

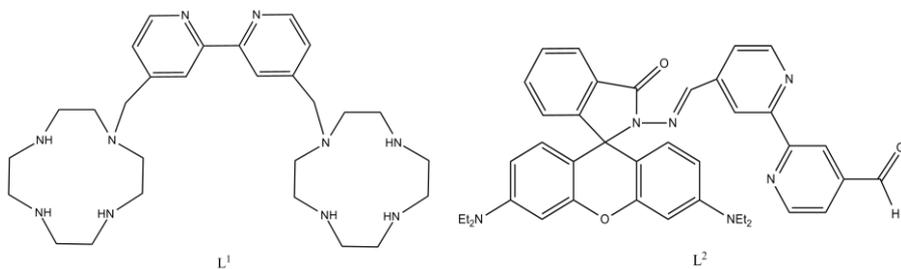
## Tesi sperimentale di Laurea in Chimica – Anno Accademico 2015/2016

### *Proprietà coordinative di due leganti contenenti l'unità 2,2'-dipiridile come potenziali sensori chimici per ioni metallici*

Candidato: Valeria Lavacchi Nicolás  
Relatore: Andrea Bencini  
Correlatore: Carlos Lodeiro Espiño

valeria.lavacchi@stud.unifi.it  
andrea.bencini@unifi.it  
cle@fct.unl.pt

Questa tesi, portata avanti in collaborazione con l'Universidade Nova di Lisbona si inserisce in una linea di ricerca rivolta allo studio di chemosensori di fluorescenza per ioni metallici. L'obiettivo del presente progetto di tesi è stato la valutazione e il confronto del comportamento spettroscopico in soluzione di due leganti **L<sup>1</sup>** e **L<sup>2</sup>**, entrambi contenenti un'unità 2,2'-dipiridile.



Il legante **L<sup>1</sup>** è costituito da due unità cyclen collegate dal gruppo fluorescente 2,2'-dipiridile ed è stato caratterizzato in soluzione acquosa.

Il legante **L<sup>2</sup>** contiene, in aggiunta al gruppo fluorescente 2,2'-dipiridile, un'unità Rodamina B ed è stato studiato in diclorometano. Le proprietà fotochimiche di questi sistemi possono essere influenzate dalla coordinazione con uno ione metallico o dalla protonazione degli atomi di azoto del sistema macrociclico. Lo studio di questi leganti è stato affrontato con misure potenziometriche (solo **L<sup>1</sup>**), spettrofluorimetriche e spettrofotometriche UV-visibili. Inoltre sono state studiate le proprietà coordinative dei complessi di **L<sup>1</sup>** e **L<sup>2</sup>** con differenti ioni metallici ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^+$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ). Tra tutti gli ioni metallici testati solo l'aggiunta di quantità crescenti di  $\text{Cu}^{2+}$  ad una soluzione acquosa di **L<sup>1</sup>** a pH 7 e 298K ha portato a cambiamenti significativi nelle bande di assorbimento. In entrambi i complessi mono e binucleari di  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  con **L<sup>1</sup>**, lo ione metallico è coordinato ad una unità cyclen del legante da pH alcalino fino a pH debolmente acido. A pH <4 non si formano complessi metallici in soluzione. Al contrario in entrambi i complessi mono e binucleari di  $\text{Cu}^{2+}$  con **L<sup>1</sup>**, lo ione metallico è coordinato al gruppo 2,2'-dipiridile da pH alcalino fino a pH debolmente acido. A pH <4, avviene invece in soluzione la formazione del complesso di  $\text{Cu}^{2+}$ , nella sua forma mono e bi-protonata. Considerando **L<sup>2</sup>**, l'attenzione è stata rivolta a due ioni notoriamente tossici,  $\text{Hg}^+$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . Entrambi interagiscono con il legante attraverso la coordinazione con l'unità ammidica e ciò provoca l'aumento dell'intensità della banda sia di assorbimento che di emissione di fluorescenza della rodamina. Entrambi i metalli formano complessi con stechiometria 1:1 e portano a cambiamenti di colore della soluzione che possono essere osservati ad occhio nudo.