

**Sintesi, cristallizzazione, reattività, caratterizzazione spettroscopica, strutturale ed elettrochimica di complessi di-, tri- e tetra-nucleari di metalli della prima serie di transizione (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn) con leganti polidentati oligonucleanti per lo studio delle proprietà ottiche, magnetiche e potenziali applicazioni in ambito catalitico**

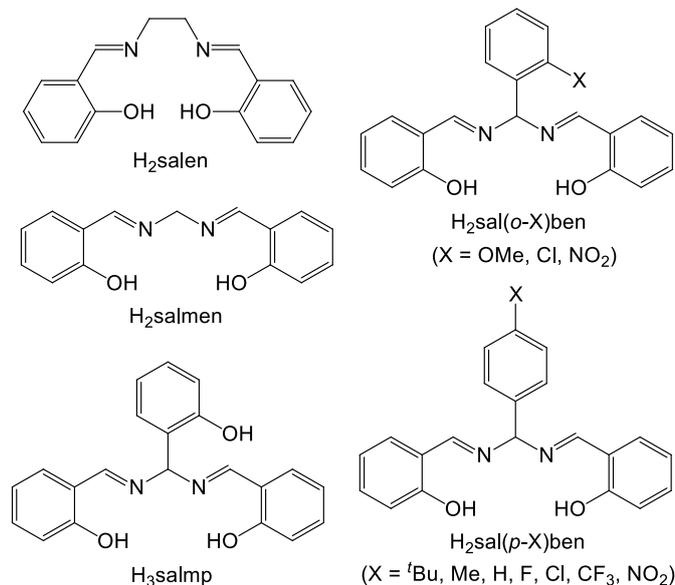
collaborazioni interne in Dipartimento:

**Dr. Laura Pigani** (*caratterizzazione elettrochimica dei potenziali redox e range di stabilità di stati di ossidazione multipli*)

collaborazioni esterne con altri Atenei o Istituti:

**Dr. Alessandra Forni**, CNR-ISTM Milano (*caratterizzazione in silico via calcoli computazionali*) (convenzione di tirocinio esterno)

La famiglia dei leganti in studio sono *basi di Schiff tetra- e penta-dentate* chiamate H<sub>2</sub>salben, H<sub>2</sub>salmen e H<sub>3</sub>salmp (vedi schema) aventi più atomi di azoto e ossigeno che possono fungere da donatori nei confronti di metalli di transizione.



Date le caratteristiche geometriche, questi leganti preferenzialmente danno luogo a complessi oligonucleari, in cui vari fattori come *geometrie di coordinazione, sostituenti sui leganti e loro posizione, ulteriori leganti labili, etc.* portano alla modulazione della nuclearità, della reattività, proprietà redox, magnetiche e ottiche. L'uso di metalli della prima serie di transizione è preferibile ai fini della ricerca di nuovi materiali economici, visto la maggiore abbondanza e il costo inferiore dei metalli della serie 3d rispetto alle serie successive.

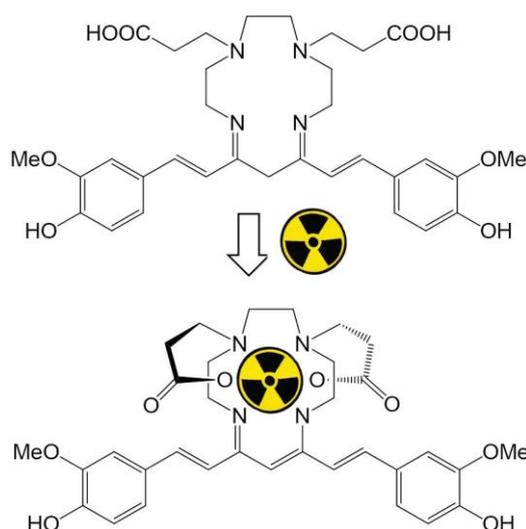
Scopo delle tesi correlate a questo argomento sarà il proseguimento del lavoro di sintesi e di caratterizzazione spettroscopica di questi leganti e dei corrispettivi complessi di manganese(III), ferro(III), cobalto(II), nickel(II), rame(II) e zinco(II) al fine di comprenderne appieno le condizioni di sintesi, isolamento e cristallizzazione per la caratterizzazione strutturale. Inoltre, visto l'interesse come potenziali catalizzatori in reazioni tipo water splitting, sarà necessario affrontare lo studio delle **proprietà redox via metodi elettrochimici** (Dr. Laura Pigani), e la **modellizzazione via metodi computazionali** (Dr. Alessandra Forni) al fine di razionalizzarne le proprietà e la loro modulazione in funzione dei vari fattori sopra elencati.

Il progetto di tesi di ogni studente potrà comportare uno o più aspetti di questa ricerca, in funzione del fatto che sia una laurea triennale o magistrale.

# Basi di Schiff della curcumina come leganti macrociclici per la chelazione di radiometalli

Relatore: Dr. Luca Rigamonti

Correlatore: Dr. Erika Ferrari



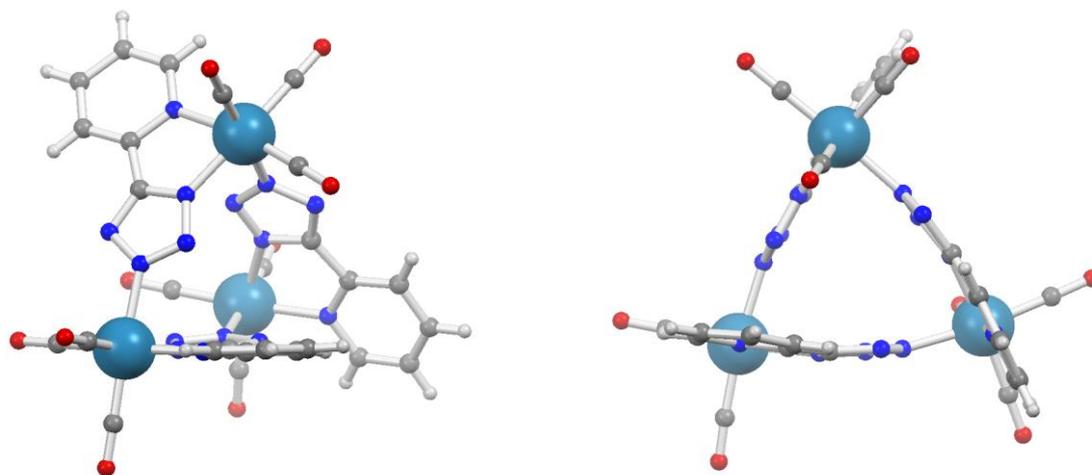
Attività da svolgere (modulabili in funzione del fatto che si tratti di tesi triennale o magistrale):

- 1 – Sintesi di macrocicli della curcumina e derivati con gruppi variabili sugli anelli aromatici laterali (H, OH, OMe, etc.) via condensazione con oligoammine sia senza metallo che metallo-assistita, funzionalizzazione con gruppi carbossilici e successiva purificazione dei leganti ottenuti attraverso metodi cromatografici;
- 2 – studi spettroscopici via infrarosso,  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR, UV-visibile, emissione, etc. delle molecole ottenute e dei vari intermedi di reazione per la caratterizzazione chimica;
- 3 – studi di reattività e di complessazione con vari metalli ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , etc.) con tecniche spettroscopiche e isolamento dei complessi per la comprensione dell'azione dei macrocicli nella cattura di radiometalli;
- 4 – studi di stabilità in condizioni fisiologiche (tampone fosfato a  $\text{pH} = 7.4$ , forza ionica controllata) dei vari derivati organici e complessi attraverso la spettroscopia UV-visibile (screening dei best candidates per i test di citotossicità cellulare *in vitro*).

## Programma MORE Overseas con la sede estera: Curtin University di Perth, Australia

Il bando MORE Overseas (<http://www.internationalrelations.unimore.it/site/it/home/programmi-di-mobilita/programmi-internazionali/more-overseas.html>) finanzia la mobilità studentesca verso Istituti Universitari Stranieri in paesi extra-europei. Grazie all'Accordo Quadro tra Unimore e l'Ateneo australiano di Perth, Curtin University, e alla Lettera di Intenti tra il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche e il Department of Chemistry dei corrispettivi Atenei (<http://www.dscg.unimore.it/site/home/international/mobilita-studentesca-per-scienze-chimiche/articolo1006034327.html>), è possibile svolgere il periodo di tesi sperimentale all'estero per un periodo di 6 mesi. Al momento tre studenti sono già stati presso la Curtin University con tesi dal titolo (e correlatore esterno):

- 1– *Synthesis and characterization of luminescent rhenium-based molecular triangles* (Prof. Massimiliano Massi) A.A. 2016-2017
- 2– *Photoluminescent iridium(III) complexes functionalised with a cationic triphenylphosphonium side chain* (Prof. Massimiliano Massi) A.A. 2017-2018
- 3– *Colloidal two-dimensional cadmium-based nanoplatelets* (Dr. Guohua Jia) A.A. 2017-2018



Ogni anno viene rinnovata l'offerta di argomenti per tesi sperimentali in collaborazione con diversi docenti Australiani:

- 1– Prof. Massimiliano Massi: Luminescent transition metal complexes for application in cellular bioimaging
- 2– Prof. Simon Lewis: Applications of spectroscopy in combination with chemometrics to forensic analysis
- 3– Prof. Andrew Lowe: Tetrazole side chain-functional polymers as macromolecular ligands
- 4– Dr. Debbie Silvester: Formation of Unique 3-D Structured Materials for Sensing Applications