



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
FIRENZE

Scuola di  
Scienze Matematiche  
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica  
Curriculum Scienze Chimiche

**Sintesi e proprietà coordinative di un  
legante poliamminico lineare  
funzionalizzato con due gruppi  
pirimidinici terminali**

**Synthesis and coordination properties  
of a linear polyamino ligand bearing  
two terminal pyrimidinic groups**

**Relatore**

Antonio Bianchi

**Correlatore**

Carla Bazzicalupi

**Candidato**

Carlotta Zoppi

# Sommario

1	Introduzione .....	2
1.1	Chimica di coordinazione .....	2
1.1.2	Definizione .....	2
1.1.3	Teoria hard-soft .....	2
1.1.4	Geometrie coordinative e teoria del legame di valenza.....	4
1.1.5	Teoria del campo cristallino.....	5
1.1.6	Teoria del campo dei leganti .....	11
1.1.7	Stabilità dei composti di coordinazione in soluzione: costanti di stabilità e serie di Irving-Williams .....	12
1.1.8	Teorema di Jahn-Teller .....	15
1.2	Metalli .....	17
1.2.1	Rame .....	17
1.2.2	Zinco.....	18
1.3	Chimica supramolecolare.....	19
1.4	Materiali di carbonio.....	21
1.4.1	Carbone attivo .....	22
1.4.2	Nanotubi di carbonio .....	22
2	Obiettivi della ricerca.....	27
3	Parte sperimentale .....	28
3.1	Misure potenziometriche.....	28
3.2	Misure spettrofotometriche .....	31
3.2.1	Cenni teorici.....	31
3.2.2	Strumento e misure .....	34
3.3	Sintesi di LH <sub>2</sub> .....	35
4	Risultati e discussione.....	37
4.1	Proprietà acido-base del legante .....	37
4.2	Coordinazione di ioni metallici.....	41
4.2.1	Interazione del legante LH <sub>2</sub> con Cu(II) .....	42
4.2.2	Interazione del legante LH <sub>2</sub> con Zn(II).....	52
5	Conclusioni e prospettive future .....	65
6	Bibliografia.....	66
7	Ringraziamenti.....	68

# 1 Introduzione

## 1.1 Chimica di coordinazione<sup>1</sup>

### 1.1.2 Definizione

I composti di coordinazione vengono definiti come quei composti in cui l'atomo centrale, generalmente un metallo o uno ione metallico, forma un numero di legami  $\sigma$  superiore al suo numero di ossidazione. I primi composti di coordinazione furono identificati nel diciannovesimo secolo e la loro insolita tendenza a non seguire le usuali regole di valenza valse loro il nome di *complessi*.

### 1.1.3 Teoria hard-soft

Le reazioni che portano alla formazione di composti di coordinazione sono reazioni acido base tra la specie acida, lo ione metallico, e una specie basica, il legante. Un legante può avere uno o più atomi donatori; a seconda del numero di atomi coinvolti nella coordinazione si parla di leganti mono-, bi-, ..., polidentati. Un legante che possiede due o più atomi donatori che si coordinano allo stesso ione metallico viene detto chelante. Esempi di leganti chelanti sono l'EDTA esadentato o l'etilendiammina (en) bidentato. I leganti polidentati possono formare inoltre legami con più ioni metallici dando luogo ad un unico sistema con più centri metallici detto complesso polimetallico.

Dallo studio delle costanti di stabilità di diversi complessi si può notare un andamento secondo il quale leganti con elevata densità di carica tendono a dare complessi più stabili con ioni metallici a loro volta caratterizzati da alta densità di carica, come ioni di metalli alcalini, alcalino terrosi e di metalli di transizione più leggeri con elevato numero di ossidazione; tali specie vengono dette *hard* e l'interazione che si instaura tra di esse è principalmente di tipo elettrostatico. Invece i leganti con minore densità di carica danno complessi più stabili con ioni metallici a loro volta poco densamente carichi, in genere ioni di metalli di transizione più pesanti a basso numero di ossidazione; queste specie sono dette *soft* e l'interazione tra di esse è principalmente covalente.

La teoria hard-soft asserisce dunque che acidi hard si legano preferenzialmente con basi hard, mentre acidi soft con basi soft. Questa teoria fornisce un'interpretazione semplice ma non del tutto esplicativa del legame coordinativo.

Di seguito si riportano alcuni esempi di classificazione di acidi e basi hard/soft (Figura 1.1.3.1):

a)

Classificazione degli acidi	
Hard	Soft
$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ $Be^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Sn^{2+}$ $Al^{3+}$ , $Se^{3+}$ , $Ga^{3+}$ , $In^{3+}$ , $La^{3+}$ $Cr^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $As^{3+}$ , $Ir^{3+}$ $Si^{4+}$ , $Ti^{4+}$ , $Zr^{4+}$ , $Th^{4+}$ , $Pu^{4+}$ , $VO^{2+}$ $UO_2^{2+}$ , $(CH_3)_2Sn^{2+}$ , $BeMe_2$ , $BF_3$ , $BCl_3$ , $B(OR)_3$ $Al(CH_3)_3$ , $Ga(CH_3)_3$ , $In(CH_3)_3$ $RPO_2^+$ , $ROPO_2^+$ $RSO_2^+$ , $ROSO_2^+$ , $SO_3$ $I^{7+}$ , $I^{5+}$ , $Cl^{7+}$ $R_3C^+$ , $RCO^+$ , $CO_2$ , $NC^+$	$Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ , $Tl^+$ , $Hg^+$ , $Cs^+$ $Pd^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Hg^{2+}$ $CH_3Hg^+$ $Tl^{3+}$ , $Tl(CH_3)_3$ , $RH_3$ $RS^+$ , $RSe^+$ , $RTe^+$ $I^+$ , $Br^+$ , $HO^+$ , $RO^+$ $I_2$ , $Br_2$ Trinitrobenzene Chinoni Tetracianoetilene $O$ , $Cl$ , $Br$ , $I$ , $R_3C$ $M^0$ (atomi metallici) Metalli bulk
Bordeline	
$Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ $B(CH_3)_3$ , $SO_2$ , $NO^+$	

b)

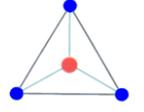
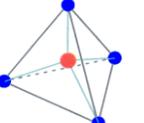
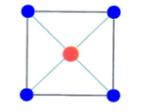
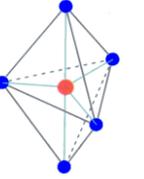
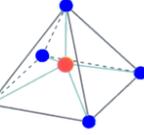
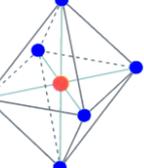
Classificazione delle basi	
Hard	Soft
$H_2O$ , $OH^-$ , $F^-$ $CH_3CO_2$ , $PO_4^{3-}$ , $SO_4^{2-}$ $Cl^-$ , $CO_3^{2-}$ , $ClO_4^-$ , $NO_3^-$ $ROH$ , $RO^-$ , $R_2O$ $NH_3$ , $RNH_2$ , $N_2H_4$	$R_2S$ , $RSH$ , $RS^-$ $I^-$ , $SCN^-$ , $S_2O_3^{2-}$ $R_3P$ , $R_3As$ , $(RO)_3P$ $CN^-$ , $RNC$ , $CO$ $C_2H_4$ , $C_6H_6$ $H^-$ , $R^-$
Bordeline	
$C_6H_5NH_2$ , $C_5H_5N$ , $N_3^-$ , $Br^-$ , $NO_2^-$ , $SO_3^{2-}$ , $N_2$	

Figura 1.1.3.1 Tabelle di classificazione hard-soft di alcuni acidi a) e basi b).

### 1.1.4 Geometrie coordinative e teoria del legame di valenza

La disposizione dei leganti nello spazio attorno all'atomo centrale segue geometrie coordinative ben precise che possono essere spiegate ricorrendo alla *teoria del legame di valenza*. Secondo tale teoria lo ione metallico usa l'ibridazione degli orbitali di valenza per formare legami covalenti con gli atomi donatori dei leganti.

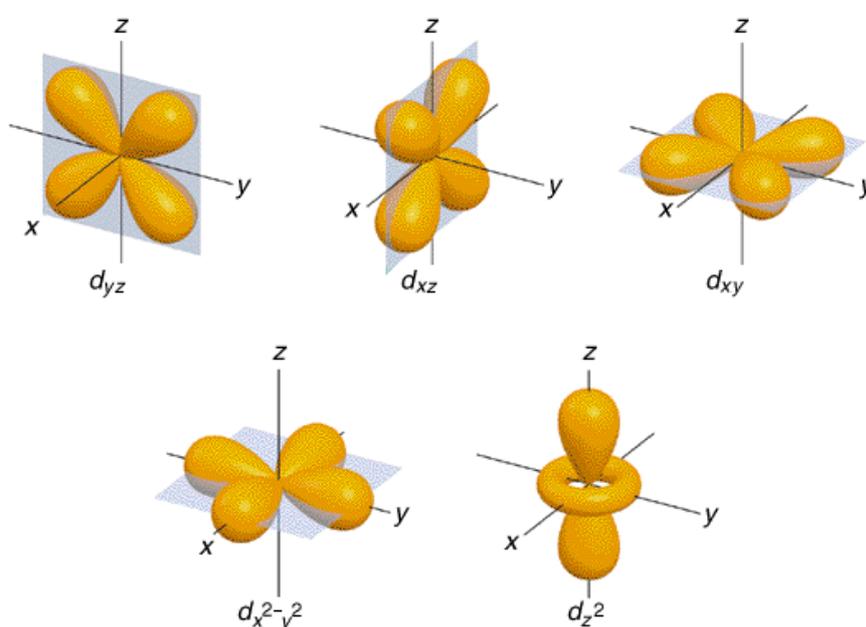
Gli elementi di transizione hanno a disposizione gli orbitali *s* e *p* dello strato *n* e i *d* dello strato *n-1* e possono dare perciò un'ampia varietà di geometrie, come illustrato in Figura 1.1.4.1:

Ibridazione dell'atomo centrale	Orbitali coinvolti	Geometria coordinativa
$sp$	$s + p_z$	 lineare
$sp^2$	$s + p_x + p_y$	 trigonale planare
$sp^3$	$s + p_x + p_y + p_z$	 tetraedrica
$dsp^2$	$s + d_{x^2-y^2} + p_x + p_y$	 quadrata planare
$dsp^3$	$s + d_z^2 + p_x + p_y + p_z$	 trigonale bipyramidale
	$s + d_{x^2-y^2} + p_x + p_y + p_z$	 piramidale quadrata
$d^2sp^3$	$s + d_{x^2-y^2} + d_z^2 + p_x + p_y + p_z$	 ottaedrica

**Figura 1.1.4.1** Le geometrie coordinative più comuni e i corrispondenti orbitali ibridi ottenuti con la teoria del legame di valenza.

### 1.1.5 Teoria del campo cristallino

Il modello del campo cristallino ha sostituito la teoria del legame di valenza nell'interpretazione e descrizione del legame coordinativo. Tale teoria prevede che l'interazione tra lo ione metallico e i leganti sia puramente di tipo *elettrostatico* con i leganti assimilati a *cariche puntiformi*. È possibile visualizzare i 5 orbitali *d* del metallo di transizione tramite la rappresentazione a *lobi*, come illustrato in Figura 1.1.5.1:



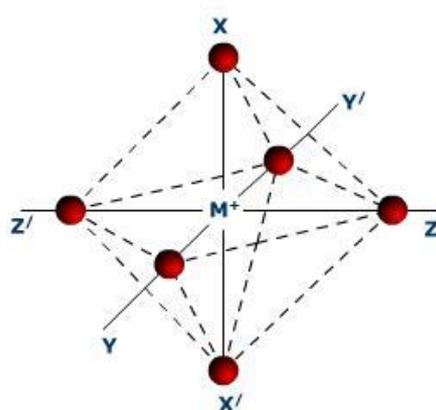
**Figura 1.1.5.1** Disposizione spaziale dei cinque orbitali d.

Come si può osservare l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  ha i lobi proiettati lungo gli assi x e y, mentre l'orbitale  $d_{z^2}$  ha una grande frazione di densità elettronica diretta lungo l'asse z. I restanti orbitali  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  hanno i lobi che puntano in mezzo agli assi.

Uno ione metallico gassoso presenta 5 orbitali *d* alla stessa energia, ovverosia degeneri. Se il metallo viene posto al centro di un campo sfericamente simmetrico di cariche negative si osserverà un innalzamento dell'energia degli orbitali del metallo dovuto all'interazione repulsiva tra campo ed elettroni. Gli orbitali risentiranno tutti allo stesso modo del campo e saranno perciò ancora degeneri.

### 1.1.5.1 Campo ottaedrico

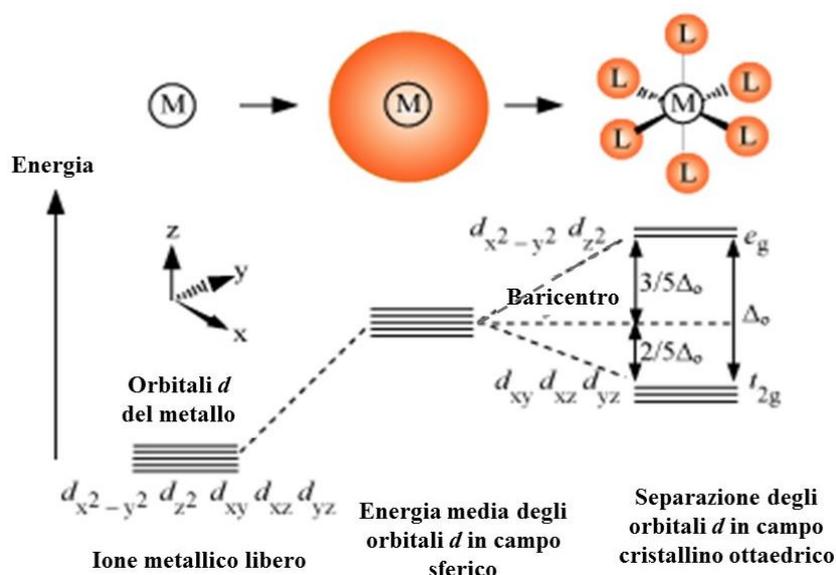
Supponendo ora di avere lo ione metallico al centro di un sistema di assi cartesiani e ponendo sei cariche negative puntiformi lungo gli assi (Figura 1.1.5.1.1), si osserverà uno *splitting*, cioè una separazione in energia, degli orbitali *d* del metallo.



**Figura 1.1.5.1.1** Disposizione spaziale delle sei cariche negative puntiformi attorno allo ione metallico.

Gli orbitali i cui lobi puntano direttamente in direzione degli assi ( $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$ ) risentiranno della repulsione tra gli elettroni del metallo e le cariche negative; l'energia ad essi associata aumenterà rispetto a quella dello ione in campo sferico.

Gli orbitali i cui lobi puntano tra gli assi ( $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ) risentiranno invece della presenza delle cariche in misura minore rispetto alla condizione di campo sferico per cui avranno energia minore. Data la geometria del sistema si parla comunemente di campo ottaedrico. I tre orbitali a più bassa energia sono convenzionalmente chiamati  $t_{2g}$  mentre quelli a più alta energia  $e_g$ . È possibile visualizzare questi risultati tramite un diagramma dei livelli energetici, in cui la differenza tra  $t_{2g}$  ed  $e_g$  è indicata con  $\Delta_0$ , delta ottaedrico (vedi Figura 1.1.5.1.2). Si noti che la differenza di energia tra gli orbitali degeneri dello ione libero e dello ione in campo sferico  $\Delta_E$  è molto più grande rispetto al  $\Delta_0$ . I valori tipici dello *splitting* in campo ottaedrico sono 200-300 kJ/mol (ottenibili dagli spettri di assorbimento UV-Vis dei complessi).



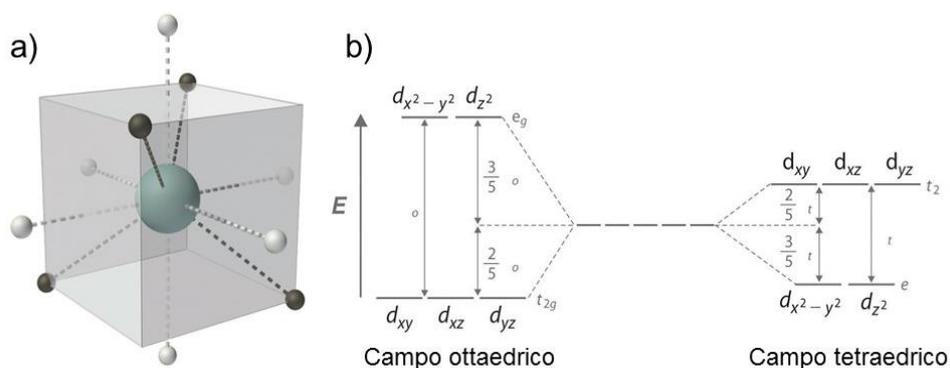
**Figura 1.1.5.1.2** Schema energetico degli orbitali  $d$  del metallo nei casi in cui lo ione è libero allo stato gassoso, immerso in un campo sferico o in un campo ottaedrico.

Nel passaggio immaginario da campo sferico a campo ottaedrico si conserva il baricentro dei livelli energetici: ovvero l'aumento complessivo di energia degli orbitali  $t_{2g}$  eguaglia la diminuzione complessiva degli  $e_g$  (Figura 1.1.5.1.2). Gli orbitali  $e_g$  sono incrementati di  $2/5$  di  $\Delta_o$  mentre i  $t_{2g}$  sono diminuiti di  $3/5$  di  $\Delta_o$ .

Sono inoltre possibili distorsioni della geometria ottaedrica dovute alla minore o maggiore vicinanza di due cariche opposte allo ione, per esempio quelle lungo l'asse  $z$ . Si parla in questo caso di distorsione tetragonale ***z out*** e ***z in***. Tali distorsioni conducono a nuovi *splitting* degli orbitali. La distorsione più comune è la ***z out*** e prevede un'ulteriore diminuzione di energia degli orbitali i cui lobi puntano in direzione  $z$ , ovvero sia i  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{z^2}$ . Mentre gli orbitali che non hanno componente  $z$  risulteranno destabilizzati in misura complessivamente pari alla stabilizzazione degli altri. La geometria quadrata planare di alcuni complessi può essere vista come una distorsione ***z out*** in un campo ottaedrico portata all'infinito. Tale distorsione può condurre l'orbitale  $d_{z^2}$  ad avere un'energia inferiore a quella del  $d_{xy}$ . Si parla allora di campo quadrato dei leganti: alcuni metalli della prima serie di transizione come  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  danno complessi con questa geometria.

### 1.1.5.2 Campo tetraedrico

Analogamente a quanto visto per il campo ottaedrico, si può osservare uno *splitting* degli orbitali *d* quando lo ione metallico è circondato da 4 cariche negative puntiformi poste stavolta ai quattro vertici di un cubo centrato negli assi cartesiani. Ovviamente le cariche si disporranno il più lontano possibile tra loro per diminuire la repulsione elettrostatica e, quindi, si collocheranno ai vertici di un tetraedro (parte a in Figura 1.1.5.2.1). Gli orbitali i cui lobi puntano tra gli assi risentiranno maggiormente della repulsione provocata dalle cariche e perciò la loro energia aumenterà. Gli altri orbitali i cui lobi sono proiettati verso gli assi ne risentiranno meno e quindi avranno energia minore (parte b in Figura 1.1.5.2.1). Lo *splitting* degli orbitali, indicato con  $\Delta_t$ , a parità di ione metallico e di leganti, risulta essere circa  $4/9$  del  $\Delta_o$ .



**Figura 1.1.5.2.1** a) Rappresentazione spaziale delle quattro cariche negative puntiformi intorno allo ione metallico; b) *Splitting* dei cinque orbitali *d* in campo ottaedrico, a sinistra, e tetraedrico, a destra.

### 1.1.5.3 Altre geometrie

Sono possibili diverse altre geometrie coordinative, come ad esempio la bpiramidale pentagonale, la bpiramidale trigonale e la piramidale quadrata. Lo *splitting* degli orbitali *d* per queste geometrie è comprensibile considerando sempre la simmetria degli orbitali e la posizione delle cariche negative.

#### 1.1.5.4 Fattori che influenzano l'entità del $\Delta$ ed energia di stabilizzazione del campo

##### cristallino CFSE

Diversi fattori influenzano la misura dello *splitting* degli orbitali del metallo ed è opportuno identificarli poiché la grandezza di tale separazione determina diverse proprietà dei complessi. I principali fattori sono:

\* *Stato di ossidazione dello ione metallico*: il valore di  $\Delta$  aumenta con l'aumentare della carica dello ione metallico: questo accade perché tanto maggiore è la carica dell'atomo centrale tanto più i leganti saranno attratti avvicinandosi allo ione e interagiranno maggiormente con gli elettroni degli orbitali *d*.

\* *Natura dello ione metallico*: per complessi analoghi e all'interno di uno stesso gruppo di transizione si nota una tendenza di  $\Delta$  ad aumentare passando da metalli con orbitali di valenza 3d < 4d < 5d: ad esempio, passando da Co a Rh il  $\Delta$  ottaedrico aumenta di circa il 50%, mentre da Rh a Ir aumenta di circa il 25%. Questa tendenza si spiega considerando che scendendo in un gruppo gli orbitali *d* sono via via più diffusi; gli elettroni che vi si trovano sono quindi più vicini ai leganti e risentono maggiormente della repulsione.

\* *Numero e geometria dei leganti*: come precedentemente osservato lo *splitting* dovuto ad un campo tetraedrico è circa la metà di quello prodotto da un campo ottaedrico.

\* *Natura dei leganti*: poiché da spettri di assorbimento UV-Vis di un complesso si può determinare il valore di  $\Delta$ , è possibile ordinare i leganti in ordine crescente di intensità del campo cristallino generato in una serie detta *serie spettrochimica* (Tabella 1.1.5.4.1):

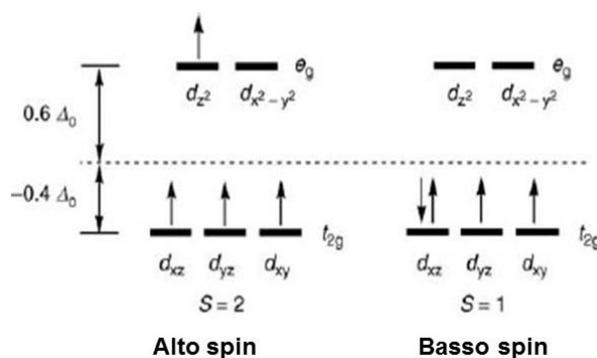
$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^- , F^- < urea, OH^- < ox, O^{2-} < H_2O < NCS < py < NH_3 < en < bipy < NO_2^- < CH_3^- < C_6H_5^- < CN^- < CO$
--

**Tabella 1.1.5.4.1** Serie spettrochimica dei leganti; le abbreviazioni stanno per: ox = ossalato, py=piridina, bipy = biperidina, en= etilendiammina.

L'energia di stabilizzazione del campo cristallino è, per una data configurazione elettronica, il guadagno energetico dovuto alla separazione degli orbitali *d*. Per calcolare la CFSE (*crystal field*

*stabilization energy*) si considerano i contributi in termini di  $\Delta_0$  e delle energie di appaiamento (P) dei singoli elettroni.

Consideriamo ora il caso dei complessi ottaedrici in cui lo *splitting* degli orbitali *d* è significativo. Alcune configurazioni elettroniche possono essere scritte in due modi: l'uno considerando tutti e 5 gli orbitali degeneri e realizzando così una configurazione che rispetta la massima molteplicità di spin (regola di Hund) detta ad *alto spin*. L'altro modo consiste nel considerare gli orbitali  $t_{2g}$  e gli  $e_g$  indipendenti, collocando quindi prima gli elettroni negli orbitali a più bassa energia in modo da riempirli: tale configurazione è detta a *basso spin*. Queste due alternative sono possibili solo per le configurazioni  $d^4$   $d^5$   $d^6$  e  $d^7$  (per le restanti non ci sono ambiguità di scrittura della configurazione) e la predilezione dello ione in un complesso per l'una o l'altra dipende dall'ampiezza relativa del  $\Delta_0$  e di P, l'energia necessaria ad accoppiare due elettroni un uno stesso orbitale. Se il  $\Delta_0$  è inferiore a P si avrà una configurazione ad alto spin e il campo sarà definito debole. Mentre se  $\Delta_0$  è più grande rispetto a P sarà più favorevole per gli elettroni accoppiarsi negli orbitali  $t_{2g}$  piuttosto che collocarsi negli  $e_g$ : si realizza così una configurazione a basso spin e il campo viene definito forte. Di seguito (Figura 1.1.5.4.1) è riportato un esempio relativo alla configurazione  $d^4$ .



**Figura 1.1.5.4.1** Le due possibili configurazioni elettroniche per uno ione metallico  $d^4$ : l'una, a sinistra, ad alto spin (*campo debole*) l'altra, a destra, a basso spin (*campo forte*).

L'energia di accoppiamento P è costituita da due contributi: uno dipendente dalla repulsione elettrostatica che si deve vincere per costringere due cariche vicine; tale contributo nei metalli di transizione diminuisce scendendo lungo uno stesso gruppo poiché gli orbitali sono via via più diffusi e possono più agilmente accogliere due elettroni rispetto agli orbitali più piccoli ( $3d < 4d < 5d$ ). Il secondo termine è dato dalla perdita di energia di scambio che per una fissata configurazione è

proporzionale al numero di coppie di elettroni spaiati. L'energia di scambio (alla base della regola di Hund) è un contributo energetico stabilizzante delle configurazioni a spin parallelo rispetto a quelle a spin antiparallelo.

La possibilità che un complesso possa essere a campo debole o forte determina grandemente le sue proprietà: ad esempio uno ione a configurazione  $d^6$  ad alto spin è paramagnetico mentre quello a basso spin è diamagnetico.

Per quanto riguarda i complessi tetraedrici l'ampiezza dello *splitting* non è generalmente sufficiente a permettere configurazioni a basso spin che, pertanto, pur essendo possibili non sono mai state osservate. Per tutte le altre possibili geometrie sono contemplate configurazioni sia a basso che alto spin.

### 1.1.6 Teoria del campo dei leganti

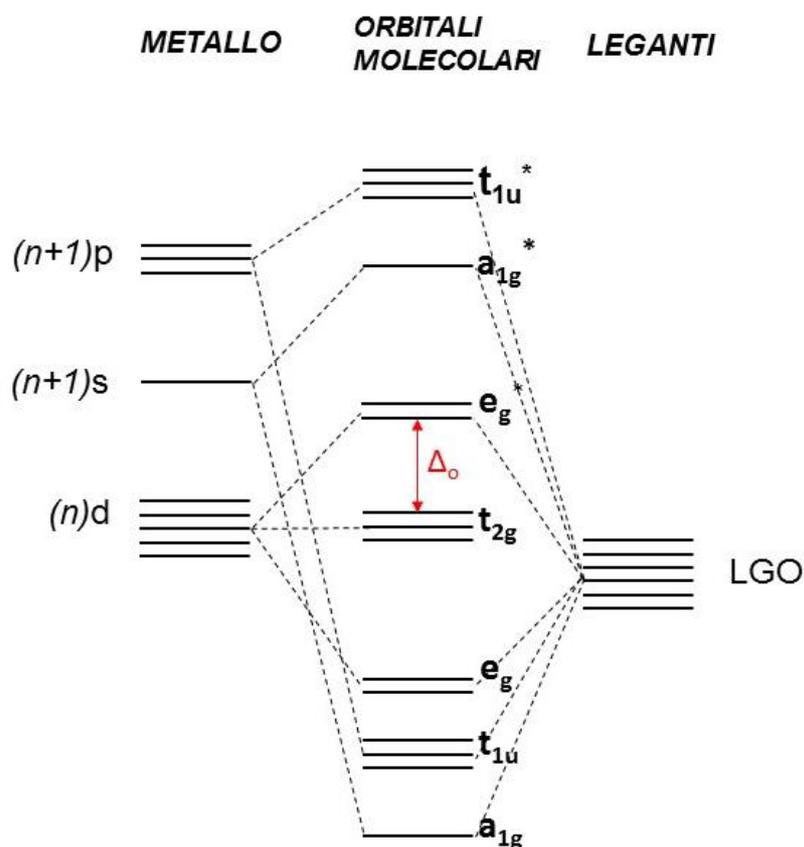
La teoria del campo cristallino, pur spiegando adeguatamente numerosi aspetti dei complessi dei metalli di transizione, risulta essere limitata principalmente perché considera il legame atomo centrale-leganti come puramente elettrostatico. Evidenze sperimentali indicano invece che tale legame presenta anche carattere covalente. La teoria del campo dei leganti ricorre al modello dell'orbitale molecolare e prevede che gli orbitali molecolari del complesso siano una combinazione lineare degli orbitali del metallo e di quelli dei leganti di opportuna *simmetria*.

Consideriamo un complesso ottaedrico e vediamo innanzitutto quali orbitali sono coinvolti: i leganti impiegano le coppie solitarie degli atomi donatori e, tramite loro combinazione lineare, danno 6 orbitali detti orbitali del gruppo dei leganti (LGO) che puntano in direzione degli assi cartesiani e che possono dunque dare sovrapposizione con orbitali dello ione metallico con stessa simmetria.

Il metallo possiede 9 orbitali di valenza i 5  $nd$ , 1  $(n+1)s$  e i 3  $(n+1)p$  e non tutti possono dare sovrapposizione: i  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  puntano infatti tra gli assi là dove non ci sono leganti in un complesso ottaedrico. I  $t_{2g}$  restano orbitali di non legame, oppure possono essere coinvolti nella formazione di legami  $\pi$  con orbitali di opportuna simmetria dei leganti.

I restanti orbitali ( $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $s$ ) possono invece sovrapporsi con gli LGO: si ottengono così sei orbitali di legame ( $a_{1g} < t_{1u} < e_g$  in ordine crescente di energia) e sei di antilegame ( $e_g^* < a_{1g}^* < t_{1u}^*$ ). La rappresentazione di quanto descritto è riportata in Figura 1.1.6.1. I dodici elettroni degli

atomi donatori occupano gli orbitali di legame mentre gli elettroni del metallo si collocano prima di tutto negli orbitali di non legame e poi in quelli di antilegame.

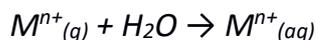


**Figura 1.1.6.1** Rappresentazione della combinazione degli orbitali di un metallo di transizione con gli orbitali del gruppo dei leganti in un complesso ottaedrico.

### 1.1.7 Stabilità dei composti di coordinazione in soluzione: costanti di stabilità e serie di Irving-Williams

Le reazioni di complessazione in soluzione sono reazioni di competizione con il solvente che si comporta da legante nei confronti degli ioni metallici. Quando si forma un complesso in soluzione, il legante va a sostituire una o più molecole di solvente della prima sfera di solvatazione dello ione metallico: affinché il complesso possa formarsi si devono considerare le forze relative di interazione tra ione e solvente e tra legante e solvente. La variazione di energia libera di solvatazione  $\Delta G^{\circ}_h$  dà

una misura dell'interazione tra cationi e solvente e si riferisce alla reazione tra lo ione metallico gassoso e il solvente liquido. Nel caso dell'acqua:



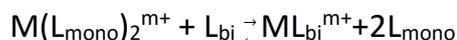
L'acqua, con la sua elevata costante dielettrica, è un ottimo solvente per specie ioniche e polari.

La stabilità di un complesso in soluzione dipende da numerosi fattori, i principali sono:

\* *Il tipo di atomi donatori*: secondo la teoria hard-soft, precedentemente illustrata, ioni metallici di tipo soft danno complessi più stabili con leganti con atomi donatori soft, mentre ioni metallici hard danno complessi più stabili con leganti hard.

\* *Il numero di atomi donatori del legante*: maggiore è il numero di atomi donatori del legante e più stabile risulta essere il legame tra questo e lo ione metallico: ciò è vero fintanto che il numero di atomi donatori non supera il numero di coordinazione dello ione nel complesso. Dal confronto tra la costante di stabilità di un complesso di un legante bidentato e quella dello stesso complesso con due leganti monodentati, si osserva che risulta favorito il complesso con il legante bidentato.

L'equilibrio, espresso nella formula seguente, risulta spostato a destra qualora i leganti mono e bidentato appartengano alla stessa categoria di composti:



Tale effetto è noto come *effetto chelato* e si osserva un effetto analogo anche per leganti polidentati.

La spiegazione di questo fenomeno risiede in diversi fattori:

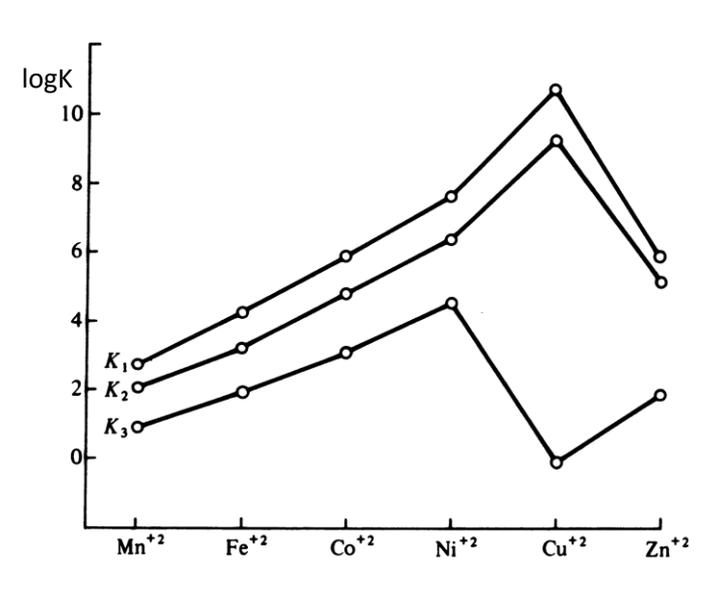
- nell'equilibrio da forma mono e polidentata i prodotti sono in numero maggiore rispetto ai reagenti favorendo lo spostamento verso i prodotti in termini di *entropia*;
- il solvente riesce a solvatare meglio  $n$  molecole di legante monodentato piuttosto che una di un legante  $n$ -dentato, ovvero l'energia libera di solvatazione è più negativa (più favorevole) per i monodentati;
- in termini di *probabilità* la formazione di un complesso di un legante polidentato è più favorita: una volta che si lega il primo atomo donatore i successivi si trovano vicini allo ione metallico e sono perciò facilmente accessibili.

\* *La struttura del legante*: leganti preorganizzati sono particolarmente favoriti perché ancora prima di coordinarsi allo ione presentano la stessa struttura che adottano nel complesso e ciò implica che non dovranno spendere energia per adattare la propria struttura a quella coordinativa finale. Un

esempio di questa tendenza è dato dall'*effetto macrociclico*: un complesso di un legante ciclico è più stabile rispetto ad un complesso con un analogo legante a catena aperta.

\**Caratteristiche degli ioni metallici e serie di Irving-Williams*: la stabilità dei complessi dipende dalla natura hard-soft dello ione, dalle sue dimensioni rispetto al legante e dall'effetto del campo cristallino. Tradizionalmente si riporta l'andamento della stabilità dei complessi ottaedrici ad alto spin degli ioni bivalenti dei metalli della prima serie di transizione dal Mn allo Zn (Figura 1.1.7.1). Il grafico in Figura 1.1.7.1 riporta il logaritmo delle costanti di equilibrio ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ) per l'aggiunta successiva di tre molecole di etilendiammina a questi ioni. È possibile così evidenziare l'andamento  $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ , detto serie di *Irving Williams*, che è rispettato sia per  $K_1$  che per  $K_2$ , mentre per  $K_3$  si nota un brusco abbassamento del valore del  $\log K_3$  in corrispondenza di  $Cu^{2+}$ . L'ordine osservato dipende da diversi contributi:

- *Diversa stabilizzazione del campo dei leganti*: tutti i complessi sono ottaedrici ad alto spin. Vediamo nel dettaglio le diverse configurazioni:  $Mn^{2+}$  è un  $d^5$  e non risente pertanto della CFSE, mentre per i successivi ioni la stabilizzazione dovuta al campo cristallino è presente e cresce nella serie passando da  $Fe^{2+}$  ( $d^6$ ) a  $Ni^{2+}$  ( $d^8$ ). Mentre per  $Cu^{2+}$  ( $d^9$ ) la CFSE è minore e nulla per  $Zn^{2+}$  ( $d^{10}$ );



**Figura 1.1.7.1** Grafico dei logaritmi delle costanti di stabilità dei complessi degli ioni  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  con etilendiammina, relative all'aggiunta successiva di tre molecole di legante.

- *Dimensione degli ioni*: in assenza del contributo della CFSE, maggiore è la carica dello ione metallico più grande è la stabilizzazione del complesso. Avanzando nella serie la dimensione degli ioni di pari carica diminuisce e la densità di carica aumenta. Lo  $Zn^{2+}$  è più densamente carico di  $Mn^{2+}$  e dà infatti complessi più stabili (a parità di legante);
- **Effetto Jahn Teller**: spiega la maggiore stabilità dei complessi  $Cu^{2+}$  con una e due molecole di etilendiammina, rispetto a quelli di  $Ni^{2+}$ , inattesa sulla base della CFSE, e dovuta all'avvicinamento allo ione metallico dei leganti in posizione equatoriale come conseguenza dell'allungamento dei legami assiali. Analogamente spiega come la coordinazione della terza molecola di etilendiammina sia sfavorita da questo allungamento dei legami assiali.

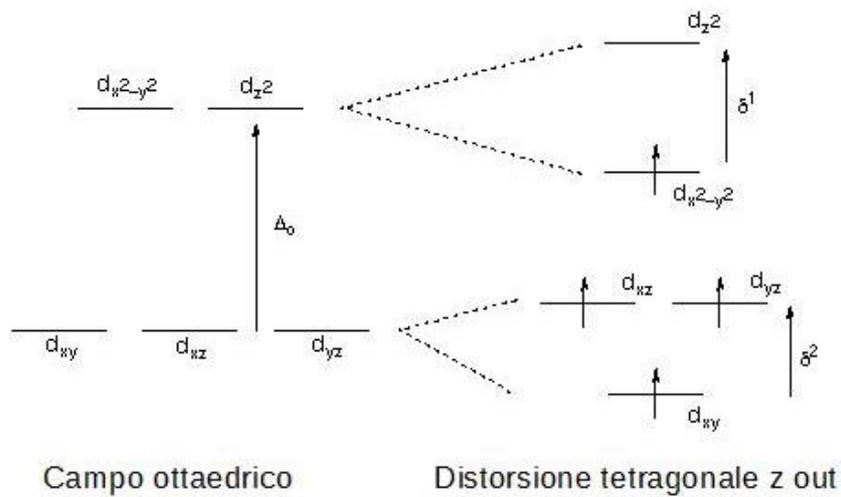
### 1.1.8 Teorema di Jahn-Teller

Il teorema di Jahn Teller afferma che *per una molecola non lineare in uno stato elettronicamente degenere deve avvenire una distorsione per abbassare la simmetria, eliminare la degenerazione e abbassare l'energia*. La distorsione mantiene il centro di simmetria e può avvenire per avvicinamento di due leganti lungo l'asse  $z$  (*distorsione tetragonale z in*) o per loro allontanamento (*distorsione tetragonale z out*) e quest'ultima è la condizione generalmente più comune.

Nel caso della distorsione di tipo  $z out$  l'allontanamento di due leganti lungo l'asse  $z$  provoca una stabilizzazione di tutti gli orbitali  $d$  che hanno componente  $z$  e un conseguente innalzamento in energia dei restanti (Figura 1.1.8.1). La separazione degli orbitali  $e_g$  è molto maggiore di quella tra i  $t_{2g}$ :  $\delta_1 \gg \delta_2$ .

Per alcune configurazioni elettroniche tale distorsione può comportare una stabilizzazione ed il teorema prevede che ogni volta che si ha stabilizzazione la distorsione ha luogo.

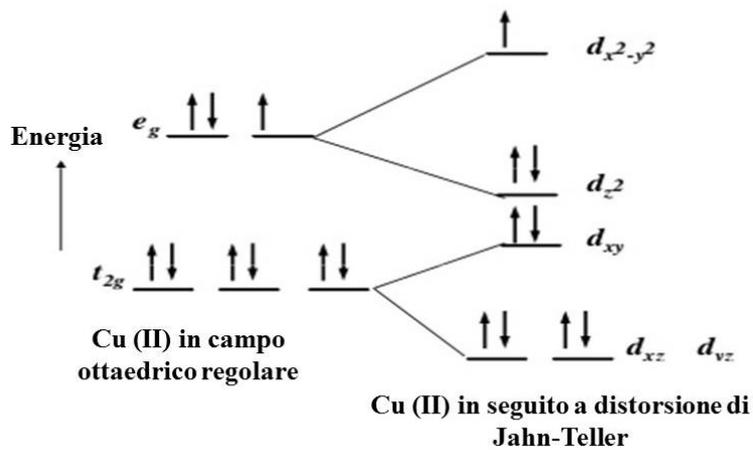
Consideriamo dapprima il caso di complessi ad *alto spin* (campo debole). Le configurazioni coinvolte sono la  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^4$ ,  $d^6$ ,  $d^7$  e  $d^9$ . Particolarmente favorite sono le  $d^4$  e  $d^9$  che danno luogo a distorsioni importanti; per le altre invece le distorsioni saranno di minore entità e talvolta non apprezzabili. Nel caso di complessi a *basso spin* (campo forte) le configurazioni stabilizzate sono  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^7$  e  $d^9$ ; in questo caso molto favorite dalla distorsione sono le  $d^7$  e  $d^9$ .



**Figura 1.1.8.1** *Splitting* degli orbitali *d* in seguito ad una distorsione tetragonale z out.

Per quanto riguarda invece la distorsione *z in* possono essere fatte identiche considerazioni ma tenendo conto che l'ordine all'interno degli orbitali  $t_{2g}$  ed  $e_g$  è invertito.

Tornando alla serie degli ioni bivalenti della prima serie di transizione, il teorema di Jahn Teller prevede forti distorsioni per complessi di  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 1.1.8.2), a basso spin di  $\text{Co}^{2+}$ , ad alto spin di  $\text{Cr}^{2+}$ .



**Figura 1.1.8.2** *Splitting* degli orbitali *d* dello ione  $\text{Cu(II)}$  per effetto Jahn Teller.

Il fatto che la stabilizzazione di  $\text{Cu}^{2+}$  diminuisca bruscamente quando lo ione si lega alla terza molecola di etilendiammina,  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ , dipende proprio dal fatto che in quel caso lo ione perde la stabilità dovuta alla distorsione *z out*. Il complesso bis(etilendiammina)  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  può infatti dare facilmente distorsione *z out* ponendo le due molecole di etilendiammina in posizione equatoriale e allontanando le due molecole di acqua in posizione assiale. Mentre nel caso del complesso di tris(etilendiammina) le molecole di legante occuperanno anche le posizioni assiali, facendo sì che la molecola non possa distorcersi tetragonalmente senza che vengano poste in tensione almeno due delle molecole di legante o non possa distorcersi affatto.

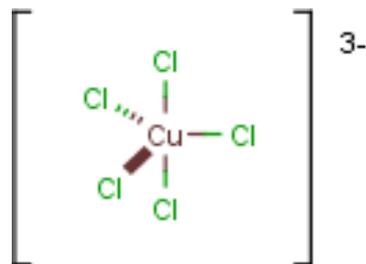
## 1.2 Metalli

Il presente lavoro di tesi è incentrato sullo studio di complessi di Cu e Zn. Nei successivi capitoli verranno sommariamente riportate le principali caratteristiche dei composti di coordinazione di questi metalli.

### 1.2.1 Rame

Il rame fa parte della prima serie di transizione e possiede configurazione elettronica  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ . Il numero di ossidazione più alto per il rame è +4 nel fluorocomplesso  $[\text{CuF}_6]^{2-}$ ; i suoi stati di ossidazione più comuni sono +3, +1 e, soprattutto in soluzione, +2.

- I composti di coordinazione di Cu(III) sono facilmente riducibili.
- Cu(II) è lo stato più tipico del rame essendo il più stabile. Sali semplici si formano con tutti gli anioni eccetto  $\text{CN}^-$  e  $\text{I}^-$  i quali formano composti covalenti con Cu(I) insolubili in  $\text{H}_2\text{O}$ . I sali rameici si sciolgono in acqua dando l'esaacquoione  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  di colore azzurro tenue. I numeri di coordinazione più tipici sono 4, 5 e 6; da sottolineare che l'esacoordinazione dà geometrie irregolari per *effetto Jahn Teller*. A numero di coordinazione 4 la geometria quadrata planare è rara ma possibile e richiede leganti non voluminosi a campo forte che possano dare legami  $\pi$  sufficientemente forti da compensare la perdita di energia nell'instaurarsi di una tetracoordinazione piuttosto che di una esacoordinazione. A numero di coordinazione 5 Cu(II) può dare complessi a geometria *bipiramidale pentagonale* come il pentaclorocuprato  $[\text{Cu}(\text{Cl})_5]^{3-}$  (si veda Figura 1.2.1.1).



**Figura 1.2.1.1** Geometria del complesso pentaclorocuprato  $[\text{Cu}(\text{Cl})_5]^{3-}$ .

Il rame (II) forma inoltre complessi molto stabili con leganti ***N-donatori*** :

- con ammine dà complessi di tipo  $[\text{Cu}(\text{NR}_3)_4]^{2+}$  che possono coordinare una quinta molecola solo in soluzione concentrata del legante.
- le ammine bidentate hanno scarsa tendenza a dare complessi trischelati per effetto Jahn Teller.
- Cu(I) in soluzione dismuta a Cu metallico e Cu(II) e i suoi complessi sono pertanto buoni agenti riducenti. Essi possono essere stabilizzati da leganti  $\pi$  accettori. La geometria tipica è *tetraedrica* come in  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L-L})_2]^+$  dove L-L è bipyridina o fenantrolina.

## 1.2.2 Zinco

Lo zinco è l'ultimo elemento della prima serie di transizione e possiede configurazione elettronica  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ . Essendo un  $d^{10}$  lo zinco, così come i restanti metalli del gruppo, possiede poche caratteristiche tipiche dei metalli di transizione e la sua chimica è principalmente quella dello stato +2. La configurazione sfericamente simmetrica del  $d^{10}$  non fornisce nessuna stabilizzazione del campo cristallino, pertanto i numeri di coordinazione sono dettati da altri fattori, quali:

- dimensioni relative catione-legante
- ingombro sterico dei leganti
- carica dei leganti

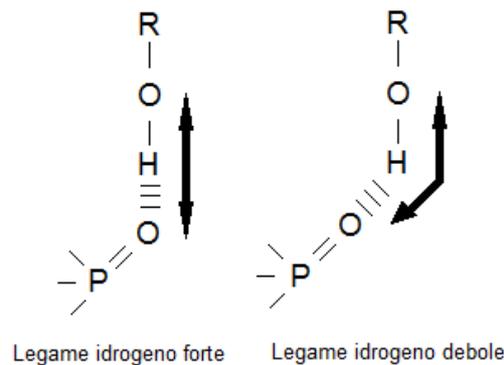
Per prevedere la geometria del complesso si ricorre alla teoria della repulsione delle coppie elettroniche nello stato di valenza (VSEPR).

Avendo moderato carattere *hard*,  $Zn^{2+}$  tende a legare leganti con atomi ***N-donatori*** e ***O-donatori*** dando complessi tipicamente *tetraedrici* o *ottaedrici* con, per esempio,  $NH_3$ , biperidina ed etilendiammina. Ottaedrico è anche l'esaacquoione  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ .

### 1.3 Chimica supramolecolare<sup>2</sup>

La chimica supramolecolare è quel ramo della chimica che studia sistemi molecolari complessi costituiti da componenti chimici tenuti insieme reversibilmente da forze intermolecolari non covalenti; tali specie chimiche vengono definite *addotti supramolecolari*. In prima approssimazione si può ritenere che le forze deboli che tengono uniti gli addotti siano additive. Per cui, anche se l'energia di una singola interazione debole è di molto inferiore a quella di un legame covalente (si confrontino ad esempio i 2kJ/mol per le forze di dispersione contro 350 kJ/mol di un tipico legame covalente singolo), complessivamente l'addotto può godere di elevata stabilità grazie ad un *elevato numero di interazioni* deboli. Inoltre la presenza di legami deboli conferisce all'addotto una grande versatilità poiché le molecole di cui è costituito possono con facilità rompere localmente alcuni legami modificando così la propria posizione relativa senza compromettere l'integrità complessiva dell'addotto. Le interazioni non covalenti che interessano la formazione di addotti includono:

- *Interazioni elettrostatiche (ione-ione, ione-dipolo, dipolo-dipolo)*: si basano sulla forza di attrazione coulombiana tra cariche opposte. Le interazioni ione-ione non sono direzionali a differenza di quelle ione-dipolo che richiedono un'orientazione adeguata del dipolo affinché l'interazione sia massimizzata. Le interazioni elettrostatiche sono le più forti tra le non-covalenti (un'interazione ione-ione è mediamente 250 kJ/mol);
- *Legame a idrogeno*: è l'interazione che si manifesta quando un atomo di idrogeno è legato a due o più atomi fortemente elettronegativi (come F, O o N) o in presenza di sistemi fortemente polarizzati. La natura del legame a idrogeno è principalmente ionica ma può comprendere un certo contributo di tipo covalente; l'energia associata al legame risulta essere complessivamente inferiore sia a quella covalente che a quella ionica con valori compresi tra 10-60 kJ/mol. Inoltre tale legame risulta dotato di una certa direzionalità (si veda Figura 1.3.1): esso è massimizzato quando gli atomi coinvolti sono lineari, ma sono possibili anche ulteriori geometrie che danno luogo a legami di energia inferiore.

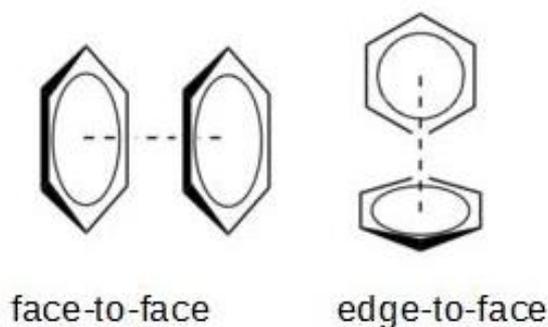


**Figura 1.3.1** Rappresentazione di due legami a idrogeno diversamente direzionati.

Questa caratteristica di direzionalità è di massima importanza in ambito biologico, ad esempio nel DNA la cui complessa struttura a doppia elica è tenuta insieme da specifici legami a idrogeno tra le basi azotate degli acidi nucleici. La relativamente elevata energia e la direzionalità del legame a idrogeno lo rendono pertanto un ottimo strumento nella progettazione di molecole complesse;

- *Forze di Van der Waals*: tra queste fanno parte le interazioni *ione-dipolo indotto*, *dipolo permanente-dipolo indotto* e le forze di London (*dipolo istantaneo-dipolo indotto*). Nei primi due casi uno ione o un dipolo possono indurre dipoli in molecole neutre apolari o in atomi; l'intensità dell'interazione dipende dalla capacità dello ione o del dipolo di polarizzare la nube elettronica della specie neutra. Una misura di questa capacità è la *polarizzabilità* ( $\alpha$ ) della molecola, spesso espressa come volume di polarizzabilità. Essendo  $\alpha$  in genere molto piccola, le energie associate a queste interazioni sono a loro volta molto piccole e possono essere avvertite solo a breve distanza: presentano infatti una dipendenza inversamente proporzionale alla quarta potenza della distanza, nel caso dello ione, e alla sesta potenza della distanza, nel caso del dipolo permanente. Le *forze di dispersione di London* dipendono invece dalla formazione di dipoli istantanei qualora nelle molecole il moto degli elettroni sia tale per cui *istantaneamente* il baricentro delle cariche negative non coincida più con quello delle cariche positive. Il dipolo istantaneo così formato può indurre dipoli in molecole vicine. Anche queste sono forze molto deboli e dipendono dal reciproco della distanza alla sesta;

- *Interazioni di stacking  $\pi$ - $\pi$* : questo tipo di interazione s'instaura tra due sistemi, un  $\pi$ -elettronricco (ad esempio sistemi aromatici legati a gruppi elettron-donatori) e un  $\pi$ -elettronpovero (ad esempio sistemi aromatici legati a gruppi elettron-attrattori). L'interazione nasce per sovrapposizione di orbitali  $p$  in sistemi  $\pi$  coniugati e può instaurarsi in due modi "face-to-face" e "edge-to-face" come rappresentato in Figura 1.3.2:



**Figura 1.3.2** Rappresentazione delle interazioni  $\pi$ -stacking: a sinistra, face-to-face mentre a destra edge-to-face.

Tale interazione riveste un ruolo importante in ambito biologico in quanto è presente in numerose strutture contenenti anelli aromatici: DNA, RNA, peptidi e proteine. Nel DNA, per esempio, esso stabilizza ulteriormente la struttura a doppia elica: la basi azotate dei nucleotidi si vengono a disporre parallelamente l'una sull'altra, permettendo così la sovrapposizione degli orbitali e massimizzando l'interazione di *stacking*.

## 1.4 Materiali di carbonio

Materiali aventi superfici grafitiche di elevata estensione, come carbone attivo e nanotubi di carbonio, sono largamente impiegati in numerosi campi: dalla purificazione di gas e liquidi a processi estrattivi alla catalisi in fase eterogenea, grazie principalmente alla loro estesa area superficiale e alla capacità di dare adsorbimento.

Funzionalizzando tali materiali con leganti poliamminici è possibile rendere selettive alcune loro proprietà, già industrialmente sfruttate, al fine, auspicabile, di migliorarne le prestazioni.

### 1.4.1 Carbone attivo <sup>3</sup>

Il carbone attivo è un materiale costituito principalmente da carbonio amorfo e caratterizzato dalla presenza di piccoli e numerosi *pori* che incrementano l'area superficiale disponibile per l'adsorbimento. Può essere ottenuto da materie prime ad alto tenore di carbonio (legno, torba, carbone) per pirolisi e successiva insufflazione di gas ad alte temperature o per trattamento termico in presenza di acidi o basi. Il tipo di processo scelto determina le caratteristiche specifiche del materiale, quali area specifica, porosità, carattere acido base, etc. Il carbone attivo può essere impiegato nel trattamento dell'aria e delle acque di scarico industriali, nei processi di potabilizzazione delle acque, come supporto per la realizzazione di catalizzatori, nel recupero dei solventi.

Un tipo di funzionalizzazione del carbone attivo che permette di controllare l'introduzione delle funzioni è quella di tipo arene-spaziatore-funzione: il centro arenico, soprattutto se fortemente polarizzato, si adsorbe irreversibilmente sul carbone tramite interazioni elettrostatiche, di Van der Waals e *stacking*  $\pi$ - $\pi$ . Il centro arenico adsorbito non può interagire con le specie in soluzione avendo i sostituenti bloccati, mentre la funzione, separata dalla superficie da un braccio di opportuna lunghezza, può dare interazione. In questo modo sono stati preparati diversi materiali ibridi funzionalizzati con svariati recettori ed è stato osservato uno stretto legame tra la funzione introdotta e le proprietà superficiali del materiale. Un aspetto cruciale per la preparazione di questi materiali è rappresentato dalla porosità del carbone: carboni attivi con elevate aree specifiche non sono adatti alla realizzazione di questi materiali. Infatti, a causa della loro alta microporosità, l'adsorbimento della funzione desiderata può portare all'ostruzione dei pori creando situazioni di ingombro sterico e tensione che portano ad alterare la capacità coordinativa del legante. Un carbone con minore area superficiale è perciò più adatto alla realizzazione di materiali ibridi di questo tipo.

### 1.4.2 Nanotubi di carbonio <sup>4,5,6</sup>

Un sistema adsorbente più omogeneo rispetto al carbone attivo è rappresentato dai nanotubi di carbonio.

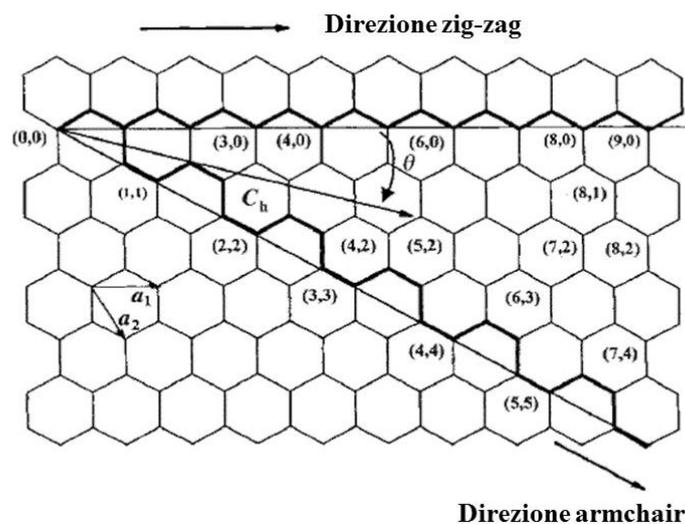
I nanotubi di carbonio (*carbon nanotubes CNTs*) sono forme allotropiche del carbonio aventi nanostruttura cilindrica e facenti parte della famiglia strutturale del fullerene. Il corpo di un nanotubo è costituito da esagoni mentre le strutture di chiusura possono essere a loro volta esagoni o pentagoni. Il diametro è compreso tra 0,7 nm e 10 nm; l'elevato rapporto tra lunghezza e diametro (dell'ordine di  $10^4$ ) permette di considerare i nanotubi come nanostrutture monodimensionali e conferisce loro proprietà uniche.

Il legame chimico dei nanotubi è composto interamente da legami covalenti tra C  $sp^2$ , simili a quelli nella grafite, che rendono questi materiali tra i più forti finora scoperti in termini di resistenza alla trazione e modulo di elasticità.

Un nanotubo può essere visto come un avvolgimento su se stesso di un piano di grafene secondo angoli specifici e discreti. È possibile allora, per una scelta di vettori primitivi  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  del reticolo esagonale, descrivere un nanotubo a singola parete (*single walled nanotube SWCNT*) tramite il vettore chirale  $C_h$ , che indica la direzione di arrotolamento della grafite rispetto all'asse del tubo (Figura 1.4.2.1):

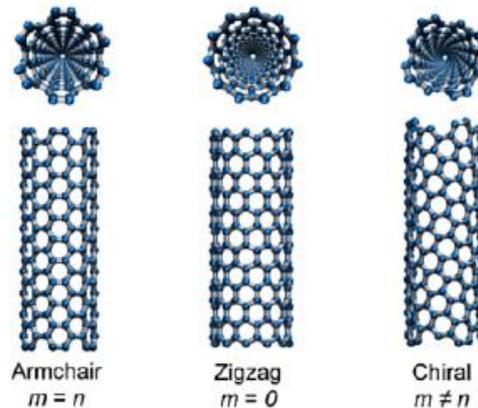
$$C_h = na_1 + ma_2 \quad \text{con } n, m \text{ numeri interi}$$

Gli indici  $(n, m)$  definiscono il numero di vettori unitari lungo due direzioni del reticolo cristallino del grafene.



**Figura 1.4.2.1** Il vettore chirale  $C_h$  nel piano.

Se  $m=0$  i nanotubi sono detti a *zig-zag*, mentre se  $n=m$  sono detti ad *armchair*. Tuttavia la famiglia più vasta di nanotubi, detti chirali, è quella con  $m$  ed  $n$  arbitrari (Figura 1.4.2.2).



**Figura 1.4.2.2** SWCNT nei tre possibili avvolgimenti.

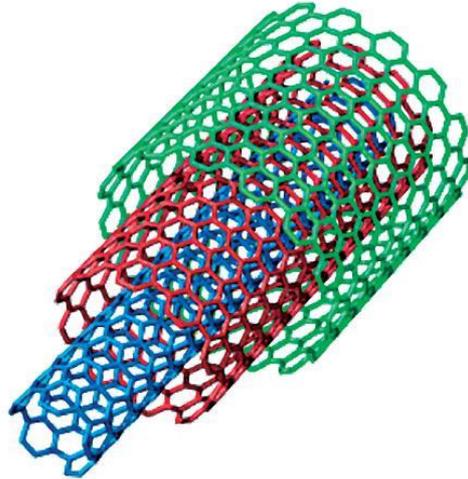
Il diametro di un nanotubo ideale può essere calcolato dagli indici ( $n$ ,  $m$ ) secondo la formula seguente:

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}, \quad \text{dove } a = 0.246 \text{ nm}$$

La classificazione secondo gli indici risulta di particolare importanza poiché dalla struttura, nello specifico dal diametro e dalla chiralità, dipendono le proprietà del nanotubo. A seconda dei valori assunti dagli indici ( $n, m$ ) il nanotubo può mostrare una conduttività elettrica tipica di un metallo o di un semiconduttore. Questo accade poiché il band gap tra la banda di valenza ( $\pi$ ) e quella di conduzione ( $\pi^*$ ) dipende proprio dalla struttura del nanotubo: in particolare se  $n=m$  il nanotubo è metallico, se  $n-m=3k$  il nanotubo si comporta da semiconduttore con un piccolo band gap, altrimenti il nanotubo è un moderato semiconduttore. Tuttavia esistono eccezioni a questa regola dovute, nel caso di nanotubi con piccoli diametri, ad effetti di curvatura che possono influenzare pesantemente le proprietà elettriche del nanotubo.

Finora sono stati citati nanotubi a singola parete, tuttavia esistono anche sistemi a parete multipla (*multi-walled carbon nanotubes MWCNTs*) che consistono in più strati di grafene arrotolati in tubi concentrici. Esistono due modelli che descrivono i *MWCNTs*: l'uno, più comune, prevede più fogli di grafite coassiali (Figura 1.4.2.3); l'altro invece un unico foglio arrotolato su se stesso. La distanza tra

i vari strati di grafite è approssimativamente di 3.4 Å e ciascuno di essi può essere descritto come un *SWCNT* che quindi può essere metallico o semiconduttivo.



**Figura 1.4.2.3** Nanotubo a parete tripla.

La mobilità telescopica dei gusci interni dei nanotubi a multi-parete e le loro uniche proprietà meccaniche permettono l'uso di questi materiali nello sviluppo di dispositivi nanomeccanici.

Una particolare tipologia di nanotubi a multi-parete è rappresentata dai *double-walled (DWCNTs)*. Costituiti da due strati grafenici, i *DWCNTs* hanno morfologia e proprietà simili ai nanotubi a singola parete ma sono chimicamente più resistenti. Ciò risulta di particolare importanza nei processi di funzionalizzazione, quando cioè vengono inserite funzioni chimiche sulle pareti del nanotubo al fine di conferire al materiale nuove proprietà. Un tipo di funzionalizzazione, detta covalente, può comportare su nanotubi a singola parete la rottura parziale o totale di legami C=C generando dei "fori" nella struttura del nanotubo e modificandone quindi le proprietà meccaniche ed elettriche. Nel caso invece dei *DWCNTs*, solamente la parete più esterna viene modificata mantenendo intatta la più interna e preservando perciò le caratteristiche originarie del materiale.

In genere però si preferisce adottare metodi di funzionalizzazione non covalente basati su forze di Van der Waals e interazioni  $\pi$ - $\pi$  per adsorbimento superficiale di sistemi arenici o di metallo-porfirine.

Date le loro uniche proprietà meccaniche e conduttive i nanotubi possono essere impiegati in numerosi ambiti quali la microelettronica (come supercapacitori, transistor ad emissione di campo), nella realizzazione di fibre di rinforzo di materiali compositi, in alternativa alle comuni fibre in carbonio, al kevlar o alle fibre di vetro, in dispositivi biomedici come, ad esempio, muscoli artificiali. Possono essere inoltre impiegati come sensori chimici poiché la conduttanza dei nanotubi dipende fortemente dalla struttura atomica, dal drogaggio chimico e dalle condizioni ambientali. Ad esempio, le molecole di  $\text{NO}_2$  si legano al nanotubo con trasferimento di carica dall'atomo di C alla molecola di  $\text{NO}_2$  e ciò porta ad un drogaggio di tipo p del nanotubo: l'aumento di lacune nel nanotubo causa un incremento della sua conduttanza. Possono essere inoltre usati nell'eliminazione di gas tossici e risultano, rispetto al carbone attivo, più efficienti poiché permettono una maggiore interazione tra la superficie interna e le molecole di gas tossici che vi scorrono all'interno.

Infine, un'ulteriore applicazione dei nanotubi di carbonio funzionalizzati con recettori per specie cariche si trova nella catalisi in fase eterogenea, come supporto di catalizzatori. La maggiore omogeneità dei nanotubi rispetto al carbone attivo consentirebbe una ricopertura più uniforme della superficie del nanotubo con il recettore.

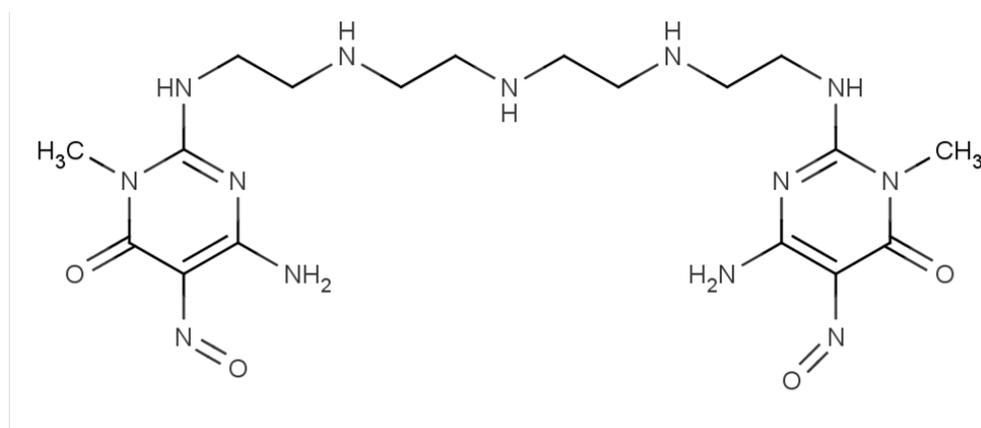
## 2 Obiettivi della ricerca

Il presente lavoro di tesi si inquadra in un progetto di ricerca che si pone come obiettivo la preparazione di nanotubi di carbonio a parete multipla (*MWCNTs*) e di carbone attivo (AC) funzionalizzati, per adsorbimento superficiale, con leganti poliamminici in grado di dare complessi con metalli di transizione, e l'uso dei materiali ibridi *MWCNT*-legante-metallo, così ottenuti, come catalizzatori eterogenei in reazioni di accoppiamento di Sonogashira,<sup>7</sup> e dei materiali ibridi AC-legante come agenti chelanti eterogenei per il recupero di ioni metallici da fasi acquose.

Il legante scelto per il mio lavoro è la pentaammina 1,4,7,10,13-pentaazatridecano (tetraetilenpentaammina, Tetren), che è stata terminalmente funzionalizzata con due gruppi nitroso-ammino-pirimidinici capaci di dare forti interazioni di *stacking* con la superficie grafitica dei nanotubi di carbonio e del carbone attivo. Il mio lavoro si è concentrato sulla sintesi e la caratterizzazione di questo legante (Figura 2.1) e sullo studio delle sue proprietà basiche e coordinative nei confronti degli ioni Cu(II) e Zn(II) in soluzione acquosa.

Il nome IUPAC del legante è 6-amino-2-[13-(4-amino-1-metil-5-nitroso-6-ossido-1,6-diidropirimidin-2-il)-1,4,7,10,13-pentaazatridecan-1-il]-3-metil-5-nitroso-3,4-diidropirimidin-4-one.

Inizialmente sono state studiate le proprietà acido-base del legante, determinandone le costanti di protonazione per via potenziometrica e studiandone lo spettro UV-Vis. Successivamente si è proceduto, facendo uso delle stesse tecniche, allo studio della stabilità di complessi del legante con Cu(II) e Zn(II).



**Figura 2.1:** Il legante LH<sub>2</sub>: 6-amino-2-[13-(4-amino-1-metil-5-nitroso-6-ossido-1,6-diidropirimidin-2-il)-1,4,7,10,13-pentaazatridecan-1-il]-3-metil-5-nitroso-3,4-diidropirimidin-4-one.

## 3 Parte sperimentale

In questo capitolo verranno riportate le tecniche analitiche impiegate per la caratterizzazione del legante e dei suoi complessi e i metodi di sintesi.

### 3.1 Misure potenziometriche

Le proprietà acido base del legante e le costanti di equilibrio dei suoi complessi con Cu(II) e Zn(II) sono state determinate tramite titolazione acido-base potenziometrica. Le titolazioni sono state eseguite a  $298.1 \pm 0.1$  K in soluzione di NaCl 0.1M (mezzo ionico) preparata a partire dal prodotto commerciale di elevata purezza. La base impiegata per le titolazioni è una soluzione di NaOH standard 0.1M.

Tutte le soluzioni sono state preparate impiegando acqua bidistillata, passata attraverso un sistema di purificazione Millipore, che garantisce l'eliminazione di specie ioniche e composti organici, disareata per ebollizione e successivamente raffreddata e mantenuta in ambiente inerte.

La concentrazione del legante in tutte le titolazioni è stata di circa  $10^{-3}$  M. Nello studio degli equilibri di complessazione è stato variato il rapporto tra le concentrazioni di legante e metallo per poter verificare o meno la formazione di specie complesse con diversa stechiometria: per il Cu(II) i rapporti sono stati (legante-metallo) 1:0.8, 2:1, 1:0.9, 1:3, 1:1.8, 1:4 mentre per lo Zn(II) 1:0.8, 1:1.8 e 2:1. Sono state usate soluzioni standard di  $\text{CuCl}_2$  0.1927 M e  $\text{ZnCl}_2$  0.1857 M.

Le misure potenziometriche sono state effettuate mediante un sistema potenziometrico automatizzato costituito dalle seguenti parti:

- Potenzimetro da ricerca Metrohm 713 pH meter
- Buretta automatica Metrohm 665 Dosimat da 1 ml
- Agitatore meccanico Metrohm 728 Stirrer
- Cella termostatica della capacità di circa 25 mL termoregolata mediante circolazione di

acqua

- Elettrodo combinato Hamilton Liq-Glass
- Personal computer dotato di interfaccia

L'elettrodo combinato è stato calibrato per la misura della concentrazione di protoni titolando quantità note di HCl 0.1M con una soluzione standard di NaOH 0.1M; il punto equivalente è stato ricavato con il metodo GRAN che fornisce il potenziale di elettrodo standard  $E^\circ$  e il prodotto ionico dell'acqua nel mezzo ionico impiegato ( $pK_w = 13.78$  in NaCl/NaOH a  $298.1 \pm 0.1$  K).

Tutte le misure sono state effettuate con un rigoroso controllo della temperatura, impiegando una cella potenziometrica termostata a circolazione d'acqua. Durante le misure un flusso continuo di  $N_2$  è stato mantenuto all'interno della cella allo scopo di evitare la carbonatazione delle soluzioni studiate. Prima di raggiungere la cella, il gas è stato fatto passare attraverso una bottiglia di lavaggio contenente una soluzione concentrata di NaOH e, successivamente, attraverso una bottiglia di lavaggio contenente lo stesso mezzo ionico impiegato nelle misure potenziometriche, al fine di rimuovere eventuali tracce di  $CO_2$  presenti in  $N_2$  e di presaturare il gas in vapore acqueo prima di introdurlo nella cella potenziometrica.

Il calcolatore è collegato mediante un'interfaccia al potenziometro e, sulla base dello schema fornitogli dal programma, controlla il sistema di misura regolando le aggiunte di soluzione titolante ed eseguendo le letture dei valori di forza elettromotrice. Il programma richiede 7 parametri iniziali d'input, che sono scelti in modo da definire le caratteristiche dell'acquisizione delle misure potenziometriche:

- (1) numero massimo di letture
- (2) intervallo di tempo fra due letture
- (3) tolleranza sulla deviazione standard
- (4) tolleranza sulla deriva
- (5) volume di titolante aggiunto inizialmente
- (6) volume di titolante da aggiungere complessivamente
- (7) incremento di volume del titolante

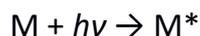
Inseriti questi dati, il computer inizia a raccogliere i valori di f.e.m. misurati dal potenziometro. Nell'intervallo di tempo stabilito secondo il parametro 2 vengono raccolti dieci valori di f.e.m. dei quali viene calcolata la media. Il valore medio così determinato (lettura) viene memorizzato e visualizzato sul video accanto ad un numero progressivo. Tale procedura viene ripetuta fino ad ottenere un gruppo di 10 letture, delle quali il computer calcola il valore medio e controlla se la deviazione standard sul valore medio è maggiore o minore della tolleranza imposta (parametro 3). Nel primo caso, se il numero di letture effettuate è uguale al numero massimo prestabilito dal parametro 1, il computer memorizza e stampa sulla stessa riga il volume di titolante aggiunto, il valore medio delle ultime dieci letture, il numero di letture eseguite ed un segnale grafico che indica che la deviazione standard sul valore medio è superiore alla tolleranza imposta per la stessa. Se invece il numero di letture eseguite è inferiore al numero massimo imposto, il sistema effettua un'altra lettura, calcola il valore medio delle ultime dieci letture ed esegue nuovamente il controllo sulla deviazione standard. Tale sequenza può protrarsi fino al raggiungimento del numero massimo di letture imposto. Nel caso in cui la deviazione standard sul valore medio sia inferiore rispetto alla tolleranza imposta viene calcolata la differenza fra il primo ed il decimo valore di f.e.m. usati per calcolare il valore medio, controllando comunque che il valore assoluto di tale differenza non superi il valore fissato per la tolleranza sulla deriva (parametro 4). In questo modo vengono scartati quei valori che, pur rispettando la condizione imposta sulla deviazione standard, sono il risultato di una serie di letture di f.e.m. delle quali l'ultima è molto diversa dalla prima. Se questa condizione non è verificata viene eseguita un'altra lettura, controllato il nuovo valore medio ed i valori della deviazione standard e della deriva. Altrimenti il computer considera buona la misura, memorizza e stampa i dati e procede ad un'altra aggiunta.

A partire dalle curve sperimentali sono state ricavate le costanti di equilibrio utilizzando il programma di calcolo HYPERQUAD.<sup>8</sup>

## 3.2 Misure spettrofotometriche <sup>9</sup>

### 3.2.1 Cenni teorici

Quando viene colpita da una radiazione elettromagnetica di opportuna energia, una molecola può passare ad uno stato eccitato per assorbimento di energia:



Dove M è la specie nel suo stato fondamentale,  $h\nu$  è l'energia del fotone eccitante mentre  $M^*$  è la specie nel suo stato eccitato. Nella spettroscopia di assorbimento si misura la quantità di luce assorbita in funzione della lunghezza d'onda  $\lambda$ . La prima quantità viene definita *assorbanza* ed è pari al logaritmo in base 10 del rapporto tra potenza della radiazione incidente  $P_0$  e potenza della radiazione uscente P.

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \log \frac{1}{T} \quad \text{dove T è chiamata } \textit{trasmissione}.$$

Negli spettri si riporta dunque l'assorbanza in funzione della  $\lambda$  della radiazione.

L'assorbanza è direttamente proporzionale alla concentrazione della specie assorbente e tale proporzionalità è espressa dalla *legge di Lambert-Beer*:

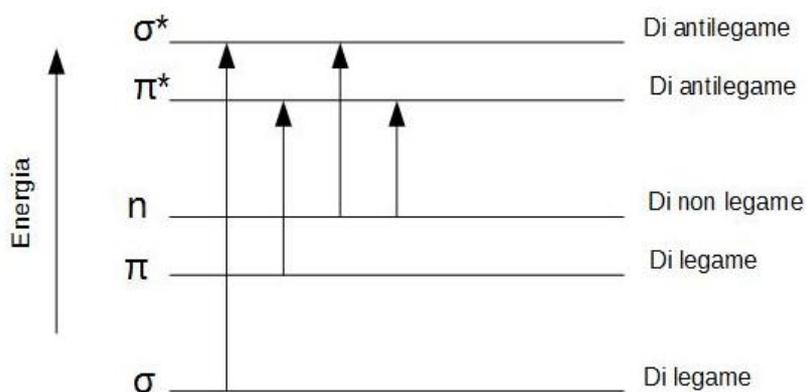
$$A = \epsilon bC$$

In cui b è il cammino ottico, C è la concentrazione espressa in *molarità* ed è  $\epsilon$  la costante di proporzionalità detta coefficiente di estinzione molare di dimensioni di  $[L \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}]$ .

La legge di Lambert-Beer è una legge limite valida solo se:

- la concentrazione dell'analita è inferiore a  $10^{-2}M$  dal momento che per concentrazioni superiori la distribuzione di carica di una particella può influenzare l'assorbività delle particelle vicine, alterando così la loro capacità di assorbire una radiazione ad una determinata lunghezza d'onda;
- la radiazione è monocromatica; nel caso di radiazioni policromatiche si hanno deviazioni dalla linearità.

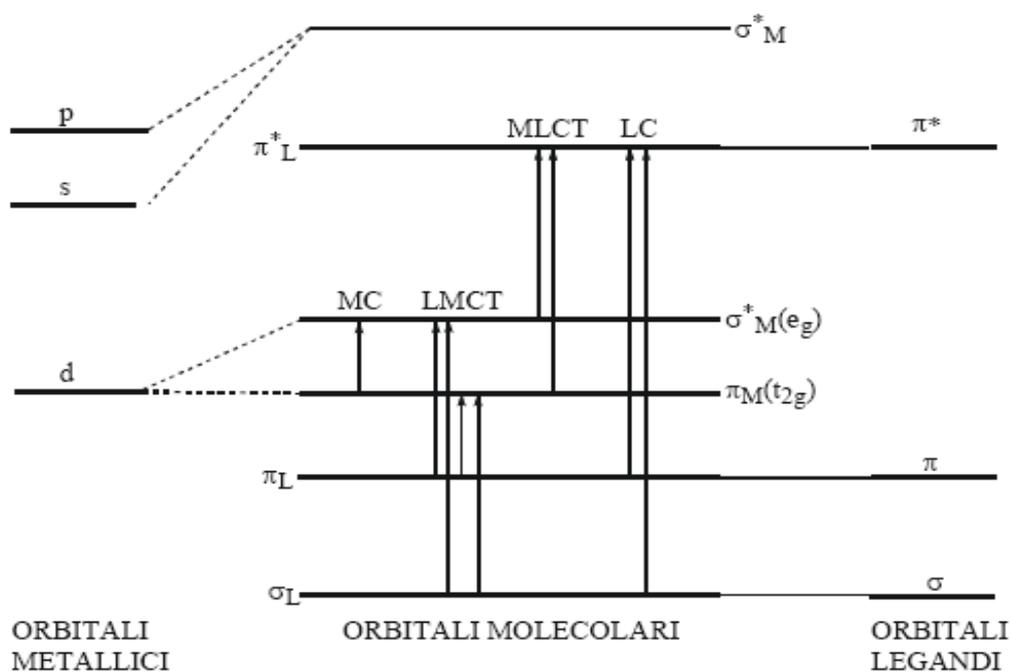
Eccitando molecole e ioni con radiazioni nel campo **UV-Vis (190-900 nm)** si provoca l'eccitazione *elettronica*, relativa ad elettroni di legame, accompagnata da transizioni vibrazionali e rotazionali. In particolare, nel caso di molecole organiche le transizioni elettroniche possibili sono schematizzate dalla Figura 3.2.1.1.



**Figura 3.2.1.1** Transizioni elettroniche in una molecola organica in seguito ad assorbimento di radiazione UV-Vis.

Tra tutte le possibili transizioni le più facilmente osservabili sono le  $\pi \rightarrow \pi^*$  e le  $n \rightarrow \pi^*$ . Molecole che possiedono gruppi funzionali insaturi e che danno perciò questo tipo di assorbimenti sono chiamate **cromofori**. In generale l'entità dell'assorbimento di una specie molecolare ad una data lunghezza d'onda  $\lambda$  dipende da  $\epsilon$  che può variare tra valori vicini a zero ad un massimo di  $10^5 \text{ L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ . Il valore che  $\epsilon$  può assumere dipende dalla probabilità che la transizione di interesse avvenga e dalla sezione di cattura della specie assorbente. Nel caso di transizioni  $\pi \rightarrow \pi^*$   $\epsilon$  assume valori tra  $10^3$  e  $10^5$  mentre per le  $n \rightarrow \pi^*$  tra 10 e  $10^2 \text{ L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ .

Ciò che comporta un abbassamento dell'energia degli orbitali  $\pi^*$ , come effetti della solvatazione o un aumento della delocalizzazione degli elettroni  $\pi$ , causa lo spostamento di una specifica banda a lunghezze d'onda maggiori e un aumento della probabilità della transizione, perciò un aumento del valore di  $\epsilon$  e quindi dell'intensità della banda.



**Figura 3.2.1.2** Transizioni elettroniche tra orbitali molecolari in un complesso di un metallo di transizione per assorbimento di radiazione UV-Vis.

Nel caso di complessi di *metalli di transizione* sono possibili 4 tipi di transizioni elettroniche in seguito ad assorbimento di radiazione UV-Vis (Figura 3.2.1.2):

- tra orbitali molecolari principalmente localizzati sul metallo (MC) ovvero transizioni d-d;
- tra orbitali molecolari principalmente localizzati sui leganti (LC);
- da un orbitale molecolare localizzato sul metallo ad uno localizzato sul legante: tale transizione è detta a *trasferimento di carica (MLCT metal to ligand charge transfert)*;
- da un orbitale molecolare localizzato sui leganti ad uno localizzato sul metallo: queste transizioni sono dette sempre a *trasferimento di carica (LMCT ligand to metal charge transfert)*.

Le MC avvengono spesso in seguito ad assorbimento di radiazione nel visibile, o del vicino IR o UV e sono perciò responsabili dei colori di numerosi complessi dei metalli di transizione. Le

bande che cadono nella regione UV possono sovrapporsi con le bande dovute a transizioni a trasferimento di carica, in genere molto più intense.

### 3.2.2 Strumento e misure

Lo spettrofotometro utilizzato nel presente lavoro è stato un Jasco V-670 (fotografia in Figura 3.2.2.1) a doppio raggio con singolo monocromatore che permette di coprire un range da 190 a 2500 nm. Lo strumento possiede due sorgenti, una a deuterio e una ad alogeno. Le misure sono state eseguite a 298K.



**Figura 3.2.2.1** Spettrofotometro Jasco V-670.

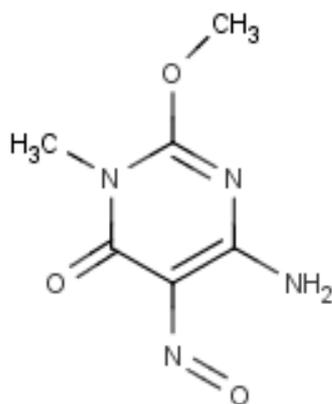
Le misure sono state fatte in celle al quarzo di cammino ottico 1cm con soluzioni del legante e dei suoi complessi preparate in acqua bidistillata. Le misure nell'intervallo tra 200 e 800 nm sono state fatte su soluzioni a concentrazione  $3.5 \times 10^{-5}$  M del legante preparate per diluizione di soluzioni di  $10^{-3}$  M, quest'ultime ottenute per pesata diretta del legante. Le misure solo nel campo visibile, condotte tra 450 e 700nm, sono state invece registrate su soluzioni a concentrazione  $10^{-3}$  M del legante. Per determinare le caratteristiche coordinative del legante con Cu(II) e Zn(II) sono stati misurati spettri a diversi valori di pH mantenendo fisso il rapporto legante-metallo. Sono state usate soluzioni standard di  $\text{CuCl}_2$  0.1927 M e  $\text{ZnCl}_2$  0.1857 M. Il

pH è stato variato per aggiunta di vapori di HCl al 37% e di una soluzione concentrata di NaOH e misurato con un elettrodo a vetro, preventivamente tarato con due tamponi standard a pH 4 e 7. Per il rame i rapporti legante-metallo studiati sono stati 1:1, 1:2, 2:1; per lo zinco invece 1:1 e 2:1.

Per determinare la variazione di assorbimento da parte del cromoforo in seguito alla coordinazione con gli ioni, sono stati inoltre registrati spettri a pH fisso variando stavolta il rapporto metallo-legante. Per il Cu(II) le soluzioni sono state fatte a partire da un rapporto metallo-legante di 0 fino a 2.5 per aggiunte progressive di 0.25 equivalenti di ione metallico; ciascuna soluzione è stata fissata a pH 7. Per lo zinco sono state preparate soluzioni con rapporto da 0 a 1 per aggiunte di 0.1 equivalenti di ione metallico e mantenute a pH 11.8.

### 3.3 Sintesi di LH<sub>2</sub>

La pirimidina (Figura 3.4.1) 6-amino-2-metossi-3-metil-5-nitroso-3,4-diidropirimidin-4-one è stata fornita già sintetizzata.<sup>10</sup>

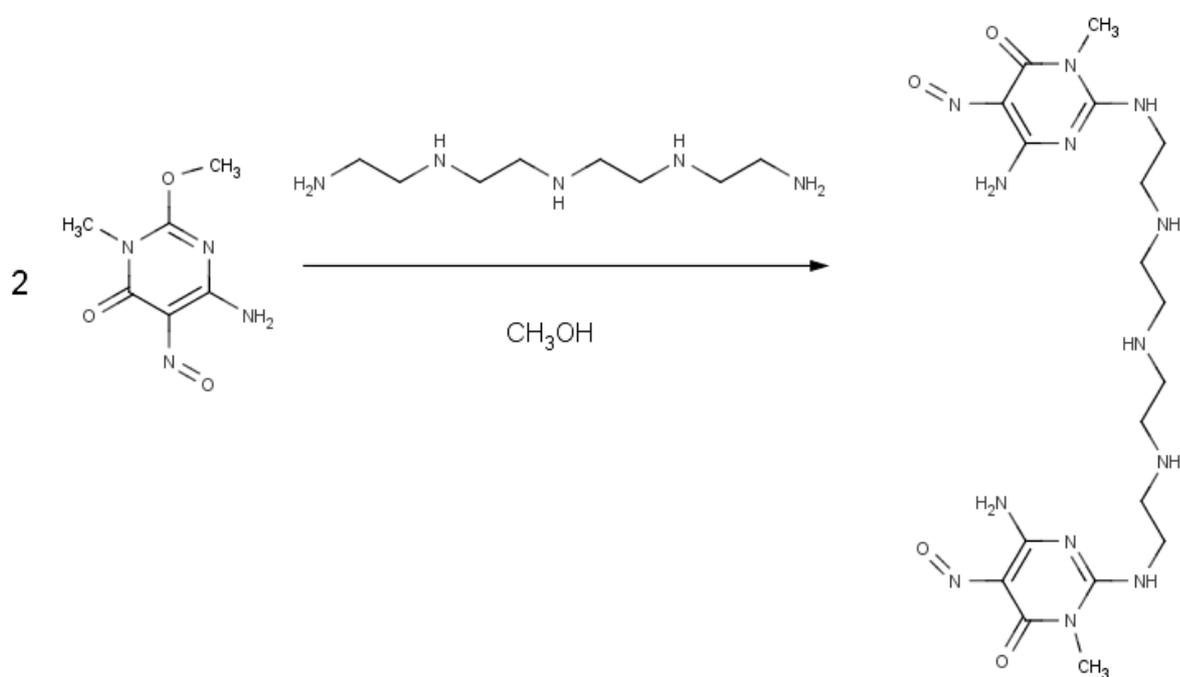


**Figura 3.4.1** 6-amino-2-metossi-4-metil-5-nitroso-3,4-diidropirimidin-4-one.

L'attacco delle due molecole di pirimidina alla tetraetilenpentammina (Tetren) all'87% è stato effettuato sciogliendo 0.53 g di quest'ultima in circa 120 mL di metanolo MeOH a cui sono stati aggiunti sotto agitazione 1.08 g totali di pirimidina, pari ad un eccesso del 10%, facendo aggiunte di circa una punta di spatola ogni 10 minuti. La reazione è stata lasciata avvenire a temperatura ambiente sotto agitazione per circa due ore. Sono state

successivamente aggiunte poche gocce di ammoniacca al 37% per eliminare l'eccesso di pirimidina e si è tenuto ancora il tutto sotto agitazione per mezz'ora. La pirimidina in eccesso viene così convertita nella 2,4-diammino-1-metil-5-nitroso-6-ossopirimidina molto insolubile. La sospensione è stata tenuta in frigorifero per tutta la notte per permettere la completa precipitazione di quest'ultimo composto. Il giorno successivo è stata filtrata su filtro a pieghe. Il filtrato è stato portato a secchezza al rotavapor. Si è infine ottenuto un solido di colore viola intenso. Lo schema della sintesi è riportato in Figura 3.4.2.

RESA 0.96 g (80%)



**Figura 3.4.2** Schema di sintesi del legante LH<sub>2</sub>.

Analisi elementare teorica di C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>N<sub>13</sub>O<sub>4</sub> (PM 493.52 g mol<sup>-1</sup>):

C(43.81%), H(6.33%), N(36.9%)

Analisi elementare sperimentale: C(42.66%), H(6.09%), N(35.69%)

## 4 Risultati e discussione

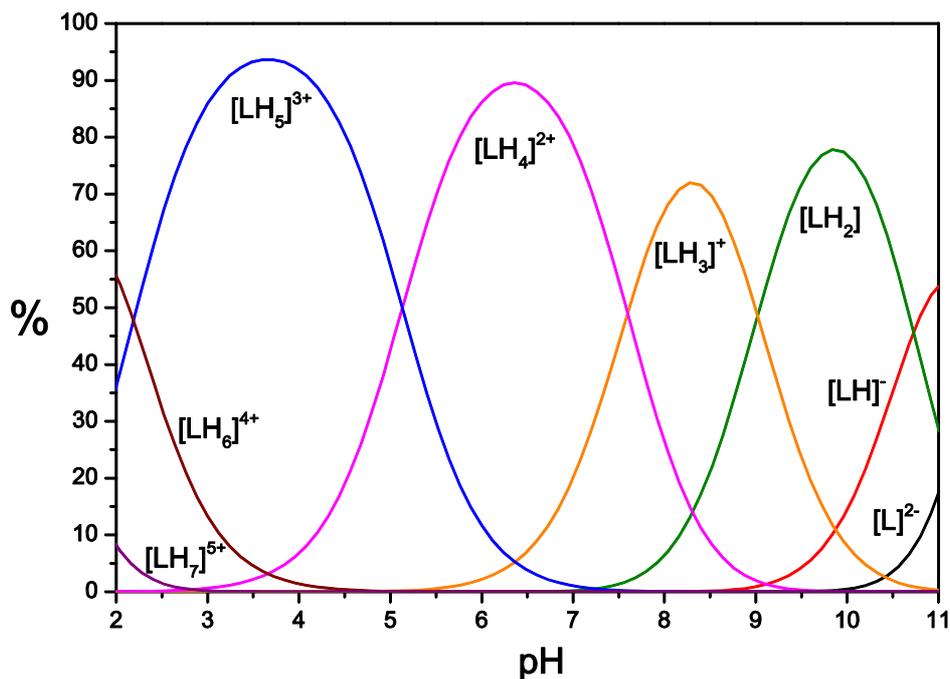
### 4.1 Proprietà acido-base del legante

Per studiare le capacità coordinative del legante  $LH_2$  è stato innanzitutto necessario indagare le proprietà acido-base del solo legante. Ciò è stato fatto determinando le sue costanti di protonazione per via potenziometrica e studiandone lo spettro UV-Vis al variare del pH. Dalle misure potenziometriche è stato visto che, nel campo di pH 2-11,  $LH_2$  è soggetto a cinque equilibri di protonazione e a due equilibri di deprotonazione. Per questo motivo è stato indicato come  $LH_2$  e gli equilibri acido-base che lo coinvolgono (Tabella 4.1.1) sono stati scritti come equilibri di protonazione a partire dal legante completamente deprotonato ( $L^{2-}$ ).  $L^{2-}$  si comporta come una base di discreta forza nei primi due stadi di protonazione ( $\log K = 11.41, 10.97$ ), indicando che i gruppi di  $LH_2$  soggetti a deprotonazione sono caratterizzati da debole acidità. Questi due stadi di protonazione sono seguiti dalla protonazione di tre gruppi di basicità inferiore ( $\log K = 9.14, 7.70, 4.80$ ) e da ulteriori due di basicità molto bassa ( $\log K = 2.13, 1.99$ ).

<b>Equilibrio</b>	<b>logK</b>
$L^{2-} + H^+ = [LH]^-$	11.41(2)
$[LH]^- + H^+ = [LH_2]$	10.97(1)
$[LH_2] + H^+ = [LH_3]^+$	9.14(3)
$[LH_3]^+ + H^+ = [LH_4]^{2+}$	7.70(4)
$[LH_4]^{2+} + H^+ = [LH_5]^{3+}$	4.80(5)
$[LH_5]^{3+} + H^+ = [LH_6]^{4+}$	2.13(6)
$[LH_6]^{4+} + H^+ = [LH_7]^{5+}$	1.99(4)

**Tabella 4.1.1.** Logaritmi delle costanti di protonazione di  $L^{2-}$  determinate per via potenziometrica in NaCl 0.1M a  $298.1 \pm 0.1$  K. I valori sono riportati con la deviazione standard sull'ultima cifra significativa tra parentesi.

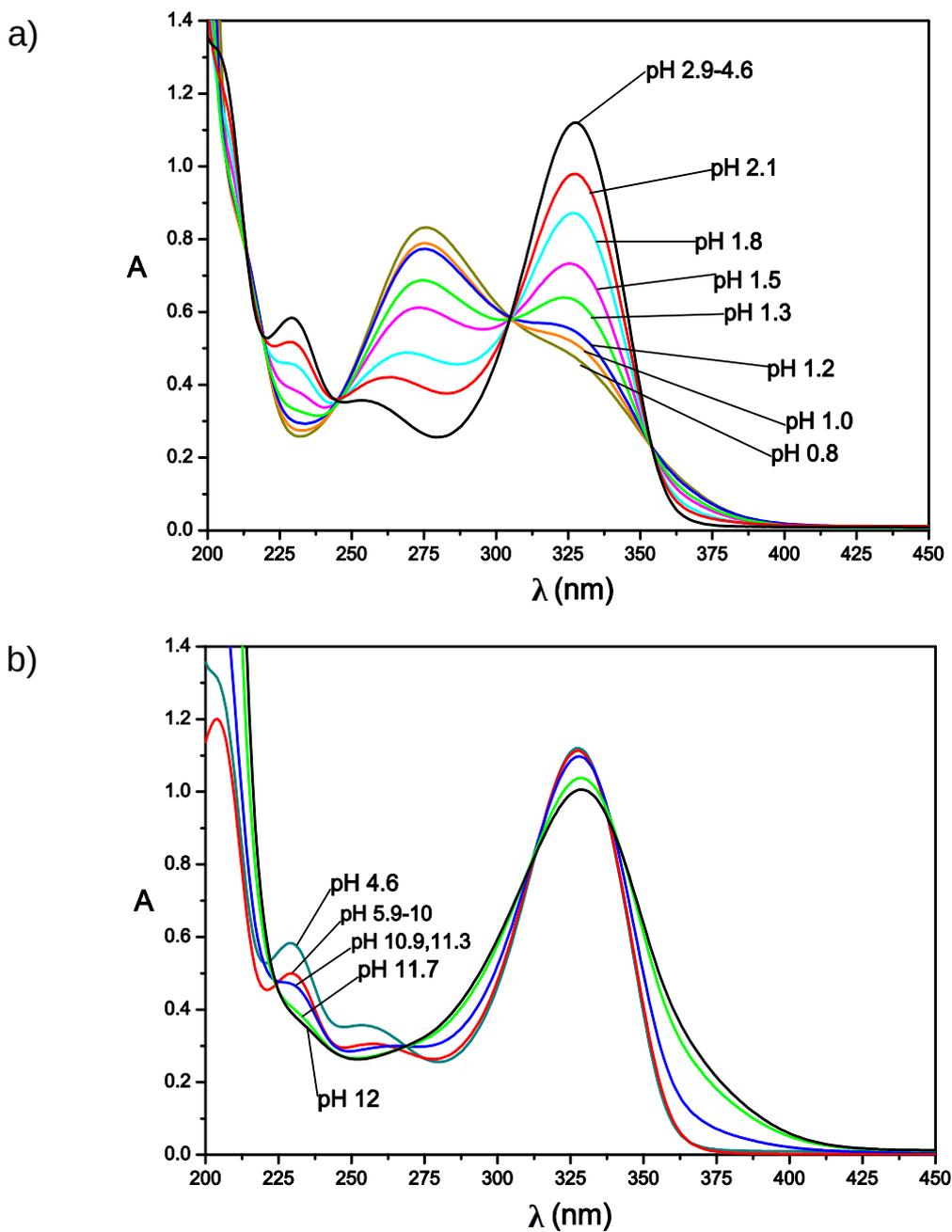
Dalle costanti di protonazione è possibile ricavare il diagramma di distribuzione delle specie formate ai vari valori di pH (Figura 4.1.1).



**Figura 4.1.1** Diagramma di distribuzione delle specie formate da LH<sub>2</sub> in funzione del pH con [LH<sub>2</sub>] = 10<sup>-3</sup>M.

Come si può vedere dalla Figura 4.1.1, la deprotonazione di LH<sub>2</sub> ha luogo a valori di pH decisamente basici, mentre la formazione della specie altamente protonate [LH<sub>6</sub>]<sup>4+</sup> e [LH<sub>7</sub>]<sup>5+</sup> avviene in soluzioni fortemente acide.

Sono stati poi registrati gli spettri UV-Vis di LH<sub>2</sub> variando il pH nelle modalità precedentemente riportate (Figure 4.2.1). Ciò è servito per studiare la variazione con il pH dell'assorbimento del cromoforo, ovvero la pirimidina, e per avanzare ipotesi sulla natura delle diverse specie protonate. Gli spettri presentano tre massimi rispettivamente a  $\lambda_1 = 327$  nm,  $\lambda_2 = 276$  nm e  $\lambda_3 = 229$  nm corrispondenti a transizioni  $\pi \rightarrow \pi^*$  della pirimidina. Come si può notare, non si hanno variazioni significative dello spettro di assorbimento tra pH 6 e pH 10 ad indicare che gli stadi di protonazione in questo intervallo ( $\log K = 9.14, 7.70, 4.80$ ) non intervengono sul cromoforo e che sono pertanto attribuibili alla catena poliamminica del legante.



**Figura 4.1.2** a) Spettri di assorbimento UV-Vis del legante LH<sub>2</sub> nell'intervallo di pH tra 0.8 a 4.6 b) Spettri di assorbimento UV-Vis del legante LH<sub>2</sub> nell'intervallo di pH tra 4.6 a 12.

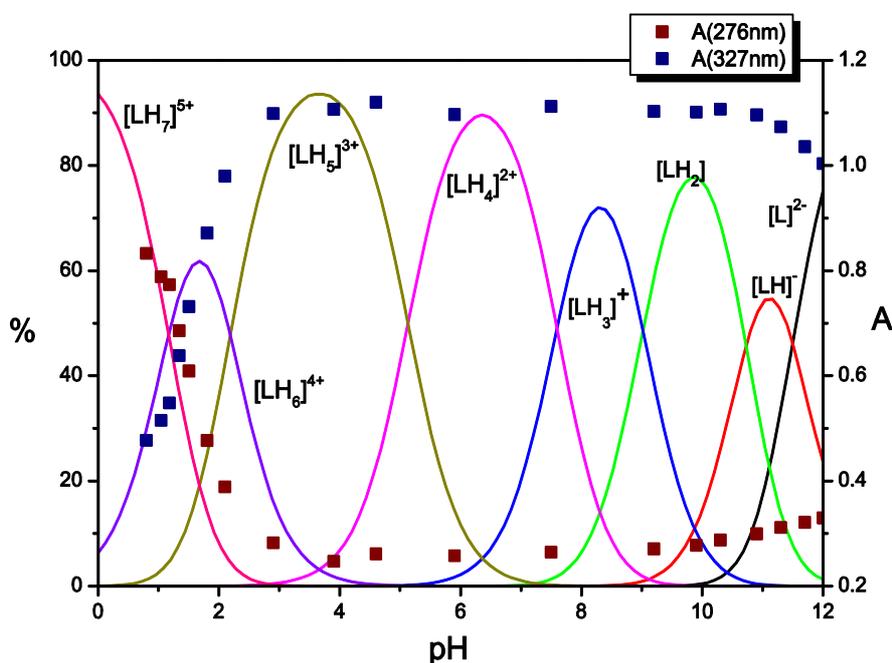
La concentrazione di legante è  $3.5 \times 10^{-5}$  M.

In ambiente alcalino, al diminuire del pH da 12 a 10, si osserva un certo *shift* verso lunghezze d'onda minori della banda a 327 nm, che può essere attribuito alla protonazione dei cromofori, in particolare dei gruppi anionici che si sono generati per deprotonazione dei gruppi amminici della

catena immediatamente adiacenti alle pirimidine. La protonazione riduce infatti la delocalizzazione degli elettroni  $\pi$  sull'anello pirimidinico, aumentando l'energia degli orbitali  $\pi^*$  e innalzando conseguentemente l'energia della transizione associata.

L'aumento dell'intensità della banda a 327 nm e la corrispondente diminuzione di quella a 276 nm a pH fortemente acido sono conseguenze della protonazione del gruppo nitroso della pirimidina.

Riportando i massimi di assorbanza a 327 nm e 276 nm contro il pH sul diagramma di distribuzione di  $LH_2$  si può evidenziare come le intensità delle bande di assorbimento del legante siano associate allo stato di protonazione del cromoforo (Figura 4.1.3).



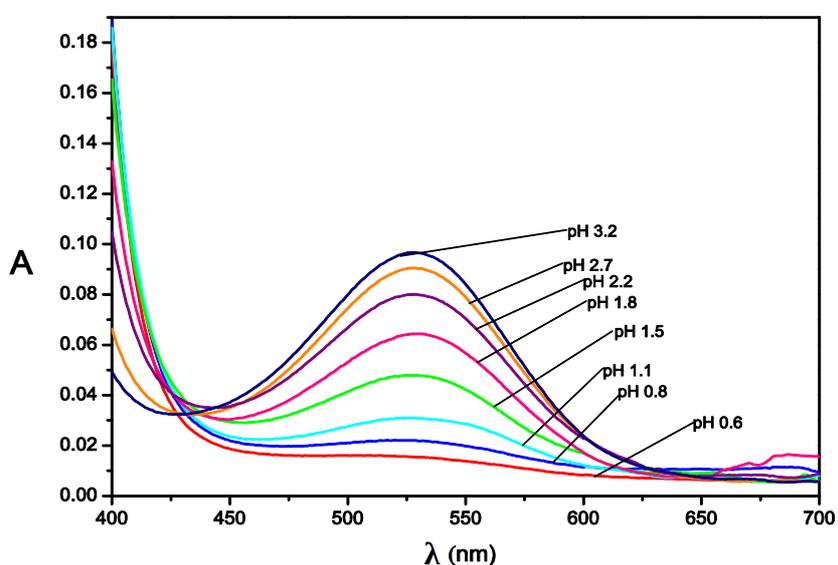
**Figura 4.1.3** Speciazione ed andamento dell'assorbanza a 276 nm e 327 nm del legante  $LH_2$  nell'intervallo di pH tra 0-12,  $[LH_2] = 3.5 \times 10^{-5}$  M.

A pH molto bassi (tra 0 e 3) si nota un aumento significativo dell'intensità della banda a 327 nm accompagnato da una diminuzione di quella a 276 nm. Le due specie maggiormente presenti in questo intervallo di pH,  $[LH_7]^{5+}$  e  $[LH_6]^{4+}$ , sono pertanto attribuibili, sulla base di analoghi leganti i cui dati sono presenti in letteratura,<sup>11-12</sup> al gruppo nitroso della pirimidina. Nel range di pH 4-10 non sono evidenziabili significative variazioni dell'intensità delle due bande, pertanto le specie protonate presenti sono quelle che coinvolgono i tre gruppi amminici della catena. Infine si nota una significativa diminuzione dell'intensità della banda a 327 nm, ed un aumento di quella a 276 nm, a partire da pH 10 ad indicare, sempre sulla base di dati in letteratura,<sup>11-12</sup> che le due specie presenti

sono quelle che coinvolgono la deprotonazione del gruppo amminico subito adiacente alla pirimidina.

Si riportano inoltre gli spettri registrati nel visibile su una soluzione del legante  $\text{LH}_2$   $10^{-3}$  M (Figura 4.1.4). Si osserva una banda di debole intensità con il massimo a 525 nm attribuibile ad una transizione elettronica proibita  $n \rightarrow \pi^*$  da un orbitale di non legame del gruppo NO del cromoforo ad un orbitale molecolare di antilegame.

Si osserva una diminuzione dell'intensità della banda al diminuire del pH. Ciò conferma ulteriormente che gli stadi di protonazione che avvengono a pH molto acido coinvolgono il gruppo nitroso del cromoforo.



**Figura 4.1.4** Spettri di assorbimento nel Vis del legante  $\text{LH}_2$  nell'intervallo di pH compreso tra 0.6 e 3.2.

$$[\text{LH}_2] = 10^{-3}\text{M}.$$

## 4.2 Coordinazione di ioni metallici

È stata studiata l'interazione del legante  $\text{LH}_2$  con gli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  per via potenziometrica in NaCl 0.1 M a  $298.1 \pm 0.1$  K e successivamente per via spettrofotometrica. Per ciascun metallo sono stati studiati più rapporti legante-metallo. Sono state ottenute perciò diverse curve le quali, sia trattate globalmente che singolarmente, danno luogo a costanti di equilibrio che non differiscono

significativamente tra di loro. Processando allo stesso tempo tutte le curve per un dato metallo, si è ottenuto infine un unico modello per ciascun sistema.

#### 4.2.1 Interazione del legante LH<sub>2</sub> con Cu(II)

Per il sistema LH<sub>2</sub>-Cu(II) il range di pH studiato per via potenziometrica fu compreso tra 2 e 11. I rapporti legante-metallo studiati sono stati: 1:0.8, 2:1, 1:0.9, 1:3, 1:1.8, 1:4.

Le costanti di stabilità determinate per i complessi di Cu(II) sono riportate in Tabella 4.2.1.1.

Come si può vedere dalla Tabella 4.2.1.1, si formano complessi in cui il legante è capace di coordinare lo ione Cu(II) per formare complessi con rapporti LH<sub>2</sub>:Cu(II) 1:1, 1:2 e 2:1. In Figura 4.2.1.1 sono riportati i diagrammi di distribuzione delle specie complesse formate in questi rapporti molari, i quali evidenziano la preponderanza dei complessi di una determinata stechiometria nelle soluzioni di analoga composizione.

Il complesso [CuL], pur avendo un'elevata stabilità ( $\log K = 20.23$ ), è meno stabile dell'analogo complesso formato con il legante Tetren non funzionalizzato ( $\log K = 22.8$ ), nonostante che L<sup>2-</sup> presenti due cariche negative. Questa minore capacità coordinante può essere attribuita al considerevole ingombro sterico che i due gruppi pirimidinici possono generare quando il legante L<sup>2-</sup> deve avvolgersi attorno allo ione metallico. Se confrontiamo le costanti di equilibrio per la coordinazione dello ione Cu(II) da parte di L<sup>2-</sup> e LH<sup>-</sup>, rispettivamente  $\log K = 20.23$  e  $\log K = 19.0$  (Tabella 4.2.1.1), vediamo che la presenza di un solo gruppo deprotonato nel legante non modifica molto la stabilità del complesso, suggerendo che in [CuL] uno dei due gruppi amminici deprotonati non è coinvolto nella coordinazione del metallo. In accordo, la costante di protonazione di [CuL] ( $\log K = 10.18$ ) è molto simile alle costanti di protonazione dei gruppi amminici deprotonati del legante libero ( $\log K = 10.97-11.41$ , Tabella 4.1.1). Nel caso di LH<sub>2</sub>, invece, la stabilità del complesso diminuisce significativamente ( $\log K = 14.54$ ), suggerendo che uno dei due gruppi deprotonati del legante è coinvolto nella coordinazione dello ione metallico. A conferma di ciò, la costante di protonazione di [CuLH]<sup>+</sup> ( $\log K = 6.51$ ) è decisamente minore di quella per i gruppi amminici deprotonati del legante libero.

<b>Equilibrio</b>	<b>logK</b>
$L^{2-} + Cu^{2+} = [CuL]$	20.23(7)
$LH^{-} + Cu^{2+} = [CuLH]^{+}$	19.0(1)
$LH_2 + Cu^{2+} = [CuLH_2]^{2+}$	14.54(8)
$[CuL] + H^{+} = [CuLH]^{+}$	10.18(6)
$[CuLH]^{+} + H^{+} = [CuLH_2]^{2+}$	6.51(4)
$[CuLH_2]^{2+} + H^{+} = [CuLH_3]^{3+}$	4.41(5)
$[CuLH_3]^{3+} + Cu^{2+} = [CuLH_4]^{4+}$	2.96(8)
$[CuLH_4]^{4+} + H^{+} = [CuLH_5]^{5+}$	2.63(6)
$[CuLH_5]^{5+} + H^{+} = [CuLH_6]^{6+}$	2.4(1)
$[CuL] + OH^{-} = [CuLOH]^{-}$	2.5(1)
$L^{2-} + 2Cu^{2+} = [Cu_2L]^{2+}$	29.63(5)
$[CuL] + Cu^{2+} = [Cu_2L]^{2+}$	9.4(1)
$[Cu_2L]^{2+} + H^{+} = [Cu_2LH]^{3+}$	5.6(1)
$[Cu_2L]^{2+} + OH^{-} = [Cu_2LOH]^{+}$	5.2(2)
$[Cu_2LOH]^{+} + OH^{-} = [Cu_2L(OH)_2]$	3.1(2)
$[CuLH]^{+} + LH^{-} = [CuL_2H_2]$	4.6(2)
$[CuL_2H_2] + H^{+} = [CuL_2H_3]^{+}$	10.9(2)
$[CuL_2H_3]^{+} + H^{+} = [CuL_2H_4]^{2+}$	9.2(2)
$[CuL_2H_4]^{2+} + H^{+} = [CuL_2H_5]^{3+}$	8.3(1)
$[CuL_2H_5]^{3+} + H^{+} = [CuL_2H_6]^{4+}$	7.0(2)
$[CuL_2H_6]^{4+} + H^{+} = [CuL_2H_7]^{5+}$	4.4(1)

**Tabella 4.2.1.1** Logaritmi delle costanti di formazione del sistema  $LH_2-Cu(II)$  determinate per via potenziometrica in NaCl 0.1M a  $298.1 \pm 0.1$  K. I valori sono riportati con la deviazione standard sull'ultima cifra significativa tra parentesi.

È interessante notare che le costanti di formazione dei complessi  $[\text{CuLH}]^+$  ( $\log K = 19.0$ ) e  $[\text{CuLH}_2]$  ( $\log K = 14.54$ ) sono abbastanza simili, rispettivamente, alle costanti di formazione dei complessi con i leganti trien ( $\log K = 20.1$ ) e dien ( $\log K = 15.9$ ) nei quali lo ione metallico è tetracoordinato (trien) o tricoordinato (dien) suggerendo analoghi numeri di coordinazione per i complessi con  $\text{LH}^-$  e  $\text{LH}_2$ .

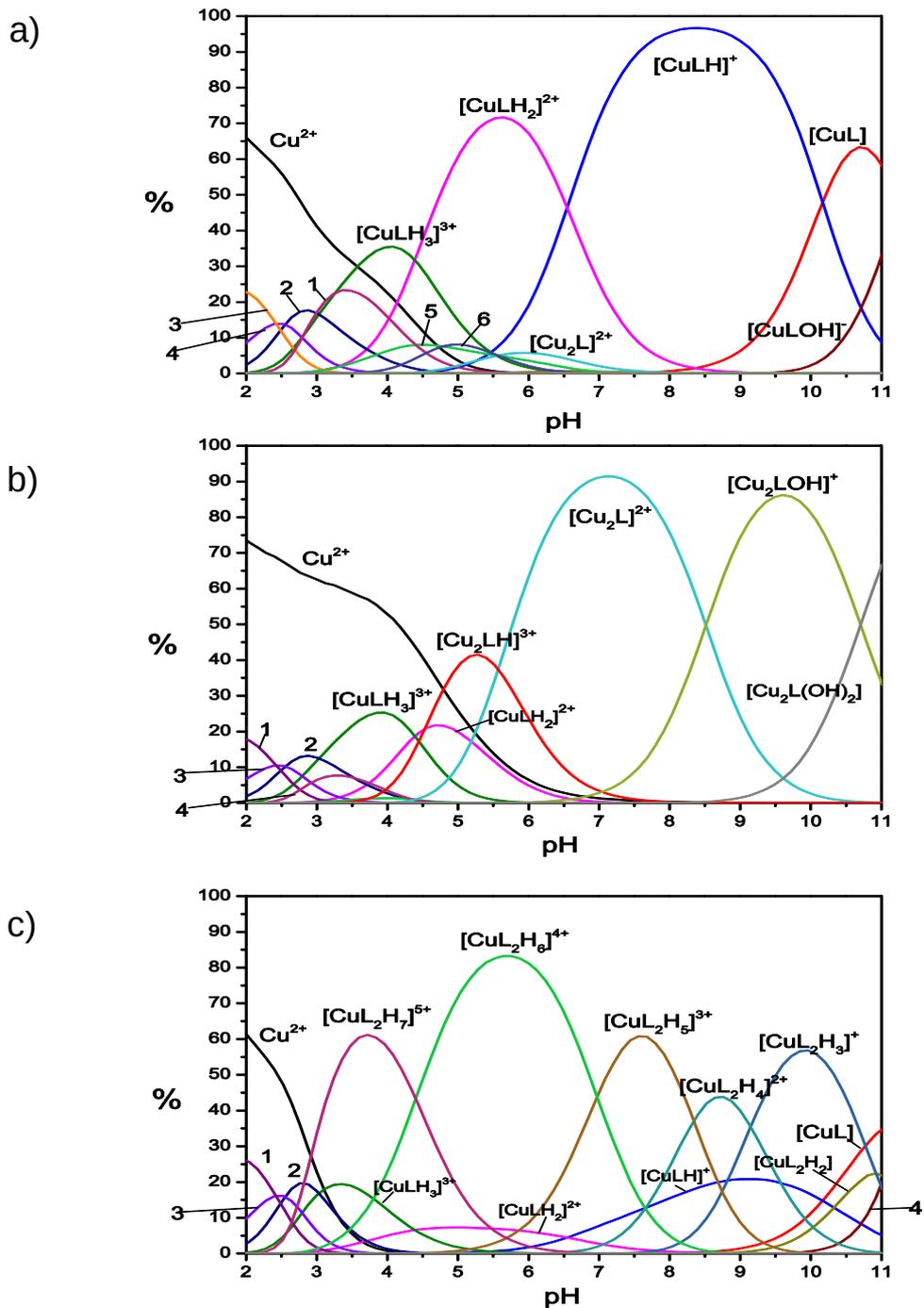
È interessante anche notare che il complesso mononucleare di  $\text{Cu(II)}$  può sopportare sei stadi di protonazione fino alla formazione della specie  $[\text{CuLH}_6]^{6+}$ , nella quale lo ione metallico dovrebbe essere coordinato ad un gruppo pirimidico funzionante da chelante.

Il legante completamente deprotonato ( $\text{L}^{2-}$ ) è capace di formare complessi binucleari con  $\text{Cu(II)}$ , anche se la tendenza del complesso mononucleare  $[\text{CuL}]$  a legare il secondo ione  $\text{Cu(II)}$  non è molto marcata ( $\log K = 9.4$  per  $[\text{CuL}] + \text{Cu}^{2+} = [\text{Cu}_2\text{L}]^{2+}$ ), in accordo alla disponibilità di soli sette atomi donatori per due ioni  $\text{Cu(II)}$ . Il complesso  $[\text{Cu}_2\text{L}]^{2+}$  può sopportare un equilibrio di protonazione, con formazione del complesso  $[\text{Cu}_2\text{LH}]^{3+}$ , ma un'ulteriore protonazione provoca il rilascio di uno ione  $\text{Cu(II)}$  con formazione di complessi mononucleari (Figura 4.2.1.1 b).

La presenza in  $[\text{Cu}_2\text{L}]^{2+}$  di ioni metallici con la sfera di coordinazione incompleta giustifica la formazione di complessi ossidrilati  $[\text{Cu}_2\text{LOH}]^+$  e  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})_2]$  di stabilità superiore a quella osservata per il complesso ossidrilato formato dal complesso mononucleare  $[\text{CuL}]$ .

Il legante mostra una certa tendenza anche a formare complessi bischelati, cioè con due molecole di legante coordinate ad uno ione metallico. Questa tendenza risulta essere abbastanza marcata come dimostrato dalla costante di addizione di  $\text{LH}^-$  a  $[\text{CuLH}]^+$  ( $\log K = 4.6$ ), soprattutto in considerazione della bassa propensione di  $\text{Cu(II)}$  a formare complessi chelati con più molecole di legante a causa della distorsione di Jahn-Teller a cui va soggetto questo ione metallico. Da notare è il fatto che affinché si formino i complessi bischelati è necessario che il legante non sia completamente deprotonato, probabilmente per evitare la forte repulsione elettrostatica che si avrebbe fra i due leganti con carica  $2-$  ( $\text{L}^{2-}$ ).

La presenza nel complesso bischelato di molti atomi donatori non coinvolti nella coordinazione fa sì che il complesso possa facilmente protonarsi, con costanti di protonazione simili a quelle del legante libero, e lascia supporre un non coinvolgimento, o un debole coinvolgimento, dei gruppi amminici deprotonati nella coordinazione del metallo.



**Figura 4.2.1.1:** Diagramma di distribuzione delle specie complesse del sistema  $\text{LH}_2\text{-Cu(II)}$  nell'intervallo di pH 2-11: a)  $[\text{LH}_2] = [\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$  dove 1= $[\text{CuL}_2\text{H}_7]^{5+}$ , 2= $[\text{CuLH}_4]^{4+}$ , 3= $[\text{CuLH}_6]^{6+}$ , 4= $[\text{CuLH}_5]^{5+}$ , 5= $[\text{CuL}_2\text{H}_6]^{4+}$ , 6= $[\text{Cu}_2\text{LH}]^{3+}$ ; b)  $[\text{LH}_2] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 2[\text{LH}_2]$  dove 1= $[\text{CuLH}_6]^{6+}$ , 2= $[\text{CuLH}_4]^{4+}$ , 3= $[\text{CuLH}_5]^{5+}$ , 4= $[\text{CuL}_2\text{H}_7]^{5+}$ ; c)  $[\text{LH}_2] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.5[\text{LH}_2]$  dove 1= $[\text{CuLH}_6]^{6+}$ , 2= $[\text{CuLH}_5]^{5+}$ , 3= $[\text{CuLH}_4]^{4+}$ , 4= $[\text{CuLOH}]^-$ .

**Le percentuali sono riportate rispetto alla  $[\text{Cu}^{2+}]$  totale.**

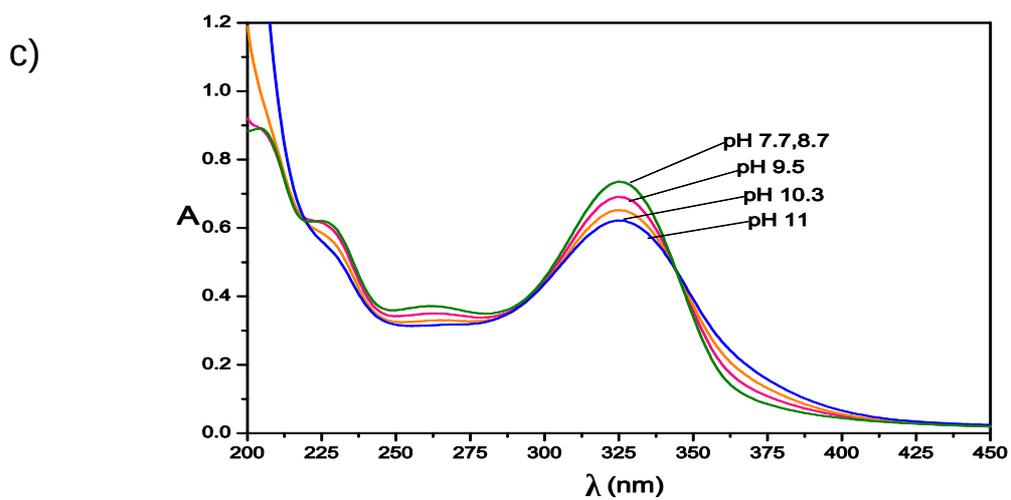
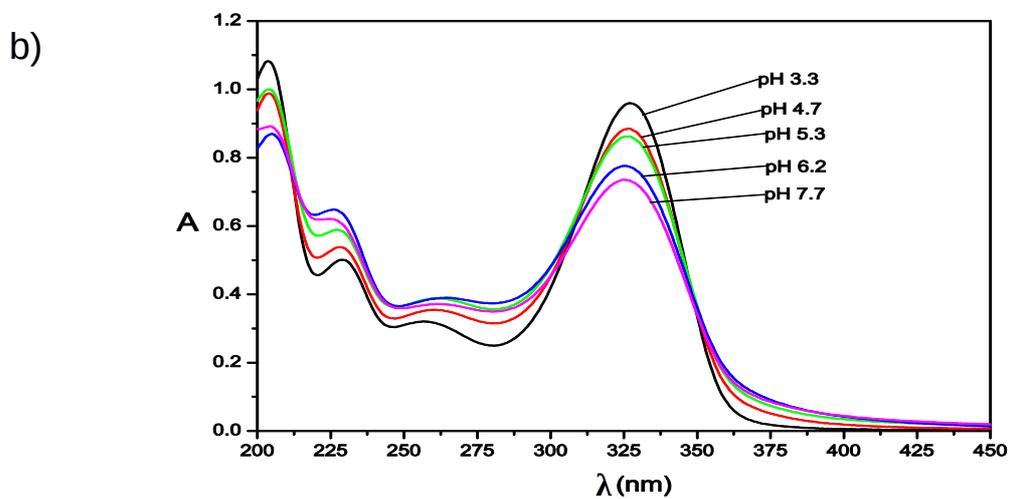
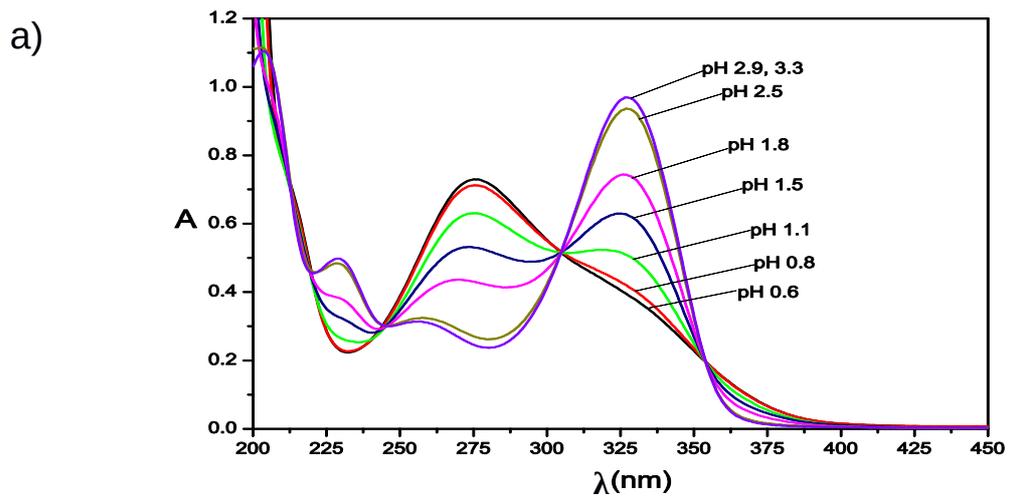
#### 4.2.1.1 Spettri UV-Vis nei rapporti di $\text{LH}_2:\text{Cu(II)}$ 1:1, 1:2 e 2:1

Al fine di comprendere meglio la natura dei complessi sono stati registrati spettri UV-Vis a diversi rapporti legante-metallo: 1:1, 1:2 e 2:1 misurati tra pH 0 e 12, di seguito riportati (Figure 4.2.1.1.1, 4.2.1.1.2, 4.2.1.1.3).

Inoltre, per meglio visualizzare l'andamento dell'assorbanza in relazione alla comparsa e scomparsa delle specie complesse, sono stati riportati anche i massimi di assorbimento a 276 nm e 327 nm, ai vari valori di pH, sovrapposti ai diagrammi di distribuzione dei complessi nei diversi rapporti molari legante-metallo (Figure 4.2.1.1.4).

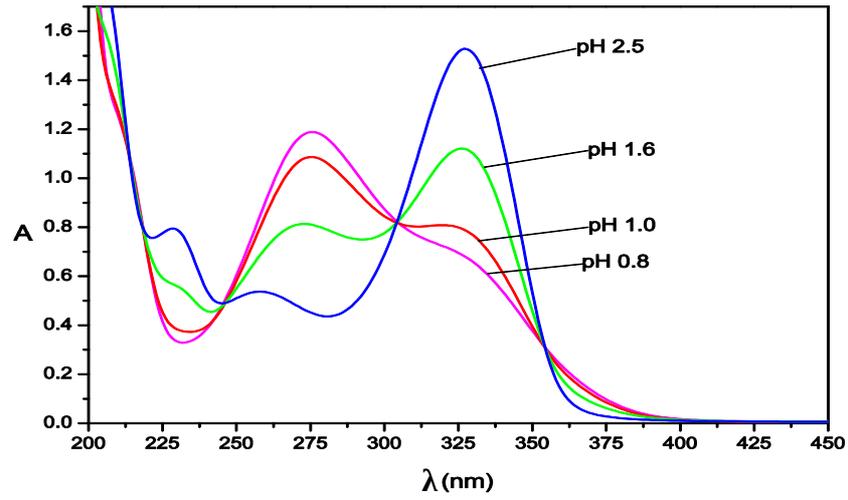
Per tutti e tre i rapporti di concentrazione, gli spettri presentano un andamento analogo a quello del solo legante nell'intervallo di pH compreso indicativamente tra 0 e 3: in questa regione, nelle condizioni di concentrazione utilizzate per registrare gli spettri UV ( $3.5 \times 10^{-5}$  M), il rame è quasi tutto in forma non complessata e prevalgono pertanto le forme protonate del legante. L'intensità delle bande associate alle transizioni  $\pi \rightarrow \pi^*$  aumenta a 327 nm mentre diminuisce a 276 nm all'aumentare del pH in seguito alla protonazione del gruppo -NO del cromoforo.

La variazione degli spettri registrati per i complessi formati in soluzioni contenenti legante e Cu(II) in quantità equimolare (1:1, Figura 4.2.1.1.1 e 4.2.1.1.4a) dimostrano che, a differenza di quanto osservato per il legante in assenza di metallo, in presenza di Cu(II) le bande a 276 e 327 nm presentano una successiva evoluzione a  $\text{pH} > 3$ , dimostrando che almeno uno dei due cromofori è coinvolto fin da pH acido nella coordinazione dello ione metallico. In particolare, la banda a 327 nm mostra un'evidente perdita di intensità con la formazione delle specie  $[\text{CuLH}]^+$  e  $[\text{CuL}]$ , nelle quali il legante è singolarmente o doppiamente deprotonato, evidenziando come la coordinazione produca uno spostamento verso pH più bassi, rispetto al legante da solo, nella formazione delle forme  $\text{LH}^-$  e  $\text{L}^{2-}$ . Nel campo di pH fra 7 e 9, dove predomina la formazione di  $[\text{CuLH}]^+$ , non si hanno significative variazioni negli spettri.

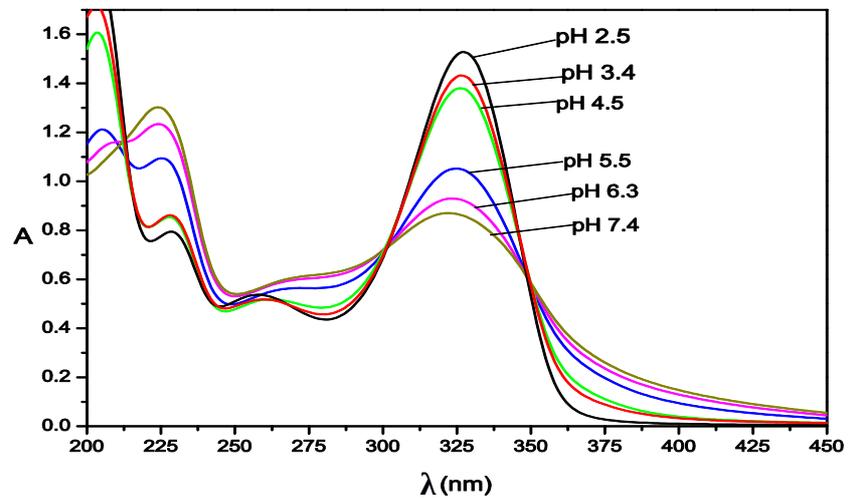


**Figura 4.2.1.1.1** Spettri di assorbimento UV-Vis del sistema LH<sub>2</sub>:Cu(II) con  $[LH_2] = [Cu^{2+}] = 3.5 \times 10^{-5}$  M negli intervalli di pH 0.6-3.3 (grafico a), 3.3-7.7 (grafico b) e 7.7-11 (grafico c)

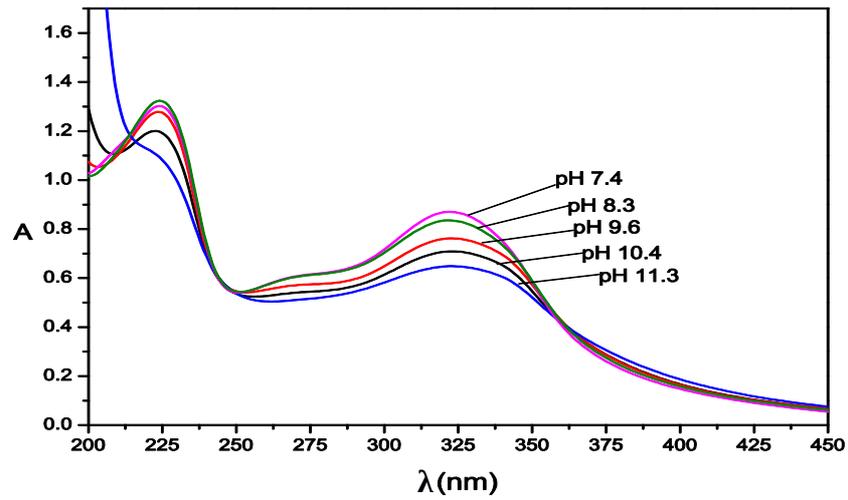
a)



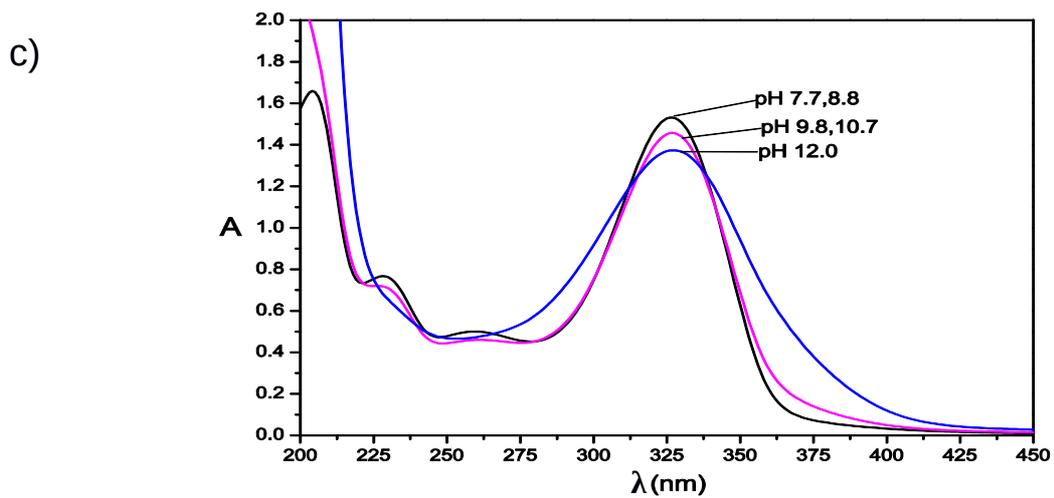
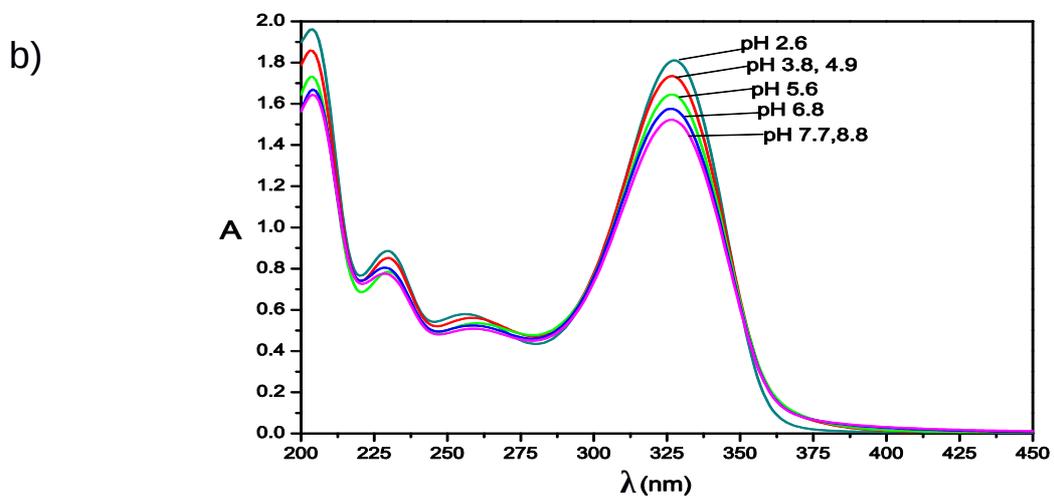
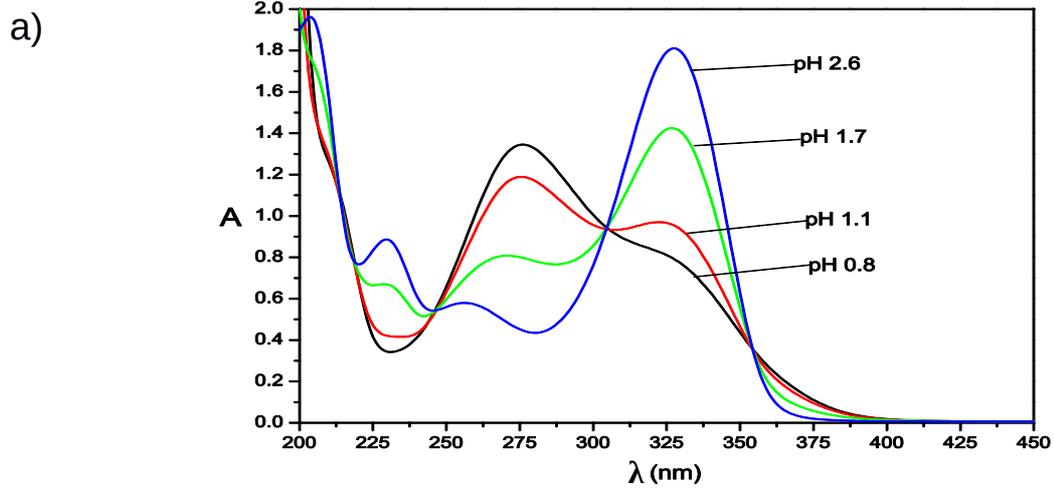
b)



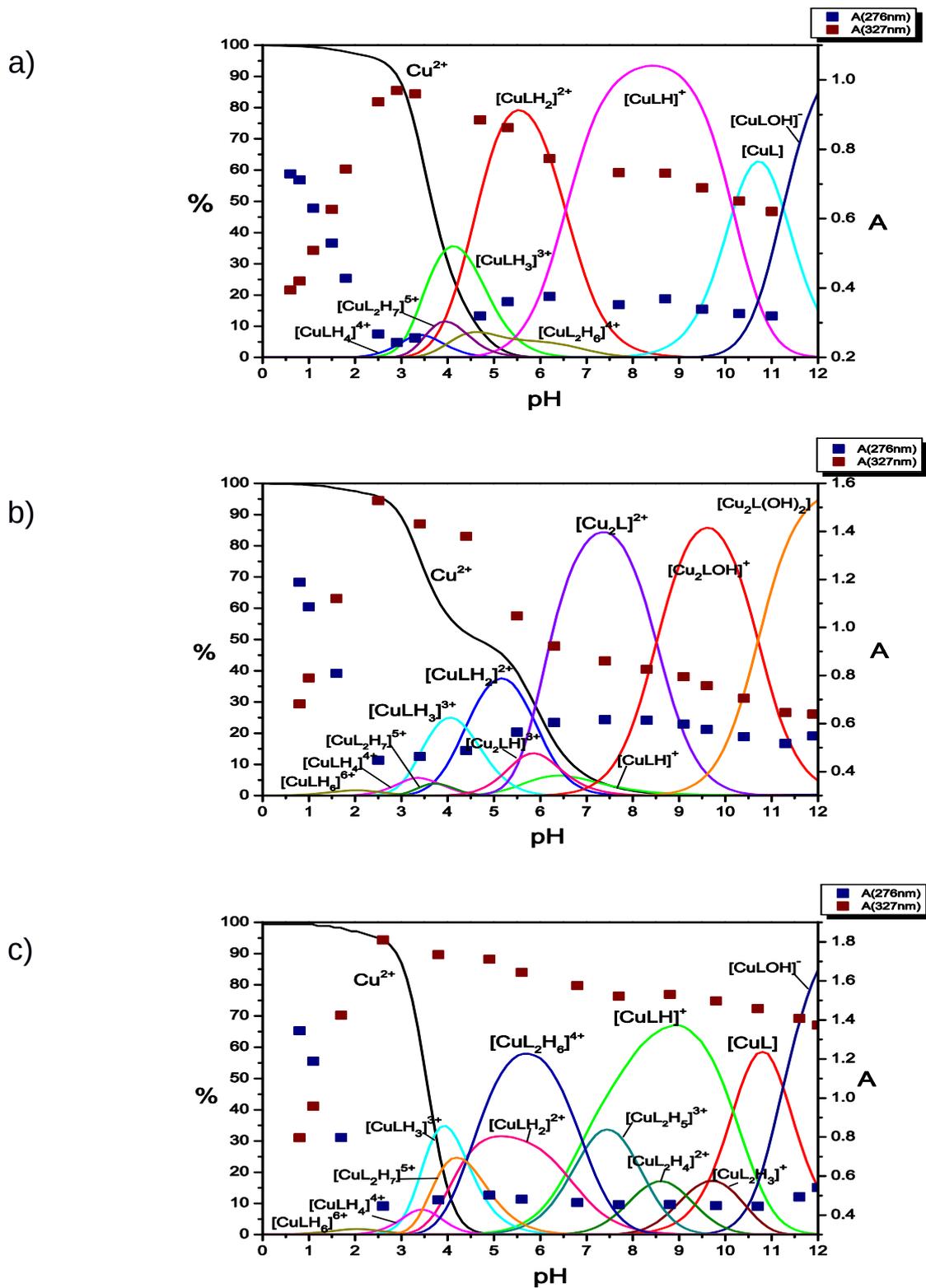
c)



**Figura 4.2.1.1.2** Spettri di assorbimento UV-Vis del sistema  $\text{LH}_2 : \text{Cu(II)}$  con  $[\text{LH}_2] = 3.5 \times 10^{-5} \text{ M}$  e  $[\text{Cu}^{2+}] = 2 [\text{LH}_2]$  negli intervalli di pH 0.8-2.5 (grafico a), 2.5-7.4 (grafico b) e 7.4-11.3 (grafico c).



**Figura 4.2.1.1.3** Spettri di assorbimento UV-Vis del sistema  $\text{LH}_2:\text{Cu(II)}$  con  $[\text{LH}_2] = 3.5 \times 10^{-5} \text{ M}$  e  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.5 [\text{LH}_2]$  negli intervalli di pH 0.8-2.6 (grafico a), 2.6-8.8 (grafico b) e 8.8-12.0 (grafico c).



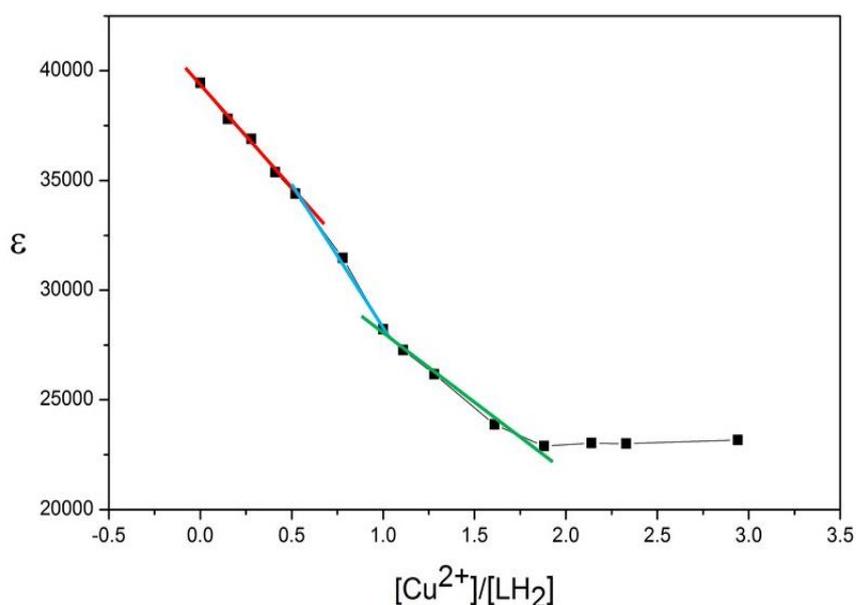
**Figura 4.2.1.1.4** Speciazione ed andamento dell'assorbanza a 276 nm e 327 nm del sistema LH<sub>2</sub>-Cu(II) nell'intervallo di pH tra 0-12 con: a) [LH<sub>2</sub>] = [Cu<sup>2+</sup>] = 3.5×10<sup>-5</sup> M; b) [LH<sub>2</sub>] = 3.5×10<sup>-5</sup> M, [Cu<sup>2+</sup>] = 2[LH<sub>2</sub>]; c) [LH<sub>2</sub>] = 3.5×10<sup>-5</sup> M, [Cu<sup>2+</sup>] = 0.5[LH<sub>2</sub>].

Queste proprietà spettrali confermano, come dedotto precedentemente dall'analisi dei dati di equilibrio, che nei complessi  $[\text{CuLH}]^+$  e  $[\text{CuL}]$  il cromoforo è, rispettivamente, singolarmente o doppiamente deprotonato sui gruppi amminici adiacenti alle funzioni pirimidiniche.

Per quanto riguarda invece il caso di due equivalenti di rame per un equivalente di legante (Figura 4.2.1.1.2 e 4.2.1.1.4b), si nota una più marcata diminuzione dell'assorbanza a 327 nm tra pH 4.5 e 5.5, mentre la banda a 276 nm cresce se pur in modo non altrettanto repentino. Tale andamento è da attribuire all'inizio della formazione della specie  $[\text{Cu}_2\text{L}]^{2+}$  la quale evidentemente coinvolge entrambi i gruppi cromofori.

Infine, nel caso del rapporto 2:1 legante-metallo (grafici 4.2.1.1.3 e 4.1.1.1.4c), a partire da pH 3 in poi, si notano delle variazioni spettrali meno evidenti che nei casi precedenti ad indicare che nelle specie 2:1 la coordinazione del rame non coinvolge il cromoforo. La variazione dell'assorbanza riguarda principalmente la banda a 327nm ed è attribuibile alla formazione di specie 1:1 che sono sempre presenti insieme al quelle 2:1 in tutto l'intervallo di pH indagato.

Infine sono stati registrati degli spettri di assorbimento a pH 7 variando di volta in volta il rapporto delle concentrazioni metallo-legante, da 0 a 3. La concentrazione del legante è stata mantenuta a  $3.5 \times 10^{-5}$  M mentre si è variata quella di  $\text{Cu}^{2+}$ . È stato scelto di operare a pH 7 poiché a questo valore, ai diversi rapporti di concentrazione, è possibile avere la formazione delle principali specie con rapporto molare 1:1, 1:2 e 2:1 e, quindi, è possibile osservarne la variazione di assorbanza passando dall'una all'altra, ottenendo così una conferma della diversa stechiometria dei complessi formati. In Figura 4.2.1.1.5 sono stati riportati i valori del coefficiente di assorbività molare a 327 nm contro il rapporto molare metallo-legante. Effettivamente si possono distinguere tre regioni di concentrazione, in cui la pendenza delle curve è diversa, corrispondenti a rapporti molari  $R = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{LH}_2]$  nei campi  $0 < R < 0.5$ ,  $0.5 < R < 1$  e  $1 < R < 2$  che identificano la formazione dei complessi con rapporto metallo-legante 1:2, 1:1 e 2:1, rispettivamente.



**Figura 4.2.1.1.5** Andamento dei valori del coefficiente di assorbività molare ai diversi rapporti di concentrazione di Cu<sup>2+</sup> e legante. [LH<sub>2</sub>]= 3.5×10<sup>-5</sup> M.

#### 4.2.2 Interazione del legante LH<sub>2</sub> con Zn(II)

Per il sistema LH<sub>2</sub>-Zn(II) il range di pH indagato per via potenziometrica fu compreso tra 2 e 11. I rapporti legante-metallo studiati sono stati: 1:0.8, 1:1.8 e 2:1 Per il rapporto 1:1.8 fu osservata precipitazione di idrossido di Zn(II) per cui, al fine della determinazione delle costanti di stabilità dei complessi, furono utilizzate, per tale rapporto, solo le misure in ambiente acido (pH<5).

In Tabella 4.2.2.1 sono riportati i logaritmi delle costanti di formazione dei complessi formati con questo ione. Come si può vedere dalla Tabella 4.2.2.1 il legante può coordinare lo ione Zn(II) per dare vari complessi con rapporti molari LH<sub>2</sub>: Zn(II) 1:1 e uno solo con rapporto 2:1. In Figura 4.2.2.1 sono riportati i diagrammi di distribuzione delle specie complesse formate in questi rapporti molari. Come potevamo attenderci sulla base delle proprietà coordinative degli ioni metallici studiati, Zn(II) forma complessi meno stabili di Cu(II). Da notare la totale assenza di complessi bimetallici. Il complesso [ZnL] ha una stabilità inferiore rispetto all'analogo complesso formato con il legante Tetren (logK = 15.1) contenente cinque gruppi amminici.

<b>Equilibrio</b>	<b>logK</b>
$L^{2-} + Zn^{2+} = [ZnL]$	12.42(9)
$LH^{-} + Zn^{2+} = [ZnLH]^{+}$	10.63(8)
$LH_2 + Zn^{2+} = [ZnLH_2]^{2+}$	7.85(7)
$[ZnL] + H^{+} = [ZnLH]^{+}$	9.6(1)
$[ZnLH]^{+} + H^{+} = [ZnLH_2]^{2+}$	8.2(1)
$[ZnLH_2]^{2+} + H^{+} = [ZnLH_3]^{3+}$	6.6(1)
$[ZnLH_3]^{3+} + H^{+} = [ZnLH_4]^{4+}$	6.2(1)
$2L^{2-} + Zn^{2+} = [ZnL_2]^{2-}$	16.4(1)
$[ZnL] + Zn^{2+} = [ZnL_2]^{2-}$	4.0(2)

**Tabella 4.2.2.1** Logaritmi delle costanti di formazione dei complessi nel sistema di  $LH_2$ -Zn(II) determinate per via potenziometrica in NaCl 0.1M a  $298.1 \pm 0.1$  K. I valori sono riportati con la deviazione standard sull'ultima cifra significativa tra parentesi.

Ciò nonostante, confrontando le costanti di stabilità per la coordinazione di Zn(II) con  $L^{2-}$  e  $LH^{-}$  (rispettivamente  $\log K = 12.42$  e  $\log K = 10.63$ , Tabella 4.2.2.1) si nota che la perdita di un solo gruppo amminico deprotonato adiacente alla pirimidina riduce significativamente la stabilità del complesso, indicando che in  $[ZnL]$  entrambi i gruppi deprotonati del legante sono coinvolti nella coordinazione, cioè  $L^{2-}$  utilizza tutti e cinque gruppi amminici della catena per coordinare Zn(II). In accordo, la costante di protonazione di  $[ZnL]$  ( $\log K = 9.6$ ) è significativamente più piccola della prima costante di protonazione di  $L^{2-}$  ( $\log K = 11.41$ ) confermando che la protonazione di  $[ZnL]$  avviene su un atomo donatore coordinato al metallo.

Analogamente, nel caso del complesso  $[ZnLH_2]^{2+}$  la stabilità diminuisce ancora ( $\log K = 7.85$  per  $LH_2 + Zn^{2+} = [ZnLH_2]^{2+}$ ) suggerendo che entrambi i gruppi amminici deprotonati siano coinvolti nella

coordinazione dello ione zinco. La costante di protonazione di  $[\text{ZnLH}]^+$  ( $\text{pK} = 8.2$ ) è infatti molto inferiore a quella dei gruppi amminici deprotonati del legante libero.

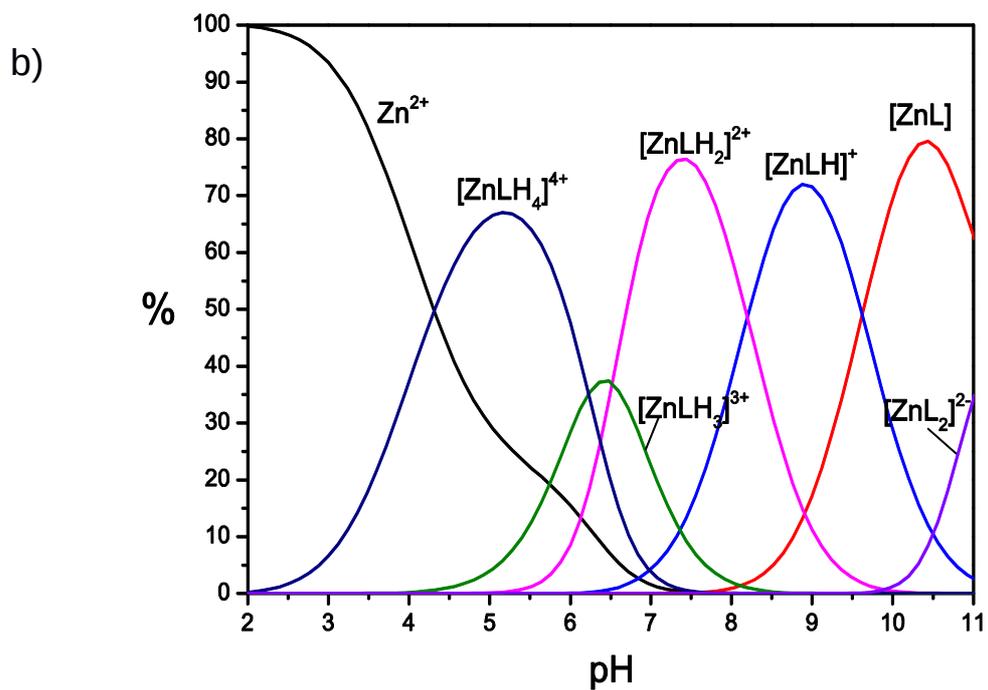
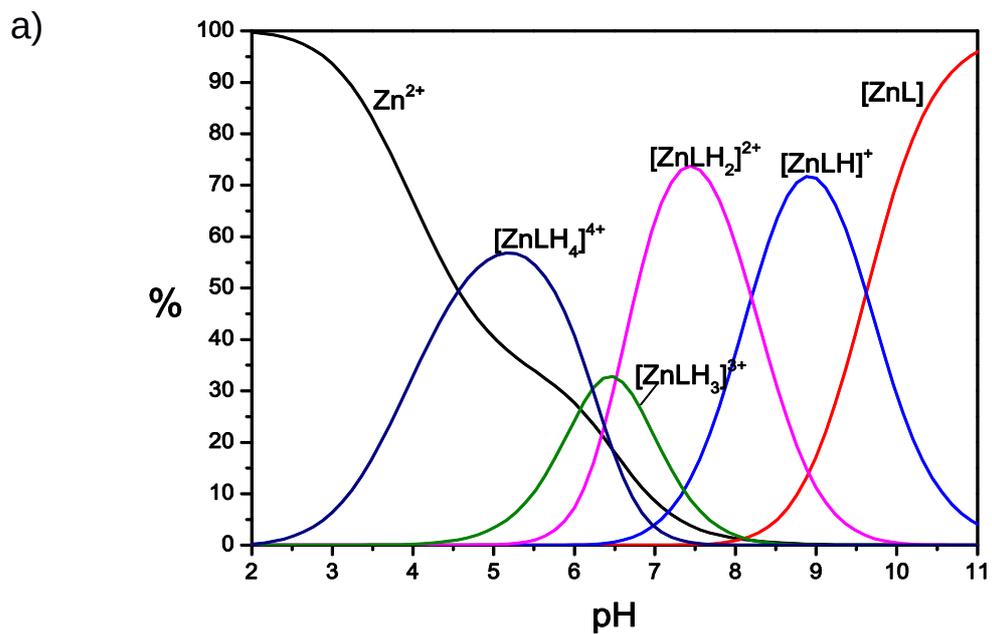
Il complesso mononucleare di zinco può sopportare fino a quattro stadi di protonazione, due in meno rispetto al complesso di rame.

Infine si è visto che il legante può formare un complesso bischelato  $[\text{ZnL}_2]^{2-}$  con una costante di stabilità abbastanza elevata  $\log K = 16.4$ .

Dal diagramma di distribuzione delle specie complesse formate al variare del pH calcolato per il rapporto molare  $\text{LH}_2\text{-Zn(II)}$  1:1 (Figura 4.2.2.1 a) si nota che la maggior parte dello  $\text{Zn(II)}$  si trova in forma non complessata fino a pH 4 mentre intorno a pH 5 prevale la specie complessa monometallica del legante tetraprotonato. A pH via via più alti, si trovano le successive specie complesse del legante tri-, bi- e monoprotonato. Da notare che la percentuale del triprotonato  $[\text{ZnLH}_3]^{3+}$  non supera il 30%. Come si può vedere, per effetto della coordinazione con lo zinco, il legante si deprotona a pH meno basici rispetto al caso in assenza di ioni metallici. A pH superiore a 10 prevale la specie monometallica del legante completamente deprotonato  $[\text{ZnL}]$ .

Il diagramma b) (Figura 4.2.2.1), calcolato per il rapporto molare  $\text{LH}_2\text{-Zn(II)}$  2:1, mostra un andamento simile al precedente, eccezione fatta per la presenza, se pur scarsa, della specie  $[\text{ZnL}_2]^{2-}$  a pH superiore a 10, la cui formazione avviene a danno della specie  $[\text{ZnL}]$ . Da notare inoltre che la percentuale del complesso  $[\text{ZnLH}_4]^{4+}$  raggiunge un massimo superiore al 65% mentre nel rapporto di concentrazione 1:1 rimaneva inferiore al 60%.

Al fine di comprendere meglio la natura dei complessi si sono registrati spettri UV-Vis a diversi rapporti di concentrazione legante-metallo nel campo di pH 0-12. Gli spettri sono riportati in Figura 4.2.2.2 e 4.2.2.3. Inoltre, per meglio visualizzare l'andamento dell'assorbanza in relazione alla comparsa e scomparsa delle specie complesse, sono stati riportati anche i massimi di assorbimento a 276 nm e 327 nm, ai vari valori di pH, sovrapposti ai diagrammi di distribuzione dei complessi nei diversi rapporti molari legante-metallo (Figure 4.2.2.4 e 4.2.2.5).

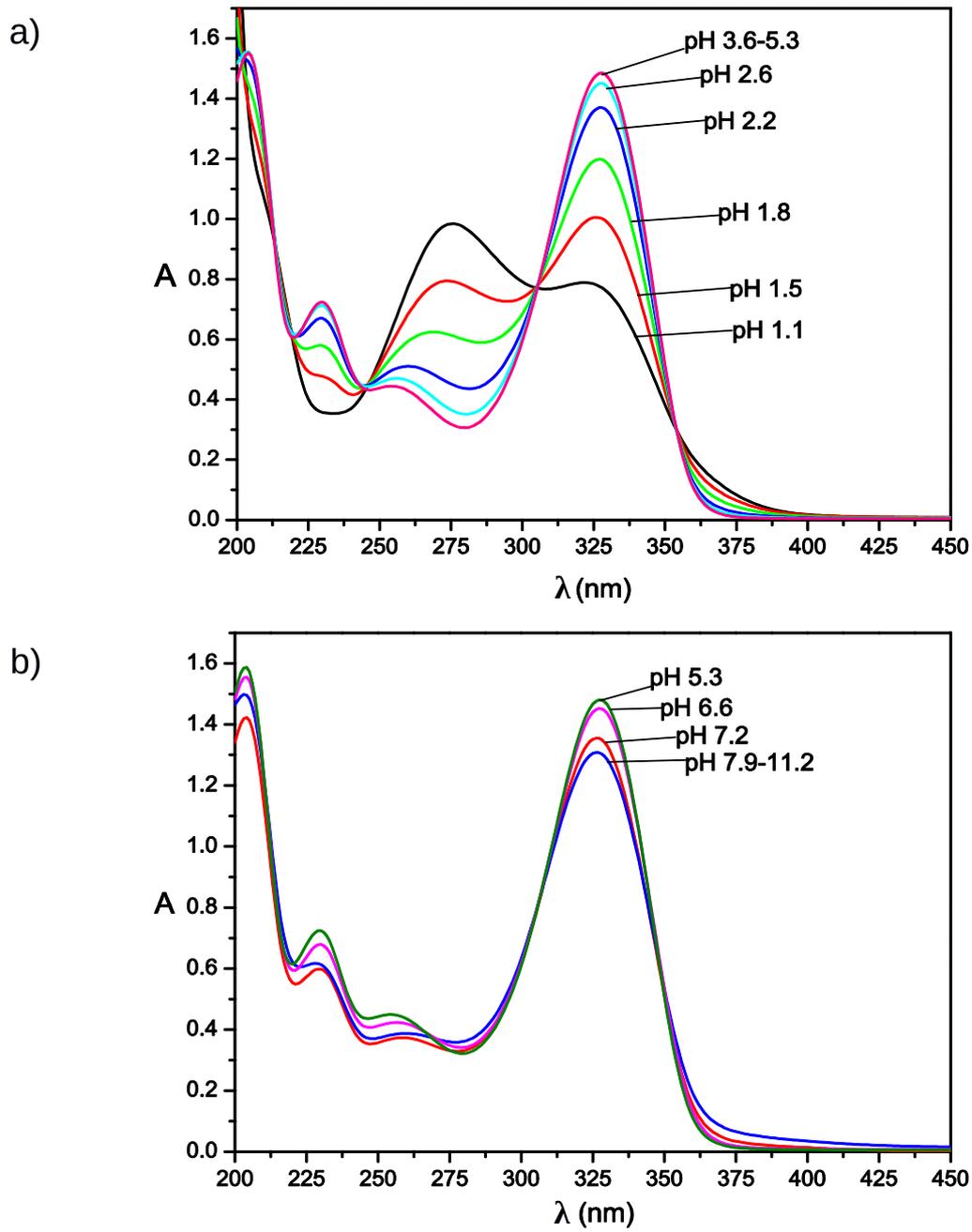


**Figura 4.2.2.1** Diagrammi di distribuzione delle specie per i sistemi LH2-Zn(II) nell'intervallo di pH tra 2 e 11 con: a)  $[LH_2]=10^{-3} \text{ M}$ ,  $[Zn^{2+}]=10^{-3} \text{ M}$ ; b)  $[LH_2]=10^{-3} \text{ M}$ ,  $[Zn^{2+}]=5 \times 10^{-4} \text{ M}$ . **Le percentuali sono riportate rispetto a  $[Zn^{2+}]$  totale.**

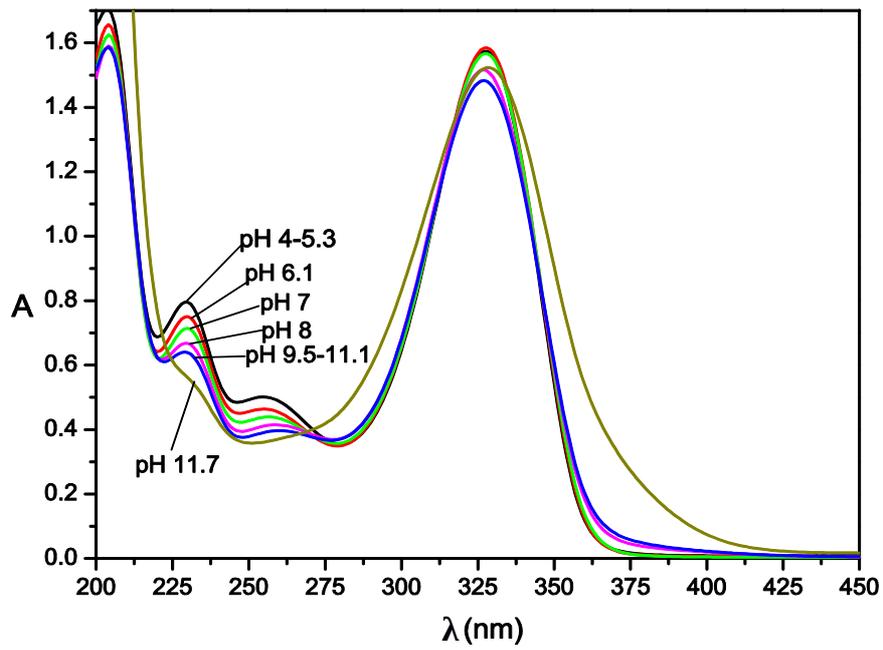
Dai diagrammi di distribuzione per il rapporto di concentrazione 1:1 (Figura 4.2.2.4) si osserva, per valori di pH inferiori a 6, una formazione di complessi di zinco molto modesta, per cui prevalgono le forme protonate del legante e gli spettri di assorbimento non si discostano significativamente da quelli registrati in assenza di ioni metallici. Si nota un aumento dell'assorbanza a 327 nm e una diminuzione di quella a 276 nm da pH 0 fino a pH 3.5 circa dovuta alla protonazione del gruppo -NO del cromoforo.

Poi da pH 3.5 fino a 5.3 le intensità delle due bande non cambiano, essendo  $[LH_4]^{2+}$  la specie prevalente in questo campo, come è ben visualizzabile dal diagramma b) in Figura 4.2.2.4 in cui sono riportate le percentuali rispetto alla concentrazione di legante totale. Da pH 6.2 a 7.2 si registra invece una variazione delle assorbanze, specialmente quella a 327 nm, in corrispondenza della formazione della specie complessa  $[ZnLH]^+$ . Da pH 8 a 11 invece non si hanno variazioni significative, pertanto è possibile concludere che la coordinazione di  $Zn^{2+}$  non altera l'assorbività del cromoforo passando dalla specie  $[ZnLH]^+$  alla  $[ZnL]$ . Quindi, in questo caso, le misure spettrofotometriche non sono capaci di differenziare fra la prima e la seconda deprotonazione del legante in presenza di Zn(II). In Figura 4.2.2.5 sono riportati i diagrammi di distribuzione per il sistema in cui sono presenti due equivalenti di legante per uno di zinco. Si è deciso di registrare gli spettri a partire da pH 4 dato che anche i precedenti diagrammi di distribuzione mettevano in evidenza la totale assenza o la presenza in basse percentuali di complessi del metallo a pH inferiori a 4.

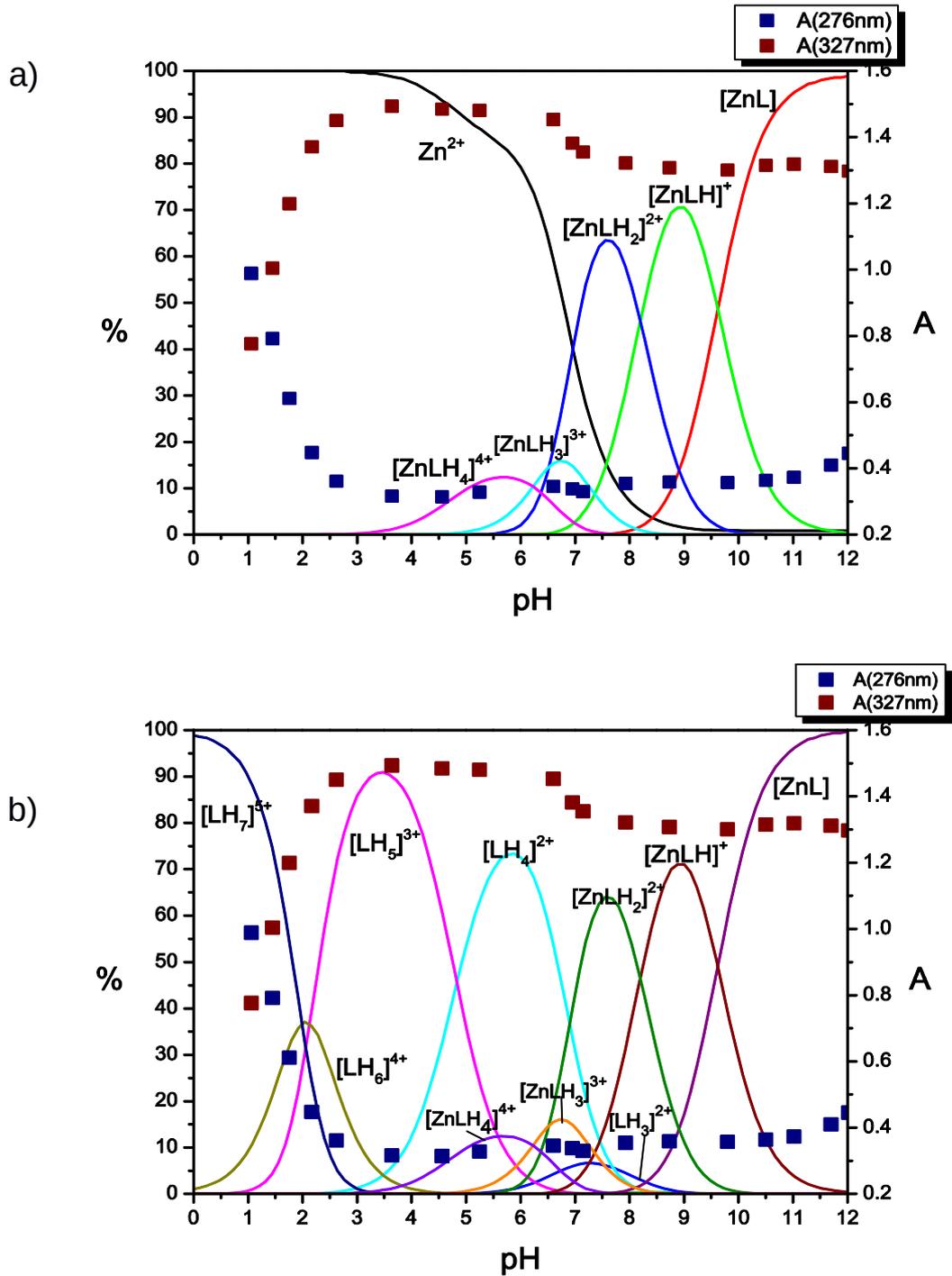
Da pH 4 a 5 gli spettri seguono l'andamento previsto per il solo legante, non si hanno, cioè, variazioni di assorbanza poiché la deprotonazione della specie prevalente,  $[LH_4]^{2+}$ , riguarda la catena amminica e non il cromoforo. Tra pH 7 e 9 si ha invece una leggera variazione dell'intensità concomitante alla formazione della specie  $[ZnLH]^+$ . A valori più alti di pH sono state registrate altre variazioni, più o meno lievi, nei valori di assorbanza difficilmente attribuibili data la compresenza di più specie, complesse e non.



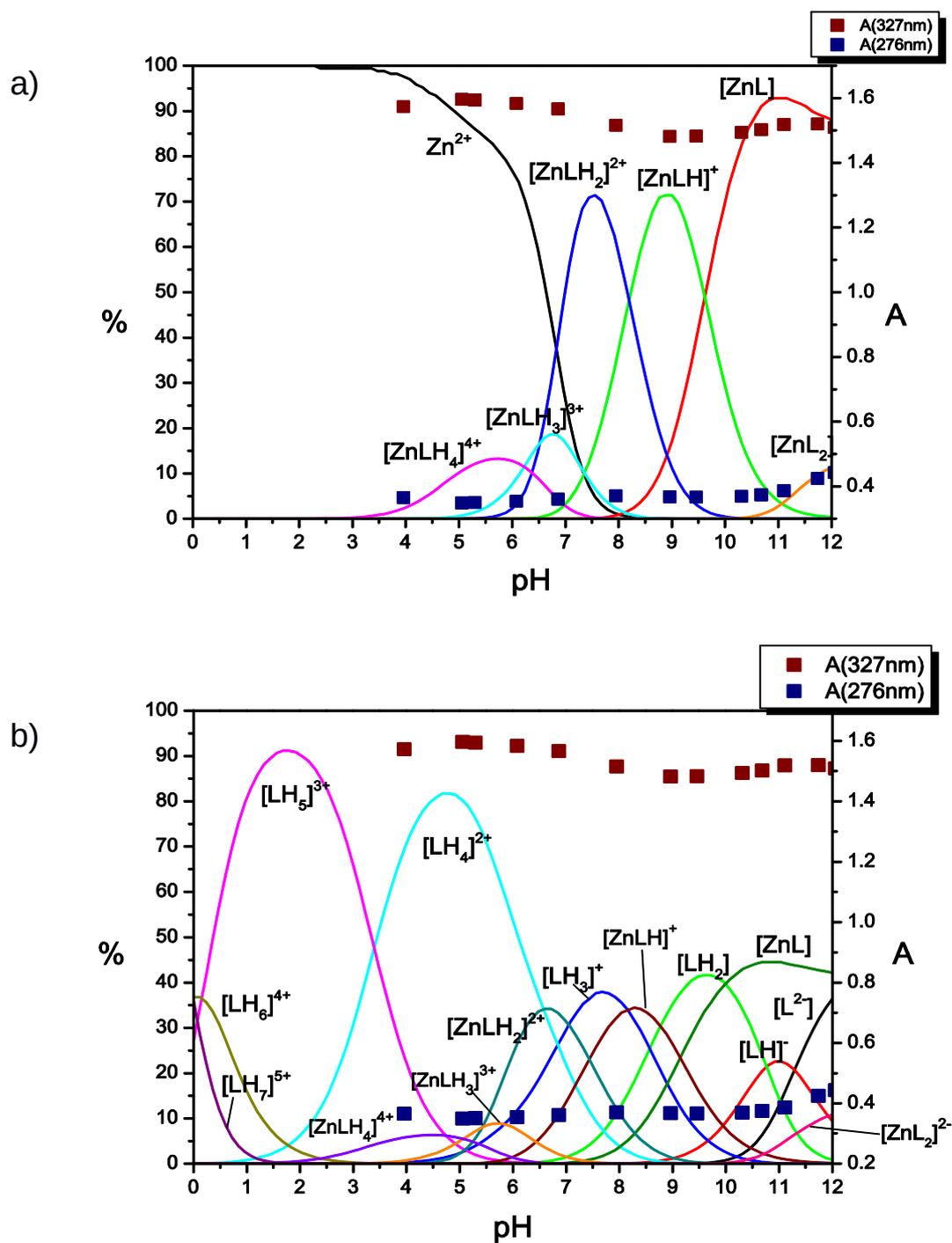
**Figura 4.2.2.2** Spettri di assorbimento UV-Vis del sistema  $\text{LH}_2:\text{Zn}(\text{II})$  con  $[\text{LH}_2] = [\text{Zn}^{2+}] = 3.5 \times 10^{-5}$  M negli intervalli di pH 1.1-5.3 (grafico a) e 5.3-11.2 (grafico b).



**Figura 4.2.2.3** Spettri di assorbimento UV-Vis del sistema  $\text{LH}_2:\text{Zn}(\text{II})$  con  $[\text{LH}_2] = 3.5 \times 10^{-5} \text{ M}$  e  $[\text{Zn}^{2+}] = 0.5 [\text{LH}_2]$  negli intervalli di pH 4-11.7.

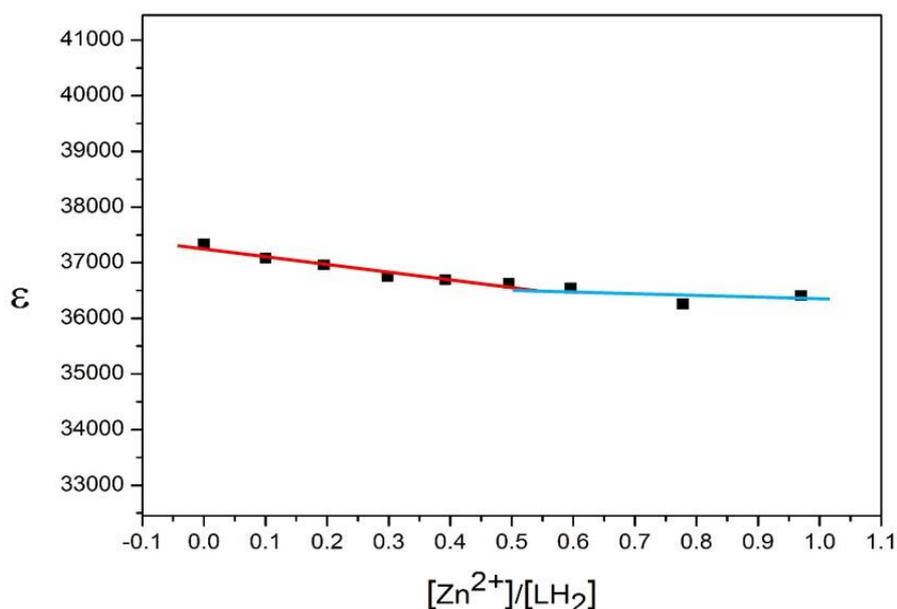


**Figura 4.2.2.4** Speciazione ed andamento dell'assorbanza a 276 nm e 327 nm del sistema LH<sub>2</sub>-Zn(II) nell'intervallo di pH tra 0-12 con  $[LH_2] = [Zn^{2+}] = 3.5 \times 10^{-5} M$  **a)** la percentuale è rispetto a  $[Zn(II)]$  totale; **b)** la percentuale è rispetto a  $[LH_2]$  totale.



**Figura 4.2.2.5** Speciazione ed andamento dell'assorbanza a 276 nm e 327 nm del sistema LH<sub>2</sub>-Zn(II) nell'intervallo di pH tra 0-12 con [LH<sub>2</sub>] = 3.5×10<sup>-5</sup>M e [Zn<sup>2+</sup>] = 0.5 [LH<sub>2</sub>]. Nel grafico a) la percentuale è rispetto a [Zn(II)] totale mentre nel grafico b) la percentuale è rispetto a [LH<sub>2</sub>] totale.

Infine sono stati registrati degli spettri di assorbimento a pH 11.8 al variare del rapporto delle concentrazioni metallo-legante da 0 a 1. La concentrazione del legante è stata mantenuta a  $3.5 \times 10^{-5}$  M mentre si è aumentata quella di  $Zn^{2+}$ . È stato scelto di operare a pH 11.8 poiché a questo valore, ai diversi rapporti di concentrazione, è possibile avere la formazione delle principali specie con rapporto molare 1:1 e 2:1 e, quindi, è possibile osservarne la variazione di assorbanza passando dall'una all'altra, ottenendo così una conferma della diversa stechiometria dei complessi formati. In Figura 4.2.2.6 sono stati riportati i valori del coefficiente di assorbività molare a 327 nm contro il rapporto molare metallo-legante. Effettivamente si possono distinguere due regioni di concentrazione, in cui la pendenza delle curve è diversa, corrispondenti a rapporti molari  $R = [Zn^{2+}]/[LH_2]$  nei campi  $0 < R < 0.5$  e  $0.5 < R < 1$  che identificano la formazione dei complessi con rapporto metallo-legante 1:2 e 1:1, rispettivamente.



**Figura 4.2.2.6** Andamento del coefficiente di assorbività molare contro il rapporto di molare dello ione  $Zn^{2+}$  e del legante;  $[LH_2] = 3.5 \times 10^{-5}$  M.

#### 4.2.2.2 Modelling molecolare e possibili strutture per il complesso [ZnL]

Allo scopo di acquisire informazioni sulla possibile struttura del complesso [ZnL], è stato intrapreso uno studio di *modelling* molecolare. La totale assenza di informazioni sulle possibili conformazioni assunte da questo complesso metallico avrebbe resa necessaria una ricerca conformazionale

completa. Tuttavia i metodi di ricerca conformazionale basati su campi di forza empirici non sono affidabili nel caso di complessi di transizione, a causa della carenza di corrette parametrizzazioni degli ioni metallici. Questo ha reso necessario l'utilizzo di un metodo di ricerca conformazionale alternativo che sfrutta il cosiddetto "*principio di correlazione struttura-struttura*",<sup>13</sup> in base al quale le distorsioni statiche mostrate da uno specifico frammento in una sufficientemente vasta serie di strutture cristalline sono in grado di mappare la superficie di energia potenziale del frammento stesso, ovvero le conformazioni trovate per il frammento in un campione statisticamente rappresentativo tendono a raggrupparsi in punti che corrispondono a conformazioni di minimo della sua superficie di energia potenziale. In primo luogo perciò è stata effettuata una ricerca presso la *Cambridge Structural Database* per ricercare tutte le possibili conformazioni assunte da frammenti molecolari riconducibili al legante Tetren, complessati con metalli di transizione.

Questa ricerca ha messo in evidenza che le geometrie coordinative fondamentali assunte da tale frammento coordinato ad uno ione metallico sono la ottaedrica, che richiede un ulteriore atomo donatore da parte di una specie esogena, e la bpiramidale trigonale. Nel caso della geometria ottaedrica sono possibili due differenti arrangiamenti del frammento Tetren. Quindi per il complesso [ZnL] sono state costruite tre strutture utilizzando le coordinate di tre strutture di riferimento, corrispondenti alle strutture cristalline con codici CSD LEYLOR01, DODROE02 e XIXRIF. Le prime due strutture corrispondono a geometrie di coordinazione ottaedriche di un complesso di Mn(II) e di Ni(II), rispettivamente. In entrambi i casi uno ione zinco è stato sostituito allo ione metallico ed una molecola di acqua è stata sostituita al legante esogeno per completare l'esacoordinazione del metallo. L'ultima struttura corrisponde ad un complesso bpiramidale trigonale di Cu(II) perciò è stato sufficiente sostituire con zinco lo ione metallico.

Inoltre, in tutte le strutture, tutti gli atomi non facenti parte del frammento Tetren sono stati eliminati e gli atomi di azoto terminali del suddetto frammento sono stati opportunamente modificati con l'aggiunta dell'anello pirimidinico. Le distanze di legame dei complessi risultanti erano nell'intervallo caratteristico delle distanze Zinco-N e non sono state modificate.

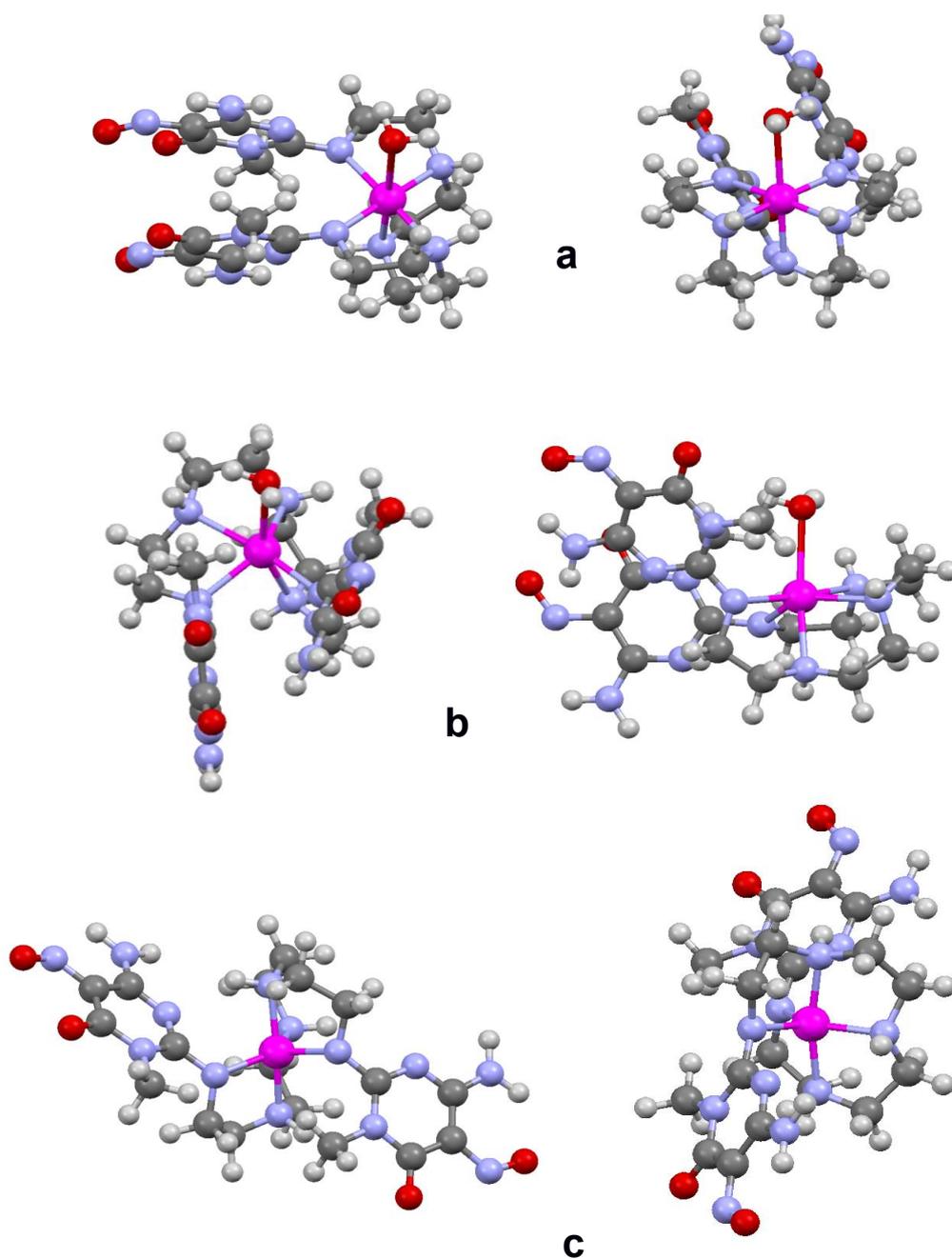
Le tre strutture così ottenute sono state quindi minimizzate mediante l'uso del campo di forza empirico AMBER3 implementato nel programma HyperChem.<sup>14</sup> Durante il calcolo, le posizioni del metallo e di tutti i donatori sono state bloccate alle posizioni originali in modo da evitare che la non corretta parametrizzazione del metallo nel campo di forza empirico determinasse eccessive

distorsioni delle geometrie di coordinazione iniziali. Tutti gli altri atomi sono invece stati lasciati liberi di muoversi.

I risultati sono mostrati in Figura 4.2.2.2.1 **a, b** (geometria ottaedrica) ed in Figura 4.2.2.2.1 **c** (geometria bipiramidale trigonale). Nel caso delle geometrie ottaedriche i due anelli pirimidinici darebbero luogo ad interazioni di  $\pi$ - $\pi$  *stacking*, in un caso (Figura 4.2.2.2.1**a**) di tipo face-to-face, mentre nel secondo caso (Figura 4.2.2.2.1**b**) l'interazione sarebbe intermedia fra una face-to-face ed una edge-to-face. Nel caso della geometria coordinativa bipiramidale trigonale, invece, i due anelli pirimidinici verrebbero a trovarsi in posizioni opposte rispetto allo ione metallico e, quindi, non avrebbero possibilità di interagire fra loro.

Le interazioni di  $\pi$ - $\pi$  *stacking* sono comunemente evidenziate dallo shift dei segnali  $^1\text{H}$  NMR che queste producono sui protoni aromatici. Purtroppo i gruppi pirimidinici del legante  $\text{LH}_2$  non contengono protoni aromatici, per cui la spettrometria NMR non può essere utilizzata per verificare se ci sono interazioni  $\pi$ - $\pi$  *stacking* nel complesso  $[\text{ZnL}]$  in soluzione.

È interessante notare, però, che il complesso  $[\text{ZnL}]$  non manifesta alcuna tendenza a formare specie ossidrilate, cosa osservata, invece, con il complesso  $[\text{CuL}]$  che in ambiente alcalino forma la specie  $[\text{CuLOH}]^-$ . Poiché le specie ossidrilate dei complessi sono generalmente prodotte per idrolisi di una molecola di acqua coordinata allo ione metallico, e tenuto conto del fatto che i complessi di  $\text{Zn(II)}$  hanno maggior tendenza di quelli di  $\text{Cu(II)}$  a dare idrolisi, possiamo concludere che tutto lascia pensare che nel complesso  $[\text{ZnL}]$  non ci siano molecole di acqua coordinate e, pertanto lo ione  $\text{Zn(II)}$  sia pentacoordinato. Concordemente, dobbiamo presupporre che la geometria assunta dal complesso in soluzione sia la bipiramidale trigonale, tipo quella rappresentata in Figura 4.2.2.2.1**c**.



**Figura 4.2.2.2.1** Strutture calcolate per il complesso [ZnL]. Due viste di **a**) geometria coordinativa ottaedrica ottenuta dalla struttura con codice CSD DODROE02, **b**): geometria coordinativa ottaedrica ottenuta dalla struttura con codice CSD LEYLOR01 **c**): geometria coordinativa bipiramidale ottenuta dalla struttura con codice CSD XIXRIF.

## 5 Conclusioni e prospettive future

I risultati di questo lavoro di tesi hanno mostrato che la funzionalizzazione del legante Tetren con due gruppi nitroso-ammino-pirimidina ha prodotto modeste variazioni delle proprietà coordinative del legante originale (Tetren). In particolare, si osserva una diminuzione della stabilità dei complessi sia di Cu(II) che di Zn(II), che non compromette le capacità del legante di funzionare da buon recettore di ioni metallici. Inoltre, il nuovo legante LH<sub>2</sub> presenta la tendenza, non osservata precedentemente per il legante Tetren, a formare complessi con stechiometria diversa da quella 1:1. Infatti, nel caso di Cu(II), si formano anche complessi con rapporto molare metallo-legante 2:1 e 1:2, e nel caso di Zn(II) si formano anche complessi con rapporto 1:2. Prevedibilmente, questi ultimi complessi non si formeranno una volta che il legante sarà immobilizzato sulla superficie di nanotubi di carbonio o di carbone attivo mediante ancoraggio delle due unità pirimidiniche sulla superficie stessa. Come precedentemente detto, la preparazione di materiali ibridi a base carboniosa, di questo tipo, è uno degli obiettivi del progetto di ricerca nel quale si colloca questa tesi.

In accordo a questi risultati, il nuovo legante LH<sub>2</sub> si prospetta come un ottimo candidato per la preparazione di simili materiali ibridi capaci di legare stabilmente sia ioni metallici, quali Cu(II), che tipicamente formano complessi amminici molto stabili, che ioni metallici, quali Zn(II), che invece formano tipicamente complessi amminici di più modesta stabilità.

Pertanto i futuri sviluppi di questo lavoro prevedono, in primo luogo, la preparazione e la caratterizzazione di materiali ibridi di tipo MWCNT-legante (MWCNT = nanotubi di carbonio a parete multipla) e AC-legante (AC = carbone attivo). La loro preparazione potrà essere realizzata mediante adsorbimento sul supporto carbonioso del legante libero o del legante in forma complessata.

Successivamente saranno studiati i materiali di tipo MWCNT-legante per la preparazione di loro derivati metallati MWCNT-legante-metallo, contenenti in primo luogo ioni metallici come Cu(II)/Cu(I) e Pd(II). Questi materiali MWCNT-legante-metallo saranno caratterizzati e studiati quali catalizzatori in reazioni accoppiamento di Sonogashira.

I materiali di tipo AC-legante saranno, invece studiati quali agenti chelanti in fase eterogenea per il recupero di ioni metallici da ambienti acquosi.

## 6 Bibliografía

1. J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, "Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity", Fourth edition, HarperCollins College publisher 1999
2. J.W.Steed, J.L.Stwood, "Supramolecular Chemistry, seconda edizione, Wiley, New York, 2009
3. M.L. Godino-Salido, R.López-Garzón, M.D. Gutiérrez-Valero, P.Arranz-Mascarós, M.Melguizo-Guijarro, M.D.López de la Torre, V.Gómez-Serrano, M.Alexandre-Franco, D.Lozano-Castelló, D.Cazorla-Amorós, M.Domingo-García, "Effect of the surface chemical groups of activated carbons on their surface adsorptivity to aromatic adsorbates based on  $\pi$ -  $\pi$  interactions", Materials Chemistry and Physics, 2014, Vol.143, Issue 3, 1489-1499
4. S.Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, 1991, 354, 56.
5. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e P.C. Eklund, "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes", Burlington Academic Press, 1996
6. K.Grove-Rasmussen and T.Joergensen (2000), "Electical properties of carbon nanotubes", Niels Bohr Institute and NanoScience Center, University of Copenhagen.
7. Rafael Chinchilla, Carmen Nájera, "Recent advances in Sonogashira reactions", Chem.Soc.Rev.,2011,40,5084-5121, DOI: 10.1039/clcs1507le
8. HYPERQUAD program: P.Gans, A.Sabatini, A.Vacca, *Talanta*, 43, 1739-1753, 1996
9. F. James Holler, Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch, "Principles of instrumental analysis" VI ed., 1998, Thomson Brooks/Cole
10. Low, N. J.; López, M. D.; Arranz, P.; Cobo, J.; Godino, M. L.; López, R.; Gutiérrez, M. D.; Melguizo, M.; Ferguson, G.; Glidewell, C.; *Acta Cryst. B* **2000**, 56, 882-892.

11. García-Martín, J.; López-Garzón, R.; Godino-Salido, M. L.; Gutiérrez-Valero, M. D.; Arranz-Mascarós, P.; Cuesta, R.; Carrasco-Marín, F. *Langmuir* **2005**, *21*, 6908-6914.
12. García-Martín, J.; López-Garzón, R.; Godino-Salido, M. L.; Cuesta, R.; Gutiérrez-Valero, M. D.; Arranz-Mascarós, P.; Stoeckli-Evans, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3093-3103.
13. Bürgi, H. B. and Dunitz, J. D. (1994) "Structure Correlation; the Chemical Point of View, in Structure Correlation", Volume 1, eds H.-B. Bürgi and J. D. Dunitz, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany. doi: 10.1002/9783527616091.ch05.
14. Hyperchem release 7.5 for Windows MM System, 2002. Hypercube, Inc., Gainesville, FL.

## **7 Ringraziamenti**

Ringrazio il professore Antonio Bianchi che con grande disponibilità e gentilezza mi ha permesso di svolgere il presente lavoro di tesi.

Ringrazio il Dott. Matteo Savastano per avermi seguita con attenzione e pazienza nelle attività di laboratorio.

Infine un grazie particolare a Francesco, per i consigli e il prezioso aiuto durante il periodo di tirocinio.