può essere necessario proteggere questo gruppo prima di svolgere reazioni successive. In questo modo le reazioni per ottenere un determinato legante tipo salen aumentano significativamente.

Come accennato in precedenza, l'aggiunta di gruppi funzionali permette di ottenere molecole con specifiche funzioni, che possono poi influenzare le proprietà steriche ed elettroniche dei complessi: uno dei casi più diffusi è l'aggiunta di gruppi chirali per far sì che i complessi metallici possano essere utilizzati come catalizzatori enantioselettivi in catalisi asimmetrica.

## FORMAZIONE DEL LEGANTE DI TIPO SALEN

La reazione di formazione delle immine (Schema 1), nota anche come reazione di condensazione o disidratazione in quanto vengono eliminate due molecole d'acqua, è un processo chimico in cui un'aldeide reagisce con un'ammina primaria per formare un'immina. Questa reazione è catalizzata in ambiente debolmente acido e comporta la perdita di una molecola d'acqua.



*Schema 1: reazione di sintesi di H<sub>2</sub>salen, precursore di un legante salen*

Il meccanismo di reazione viene suddiviso in più step: inizialmente il doppietto non condiviso dell'azoto dell'ammina attacca il carbonio elettrofilo del gruppo aldeidico, formando un intermedio tetraedrico; a seguito di un trasferimento protonico intramolecolare di un idrogeno dall'ammina all'ossigeno dell'aldeide si forma una carbinolammina. Successivamente l'intermedio perde l'ossigeno inizialmente del gruppo carbonilico sotto forma di una molecola d'acqua, portando alla riorganizzazione della molecola e alla formazione di un doppio legame tra carbonio ed azoto, ovvero alla formazione di un'immina.

## FORMAZIONE DEL COMPLESSO

La sintesi del complesso metallo-salen (Schema 2) è una reazione di coordinazione in cui un sale del metallo preso in esame viene fatto reagire con il prolegante H<sub>2</sub>salen sintetizzato precedentemente. Quest'ultimo per deprotonazione dei gruppi OH genera il legante salen vero e proprio, che coordinerà il centro metallico tramite i doppietti elettronici non condivisi di quattro atomi donatori, due atomi di azoto e due atomi di ossigeno.

Il complesso così formatosi avrà una geometria quadrato-planare o pseudo planare in relazione ad eventuali effetti sterici di possibili gruppi sostituenti del legante. La complessazione tramite quattro atomi e l'effetto chelante rendono il complesso molto stabile. Lo spostamento di densità elettronica dagli atomi donatori al centro metallico porta a piccole variazioni negli spettri NMR e IR, che come si vedrà nella parte di caratterizzazione, permettono di valutare la correttezza della sintesi del complesso. Come accennato in precedenza la reazione avviene sciogliendo il prolegante ed il sale precursore del metallo (di solito acetato per Cu, Ni o Zn) in etanolo o acetonitrile, sotto moderata agitazione e moderato riscaldamento. I sali del metallo utilizzati contengono anioni basici per favorire la deprotonazione dei gruppi OH di H<sub>2</sub>salen, in modo da favorire la coordinazione. Il tutto viene lasciato reagire solitamente per 5-8 ore per aumentare la resa di reazione. Una volta raffreddata la soluzione a temperatura ambiente il prodotto viene isolato attraverso precipitazione e successiva filtrazione. Vengono poi effettuati diversi lavaggi con etanolo per eliminare eventuali impurezze o tracce di reagenti residui.



*Schema 2: Generica reazione di sintesi di complessi metallici con leganti di tipo salen*

Di seguito verranno commentate brevemente le caratterizzazioni dei proleganti e dei complessi così da evidenziare come è possibile capire se le reazioni di sintesi hanno permesso l'ottenimento del prodotto desiderato.

## 2.0.2 CARATTERIZZAZIONI

### <sup>1</sup>H-NMR

Lo spettro <sup>1</sup>H-NMR di H<sub>2</sub>salen<sup>[2]</sup> presenta quattro zone di interesse principali.

La prima zona comprende un multipletto nel range tra 3 - 4 ppm, che corrisponde ai quattro protoni del ponte etilenico derivante dalla diammina. La seconda zona di interesse tra 6.5 e 7.5 ppm, mostra un multipletto attribuibile ai protoni presenti sugli anelli aromatici. La terza zona viene individuata da un singoletto posizionato tra 8 e 8.5 ppm, che identifica il protone del gruppo imminico (-CH=N-). Questo segnale è molto importante per confermare la formazione di H<sub>2</sub>salen in quanto questo protone, inizialmente aldeidico, passa ad essere un protone imminico dopo la reazione di condensazione tra aldeide e ammina, e il suo chemical shift passa da 9 - 10 ppm a 8 - 8.5 ppm. Questo spostamento da valori di ppm tipici dell'aldeide a valori che indicano un'immina, unito al fatto che non sono presenti i segnali dovuti ai protoni dell'ammina indica che il legante è stato sintetizzato correttamente.

La quarta zona viene identificata da un singoletto tra 13 e 13,5 ppm, dovuto ai protoni fenolici presenti nei gruppi -OH legati agli anelli aromatici.

Negli spettri <sup>1</sup>H-NMR dei complessi metallo-salen, le prime tre bande subiscono solo un leggero spostamento chimico.

Il segnale associato ai protoni fenolici scompare, poiché il legante, nel coordinarsi con il centro metallico, viene deprotonato.

Negli spettri NMR dei complessi ottenuti può apparire un nuovo picco intorno a 3 ppm, non presente nello spettro del legante libero. Questo picco è dovuto alla presenza di molecole d'acqua di idratazione.

### <sup>13</sup>C-NMR

Lo spettro <sup>13</sup>C-NMR<sup>[2]</sup> di H<sub>2</sub>salen rivela informazioni importanti sulla struttura molecolare ed è molto utile quando confrontato con lo spettro del complesso. È presente un segnale intorno ai 60 ppm, attribuibile ai due gruppi metilene equivalenti (-CH<sub>2</sub>-) presenti nel ponte che collega le due unità di salicilaldeide. La posizione di questo segnale riflette l'ambiente chimico relativamente semplice dei gruppi metilenici, che non sono direttamente coinvolti in interazioni con altri gruppi funzionali. Tra 115 e 160 ppm troviamo i segnali attribuibili ai carboni aromatici. La variabilità di ppm riflette i diversi ambienti chimici dei carboni aromatici, influenzati dai gruppi sostituenti e dall'interazione con altri gruppi funzionali all'interno della molecola. Un picco distintivo a 170 ppm rappresenta il carbonio

del gruppo azometinico (-CH=N-) e la sua presenza fornisce informazioni sulla effettiva formazione del legame imminico nella sintesi di H<sub>2</sub>salen. La presenza di questo segnale unita alla scomparsa del segnale dovuto al carbonio carbonilico dell'aldeide, indica il corretto decorso della reazione di condensazione.

Nel caso del complesso metallico, i segnali nello spettro <sup>13</sup>C-NMR subiscono solo piccole variazioni di ppm rispetto al composto H<sub>2</sub>salen. Queste piccole variazioni di spostamento chimico permettono di concludere che la coordinazione con il centro metallico non modifica l'ibridazione dei vari carboni, ma altera la densità elettronica del loro intorno chimico. Questo è un segnale del fatto che il complesso si è formato correttamente.

### FT-IR

Lo spettro FT-IR di H<sub>2</sub>salen<sup>[3]</sup> presenta una banda a 1610 cm<sup>-1</sup>, che corrisponde alla vibrazione di stiramento (stretching) del legame C=N imminico. È presente inoltre una banda a 1275 cm<sup>-1</sup>, attribuibile allo stretching del legame C-O. Anche in questo caso si può valutare la sintesi del prolegante notando l'assenza del segnale dovuto allo stretching C=O del gruppo aldeidico, posto tra 1700-1750 cm<sup>-1</sup>.

Nel precursore H<sub>2</sub>salen, una banda molto allargata tra 2700 e 3400 cm<sup>-1</sup> è associata allo stretching O-H dei gruppi fenolici. In questa regione si collocherebbero anche i segnali dovuti allo stretching simmetrico ed asimmetrico dell'ammina NH<sub>2</sub> dei reagenti; si può escludere la presenza di questo gruppo e perciò il corretto svolgimento della sintesi del composto H<sub>2</sub>salen in quanto non vengono rilevate le altre bande dovute al bending dell'ammina, che si troverebbero tra 1500 e 1600 cm<sup>-1</sup> per le vibrazioni tipo scissoring, tra 650 e 900 cm<sup>-1</sup> per i bending wagging e rocking e tra 800 e 1200 cm<sup>-1</sup> per il twisting.

Dopo la formazione del complesso, la banda dovuta allo stretching del gruppo imminico C=N si sposta a frequenze di poco più alte, tipicamente intorno ai 1630-1650 cm<sup>-1</sup>, a seconda del centro metallico coordinato. Questo spostamento indica la partecipazione dell'azoto azometinico alla formazione del complesso. Anche la banda dovuta allo stretching del legame C-O nello spettro del complesso si sposta, a frequenze leggermente inferiori, tra 1230 e 1210 cm<sup>-1</sup>, suggerendo che anche l'ossigeno fenolico è coinvolto nella formazione del legame con il centro metallico. Nello spettro del complesso metallo-salen appaiono altre due bande significative: una intorno ai 440 cm<sup>-1</sup>, attribuibile allo stretching M-N (metallo-azoto), e un'altra intorno ai 560 cm<sup>-1</sup>, attribuibile allo stretching M-O (metallo-ossigeno). Inoltre, si osservano bande allargate nella zona tra 3000 e 3400 cm<sup>-1</sup>, dovute alle vibrazioni dello stretching O-H, ma in questo caso vengono associate alla presenza di molecole d'acqua di idratazione, rilevate anche dagli spettri <sup>1</sup>H-NMR.

## 2.1 SALEN PER ESTRARRE NI, CU, ZN DA SOLUZIONI ACQUOSE

È stato studiato l'utilizzo del salen (Figura 1) come composto attivo per il recupero di ioni Ni(II), Cu(II) e Zn(II) da soluzioni acquose<sup>[4]</sup>.

Lo studio è stato svolto col metodo dell'estrazione liquido-liquido, una tecnica di separazione che viene utilizzata per isolare uno o più componenti da una miscela attraverso l'utilizzo di due fasi liquide immiscibili tra loro.

Sono state indagate soluzioni contenenti un solo

ione per volta, ed ognuna di esse è stata studiata con rapporti di concentrazione tra legante e ione metallico diverso, rispettivamente 0.5:1 ( $3.6 \cdot 10^{-5}$  mol di salen con  $7.2 \cdot 10^{-5}$  mol di ioni in fase acquosa), 1:1 ( $7.2 \cdot 10^{-5}$  mol di salen con  $7.2 \cdot 10^{-5}$  mol di ioni in fase acquosa), 1.5:1 ( $10.8 \cdot 10^{-5}$  mol di salen con  $7.2 \cdot 10^{-5}$  mol di ioni in fase acquosa).

Tutte le misure sono state svolte a 25 °C e la forza ionica delle soluzioni è stata mantenuta costante attraverso l'utilizzo di una soluzione 0.5 M di potassio nitrato. La fase acquosa, oltre agli ioni metallici, conteneva ammoniaca per mantenere il pH ad un valore consono (12.5 per permettere al legante di deprotonarsi e legare il centro metallico), mentre è stato usato cloroformio come solvente per la fase organica, mantenendo i volumi di fase acquosa e fase organica uguali tra loro (3.6 mL ciascuno). I campioni sono stati mantenuti in agitazione per 1 ora e poi lasciati riposare per permettere la separazione delle due fasi.

Il valore di pKa di H<sub>2</sub>salen è in letteratura vale  $12.59 \pm 0.50$ ; a valori di pH vicini alla pKa il protone viene perso e può essere facilmente rimpiazzato da altri cationi in una reazione di complessazione. Questo significa che salen può essere utilizzato per la rimozione di ioni metallici in soluzioni molto alcaline, come acque di scarto provenienti da compagnie di produzione di calcestruzzo, birrifici ed aziende di galvanica.

Le costanti di stabilità dei complessi calcolate sulle soluzioni in cui il legante e gli ioni si presentavano in rapporto 1:1 mostrano valori molto simili per i tre centri metallici analizzati ( $\log \beta_1 = 5.438, 5.452$  e  $5.426$  per rispettivamente Ni(II), Cu(II), e Zn(II)) e una relazione di proporzionalità inversa con l'andamento del raggio ionico.

Per analizzare il processo di estrazione degli ioni metallici è stato calcolato il rapporto di distribuzione ( $D_M$ ) per ogni sistema investigato, utilizzando l'equazione

$$D_M = \frac{C_{M(\text{org})}}{C_{M(\text{aq})}} = \frac{C_M^0 - C_M}{C_M}$$

dove  $C_M^0$  e  $C_M$  sono la concentrazione analitica degli ioni in soluzione acquosa rispettivamente prima e dopo l'equilibrio di ripartizione.

La percentuale estrazione degli ioni metallici %E è stata calcolata per ogni sistema investigato.

$$\%E = \frac{D_M \times 100\%}{D_M + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}}$$

dove  $V_{\text{aq}}$  e  $V_{\text{org}}$  sono i volumi rispettivamente della fase acquosa e della fase organica ( $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 3.6/3.6 = 1$ ).

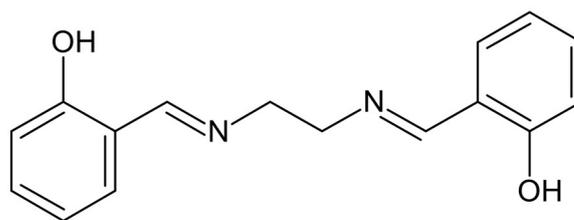


Figura 1: Struttura di

*N,N'*-Bis(saliciladeide)etilendiammina

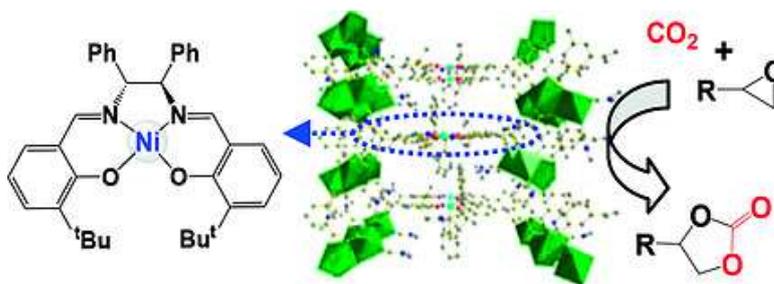
I valori di  $D_M$  e %E aumentano all'aumentare della concentrazione di salen. La maggior percentuale di estrazione si ha per il rame, mentre per zinco e nichel si ottengono valori inferiori. I risultati dimostrano che il salen può essere usato con successo per il recupero di ioni metallici, specialmente per il rame (II).

Rapporto del campione (salen:M)	$D_M$			%E (%)		
	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
0.5:1	0.40	2.04	0.72	28.54	67.14	41.89
1:1	0.89	72.79	4.41	47.02	98.64	81.52
1.5:1	1.56	486.00	7.12	60.98	99.79	87.68

*Tabella 1: Rapporto di distribuzione e percentuale di estrazione per quanto riguarda l'estrazione di Ni(II), Cu(II) e Zn(II) da soluzioni acquose*

## 2.2 Ni-SALEN

### 2.2.1 STUDIO 1 (CICLOADDIZIONE DI CO<sub>2</sub> CON EPOSSIDI)



*Figura 2: Complesso Ni-salen (sinistra) utilizzato nel MOF (centro) per la cicloaddizione di CO<sub>2</sub> con epossidi (destra). I poliedri verdi rappresentano i cluster Cd<sub>2</sub>*

È stata studiata l'attività catalitica del complesso di Ni(II) (Figura 2) (il complesso fa parte di un MOF perché gli anelli aromatici sono funzionalizzati con gruppi che permettono la formazione di una struttura 3D attraverso la coordinazione a cluster di Cd<sub>2</sub>) nella reazione di cicloaddizione di CO<sub>2</sub> a diversi epossidi per ottenere carbonati ciclici<sup>[5]</sup>. Questi ultimi sono molto utili per la sintesi di polimeri, sono spesso utilizzati come step intermedi nelle vie sintetiche in chimica farmaceutica e, come nel caso in esame, nella loro sintesi incorporano CO<sub>2</sub>, permettendo sintesi più green. Per valutare le prestazioni catalitiche è stato utilizzato come parametro, oltre alla resa, il numero di turnover (TON).

Il numero di turnover (TON) rappresenta il numero di molecole di substrato che una singola molecola di catalizzatore può convertire in prodotto prima che il catalizzatore si consumi o diventi inattivo; Un valore di TON elevato significa che il catalizzatore è molto efficiente nel catalizzare la reazione indagata. Il numero di turnover viene calcolato come:

$$TON = \frac{\text{mol di prodotto}}{\text{mol di catalizzatore}}$$

La reazione del butilene ossido (10 mmol) è stata valutata in diverse condizioni per trovare quelle più favorevoli. Le condizioni di reazione ottimizzate prevedono l'utilizzo del catalizzatore di Ni(II) (0.5 mol%), di Bu<sub>4</sub>NBr come co-catalizzatore (0.5 mol%), una pressione di CO<sub>2</sub> di 1.0 Mpa, 80°C, nessun solvente ed un tempo di reazione di 12 ore.

Catalizzatore	Co-catalizzatore	Pressione (MPa)	Temperatura (°C)	Resa (%)
-	-	0.1	25	0
-	Bu <sub>4</sub> NBr	0.1	25	<5
MOF Ni-salen	-	0.1	25	0
MOF Ni-salen	Bu <sub>4</sub> NBr	0.1	25	12
MOF Ni-salen	Bu <sub>4</sub> NBr	0.1	50	31
MOF Ni-salen	Bu <sub>4</sub> NBr	0.1	80	54
MOF Ni-salen	Bu <sub>4</sub> NBr	1	80	93

*Tabella 2: Condizioni di reazione e resa per la reazione di cicloaddizione di CO<sub>2</sub> al butilene ossido*

Successivamente sono state indagate reazioni con diversi epossidi alle stesse condizioni della reazione precedente per valutare la resa di reazione ed il numero di turnover.

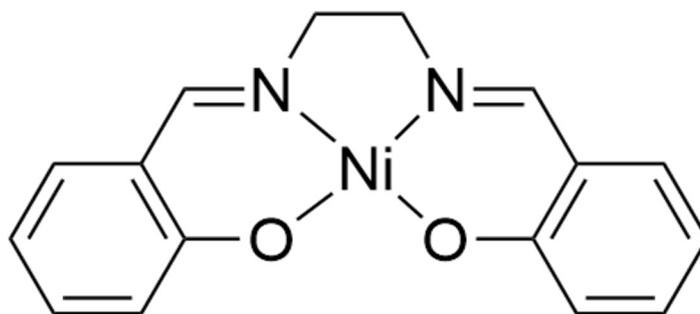
Reagente	Resa (%)	TON
Ossido di propilene	99	200
1,2-epossibutene	99	200
epicloridrina	99	200
1,2-epossiesano	89	178
1,2-epossiottano	82	164
Stirene ossido	91	182
eossiciloesno	68	136

*Tabella 3: Reagenti, resa e TON per la cicloaddizione di CO<sub>2</sub>*

Dai dati ottenuti tramite gas-cromatografia si può affermare che il complesso di Ni-salen può agire da efficiente catalizzatore per la cicloaddizione di CO<sub>2</sub> con epossidi, dando come prodotti carbonati ciclici con rese molto elevate. È stato sperimentato anche il riutilizzo del catalizzatore per reazioni successive dimostrando che non ci sono perdite significative di efficienza o di integrità strutturale fino a 5 cicli di catalisi successivi.

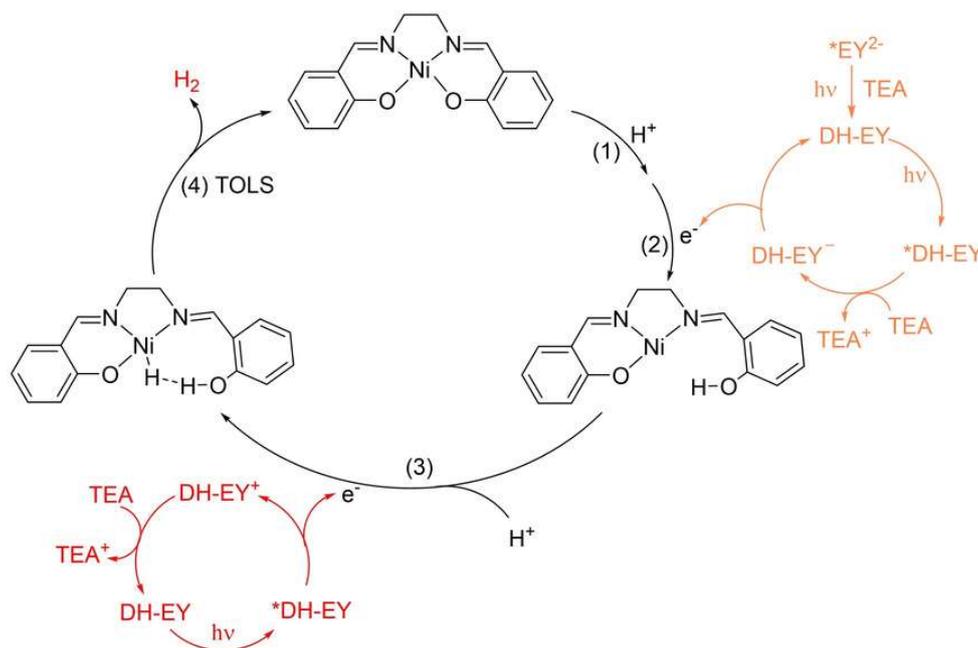
## 2.2.2 STUDIO 2 (PRODUZIONE FOTOCATALITICA DI H<sub>2</sub>)

Negli ultimi anni si è sviluppata la ricerca di processi fotosintetici artificiali che usassero l'energia solare per produrre energia pulita e rinnovabile in alternativa alle fonti fossili. L'idrogeno ricopre un ruolo centrale in questo campo come candidato combustibile per i dispositivi elettrochimici. Si è voluto perciò studiare un processo fotocatalitico di produzione di H<sub>2</sub> basato sull'utilizzo di un complesso Ni-salen (Figura 3) come catalizzatore, in collaborazione con eosina (EY, un colorante organico) che funge da fotosensibilizzatore, e trimetilammina (TEA), utilizzata come donatore di elettroni sacrificale<sup>[6]</sup>. La reazione viene svolta in un solvente H<sub>2</sub>O/MeOH (2/1 v/v), ad una temperatura di 298 K e a pH = 10.



*Figura 3: Complesso Ni-salen utilizzato come catalizzatore nella produzione di H<sub>2</sub>*

Un fotosensibilizzatore è una sostanza che assorbe la luce e trasferisce l'energia assorbita ad un'altra molecola, provocando reazioni chimiche. Il picco di massimo assorbimento per l'eosina si ha tra 500 e 520 nm. Durante il processo, il centro metallico del complesso cambia numero di ossidazione, passando da Ni(II) a Ni(I) e rompendo un legame coordinativo con un ossigeno del ligando salen, il quale viene protonato. Successivamente l'eosina dealogenata eccitata trasferisce un elettrone a Ni(I)HSalen, per cui il centro metallico subisce una nuova ossidazione a Ni(II), deprotona l'ossigeno con conseguente produzione di H<sub>2</sub> (Schema 3).



*Schema 3: Processo fotocatalitico di produzione di H<sub>2</sub>*

Empiricamente, tramite elettrolisi di massa, è stata raggiunta una resa faradica superiore al 95%, con un numero di turnover di 3160 ed una frequenza di turnover pari a 1580 h<sup>-1</sup>, dimostrando che la catalisi avviene in maniera molto efficiente, anche se dopo poche ore si presentano i problemi di deattivazione e decomposizione del colorante, rendendo il catalizzatore inattivo.

Dai dati ottenuti si può affermare che la produzione di H<sub>2</sub> fotocatalitica basata sull'utilizzo di Ni-salen con eosina e TEA è possibile ed è molto efficiente, anche se lungi dall'essere sviluppata in larga scala.

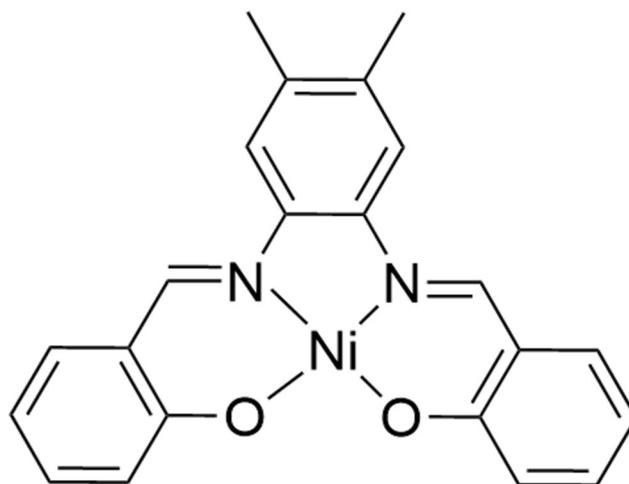
### 2.2.3 STUDIO 3 ( $\alpha$ -ALCHILAZIONE DI CHETONI E NITRILI CON ALCOL PRIMARI)

L'utilizzo di catalizzatori a base di metalli di transizione per l' $\alpha$ -alchilazione di chetoni e nitrili con alcoli è diventata un'alternativa green per costruire legami C-C. Questa strategia di sintesi one-pot offre una maggiore efficienza atomica rispetto ai metodi convenzionali, evita l'uso di sostanze tossiche e come unico sottoprodotto produce H<sub>2</sub>O. Fino ad ora si erano utilizzati catalizzatori basati su metalli preziosi come Ru, Rh, Ir e Pd, ma ultimamente il prezzo elevato e la bassa reperibilità di questi metalli ha portato a cercare alternative con metalli più economici e più diffusi, come Mn, Fe e Co. Anche complessi Ni-salen (Figura 4) sono stati studiati come catalizzatori ad alta efficienza e basso costo per la reazione di  $\alpha$ -alchilazione di chetoni e nitrili con alcoli<sup>[7]</sup>.

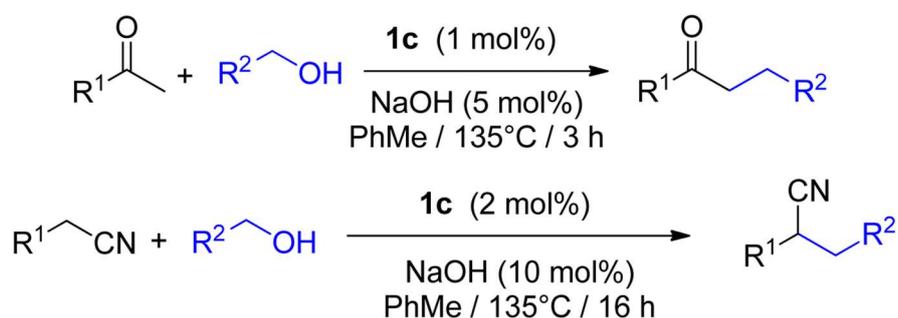
Inizialmente è stata valutata la reattività della reazione utilizzando diverse basi e con diversi tempi di reazione per trovare le condizioni migliori: le condizioni di reazione ottimali utilizzando come reagenti 1 mmol di chetone ed 1 mmol di alcol prevedono l'utilizzo di catalizzatore (1c) (1 mol%), NaOH come base (5 mol%), toluene come solvente (2mL), un tempo di reazione di 3 ore ed una temperatura di 135°C.

Per i nitrili sono state utilizzate le stesse condizioni, modificando la quantità di catalizzatore a 2 mol%, la quantità di base a 10 mol% ed il tempo di reazione a 16 ore (Schema 4).

Successivamente sono state studiate reazioni utilizzando svariati chetoni e nitrili con alcoli diversi per valutare le rese di reazione. Sono stati state svolte varie  $\alpha$ -alchilazioni di chetoni e nitrili con rese da moderate ad alte.



*Figura 4: Struttura del complesso Ni-salen utilizzato come catalizzatore nell'  $\alpha$ -alchilazione di chetoni e nitrili con alcoli*



*Schema 4: Reazione di  $\alpha$ -alchilazione di chetoni (sopra) e nitrili (sotto)*

<b>Chetone/Nitrile (1mmol)</b>	<b>Alcol (1 mmol)</b>	<b>Resa (%)</b>
Acetofenone	Alcol benzilico	74
para-metilacetofenone	Alcol benzilico	86
1-(4-metossifenil)etanone	Alcol benzilico	88
para-bromoacetofenone	Alcol benzilico	78
para-cloroacetofenone	Alcol benzilico	87
1-fenil-propan-1-one	Alcol benzilico	40
Acetofenone	2-fenil-1-propanolo	60
Acetofenone	1-ettanolo	65
Acetofenone	1-ottanolo	71
Acetofenone	2-tiofenemetanolo	55
Fenilacetoneitrile	Alcol benzilico	70
para-clorofenilacetoneitrile	Alcol benzilico	86
para-bromofenilacetoneitrile	Alcol benzilico	83
para-metossibenzilnitrile	Alcol benzilico	60
(4-metilfenil)acetoneitrile	Alcol benzilico	69
Fenilacetoneitrile	Alcol 4-metossibenzilico	66
Fenilacetoneitrile	Alcol 4-clorobenzilico	88

*Tabella 4: Reazione di  $\alpha$ -alchilazione di chetoni e nitrili con alcol alle condizioni citate precedentemente*

## 2.3 Cu-SALEN

### 2.3.1 STUDIO 1

#### (RIDUZIONE ELETTROCHIMICA DI CO<sub>2</sub>)

È stato indagato il comportamento di un complesso Cu-salen (Figura 5) come catalizzatore per la riduzione elettrochimica della CO<sub>2</sub><sup>[8]</sup>.

Sono state utilizzate soluzioni acquose di bicarbonato a pH neutro mantenuto tramite un flusso continuo di CO<sub>2</sub>, mentre per quanto riguarda gli elettrodi sono stati usati un elettrodo di Ag/AgCl in una soluzione satura 3M di KCl come elettrodo di riferimento, un elettrodo Cu-salen/grafite come elettrodo di lavoro ed un filo di Pt come controelettrodo.

Per valutare le prestazioni catalitiche sono stati utilizzati 3 parametri: il numero di turnover (TON), introdotto precedentemente, la frequenza di turnover (TOF), e l'efficienza faradica (%FE)

La frequenza di turnover è un altro parametro correlato all'efficienza del catalizzatore, e misura il numero di molecole di substrato convertite in prodotto per molecola di catalizzatore per unità di tempo. La frequenza di turnover si calcola come:

$$TOF = \frac{\text{numero di molecole di prodotto formate per unità di tempo}}{\text{moli di catalizzatore}}$$

Mentre il TON è una misura assoluta (numero di cicli totali prima della deattivazione del catalizzatore), il TOF è una misura relativa (numero di cicli compiuti per unità di tempo).

Il terzo parametro valutato per analizzare l'attività del catalizzatore è l'efficienza faradica (o resa faradica), ovvero l'efficienza con cui gli elettroni trasferiti vengono utilizzati per promuovere una reazione elettrochimica.

La %FE viene calcolata come il rapporto tra il numero di moli di prodotto ed il numero di elettroni trasferiti durante la reazione secondo la formula:

$$\%FE = \frac{n^{\circ} \text{ moli di prodotto desiderato} \times n}{n^{\circ} \text{ moli di elettroni trasferiti}} \times 100\%$$

dove  $n$  è il numero di elettroni coinvolti nella reazione di formazione di 1 mol di prodotto.

Tutti i valori di potenziale sono misurati rispetto all'elettrodo Ag/AgCl. TON e TOF sono stati calcolati solamente per il potenziale di -1.80 V, in quanto a quel potenziale si misurava la maggior %FE.

Dai valori ottenuti si può affermare che per un potenziale di -1.80 V vs. Ag/AgCl a pH 7.0 l'elettrodo Cu-salen/grafite è in grado di produrre molecole del tipo C2 tramite riduzione elettrochimica di CO<sub>2</sub> con una %FE di 36%.

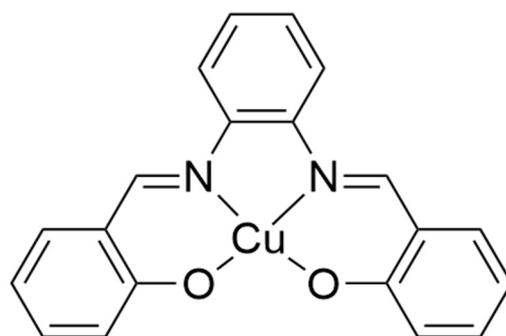


Figura 5: Struttura del complesso Cu-salen utilizzato nel processo di riduzione elettrochimica di CO<sub>2</sub>

Prodotto	V vs. Ag/AgCl	TOF (s <sup>-1</sup> )	TON
CH <sub>3</sub> COOH	-1.80	0.80	2852
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-1.80	0.60	1986
HCOOH	-1.80	0.30	1151
CH <sub>3</sub> CHO	-1.80	0.50	1836
CH <sub>3</sub> OH	-1.80	0.40	1405
Totale	-1.80	2.60	9230

Tabella 5: TOF e TON relativi ad ogni prodotto

Potenziali di riduzione	Prodotti di riduzione della CO <sub>2</sub>	FE totale (%)
E <sub>cat</sub> = -1.10 V vs Ag/AgCl	Nessun prodotto di interesse rilevato	-
E <sub>cat</sub> = -1.20 V vs Ag/AgCl	HCOOH	2
E <sub>cat</sub> = -1.40 V vs Ag/AgCl	HCOOH, CH <sub>3</sub> COOH, CH <sub>3</sub> CHO	14
E <sub>cat</sub> = -1.60 V vs Ag/AgCl	HCOOH, CH <sub>3</sub> COOH, CH <sub>3</sub> CHO, CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	28
E <sub>cat</sub> = -1.80 V vs Ag/AgCl	HCOOH, CH <sub>3</sub> COOH, CH <sub>3</sub> CHO, CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	36
E <sub>cat</sub> = -2.00 V vs Ag/AgCl	HCOOH, CH <sub>3</sub> COOH, CH <sub>3</sub> CHO, CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	28

*Tabella 6: Potenziali di riduzione, Prodotti ottenuti ed efficienza faradica*

### 2.3.2 STUDIO 2 (REAZIONE DI HENRY)

Un complesso Cu(salen)porfirina (SP-CMP-Cu) (Figura 6) è stato studiato come catalizzatore nella reazione di Henry, ovvero una reazione di addizione di un nitroalcano ad un aldeide o chetone in presenza di una base forte, per formare un  $\beta$ -nitroalcol [9]. La reazione può essere svolta in solventi polari o apolari e avviene in tre fasi: deprotonazione del nitroalcano con conseguente formazione di un nitronato; addizione nucleofila del nitronato al carbonio carbonilico, per formare un intermedio ossianionico; protonazione dell'ossianione e formazione del  $\beta$ -nitroalcol. Questa reazione è molto utilizzata per la costruzione di legami carbonio-carbonio e per la formazione di  $\beta$ -nitroalcoli i quali possono poi subire ulteriori trasformazioni, rendendoli un intermedio fondamentale in molte sintesi organiche.

È stata studiata innanzitutto la reazione catalitica per tra benzaldeide e nitrometano in diverse condizioni di reazione ed in diversi solventi: questa reazione porta alla formazione di due prodotti diversi (R-a e R-b) (Schema 5); il rapporto di formazione delle due molecole è stato determinato tramite  $^1\text{H-NMR}$  per ogni reazione.

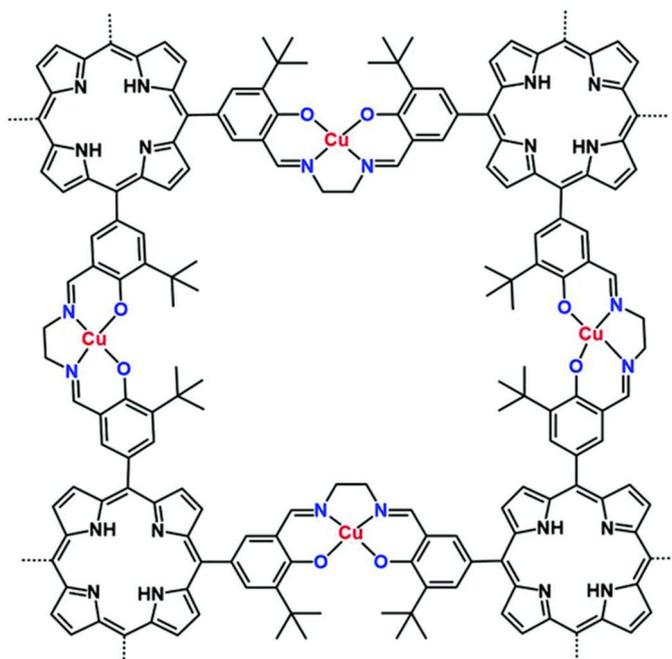
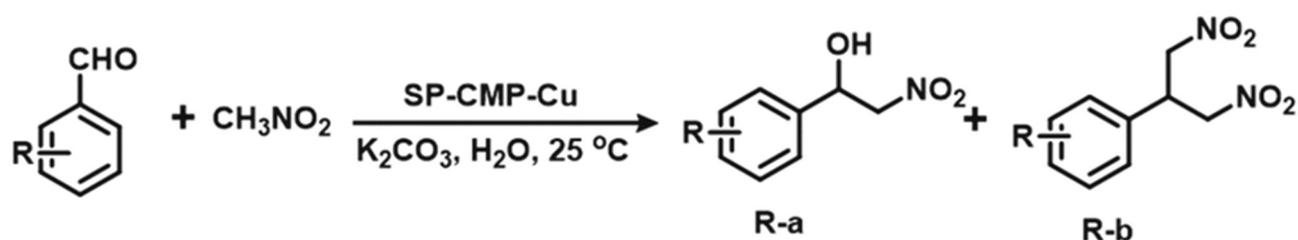


Figura 6: Struttura del complesso SP-CMP-Cu.



Schema 5: Reazione di Henry in  $\text{H}_2\text{O}$

I dati raccolti mostrano come la conversione sia quasi sempre completa e, cambiando le condizioni di reazione, si possa anche favorire uno di due prodotti. Inoltre, la presenza di catalizzatore ed additivo sono fondamentali per il corretto svolgimento della reazione.

Successivamente è stata studiata reazioni a partire da benzaldeidi monosostituite, utilizzando le migliori condizioni di reazione (T = 25°C, Tempo di reazione = 12 ore, solvente =  $\text{H}_2\text{O}$ , Additivo =  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , SP-CMP-Cu = 5 mg).

Numero della sintesi	Solvente	Additivo	SP-CMP-Cu (mg)	T (°C)	Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività (R-a:R-b)
1	MeOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20	25	48	88	61:39
2	MeOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20	45	48	91	30:70
3	MeOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20	60	48	96	14:86
4	EtOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20	25	48	45	73:27
5	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20	25	48	96	73:27
6	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	25	48	97	89:11
7	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	25	48	96	83:17
8	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15	25	48	96	79:21
9	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	25	12	96	90:10
10	H <sub>2</sub> O	-	5	25	12	n.d.	-
11	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	25	12	tracce	-

*Tabella 7: Condizioni di reazione, percentuale di conversione e selettività della reazione di Henry*

I dati sono stati ottenuti tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR.

Reagente	Conversione (%)	Selettività (R-a:R-b)
1-(2-bromofenil)-2-nitroetan-1-olo	99	98:2
1-(4-bromofenil)-2-nitroetan-1-olo	97	96:4
2-nitro-1-(4-nitrofenil)etan-1-olo	100	88:12
2-nitro-1-(o-tolil)etan-1-olo	86	96:4
2-nitro-1-(p-tolil)etan-1-olo	92	95:5
1-(2-metossifenil)-2-nitroetan-1-olo	98	97:3
1-(4-metossifenil)-2-nitroetan-1-olo	58	94:6

*Tabella 8: Reagente utilizzato, percentuale di conversione e selettività della reazione di Henry*

Dai dati ottenuti sperimentalmente si può affermare che il SP-CMP-Cu si è dimostrato un catalizzatore eterogeneo con prestazioni elevate per quanto riguarda la sintesi di nitroalcoli a partire da aldeidi e nitroalcani. Gli ottimi risultati catalitici suggeriscono il possibile utilizzo di catalizzatori salen-porfirina in altre trasformazioni organiche asimmetriche.

### 2.2.3 STUDIO 3

#### (OSSIDAZIONE DI ALCANI ED ALCENI CON PEROSSIDO DI IDROGENO)

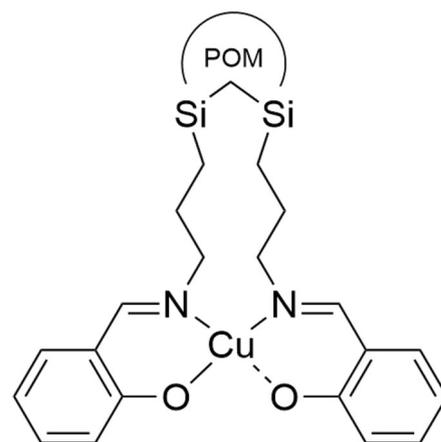
L'attività catalitica di un complesso Cu(salen) legato ad un poliossometallato tipo Keggin (Figura 7) è stata valutata nella reazione di ossidazione di alcani ed alcheni tramite trattamento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[10]</sup>.

L'ossidazione di alcani ed alcheni è una delle reazioni più comuni per quanto riguarda la chimica organica in quanto si possono generare molecole fondamentali per svariate reazioni come alcoli, aldeidi, chetoni o epossidi.

L'utilizzo di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> come agente ossidante rispetto ad altre molecole può essere molto vantaggioso in quanto come sottoprodotto della reazione di ossidazione produce acqua, a differenza di altri agenti ossidanti che possono produrre agenti inquinanti, nocivi o tossici per l'uomo e per l'ambiente.

La reazione indagata inizialmente riguardava l'ossidazione della molecola di stirene (0.5 mmol) in diversi solventi (3 mL) con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 mmol), catalizzatore (0.01 mmol) ad 80°C per 6 ore; successivamente è stata comparata con altri agenti ossidanti alle stesse condizioni in acetonitrile.

Infine sono state svolte analisi sull'ossidazione di svariati alcani ed alcheni, riportando tempi di reazione (h), conversione (%), selettività di produrre chetoni ed alcol e TOF.



*Figura 5: Struttura del complesso Cu(salen)-POM utilizzato come catalizzatore nella reazione di ossidazione di alcani ed alcheni con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

Solvente	Conversione (%)
CH <sub>3</sub> CN	84
CH <sub>3</sub> OH	36
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	12
CH <sub>3</sub> COOEt	17
DMF	52

*Tabella 9: Solvente utilizzato e percentuale di conversione. Condizione di reazione indicate sopra*

Ossidante	Conversione (%)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	84
NaIO <sub>4</sub>	22
NaOCl	12
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /urea	14
terz-BuOOH	58
Nessun Ossidante	tracce

*Tabella 10: Ossidante utilizzato e percentuale di conversione per la reazione. Condizioni di reazione indicate sopra*

Reagente	Conversione (%)	Chetone (%)	Alcol (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )
cicloottano	50	94	6	2.50
cicloesano	47	87	13	2.35
tetralina	51	100	-	2.55
etilbenzene	42	100	-	2.10
propilbenzene	37	100	-	1.85
fluorene	40	100	-	2.00
adamantano	45	26	74	2.25
difenilmetano	39	100	-	1.95

**Tabella 11:** Reazione di alcani

Condizioni di reazione: reagente (0.5 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 mmol), Cu(salen)-POM (0.01 mmol), CH<sub>3</sub>CN (3 mL), T = 80°C, t = 10 h)

Dai risultati ottenuti si può affermare che il complesso Cu(salen)-POM mostra una buona attività catalitica per quanto riguarda l'ossidazione di varie olefine, incluse olefine lineari poco reattive utilizzando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> come unico ossidante.

Substrato	Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività (%)			TOF (h <sup>-1</sup> )
			Epossido	Chetone	Alcol	
stirene	4	84	4.8	95.2	-	10.50
cicloottene	6	69	15.9	84.1	-	5.75
cicloesene	6	61	37.7	21.3	41.0	5.08
isopropenilbenzene	4	91	13.2	86.8	-	11.38
1-ottene	10	44	100	-	-	2.20
1-esene	10	45	100	-	-	2.25

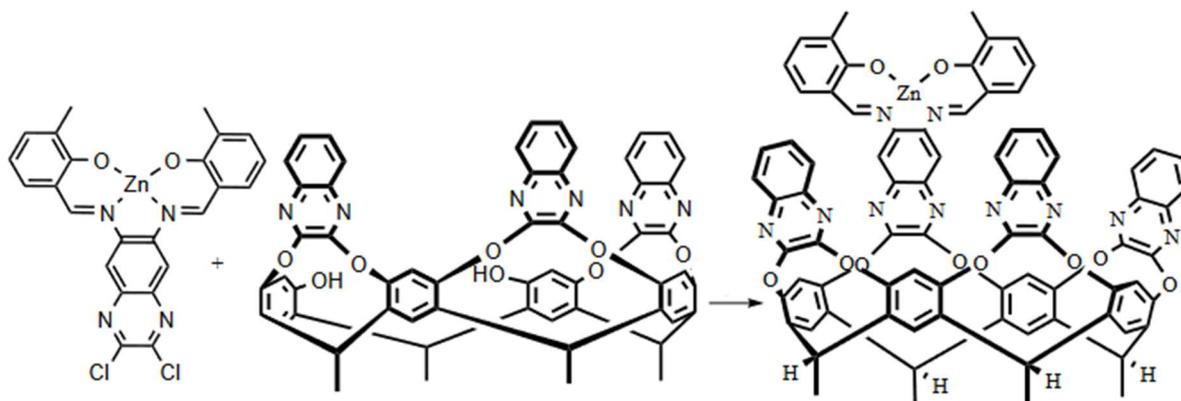
**Tabella 12:** Reazione di alcheni

Condizioni di reazione: reagente (0.5 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 mmol), Cu(salen)-POM (0.01 mmol), CH<sub>3</sub>CN (3 mL), T = 80°C

## 2.4 Zn-SALEN

### 2.4.1 STUDIO 1

#### (SENSORE FLUORESCENTE DI NITRO GRUPPI)



*Schema 6: Struttura del legante Zn(salen) (sinistra), resorcinarene (centro) e del complesso Zn-Cav (destra).*

*Condizioni di reazione: DMSO anidro, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 80°, 48 ore*

Si è voluta indagare la risposta fluorescente di un resorcinarene funzionalizzato con un complesso Zn-salen (Zn-Cav) (Schema 6) in risposta alla presenza di composti contenenti nitro-gruppi<sup>[11]</sup>.

Il complesso Zn-salen presenta delle bande di assorbimento a 320, 458 ed una banda di emissione molto marcata a 468 nm, le quali non vengono influenzate dal legame con il resorcinarene. Il complesso Zn-Cav è un composto che presenta elevata fluorescenza, l'interazione con nitrocomposti fa sì che ci sia un trasferimento di energia, abbassando notevolmente l'emissione.

Quando una soluzione di Zn-Cav viene esposto a 4-nitrotoluene l'emissione a circa 480 nm risulta ridotta drasticamente, a prescindere dal solvente utilizzato (acetonitrile, cloroformio o DMSO).

Anche per esposizione ad altri nitro-composti, come il 2,4-dinitrotoluene ed il 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano, la fluorescenza si abbassa di molto; riportando in un grafico la diminuzione della fluorescenza in funzione della quantità di nitro-composto e calcolando la pendenza si è ottenuta la costante di Stern-Volmer.

La funzione di Stern-Volmer descrive il processo di smorzamento del fenomeno di fluorescenza in presenza di una sostanza che svolge il ruolo di quencher, ovvero che diminuisce l'intensità della fluorescenza:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv} [Q]$$

dove  $I_0$  ed  $I$  sono rispettivamente l'intensità della fluorescenza in assenza quencher ed in presenza di quencher,  $K_{sv}$  è la costante di Stern-Volmer e  $[Q]$  è la concentrazione del quencher.

Per il 4-nitrotoluene ed il 2,4-dinitrotoluene la costante di Stern-Volmer ottenuta sperimentalmente è di circa  $110 \text{ M}^{-1}$ , mentre per il 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano si ottiene il valore di  $4.3 \text{ M}^{-1}$ .

Da questi dati si può affermare che un complesso Zn-Cav può essere utilizzato come sensore fluorescente per i composti contenenti gruppi nitro in diversi solventi.

## 2.4.2 STUDIO 2 (DETECTOR DI GRUPPI FOSFATI)

I gruppi fosfati ricoprono un ruolo fondamentale in molteplici processi cellulari.

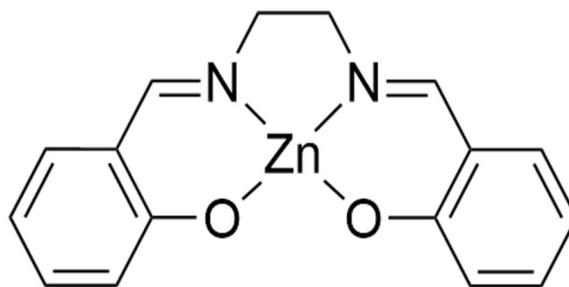
Tra gli altri, i fosfati sono costituenti molto importanti di acidi nucleici, fosfolipidi e proteine fosforilate, senza dimenticare il loro ruolo energetico nell'ATP.

La possibilità di poter rilevare la presenza di questi gruppi così importanti in ambiente acquoso ha perciò aperto la strada a numerosi studi: sono stati ideati metodi fluorimetrici che, attraverso la decomposizione di Zn-salen (Figura 8), riesca a rilevare fosfati in ambiente acquoso<sup>[12][13]</sup>.

In accordo con la letteratura il complesso Zn-salen presenta un picco di assorbimento a 355 nm. La presenza di fosfato libero in diverse forme in soluzione fa in modo che lo spettro di assorbimento venga modificato e la banda si sposti a lunghezze d'onda di 315 nm, che è la lunghezza d'onda di assorbimento del legante salen senza centro metallico. Questo ha fatto ipotizzare che la presenza dei fosfati in soluzione decomponga il complesso Zn-salen.

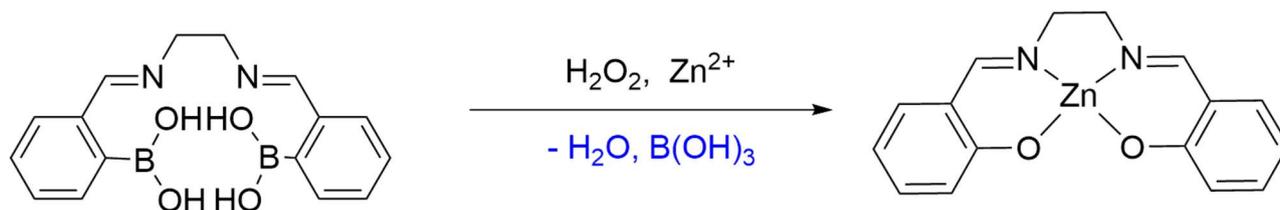
Dai dati sperimentali si può affermare che il complesso Zn-salen non è selettivo per quanto riguarda i gruppi fosfati, reagendo a soluzioni di pirofosfato, ortofosfato, acido metilfosfonico, acido fenilfosfonico, acido difenilfosfonico così come ad altre specie ossigenate del fosforo. Un altro problema di questo metodo è il fatto che il complesso tende ad idrolizzare dopo 30 minuti a pH 7.4. Questi comportamenti possono essere valutati anche per quanto riguarda la spettroscopia di fluorescenza. Quando eccitato a 350 nm, il complesso Zn-salen mostra un'emissione molto pronunciata a 455 nm. Subito dopo l'aggiunta di pirofosfato si può notare un forte quenching dell'effetto di fluorescenza, dovuto alla formazione di H<sub>2</sub>salen libero non fluorescente in soluzione; la stessa cosa si può notare con l'aggiunta di trifosfato ma in quantità minore.

La non-selettività del complesso per quanto riguarda i diversi gruppi fosfati, unito alla velocità di idrolisi del complesso, fanno sì che questo metodo non si adatti come metodo analitico di analisi, ma apre la strada a possibili studi futuri per lo sviluppo di rilevatori per gruppi fosfati basati su complessi Zn-salen.



*Figura 8: Struttura del complesso Zn-salen utilizzato come detector per gruppi fosfati*

### 2.4.3 STUDIO 3 (DETECTOR FLUORESCENTE DI H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E TATP)



*Schema 7: Reazione di deboronazione che permette la rilevazione di perossidi tramite la formazione di complessi Zn-salen*

Gli esplosivi a base di perossidi, come il perossido di acetone (TATP) sono importanti bersagli di rilevamento in quanto trovano vasto utilizzo nella produzione di esplosivi improvvisati.

Gli attuali metodi richiedono l'utilizzo di attrezzatura molto costosa preparazione di campioni molto complesse. Per la rilevazione sul campo è necessario aver metodi più robusti ed economici come le tecnologie disponibili per i nitro-gruppi<sup>[14]</sup>.

Lo studio preso in esame propone una strategia di rilevazione che si basa sulla deboronazione ossidativa a H<sub>2</sub>Salen, con conseguente complessazione e formazione di Zn(Salen) fluorescente (Schema 7).

La deboronazione ossidativa è chimicamente selettiva per i perossidi e coinvolge la conversione ossidativa di un legame C-B in un legame C-O tramite H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La ricerca di fluorofori non troppo sensibili al pH e l'idea di utilizzare la deboronazione per attivare prochelatori che contengono fenolati mascherati, ha portato ad utilizzare molecole come il chelante H<sub>2</sub>Salen. Dato che il complesso Zn(Salen) è stabile ed altamente fluorescente, la deboronazione può essere utilizzata per ideare una strategia di rilevazione fluorescente dei perossidi.

Dai dati raccolti risulta che l'eccitazione a 350 nm porta una miscela contenente prochelatore, Zn(OAc)<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ad emettere un segnale di fluorescenza crescente ad una lunghezza d'onda di 440 nm in funzione del tempo e della quantità di perossido.

Prove di reazione con quantità sempre minore di perossido mostrano che questo metodo permette di rilevare fino ad una concentrazione di perossido pari a 10 nM.

Questo metodo si è dimostrato efficace con minimi trattamenti dei campioni e lo sviluppo di questa metodologia potrebbe portare ad analisi in grado di differenziare in maniera ancora più efficace diversi esplosivi a base di perossidi. In ogni caso è stato presentato un metodo di analisi ad alta sensibilità, portatile, poco costoso ed utilizzabile praticamente per rilevare tracce di TATP e composti correlati.

### **CAPITOLO 3: CONCLUSIONI**

In questa tesi, abbiamo esplorato in dettaglio la sintesi, la caratterizzazione e alcune applicazioni pratiche dei complessi di nichel, rame e zinco con leganti tipo salen. Questi complessi mostrano una grande versatilità d'uso in diversi ambiti scientifici e tecnologici. Ad esempio, nella catalisi, essi possono facilitare reazioni chimiche efficienti e selettive, spesso necessarie per la sintesi di composti organici complessi. Nella produzione di combustibili rinnovabili, i complessi di metallo-salen giocano un ruolo cruciale nella conversione di materie prime naturali in combustibili, grazie alla loro capacità di attivare molecole altrimenti inerti.

Inoltre, questi complessi hanno dimostrato notevole potenziale nella rilevazione di sostanze di importanza biologica, come sensori per la rilevazione di fosfati, nitrati e perossidi. Questa capacità è particolarmente utile nei campi della medicina e dell'ambiente, dove la presenza di determinati composti deve essere monitorata con precisione e sensibilità.

Una delle caratteristiche più interessanti dei complessi metallo-salen è la loro facilità di sintesi e la flessibilità nella modifica delle loro proprietà chimiche. Questo è reso possibile dalla struttura del legante salen, che permette modifiche mirate per adattare le proprietà del complesso alla specifica applicazione desiderata. Queste proprietà rendono i complessi di metallo-salen promettenti candidati per lo sviluppo di tecnologie più sostenibili e a basso costo.

## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] Griffith, J. S.; Orgel, L. E.; Ligand-field theory. *Q. Rev., Chem. Soc.* **1957**, *11* (4), 381. DOI: 10.1039/qr9571100381
- [2] Ferguson, M.; Giri, N.; Huang, X.; Apperley, D.; James, S. L.; One-pot two-step mechanochemical synthesis: ligand and complex preparation without isolating intermediates. *Green Chem.* **2014**, *16* (3), 1374–1382. DOI: 10.1039/c3gc42141d
- [3] Tverdova, N. V.; Giricheva, N. I.; Girichev, G. V.; Kuz'mina, N. P.; Kotova, O. V.; Zakharov, A. V.; IR Spectra of N,N'-Ethylene-Bis(salicylaldiminates) and N,N'-ethylene-Bis(acetylacetoniminates) of Ni(II), Cu(II), and Zn(II). *Russ. J. Phys. Chem. A* **2009**, *83* (13), 2255–2265. DOI: 10.1134/s0036024409130135
- [4] Witt, K.; Bożejewicz, D.; Kaczorowska, M. A.; N,N'-Bis(salicylidene)ethylenediamine (Salen) as an Active Compound for the Recovery of Ni(II), Cu(II), and Zn(II) Ions from Aqueous Solutions. *Membranes* **2020**, *10* (4), 60. DOI: 10.3390/membranes10040060
- [5] Fan, Y.; Li, J.; Ren, Y.; Jiang, H.; A Ni(salen)-Based Metal-Organic Framework: Synthesis, Structure, and Catalytic Performance for CO<sub>2</sub>Cycloaddition with Epoxides. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017* (43), 4982–4989. DOI: 10.1002/ejic.201700871
- [6] Li, C.; Chu, Y.; He, J.; Xie, J.; Liu, J.; Wang, N.; Tang, J.; Photocatalytic Hydrogen Production Based on a Serial Metal-Salen Complexes and the Reaction Mechanism. *ChemCatChem* **2019**, *11* (24), 6324–6331. DOI: 10.1002/cctc.201901656
- [7] Genç, S.; Arslan, B.; Gülcemal, D.; Gülcemal, S.; Günnaz, S.; Nickel-Catalyzed Alkylation of Ketones and Nitriles with Primary Alcohols. *Org. & Biomol. Chem.* **2022**. DOI: 10.1039/d2ob01787c
- [8] Bose, P.; Mukherjee, C.; Kumar Golder, A.; Reduction of CO<sub>2</sub> to Value-Added Products on a Cu(II)-Salen Complex Coated Graphite Electrocatalyst. *ChemistrySelect* **2020**, *5* (29), 9281–9287. DOI: 10.1002/slct.202001882
- [9] Sun, X.; Meng, F.; Su, Q.; Luo, K.; Ju, P.; Liu, Z.; Li, X.; Li, G.; Wu, Q.; New catalytically active conjugated microporous polymer bearing ordered salen-Cu and porphyrin moieties for Henry reaction in aqueous solution. *Dalt. Trans.* **2020**, *49* (39), 13582–13587. DOI: 10.1039/d0dt02686g
- [10] Mirkhani, V.; Moghadam, M.; Tangestaninejad, S.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Rasouli, N.; A comparative study of oxidation of alkanes and alkenes by hydrogen peroxide catalyzed by Cu(salen) complex covalently bound to a Keggin type polyoxometalate and its neat counterpart. *Catal. Commun.* **2008**, *9* (14), 2411–2416. DOI: 10.1016/j.catcom.2008.05.040
- [11] Lee, Y.; Koo, H. G.; Jang, S. P.; Erdmann, A. B.; Verneti, S. S.; Kim, C.; Harrison, R. G.; Synthesis of a Zn-salen resorcinarene-based cavitand and its fluorescence response to nitro compounds. *Supramol. Chem.* **2013**, *26* (3-4), 245–250. DOI: 10.1080/10610278.2013.852673
- [12] Winkler, D.; Banke, S.; Kurz, P.; Fluorimetric Detection of Phosphates in Water Using a Disassembly Approach: A Comparison of Fe III -, Zn II -, Mn II - and Mn III -salen Complexes. *Z. Fur Anorg. Und Allg. Chem.* **2020**, *646* (13), 933–939. DOI: 10.1002/zaac.202000045

- [13] Kumari, N.; Zelder, F.; Detecting biologically relevant phosphates with locked salicylaldehyde probes in water. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (96), 17170–17173. DOI: 10.1039/c5cc07413d
- [14] Yu, X.; Gong, Y.; Xiong, W.; Li, M.; Zhao, J.; Che, Y.; Turn-on Fluorescent Detection of Hydrogen Peroxide and Triacetone Triperoxide via Enhancing Interfacial Interactions of a Blended System. *Anal. Chem.* **2019**, *91* (11), 6967–6970. DOI: 10.1021/acs.analchem.9b01255