

FONDO DI DIPARTIMENTO PER LA RICERCA ANNO 2021

LINEA: DOTTORATO

Titolo

Organometallic complexes bearing salmen and salben ligands and their application in catalysis

1. Illustrare sinteticamente il Progetto di Tesi (300 parole) coerente con le tematiche M3ES

Nowadays, noble metal catalysts, which generally show good selectivity, dominate the landscape of chemical synthesis. Among all, cross-coupling is clearly one of the most important classes of reactions for the synthesis of pharmaceuticals, and coupling reactions usually take advantage of palladium complexes. Cheaper and less toxic derivatives, for example ones containing first-row metal ions, are recently emerging as more economical and environmentally sustainable solutions than noble metal catalysts (**pubblicazione 9**). In the case of cross-coupling, for example, copper complexes are often complementary to those containing palladium.

Salmen (*N,N'*-bis(salicylidene)methanediamine) and salben (*N,N'*-bis(salicylidene)phenylmethanediamine) tetradentate Schiff base ligands, shortened versions of the most famous salen (*N,N'*-bis(salicylidene)-ethylenediamine) are known to coordinate divalent transition metal cations such as copper(II) and cobalt(II), feature deeply studied by Prof. Alessandro Pasini of the Università degli Studi di Milano, who Prof. Luca Rigamonti worked with, but also trivalent metal ions like iron(III) and manganese(III) (**pubblicazione 7**). The feature that typifies these ligands is the strained structure that would be created upon coordination of the tetradentate ligands to the same metal centre due to the formation of a four-membered M-N-C-N metallacycle. This favours the formation of stable dinuclear complexes, where especially the divalent cations acquire a flexible coordination geometry between square planar and tetrahedral, which could be exploited for catalytic purposes. In comparison, salen complexes are already efficient catalysts deeply employed in several chemical reactions.

Taking advantage of the first promising results collected by Dott. Gabriele Vaccari, which spent 4 months at F. Hoffmann-La Roche Ltd and got his master degree in February 2021 with the thesis '**Catalytic performances of dinuclear copper(II) complexes with shortened salen-type tetradentate Schiff base ligands**', this project aims to develop a new family of cheap and eco-sustainable organometallic complexes bearing salben and salmen ligands coordinating first row transition metals, like copper(II), as promising catalytic materials.

2. Indicare una delle due seguenti opzioni (o entrambe):

- incremento dell'attrattività (titolo di studio altro ateneo italiano o estero)
- rafforzamento dell'internazionalizzazione (nell'ambito del dottorato internazionale-Lille e/o stipula di nuova convenzione per dottorato internazionale)

3. Tutor/s

NOME	COGNOME	RUOLO / Tipologia di rapporto
Luca	Rigamonti	Professore associato

4. Indicare la sede/gruppo di Ricerca presso cui sarà svolto il periodo all'estero

F. Hoffmann-La Roche Ltd, Grenzacherstrasse 124, 4070 Basel, Switzerland

Collaborazione scientifica attiva dal 2020 con l'invio dello studente di laurea magistrale in Scienze Chimiche, Dott. Gabriele Vaccari, presso La Roche per il suo periodo di tesi da ottobre 2020 a gennaio 2021, laureato nella sessione di laurea di febbraio 2021 con la tesi dal titolo '**Catalytic performances of dinuclear copper(II) complexes with shortened salen-type tetradentate Schiff base ligands**', e attualmente in essere con il contratto di ricerca dal titolo '**Synthesis of copper(II) complexes bearing salmen and salben ligands**', attivo nel periodo 2021-2022.

5. Pubblicazioni del Tutor negli ultimi 3 anni

1) Malavasi, Gianluca; Salvatori, Roberta; Zambon, Alfonso; Lusvardi, Gigliola; Rigamonti, Luca; Chiarini Luigi; Anesi, Alexandre **Cytocompatibility of Potential Bioactive Cerium-Doped Glasses based on 45S5** *Materials* **2019**, 12(4), 594:1–594:15, DOI: [10.3390/ma12040594](https://doi.org/10.3390/ma12040594).

2) Cingolani, Andrea; Zanotti, Valerio; Zacchini, Stefano; Massi, Massimiliano; Simpson, Peter V.; Desai, Nima M.; Casari, Ilaria; Falasca, Marco; Rigamonti, Luca; Mazzoni, Rita **Synthesis, reactivity and preliminary biological activity of iron(0) complexes with cyclopentadienone and amino-appended N-heterocyclic carbene ligands** *Applied Organomet. Chem.* **2019**, 33(4), e4779:1–e4779:10, DOI: [10.1002/aoc.4779](https://doi.org/10.1002/aoc.4779).

Front cover su invito: 2019, volume 33, issue 4, DOI: [10.1002/aoc.4922](https://doi.org/10.1002/aoc.4922)

3) Rigamonti, Luca; Forni, Alessandra; Righetto, Stefania; Pasini, Alessandro **Push-pull unsymmetrical substitution in nickel(II) complexes with tetradentate N₂O₂ Schiff base ligands: synthesis, structures and linear-nonlinear optical studies** *Dalton Trans.* **2019**, 48, 11217–11234, DOI: [10.1039/C9DT01216H](https://doi.org/10.1039/C9DT01216H).

Inside back cover su invito: 2019, volume 48, issue 30, 11583, DOI: [10.1039/C9DT90171J](https://doi.org/10.1039/C9DT90171J)

4) Rigamonti, Luca; Forni, Alessandra; Cariati, Elena; Malavasi, Gianluca; Pasini, Alessandro **Solid-State Nonlinear Optical Properties of Mononuclear Copper(II) Complexes with Chiral Tridentate and Tetradentate Schiff Base Ligands** *Materials* **2019**, 12(21), 3595:1–3595:19, DOI: [10.3390/ma12213595](https://doi.org/10.3390/ma12213595).

Special Issue: *Trends in Nonlinear Optical Materials*

5) Cesari, Cristiana; Conti, Riccardo; Cingolani, Andrea; Zanotti, Valerio; Cassani, Maria Cristina; Rigamonti, Luca; Mazzoni, Rita **Synthesis and Reactivity of Poly(propyleneimine) Dendrimers Functionalized with Cyclopentadienone N-Heterocyclic-Carbene Ruthenium(0) Complexes** *Catalysts* **2020**, 10(2), 264:1–264:11, DOI: [10.3390/catal10020264](https://doi.org/10.3390/catal10020264).

Special Issue: *Ligand Design in Metal Chemistry: Reactivity and Catalysis*

6) Rigamonti, Luca; Reginato, Francesco; Ferrari, Erika; Pigani, Laura; Gigli, Lara; Demitri, Nicola; Kopel, Pavel; Tesarova, Barbora; Heger, Zbynek **From solid state to *in vitro* anticancer activity of copper(II) compounds with electronically-modulated NNO Schiff base ligands** *Dalton Trans.* **2020**, 49(41), 14626–14639, DOI: [10.1039/D0DT03038D](https://doi.org/10.1039/D0DT03038D).

7) Rigamonti, Luca; Zardi, Paolo; Carlino, Stefano; Demartin, Francesco; Castellano, Carlo; Pigani, Laura; Ponti, Alessandro; Ferretti, Anna Maria; Pasini, Alessandro **Selective formation, reactivity, redox and magnetic properties of Mn^{III} and Fe^{III} dinuclear complexes with shortened salen-type Schiff base ligands** *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, 21(21), 7882:1–7882:19, DOI: [10.3390/ijms21217882](https://doi.org/10.3390/ijms21217882).

Special Issue: *Oligonuclear Metal complexes with Schiff Base Ligands*

8) Mazzoni, Rita; Roncaglia, Fabrizio; Rigamonti, Luca **When the Metal Makes the Difference: Template Syntheses of Tridentate and Tetradentate Salen-Type Schiff Base Ligands and Related Complexes** *Crystals* **2021**, 11(5), 483:1–483:20, DOI: [10.3390/cryst11050483](https://doi.org/10.3390/cryst11050483).

Special Issue: *Self-Assembled Complexes: "Love at First Sight"*

9) Moccia, Fabio; Rigamonti, Luca; Messori, Alessandro; Zanotti, Valerio; Mazzoni, Rita **Bringing Homogeneous Iron Catalysts on the Heterogeneous Side: Solutions for Immobilization** *Molecules*, **2021**, 26, 2728:1-2728:28, DOI: [10.3390/molecules26092728](https://doi.org/10.3390/molecules26092728).

Special Issue: *Recent Advances in the Chemistry of Organoiron Compounds*

10) Ranieri, Anna; Vezzelli, Matteo; Leslie, Kathryn; Huang, Song; Stagni, Stefano; Jacquemin, Denis; Jiang, Haibo; Hubbard, Alysia; Rigamonti, Luca; Watkin, Elizabeth; Ogden, Mark; New, Elizabeth; Massi, Massimiliano **Structure illumination microscopy imaging of lipid vesicles in live bacteria with naphthalimide-appended organometallic complexes** *Analyst*, **2021**, 146, 3818–3822, DOI: [10.1039/D1AN00363A](https://doi.org/10.1039/D1AN00363A).

6. Risultati Attesi e Indicatori di raggiungimento

Risultati attesi	Target intermedio		Target finale (36 mesi)	
Numero di lavori scientifici pubblicati o accettati per la pubblicazione in tipologie di riviste valutate VQR e/o brevetti di tipologia VQR	1° anno: 1 2° anno: 1		3	
Numero di lavori/comunicazioni ai convegni con un coautore straniero	1° anno: 1 2° anno: 1		3	
Numero di comunicazioni a convegno presentate dal dottorando in qualità di relatore	Nazionali	Internazionali	Nazionali	Internazionali
	1° anno: 1 2° anno: 1	1° anno: 0 2° anno: 0	2	1

5. Cofinanziamento:

Fondo/i	Importo
F. Hoffmann-La Roche Ltd (vedi 'letter of intent' allegata)	30000,00 € (+16000 € per aumento borsa periodo all'estero e ricerca)
Totale Richiesto al Dipartimento	30000,00 €

Data 28/01/2022

Firma Proponente