

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Complessi Carbenici-N-Eterociclici di Fe(0)  
per lo sviluppo di Elettrodi Chimicamente  
Modificati**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Emanuele Migliori

**RELATORE**

**Dott.ssa** Rita Mazzoni

**CORRELATORE**

Prof.ssa Erika Scavetta

Dott. Andrea Cingolani

Dott.ssa Federica Mariani



## **RIASSUNTO**

Questo lavoro di ricerca si concentra sulla sintesi e la caratterizzazione di nuovi complessi ciclopentadienonici di  $\text{Fe}^0$  con leganti carbenici N-eterociclici e sullo studio delle loro proprietà come mediatori redox negli Elettrodi Chimicamente Modificati. Nello specifico, si sono sintetizzati due complessi di Fe legati tramite il carbene NHC ad un monomero di EDOT e poi sono stati elettropolimerizzati sulla superficie di elettrodi di vetro modificato. I sensori così ottenuti sono stati caratterizzati con varie tecniche e testati nella rivelazione di metanolo e glucosio. Sulla base di prove di addizione di glucosio, sono state confrontate le prestazioni, in termini di sensibilità di risposta, dei due complessi come mediatori redox con catena alifatica “spaziatrice” ad 11 e 3 carboni.

## **ABSTRACT**

This work focuses on the synthesis and characterization of novel cyclopentadienonic  $\text{Fe}^0$  complexes bearing N-heterocyclic carbenes and it aims to study the behavior of these species as redox mediators in Chemically Modified Electrodes. Two new iron complexes are synthesized, bearing an EDOT monomer and a NHC carbene, both joined by an aliphatic chain. This strategy allowed to electropolymerize these species on a simple glass electrode, obtaining an amperometric sensor. Such sensors were characterized by various techniques and tested in the detection of methanol in cyclic voltammetry and glucose in chronoamperometry. Both the performances in the detection of glucose of the two species, bearing an 11 and 3 carbon units chain, were compared.



# Sommario

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Introduzione</b> .....  | <b>1</b>  |
| <b>1.1. Elettrodi modificati</b> .....  | <b>1</b>  |
| <b>1.2. Polimeri intrinsecamente conduttori</b> .....   | <b>2</b>  |
| 1.2.1. Politiolfeni .....   | 4         |
| 1.2.2. Elettrosintesi di politiolfeni.....  | 6         |
| 1.2.3. Il ferro come mediatore redox nei CME.....   | 8         |
| <b>1.3. Complessi ciclopentadienonici di Fe(0) con leganti carbenici-N-eterociclici</b> .....   | <b>10</b> |
| 1.3.1. Ciclopentadienoni come leganti nel Fe(0).....  | 10        |
| 1.3.2. Carbeni N-eterociclici .....   | 12        |
| 1.3.3. Proprietà elettroniche e steriche degli NHC e legame coi metalli di transizione .....  | 14        |
| 1.3.4. Sintesi di Complessi carbenici N-eterociclici .....  | 15        |
| 1.3.5. Proprietà e sintesi di complessi di Fe <sup>0</sup> con leganti carbenici N-eterociclici e ciclopentadienonici .....   | 17        |
| <b>1.4. Stato dell'Arte</b> .....   | <b>19</b> |
| <b>1.5. Obiettivi della tesi</b> .....  | <b>22</b> |
| <b>2. Risultati e discussione</b> .....   | <b>23</b> |
| <b>2.1. Sintesi e caratterizzazione di PEDOT copolimerizzato con Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)undecil)-3-metil-ilidene)ferro (Fe<sup>0</sup><sub>11C</sub>)</b> .... | <b>23</b> |
| 2.1.2. Caratterizzazione del film tramite voltammetria ciclica.....   | 24        |
| 2.1.3. Analisi SEM-EDS.....   | 25        |
| 2.1.4. Prove con metanolo in ambiente alcalino .....  | 27        |
| 2.1.5. Prove con glucosio in presenza di GOx .....  | 29        |
| <b>2.2. Sintesi e caratterizzazione del complesso Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(3-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)propil)-3-metil-ilidene)ferro (Fe<sup>0</sup><sub>3C</sub>)</b> .....                  | <b>34</b> |
| 2.2.1. Sintesi di 3-(3-idrossipropil)-1-metil-1 <i>H</i> -imidazol-3-io bromuro .....   | 34        |
| 2.2.2. Sintesi di dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(3-idrossipropil)-3-metil-ilidene)ferro (1).....   | 35        |
| 2.2.3. Sintesi di dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(3-((1 <i>H</i> -imidazolo-1-carbonil)ossi)propil)-3-metil-ilidene)ferro (2) .....   | 38        |
| 2.2.4. Sintesi di Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(3-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)propil)-3-metil-ilidene)ferro (Fe <sup>0</sup> <sub>3C</sub> ) .....   | 40        |
| <b>2.3. Prove elettrochimiche con PEDOT copolimerizzato con Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(3-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)propil)-3-metil-ilidene)ferro (Fe<sup>0</sup><sub>3C</sub>)</b> .....        | <b>44</b> |
| 2.3.1. Caratterizzazione elettrochimica del monomero Fe <sup>0</sup> <sub>3C</sub> .....  | 44        |
| 2.3.2. Copolimerizzazione con EDOT .....  | 45        |

|                          |   |           |
|--------------------------|---|-----------|
| 2.3.3.                   | Caratterizzazione del film tramite voltammetria .....   | 45        |
| 2.3.4.                   | Analisi IR e SEM-EDS sul film polimerico .....  | 46        |
| 2.3.5.                   | Prove elettrochimiche con glucosio .....  | 49        |
| <b>2.4.</b>              | <b>Progettazione di un nuovo linker .....</b>   | <b>51</b> |
| 2.4.1.                   | Sintesi di 11-((2,3-diidrotieno[3,4- <i>b</i> ][1,4]diossin-2-il)metossi)undecan-1-olo (6) .....  | 52        |
| 2.4.2.                   | Tentativo di bromurazione del gruppo OH.....  | 55        |
| <b>3.</b>                | <b>Conclusioni .....</b>  | <b>56</b> |
| <b>4.</b>                | <b>Parte sperimentale .....</b>   | <b>58</b> |
| 4.1.                     | Sintesi di bis-1,8-trimetilsilil-1,7-ottadiino.....   | 59        |
| 4.2.                     | Sintesi di triscarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)ferro ..   | 60        |
| 4.3.                     | Sintesi di 1-(11-idrossiundecil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro .....  | 61        |
| 4.4.                     | Sintesi di 1-(4-idrossipropil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro .....  | 62        |
| 4.5.                     | Sintesi di 1-(11-((1H-imidazolo-1-carbonil)ossi)undecil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro.....   | 62        |
| 4.6.                     | Sintesi di 3-(3-((1H-imidazol-1-carbonil)ossi)propil)-1-metil-1H-imidazolio bromuro   | 63        |
| 4.7.                     | Tentativo di sintesi di 3-(3-(((2,3-diidrotieno[3,4- <i>b</i> ][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)propil)-1-metil-1H-imidazolio bromuro .....  | 64        |
| 4.8.                     | Sintesi di 3-(10-(((2,3-diidrotieno[3,4- <i>b</i> ][1,4]diossin-2-yl)metossi)carbonil)ossi)decil)-1-metil-1H-imidazolio bromuro .....   | 65        |
| 4.9.                     | Sintesi di dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(3-idrossipropil)-3-metil-ilidene)ferro (1).....  | 66        |
| 4.10.                    | Sintesi di dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(3-((1H-imidazolo-1-carbonil)ossi)propil)-3-metil-ilidene)ferro (2).....  | 67        |
| 4.11.                    | Sintesi di Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(3-(((2,3-diidrotieno[3,4- <i>b</i> ][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)propil)-3-metil-ilidene)ferro (Fe <sup>0</sup> <sub>3C</sub> ) ..... | 68        |
| 4.12.                    | Sintesi di dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4- <i>b</i> ][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)undecil)-3-metil-ilidene)ferro <sup>(47)</sup> .....                | 69        |
| 4.13.                    | Sintesi di ((11-bromoundecil)ossi)( <i>terz</i> -butil)dimetilsilano (4) .....  | 70        |
| 4.14.                    | Sintesi di <i>terz</i> -butil((10-((2,3-dihydrothieno[3,4- <i>b</i> ][1,4]diossin-2-il)metossi)decil)ossi)dimetilsilano (5).....  | 71        |
| 4.15.                    | Sintesi di 11-((2,3-diidrotieno[3,4- <i>b</i> ][1,4]diossin-2-il)metossi)undecan-1-olo (6) .....  | 73        |
| 4.16.                    | Tentativo 1 di sintesi di 2-(((11-bromoundecil)ossi)metil)-2,3-diidrotieno[3,4- <i>b</i> ][1,4]diossina .....   | 74        |
| 4.17.                    | Tentativo 2 di sintesi di 2-(((11-bromoundecil)ossi)metil)-2,3-diidrotieno[3,4- <i>b</i> ][1,4]   | 75        |
| <b>5.</b>                | <b>Appendice .....</b>  | <b>76</b> |
| 5.1.                     | Voltammetria ciclica .....  | 76        |
| 5.2.                     | Cronoamperometria .....   | 78        |
| <b>Bibliografia.....</b> | <b>80</b>   |           |





# 1. Introduzione

## 1.1. Elettrodi modificati

Gli Elettrodi Chimicamente Modificati (o CME) consistono generalmente di un elettrodo costituito da un metallo nobile (Au, Pt, etc) oppure a base di carbonio (glassy carbon, grafite), la cui superficie è modificata chimicamente per impartirle determinate caratteristiche e per consentirle di interagire selettivamente con determinate specie chimiche. Esistono numerose possibilità di modifica chimica di un elettrodo e le applicazioni sono altrettanto numerose.<sup>(1)</sup>

La superficie può essere modificata tramite rivestimento con un film sottile di diversa natura - monomolecolare, multimolecolare, polimerica, inorganica, ionica – che, in presenza di una reazione faradica o una differenza di potenziale, presenta un comportamento chimico o elettrochimico oppure mostra proprietà ottiche.

La modifica chimica può avvenire tramite chemiadsorbimento, legame chimico oppure elettrosintesi.

Per quanto riguarda gli elettrodi modificati con film polimerici, questi sono molto versatili, non solo perché le tecniche di sintesi del film sono molte (deposizione elettrochimica, spin coating, dip-coating, etc.) e consentono di ottenere film con caratteristiche desiderate, ma anche perché generalmente l'elettrodo può essere trattato per delaminare il film e poi riusato.

Esistono diversi lavori che illustrano le infinite applicazioni di tali materiali, come ad esempio la rivelazione simultanea in voltammetria ciclica di dopamina, acido urico e acido ascorbico grazie a CME rivestiti di polipirrolo, poli(ericromo-nero-T) o politiofeni.<sup>(2)</sup>

È molto utile e comune, inoltre, legare covalentemente gruppi funzionali ai modificanti, prima o dopo la polimerizzazione sull'elettrodo; tali gruppi funzionali possono essere molecole organiche chelanti per la rivelazione di metalli pesanti<sup>(3) (4)</sup>; oppure recettori cui il bio-analita target interagisce selettivamente, come substrati per le proteine<sup>(5)</sup>; oppure ancora molecole dette *mediatori redox* che favoriscono l'ossidazione/riduzione dell'analita a più bassi potenziali.<sup>(6)</sup>

## 1.2. Polimeri intrinsecamente conduttori

Nell'ambito della chimica dei polimeri, il termine *polimeri intrinsecamente conduttori* - o ICPs - si riferisce a quella tipologia di polimeri in grado di condurre elettroni senza l'ausilio di additivi di carica alla matrice polimerica.<sup>(7)</sup> Infatti, essendo la maggior parte dei polimeri costituiti da lunghe catene alifatiche, essi presentano caratteristiche termicamente ed elettricamente isolanti, motivo per cui per condurre necessitano di essere caricati con particelle eterogenee, ad esempio, a base di carbonio.

Nel caso degli ICPs (figura 1), tuttavia, la presenza sequenziale di legami  $\pi$  coniugati tra le unità ripetute permette la conduzione degli elettroni. Tale effetto è inoltre reso maggiormente efficiente da due fattori: in primo luogo, il polimero assume una conformazione planare che migliora la sovrapposizione degli orbitali p; in secondo luogo, il polimero viene drogato p o n, tramite ossidazione (p) o riduzione (n), introducendo centri di carica lungo la catena che vengono poi compensate da controioni.

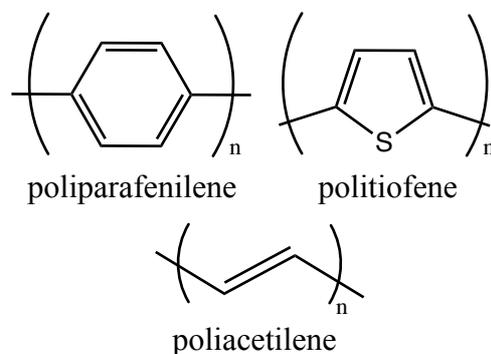


Figura 1 Esempi d ICPs

In generale, comunque, la capacità di un materiale di condurre elettricità è dipendente dall'ampiezza del suo *Energy gap* ( $E_g$ ), definito come la differenza tra la *banda di conduzione* e la *banda di valenza* (figura 2). Maggiore è l' $E_g$  fra le due bande del materiale, minore sarà la sua conducibilità. Nel caso degli ICPs, l'introduzione di cariche lungo le catene diminuisce il *gap* tra le due bande, migliorando la conduzione di elettroni.

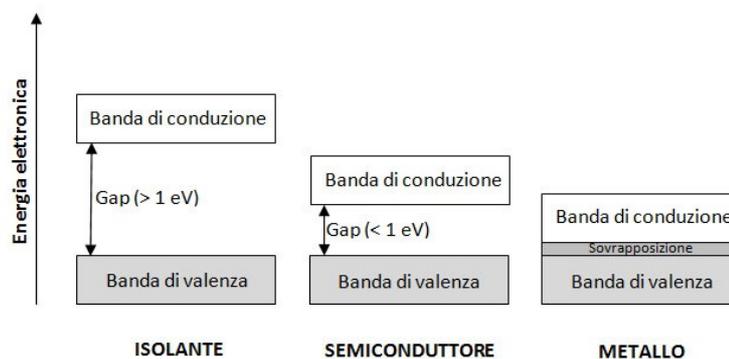


Figura 2 Schema esemplificativo dell'Energy gap

Attraverso il drogaggio p, ovverosia rimuovendo un elettrone del sistema  $\pi$ , il polimero viene ossidato e si forma un polarone, una specie recante una carica positiva ed un elettrone radicalico; l'ulteriore rimozione di elettroni porta alla formazione di un bipolarone, recante due cariche, come rappresentato in figura 3.

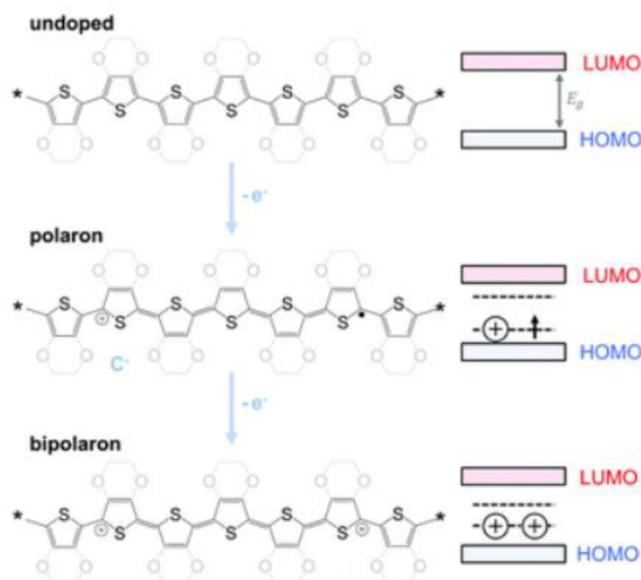


Figura 3 Schema di formazione di un bipolarone. adattata da K. Reuter, S. Kirchmeyer, U. Merker, *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*. (2011)

La presenza dei bipolaroni nella macromolecola abbassa l'Eg poiché porta alla formazione di bande di conduzione dette *bande bipolaroniche*, intermedie tra la banda di valenza e la banda di conduzione, permettendo al materiale di acquisire maggiore conducibilità elettrica (figura 4). Le lacune elettroniche create vengono compensate da ioni recanti carica negativa appositamente introdotti nell'ambiente di reazione; nel caso di questo lavoro di ricerca il drogaggio p è operato tramite applicazione di un potenziale

di ossidazione che genera cariche positive che vengono poi compensate dall'elettrolita di supporto e drogante presente in soluzione, a formare un complesso polielettrolita.

In definitiva, possiamo affermare che il grado di drogaggio del polimero influenza la sua conducibilità finale.

Gli ICPs di maggiore interesse sono politiofene, polianilina, polipirrolo e loro derivati, tre dei quali illustrati in figura 1.

Dalla fine degli anni 70 si è sviluppato un crescente interesse per gli ICPs e le loro proprietà; la possibilità di variarne le caratteristiche finali, tra cui la conducibilità, e di ancorarvi diversi gruppi funzionali rende tali materiali fruibili per svariate applicazioni, tra le quali troviamo: metallizzazione di dielettrici, coating antistaticizzante, batterie, sensori e biosensori, celle solari ecc. <sup>(8)</sup>

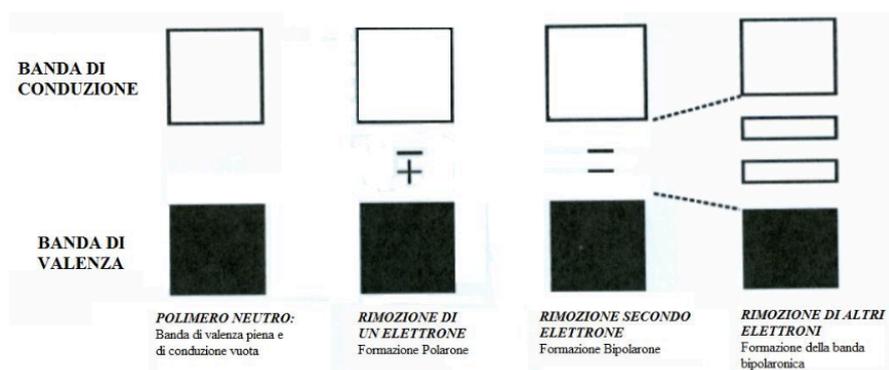


Figura 4 Schema di formazione delle bande bipolaroniche

### 1.2.1. Politiofeni

Il politiofene è un ICP molto usato nell'elettrochimica poiché possiede diverse interessanti caratteristiche. Innanzitutto, la polimerizzazione può avvenire direttamente all'interno della cella elettrochimica, in acqua o solventi organici, tramite l'applicazione di un potenziale di ossidazione in voltammetria ciclica o cronoamperometria. <sup>(9)</sup> Inoltre, la polimerizzazione e la deposizione sul target sono facilmente controllabili, poiché la velocità di diffusione in mancanza di agitazione è più lenta della polimerizzazione, favorendo così la formazione di catene oligomeriche e film di spessore micrometrico.

Tale comportamento è vantaggioso nel caso di film polimerici per la modifica di elettrodi poiché consente di controllare lo spessore e la qualità del film.

In secondo luogo, i 4 gruppi  $-CH$  in  $\alpha$  e  $\beta$  allo zolfo possono subire facilmente sostituzioni, aprendo infinite possibilità di introduzione di gruppi funzionali.

Inoltre, la sostituzione in posizione  $\alpha$  e/o  $\beta$  con gruppi elettron-donatori crea un effetto induttivo sull'anello tiofenico, abbassando la finestra di potenziale entro la quale il monomero si ossida.<sup>(10)(11)</sup> Questa caratteristica è molto utile in elettrochimica per due motivi: in primo luogo, si evita che si manifestino eventuali reazioni indesiderate a carico del solvente; in secondo luogo, si evita di sovraossidare il polimero appena depositato in fase di polimerizzazione, cosa che porterebbe alla formazione di funzionalità chimiche che interromperebbero la coniugazione  $\pi$ , peggiorando la conducibilità finale. Secondo tali linee, sono stati sintetizzati diversi derivati politiofenici. Tra questi, uno dei più usati è il 3,4-etilendiossiofenone o EDOT (figura 5). La presenza di due ossigeni elettron-donatori in posizione  $\beta$  abbassa notevolmente il potenziale di ossidazione del monomero e del polimero in accrescimento, stabilizzando la sua forma conduttiva. Inoltre, il polimero corrispondente (PEDOT) presenta un basso band gap di circa 1,6-1,7 eV e un'elevata conducibilità allo stato ossidato di circa  $300 \text{ S/cm}^{-1}$ .<sup>(12)(13)(14)</sup>, oltre ad un'alta stabilità elettrochimica, ovvero consente misure riproducibili e inalterate nei cicli di scansione potenziometrica.<sup>(15)</sup> Altra importante caratteristica è la biocompatibilità, che apre alla ricerca la possibilità di ampliare il suo uso anche in campo biomedico. In aggiunta alla biocompatibilità, il PEDOT ha la duplice capacità di trasportare elettroni e scambiare ioni; questa proprietà lo rende ulteriormente fruibile per interfacciare sistemi biologici: ad esempio, sono già stati realizzati transistor elettrochimici comparabili a neuroni impiantabili nel sistema nervoso centrale.<sup>(16)(17)(18)</sup>

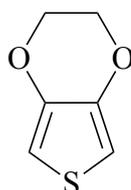


Figura 5. Struttura molecolare dell'EDOT

### 1.2.2. Elettrosintesi di politiofeni

La polimerizzazione dei tiofeni può essere ottenuta tramite metodi chimici ed elettrochimici. Come già anticipato nel paragrafo precedente, questi ultimi presentano numerosi vantaggi: la deposizione avviene in tempi brevi, le caratteristiche del film ottenibile (dimensioni, spessore e rugosità) possono essere variate controllando i parametri di deposizione, e si ottengono film omogenei, con elevata adesione al supporto elettrodo; inoltre, si possono usare diversi supporti target purché siano conduttivi. La polimerizzazione elettrochimica, limitata dal fenomeno della diffusione dei monomeri/oligomeri alla superficie dell'elettrodo, non produce elevate quantità di materiale: ciò è vantaggioso per quanto riguarda la modifica chimica dell'elettrodo, perché avendo una superficie poco estesa sono necessarie piccole quantità di materiale – e quindi un sottile strato di polimero.

La polimerizzazione elettrochimica ha l'ulteriore vantaggio di produrre film polimerici drogati p o n. La polimerizzazione anodica induce un drogaggio p e i film sono molto più stabili del corrispondente materiale drogato n.<sup>(15)</sup> Per tutte queste ragioni, ai fini di questo elaborato, sarà descritta solo la procedura di polimerizzazione elettrochimica anodica.

Nella deposizione elettrochimica, il monomero può essere solubilizzato in solvente organico (spesso  $\text{CH}_3\text{CN}$ , date le sue similarità elettrochimiche con l'acqua) oppure in acqua per mezzo di polistirensolfonato come surfattante, che ne aumenta la solubilità.<sup>(19)</sup> Nella soluzione è presente anche un elettrolita di supporto che aumenti la conducibilità elettrica della cella, come ad esempio litio perclorato ( $\text{LiClO}_4$ ). Infine, si può applicare un potenziale di ossidazione in due modi. Nel caso della voltammetria ciclica, si esegue una scansione da un potenziale di partenza fino ad arrivare ad un potenziale sufficientemente ossidativo; aumentando il numero di scansioni aumenta anche la quantità di materiale depositato sull'elettrodo. Nel caso della cronoamperometria, si applica un potenziale di ossidazione costante e la quantità di materiale depositato aumenta all'aumentare del tempo in cui si conduce l'esperimento.

La crescita del polimero è favorita dal fatto che l'ossidazione degli oligomeri in formazione avviene a potenziali più bassi rispetto al monomero. Il meccanismo di crescita del polimero è stato a lungo oggetto di discussioni, ma l'opinione della ricerca conviene su alcuni step principali (riportati in figura 6):<sup>(20)</sup>

1. L'ossidazione del monomero rimuove un elettrone dal doppio legame del tiofene, generando un radicalcatione;
2. I radicalcationi accoppiano dando un oligomero a due unità recante due cariche positive;
3. Le cariche positive vengono perse attraverso la perdita di  $2\text{H}^+$  e la coniugazione viene ripristinata.

Inoltre, la crescita del polimero è più veloce della diffusione, ciò consente alle catene polimeriche di crescere in soluzione in corrispondenza della superficie dell'elettrodo e di depositarvisi una volta raggiunta una lunghezza tale da essere insolubili, concludendo la polimerizzazione.

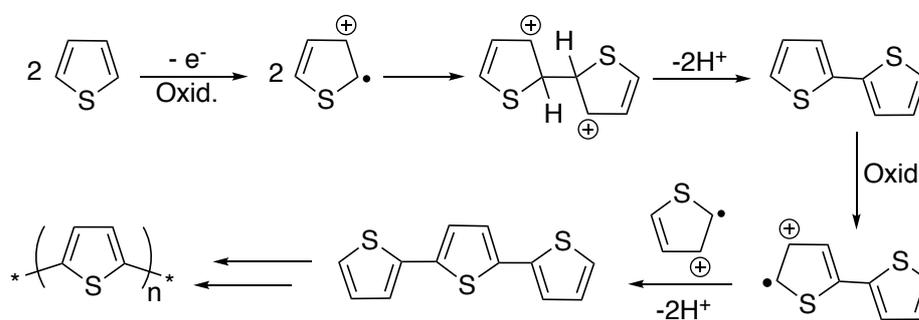


Figura 6. Polimerizzazione elettrochimica di tiofeni

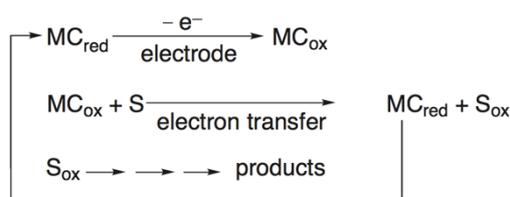
L'ossidazione ulteriore delle catene formate porta al drogaggio p, ovvero alla formazione di polaroni e bipolaroni recanti cariche positive che aumentano la conducibilità del polimero. Tali cariche vengono bilanciate da controioni negativi derivanti dalle specie presenti nella soluzione di polimerizzazione. I controioni possono quindi essere di varia natura, in generale sono costituiti dall'elettrolita di supporto presente in soluzione ma esiste anche la possibilità di usare elettroliti polimerici come ad esempio il polistirensolfonato (PSS)<sup>(21)</sup>.

Diversi fattori concorrono a determinare le caratteristiche finali del film polimerico: la natura chimica del monomero, il metodo di elettrodeposizione, la temperatura (che incide sulla cinetica di polimerizzazione e sulla solubilità delle catene), il solvente, il pH, la natura del supporto e del controione.

### 1.2.3. Il ferro come mediatore redox nei CME

Come già descritto nel paragrafo 1.1.3., esiste la possibilità di modificare chimicamente gli elettrodi legando covalentemente una vasta gamma di molecole al film polimerico. Ciò si traduce in infinite possibilità di sviluppare nuovi elettrodi per diverse applicazioni elettroanalitiche. Ad oggi sono stati sintetizzati e caratterizzati elettrodi con complessi di Ru, Os, Fe, Ni ecc. <sup>(22)</sup> <sup>(23)</sup> In particolare, tali materiali risultano di considerevole interesse in campo sensoristico perché contenenti centri metallici che possono agire da mediatori di ossidoriduzione.

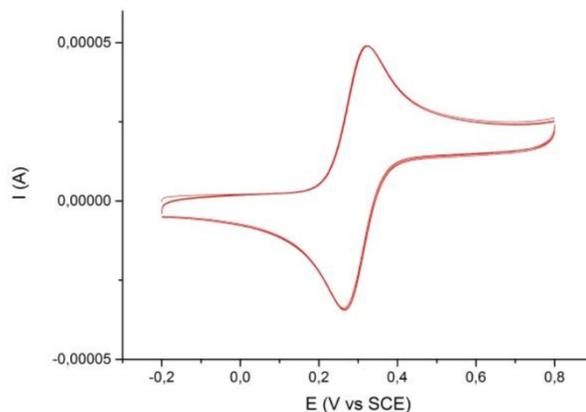
Un mediatore redox in elettrochimica svolge la stessa funzione di un catalizzatore in una reazione chimica: alcune reazioni elettrochimiche avvengono solo a potenziali molto alti, a causa di una cinetica sfavorita – esattamente come reazioni che hanno un'alta barriera di attivazione; pertanto, un determinato mediatore redox può abbassare il potenziale di ossidoriduzione di una specie o una classe di specie (selettività) elettroattiva, rendendola più facilmente rivelabili. Quando l'elettrodo viene polarizzato mediante applicazione di un potenziale, il complesso metallico in prossimità della sua superficie si ossida/riduce generando una specie attiva; tale specie attiva assiste l'ossidazione/riduzione dell'analita in soluzione che si vuole rivelare. Infine, il complesso metallico attivo viene rigenerato all'elettrodo. <sup>(22)</sup> <sup>(23)</sup> Tale meccanismo è illustrato in figura 7.



**Figura 7.** Meccanismo dell'elettrocatalisi nel caso di mediatori redox. Le sigle MC ed S indicano rispettivamente il complesso metallico e l'analita. Adattata da A. Deronzier and J.-C. Moutet, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 2003, Vol. 9, p. 471

Particolare è il caso del ferrocene, un composto biciclopentadienilico di  $Fe^{2+}$  largamente sfruttato nella rivelazione di diversi analiti. Questo composto è fortemente stabile, essendo un complesso a 18 elettroni e i ciclopentadienili sono funzionalizzabili attraverso le consuete reazioni di sostituzione elettrofila aromatica. Inoltre, il sistema ferrocene/ferricinio è attivo e stabile in elettrochimica, e possiede reversibilità redox data

dalla coppia redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . In figura 8, viene illustrato il voltammogramma di una soluzione contenente Ferrocene 2 mM e  $\text{LiClO}_4$  0,1 M in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .<sup>(6)</sup> Da tali dati sperimentali si può notare che il rapporto  $I_{pA}/I_{pC} = 1,000$  e la differenza tra i due potenziali è  $\Delta E_p = 59$  mV.



**Figura 8.** Voltammogramma di una soluzione in  $\text{CH}_3\text{CN}$  di Ferrocene 2 mM e  $\text{LiClO}_4$  0,1 M. Velocità di scansione 0,05 V/s, finestra di potenziale  $-0,2 \text{ V} < E < +0,8 \text{ V}$

Recenti lavori vedono questo composto impiegato sia in fase omogenea (ovvero sciolto in soluzione insieme all'analita) sia legato ad una matrice polimerica o ad uno strato di vari materiali funzionalizzati.

Per quanto riguarda la via eterogenea, tra i più recenti lavori, il composto è stato impiegato nella rivelazione di catecolo, legato ad un elettrodo di glassy carbon tramite grafene ossido funzionalizzato;<sup>(24)</sup> nella rivelazione di etanolo dove il ferrocene è stato legato ad un monomero derivato dell'EDOT, il BEDOA-6 ed elettrocopolimerizzato con un altro monomero funzionalizzato con un derivato uretanico della N-boc-L-lisina.<sup>(25)</sup> e nella rivelazione di dopamina, in cui il ferrocene è stato covalentemente legato ad un elettrodo di ITO ricoperto di PEDOT tramite click chemistry.<sup>(6)</sup>

Il composto è quindi attivo nei confronti di numerosi analiti grazie alle sue proprietà redox ascrivibili alla sinergia tra il nucleo metallico e ai leganti ciclopentadienilici, e pone le basi di questo progetto di ricerca, nel quale si è cercato di progettare un complesso di  $\text{Fe}(0)$  ciclopentadienonico con proprietà elettrochimiche simili allo scopo di sviluppare una nuova famiglia di mediatori redox.

### 1.3. Complessi ciclopentadienonici di Fe(0) con leganti carbenici-N-eterociclici

Per comprendere meglio la scelta di questa tipologia di complessi, è necessario sottolineare il ruolo dei leganti ciclopentadienonici e carbenici-N-eterociclici legati al centro metallico.

#### 1.3.1. Ciclopentadienoni come leganti nel Fe(0)

L'interesse nei confronti di questi complessi ciclopentadienonici di ferro è principalmente attribuibile alle loro caratteristiche:<sup>(26)</sup>

- semplicità di sintesi;
- impiego di reagenti semplici e di facile reperibilità;
- stabilità ad aria ed umidità;
- proprietà catalitiche ascrivibili alla presenza di un legante “non innocente”, il quale conferisce alla molecola rilevanti proprietà redox.

Questi composti erano conosciuti già nel 1953 da Reppe e Vetter nell'ambito della chimica organica come intermedi nella sintesi di anelli ciclopentadienonici, sebbene la loro struttura non fosse stata completamente descritta. Tale sintesi consisteva nel far reagire alchini variamente sostituiti con composti carbonilici del ferro a dare intermedi ciclopentadienonici, sui quali poi si induceva la perdita del legante (figura 9).

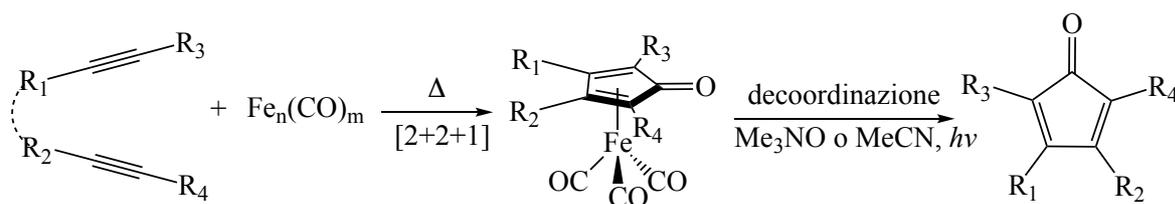
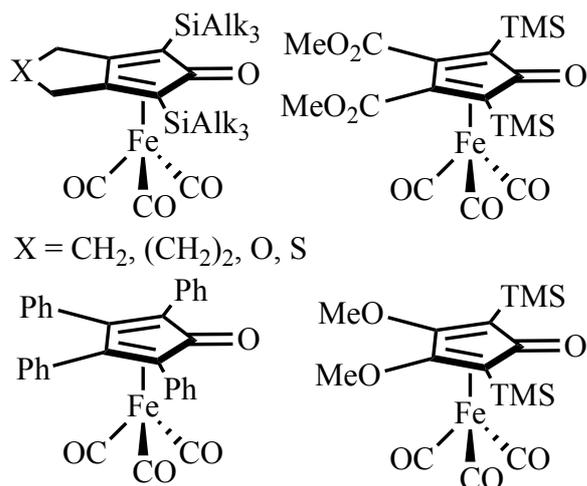


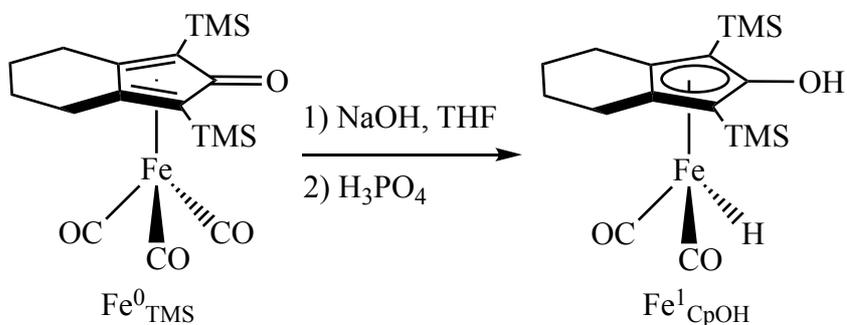
Figura 9. Sintesi del ciclopentadienone tetrasostituito via formazione del complesso di ferro

È interessante notare come le caratteristiche elettroniche e steriche dei ciclopentadienoni possono essere modulate variando i sostituenti R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> e R<sub>4</sub> sull'alchino di partenza.<sup>(27)</sup>



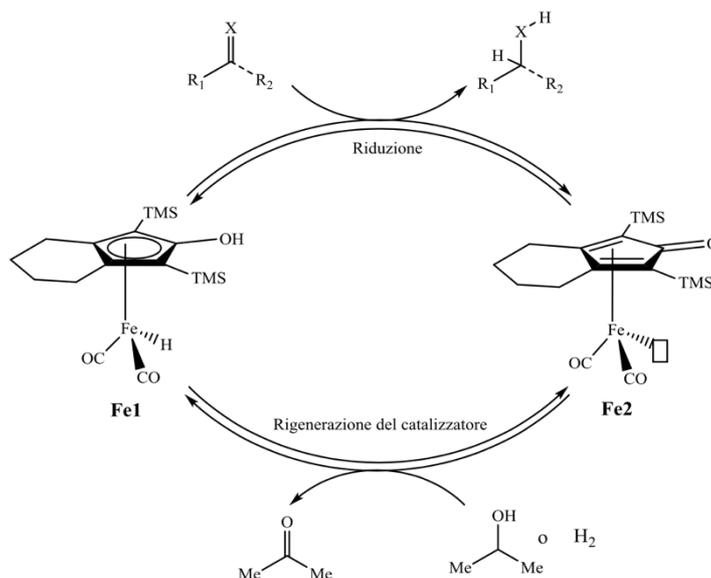
**Figura 10.** Vari esempi di complessi ciclopentadienonici triscarbonilici di  $\text{Fe}^0$ . N.B. Alk sta per catena alchilica.

Successivamente, nel 1999, Knölker et al. riuscirono ad isolare il primo complesso idrurico idrossiciclopentadienilico ( $\text{Fe}^1_{\text{CpOH}}$ ) attraverso una reazione condotta sul complesso  $\text{Fe}^0_{\text{TMS}}$ , usando NaOH 1 M in THF e poi  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La struttura venne quindi confermata alla diffrazione a raggi X. In questo caso, nel complesso finale, il Fe passa da uno stato di ossidazione 0 a +2. (figura 11) <sup>(28)</sup>



**Figura 11.** Sintesi di Knölker per isolare il complesso idrossiciclopentadienilico

Successivamente, il gruppo di Casey sfruttò l'analogia strutturale di questo complesso con il catalizzatore di Shvo di rutenio, <sup>(29) (30) (31)</sup> usandolo nella riduzione catalitica di aldeidi, chetoni ed immine con  $\text{H}_2$  o isopropanolo come donatori di idruro. <sup>(32)</sup> Tali complessi di Fe presentavano una notevole chemoselettività e lasciavano, infatti, inalterati altri gruppi funzionali presenti sui reagenti come ad esempio esteri, epossidi o alchini. Notevole anche la sinergia tra il centro metallico e il legante, che partecipano sia alle reazioni di attivazione del donatore di idrogeno sia alla riduzione catalitica del substrato, come mostrato dal meccanismo catalitico in figura 12.



**Figura 12.** Meccanismo catalitico di Casey, dove X = O, NPh

Il meccanismo di reazione tra il complesso **Fe2** e il donatore di idrogeno è bifunzionale: il sito coordinativamente insaturo strappa un idruro al donatore mentre il ciclopentadienone, che funge da legante non innocente, acquista un idrogeno acido ricostituendo il catalizzatore attivo **Fe1**.

La variazione dei sostituenti sul gruppo ciclopentadienonico e dei leganti permette di modulare le proprietà dei complessi; ad esempio, l'aggiunta di gruppi idrofilici migliora la solubilità in acqua e consente di sfruttare il complesso come catalizzatore in questo solvente;<sup>(33)</sup> in catalisi asimmetrica, al complesso viene legato un gruppo con un "etichetta" chirale per renderlo enantioselettivo.<sup>(34)</sup>

La sintesi di nuovi complessi ciclopentadienonici di ferro è l'attuale oggetto di studi su cui si sta concentrando il gruppo di ricerca presso cui è stato svolto questo elaborato. In particolar modo, sono studiate le proprietà che questi composti acquisiscono in presenza di un legante carbenico N-eterociclico al posto di un CO.

### 1.3.2. Carbeni N-eterociclici

I carbeni N-eterociclici, abbreviati con la sigla NHCs, sono classificati come specie eterocicliche contenenti un carbonio carbenico ed almeno un atomo di azoto nella struttura ad anello.<sup>(35)</sup>

Si distinguono due tipologie di carbeni: i carbeni tripletto e i carbeni singoletto. I primi posseggono due orbitali p degeneri entrambi occupati da un elettrone del carbonio carbenico mentre i secondi posseggono un orbitale ibridato  $sp^2$  occupato da entrambi gli elettroni del carbonio carbenico ed un orbitale p vacante (figura 16).<sup>(36)</sup>

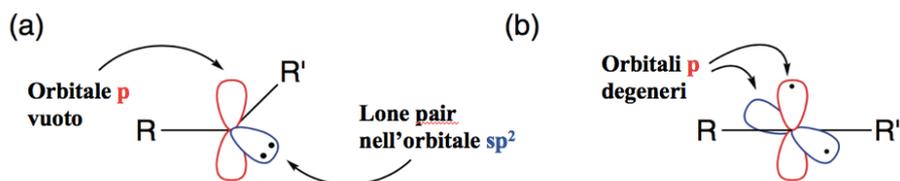


Figura 13. HOMO e LUMO di due diversi tipi di carbeni

Gli NHC si classificano tra i carbeni singoletto, in cui il carbonio carbenico si inserisce tra due atomi di azoto (nella figura 16 individuabili nei sostituenti R e R'), pur avendo proprietà non accomunabili ad altri carbeni.

Da diversi decenni, tali composti conoscono una vasta applicazione nel campo dell'organocatalisi e della chimica organometallica, tanto che le fonti bibliografiche disponibili risalgono ai primi anni del Novecento.<sup>(37) (38) (39)</sup>

Infatti, i primi complessi metallici con leganti NHC furono sintetizzati, a partire da sali di imidazolo, nel 1968 da Wanzlick e Ofele.<sup>(40)</sup> Tuttavia, la sintesi del primo NHC isolato stabile e non coordinato è da attribuire, nel 1991, ad Arduengo et al. (figura 17).<sup>(41)</sup>

In ambito organometallico, i carbeni N-eterociclici sono ottimi donatori  $\sigma$  e la presenza di gruppi legati agli atomi di azoto consente di modulare le loro proprietà steriche ed elettroniche, motivo per cui trovano vasta applicazione.

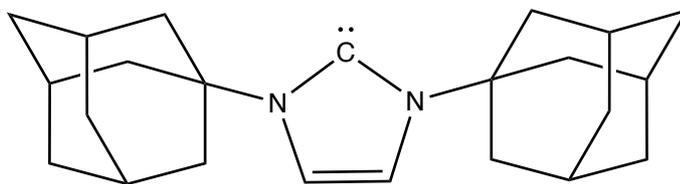


Figura 14. Primo Carbene NHC isolato da Arduengo et al.

### 1.3.3. Proprietà elettroniche e steriche degli NHC e legame coi metalli di transizione

In generale, i carbeni sono composti termicamente stabili ma sono sensibili all'aria e all'umidità.<sup>(42)</sup>

La stabilità di questi composti è per la maggior parte imputabile alla presenza degli atomi di azoto e alla loro geometria piegata. Come già accennato, gli NHC esibiscono una configurazione elettronica di ground-state di singoletto, con HOMO (orbitale molecolare occupato a più alta energia) rappresentato dall'orbitale ibridato  $sp^2$  e LUMO (orbitale molecolare non occupato a più bassa energia) dall'orbitale p vacante. Gli atomi di azoto adiacenti, con carattere di  $\sigma$ -elettronattrattori e  $\pi$ -elettrondonatori, stabilizzano la struttura in due modi: attraverso l'effetto induttivo abbassano l'energia dell'orbitale  $\sigma$  ibridato, mentre attraverso l'effetto mesomerico donano densità elettronica all'orbitale p vuoto, come illustra la figura 18.<sup>(35)</sup>

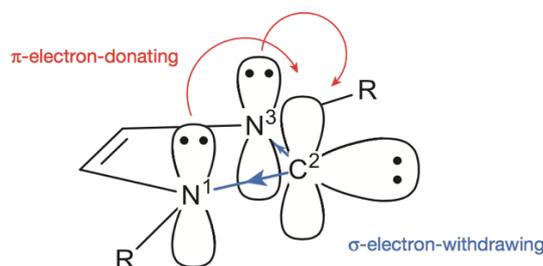


Figura 15. Effetto elettrodonatore ed elettronattrattore esercitati dagli azoti sul carbonio carbenico

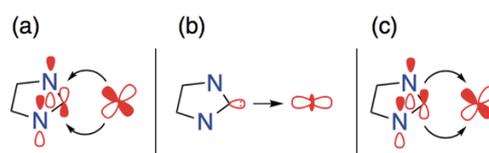
Anche la natura ciclica dell'NHC favorisce lo stato di singoletto poiché forza il carbonio carbenico in una geometria piegata, con arrangiamento  $sp^2$ .

La lunghezza del legame tra carbonio carbenico ed azoti di 1,37 Å è intermedia tra il legame CH-N nel corrispondente sale di imidazolio di 1,33 Å e quello della specie satura  $CH_2-N$  di 1,49 Å, suggerendo un carattere intermedio tra legame singolo e doppio, e quindi una risonanza tra il carbonio carbenico e gli azoti.

Gli NHCs possono essere ulteriormente stabilizzati dalla presenza dei sostituenti sugli atomi di azoto, in quanto sostituenti particolarmente ingombranti sfavoriscono cineticamente l'insorgenza di reazioni con altri gruppi o la dimerizzazione di questi composti a dare le corrispondenti olefine.<sup>(35)</sup> Le proprietà elettroniche modulabili degli

NHC si riflettono sulla possibilità di legarli a metalli di transizione, a elementi del blocco p e del blocco s.

Il legame tra NHC e metallo di transizione è attribuibile in buona parte alla donazione  $\sigma$ . Tuttavia, un contributo minore di legame è conferito dalla retrodonazione  $\pi$  dagli orbitali  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  all'orbitale  $p_{\pi}$  del carbonio carbenico; inoltre, c'è evidenza teorica-sperimentale di una donazione  $\pi$  dall'orbitale  $p_{\pi}$  agli orbitali d del metallo. Tale carattere di legame  $\pi$ -d sono stati quantificati dal gruppo di Frenking per circa il 30% sul contributo totale di legame tra NHC e metallo, suggerendo un intervento poco rilevante da parte delle interazioni  $\pi$ -d.<sup>(43)</sup>



**Figura 16.** Tipi di interazioni nel legame metallo-NHC: a) retrodonazione- $\pi$  b) donazione- $\sigma$  c) donazione- $\pi$

In definitiva, gli NHCs sono specie neutre, donatori di due elettroni e si distinguono quindi dalla classificazione dei carbeni di Fischer e Shrock per le loro caratteristiche uniche. Il legame carbene-metallo ha più carattere di singolo legame, per cui viene rappresentato con un solo legame, mentre l'effetto induttivo e mesomerico degli azoti viene rappresentato con una delocalizzazione elettronica sugli atomi N-C<sup>2</sup>-N.<sup>(35)</sup>

#### 1.3.4. Sintesi di Complessi carbenici N-eterociclici

La procedura sintetica più semplice e comune è quella di ottenere questi composti partendo dai corrispondenti sali di imidazolio. Tale via sintetica ha come aspetto positivo la possibilità di modulare le proprietà dei carbeni NHC variando i sostituenti R sugli azoti, sfruttando semplici reazioni quantitative.

I sali di imidazolo possono essere sintetizzati in due modi. Il primo prevede la doppia alchilazione di un imidazolo con alogenuri alchilici o arilici.<sup>(44)</sup>

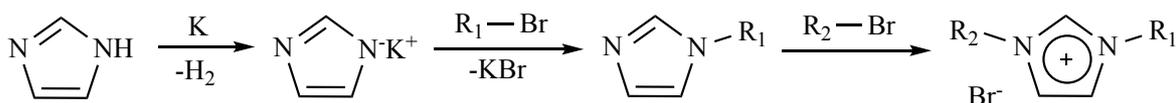


Figura 17. Sintesi di sali di imidazolio

Il secondo prevede la condensazione di un composto  $\alpha$ -dicarbonilico con un'ammina primaria, in presenza di formaldeide ed ammoniaca, e sua successiva alchilazione con un alogenuro alchilico o arilico.

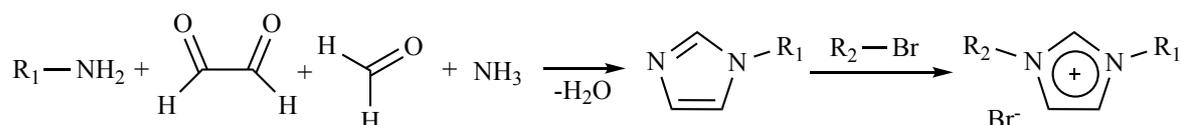


Figura 18. Sintesi di sali di imidazolio tramite condensazione di composti  $\alpha$ -dicarbonilici

La scelta opportuna di sostituenti R sui carbeni NHC come leganti nei metalli di transizione consente di:

- introdurre gruppi chelanti aumentando la stabilità del complesso;
- promuovere l'emilabilità;
- modificare i fattori elettronici e sterici intorno al metallo;
- inserire gruppi chirali;
- legare gruppi che aumentino la solubilità del complesso in determinati solventi;
- introdurre nuovi siti attivi ausiliari per successive reazioni.

Una volta ottenuto il sale di imidazolio, si procede alla sintesi del carbene NHC attraverso diverse vie sintetiche. Come già accennato, la stabilità del carbene dipende da fattori sterici ed elettronici dei sostituenti  $R_1$  e  $R_2$  sugli azoti, per questo non è scontato che il percorso sintetico seguito, che coinvolge l'uso di una base forte, porti alla formazione di un carbene stabile ed isolabile. A seconda dell'uso finale del carbene – legante nei metalli, catalisi organica, caratterizzazione ecc. – si può optare per percorsi sintetici diversi. In questo caso, se ne illustrano tre, poiché utili alla formazione di complessi carbenici.

Il metodo sintetico più sfruttato consiste nell'uso di  $Ag_2O$  come base per deprotonare l'imidazolio. L' $Ag^+$  forma un complesso lineare coordinato da 2 carbeni appena formati

che servirà come precursore nella transmetallazione con un opportuno complesso metallico target.

L'alternativa consiste nell'usare un complesso metallico contenente un legante basico sufficientemente forte da deprotonare l'imidazolio. (figura 19)

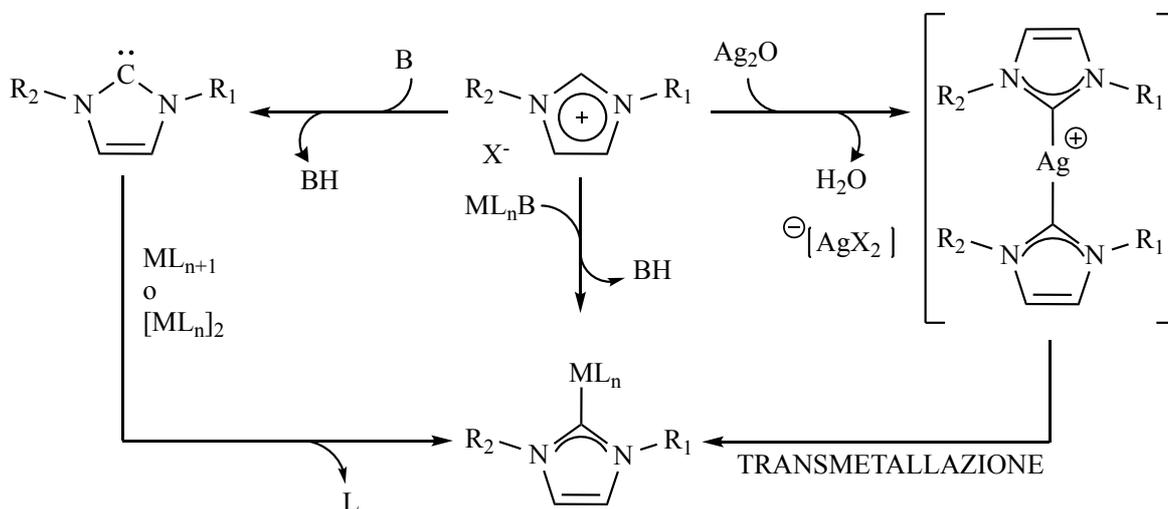


Figura 19. Schema di sintesi di complessi carbenici N-eterociclici. Legenda: M metallo, L legante, B base forte.

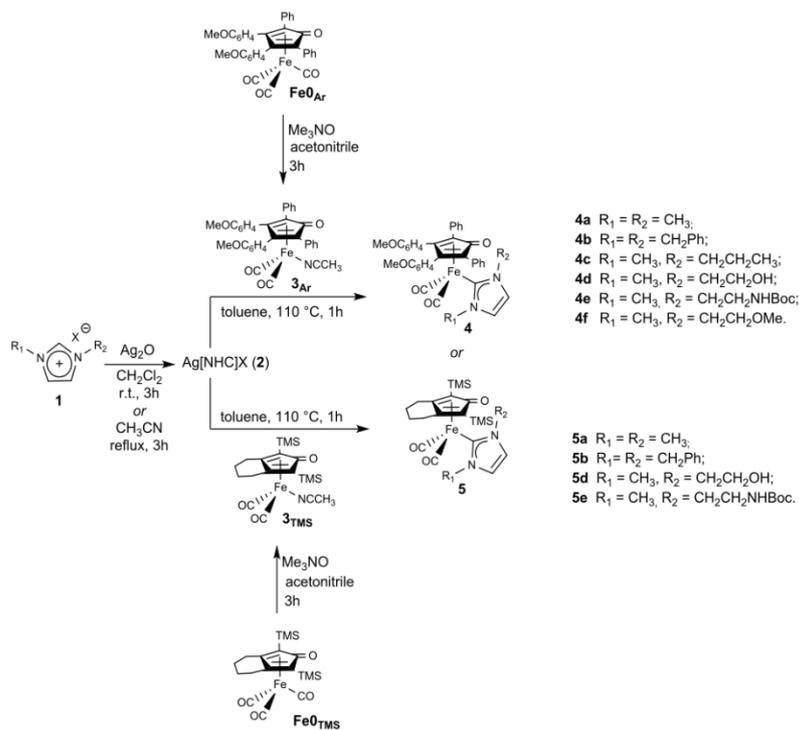
### 1.3.5. Proprietà e sintesi di complessi di Fe<sup>0</sup> con leganti carbenici N-eterociclici e ciclopentadienonici

Come già annunciato nei precedenti paragrafi, il lavoro di questo gruppo di ricerca si è concentrato sulla sintesi e lo studio di questa tipologia di complessi, sulla base di un proliferante stato dell'arte sul catalizzatore di Shvo, analogo complesso di rutenio.<sup>(34)</sup>

Sono quindi state messe a punto le sintesi per preparare complessi di Fe<sup>0</sup> recanti leganti ciclopentadienonici e carbenici NHC,<sup>(45)</sup> che sono stati testati in catalisi redox, risultando debolmente attivi.<sup>(46)</sup>

La sintesi dell'anello ciclopentadienonico può risultare differente a seconda dei sostituenti presenti sull'anello, mentre l'inserimento del legante carbenico NHC è accomunabile per tutte le specie sintetizzate e sfrutta la transmetalazione assistita dal complesso carbenico di argento (paragrafo precedente). Tale sintesi è di tipo "one pot" e prevede la decarbonilazione di un complesso ciclopentadienonico triscarbonilico di partenza tramite Me<sub>3</sub>NO in CH<sub>3</sub>CN a temperatura ambiente per un'ora; il sito di coordinazione vacante generato viene occupato dal CH<sub>3</sub>CN. Parallelamente, avviene la

formazione dell'intermedio di argento *in situ*. A questo punto, l'acetonitrile viene rimosso in vuoto per evitare che l'effetto di massa impedisca la decoordinazione del sito vacante da parte del solvente stesso; viene quindi aggiunto toluene e la reazione è condotta per un'ora a refluxo.



**Figura 20.** Schema di una reazione di transmetallazione a dare complessi di Fe con leganti ciclopentadienonici e carbenici NHC

Il complesso **4a** è stato testato in voltammetria ciclica, rivelando un comportamento redox reversibile con similarità con il ferrocene. Il voltammogramma mostrato in figura 24 è stato acquisito in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ed evidenzia la presenza di due picchi a  $E_{pA} = +0,525 \text{ V}$  e  $E_{pC} = 0,637 \text{ V}$  vs SCE. <sup>(46)</sup>

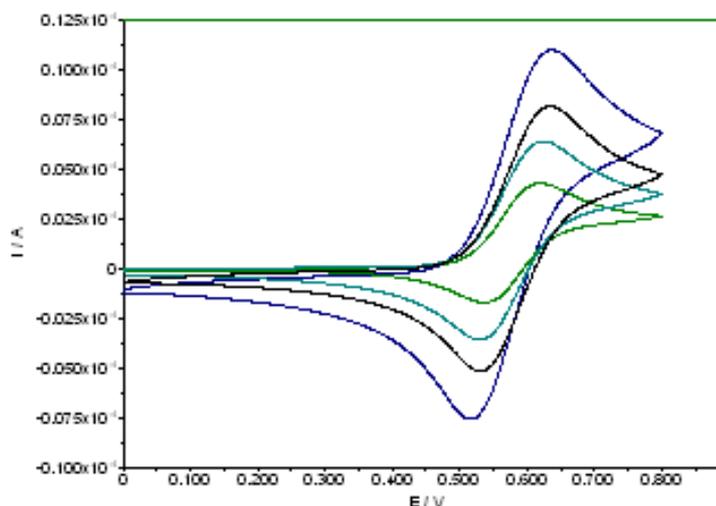


Figura 21. Voltammogramma di **4a** acquisito in DCM a diverse concentrazioni.

Alla velocità di scansione di 100 mV/s, il rapporto  $I_{pA}/I_{pC}$  è uguale a 0,95 e rimane pressoché costante durante i cicli di scansione, dimostrando la reversibilità del processo redox.

L'obiettivo di questo elaborato fonda le proprie basi sulle proprietà redox di questo complesso – comparabili a quelle del ferrocene, paragrafo 1.2.3. - e di altri complessi ciclopentadienonici di  $Fe^0$  con leganti carbenici NHC, con la possibilità di sfruttare questi complessi come mediatori redox in elettrodi modificati per applicazioni sensoristiche.

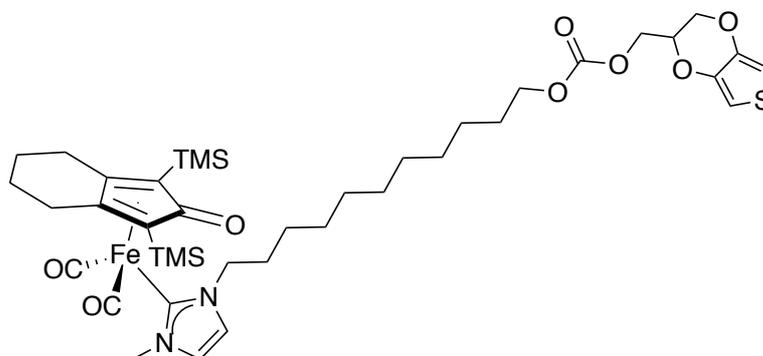
#### 1.4. Stato dell'Arte

In un precedente lavoro di tesi,<sup>(47)</sup> è stato sintetizzato e caratterizzato un monomero di EDOT funzionalizzato con un complesso ciclopentadienonico di  $Fe^0$  recante un legante carbenico NHC. Tale monomero è stato poi polimerizzato elettrochimicamente su un elettrodo per ottenere un CME.

Questa tipologia di modifica chimica con il polimero PEDOT sull'elettrodo era già stata adottata con il ferrocene in un precedente lavoro del gruppo in collaborazione con il gruppo di Chimica Analitica del Dipartimento di Chimica Industriale.<sup>(6)</sup>

La strategia usata per legare il monomero al complesso di ferro sfruttava la presenza di un gruppo spaziatore ad 11 C come sostituente su uno dei due azoti del carbene. Il monomero usato in questo caso è un derivato idrossimetilico dell'EDOT (idrossimetil

EDOT), disponibile commercialmente, cui si lega la catena alifatica per mezzo di un gruppo carbonato.



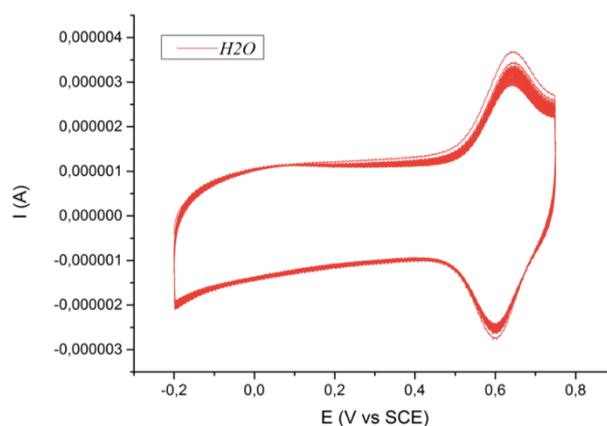
**Figura 22.** Monomero di EDOT-CH<sub>2</sub>OH funzionalizzato con un complesso di Fe ciclopentadienonico con carbene NHC.

Questo complesso, a cui ci si riferirà in seguito con la sigla  $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$ , recante l'unità monomerica di EDOT è stato poi copolimerizzato con EDOT tramite voltammetria ciclica da una soluzione dei precursori in CH<sub>3</sub>CN, in presenza di LiClO<sub>4</sub>.

Il rapporto ottimale tra EDOT e  $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$  nella soluzione di polimerizzazione è stato individuato nella proporzione EDOT/  $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$  1/1, poiché portava all'ottenimento in un film polimerico omogeneo e stabile oltre che ad un miglior segnale di picco faradico relativo al complesso.

La figura 26 mostra una caratterizzazione in soluzione acquosa contenente LiClO<sub>4</sub> 0,1 M del copolimero depositato su elettrodo di vetro VMPP<sup>[1]</sup>, dove è possibile vedere chiaramente la presenza di due picchi faradici a  $E_{\text{pA}} = +0.64\text{V}$  ed  $E_{\text{pC}} = +0.60\text{V}$  (SR 0,02 V/s, 25 cicli,  $-0,2\text{ V} < E < +0,75\text{ V}$ , potenziali vs SCE).

<sup>[1]</sup> Un elettrodo VMPP è una semplice lastrina di vetro dell'area di circa 1 cm<sup>2</sup> resa conduttiva da un solo lato tramite l'applicazione di un sottile film di PEDOT:PSS.



**Figura 23.** Voltammogramma del copolimero PEDOT/PEDOT-Fe<sub>0.11C</sub><sup>0</sup> su VMPP

Come si può notare dal voltammogramma, all'aumentare dei cicli di scansione, il segnale di picco faradico cala, suggerendo una lenta degradazione del complesso durante i cicli.

In seguito alla caratterizzazione con diverse tecniche (voltammetria ciclica, spettroscopia IR ecc.) del polimero depositato, si è proceduto a verificare la risposta dell'elettrodo alla dopamina e all'isopropanolo. Tuttavia, i tentativi con questi analiti non hanno portato ai risultati desiderati e non è stato possibile trovare applicazioni sensoristiche per il materiale sintetizzato.

## 1.5. Obiettivi della tesi

Sulla base dello stato dell'arte descritto nel paragrafo precedente, questa tesi prosegue il lavoro multidisciplinare svolto sulla modifica chimica di elettrodi tramite film polimerico di EDOT funzionalizzato con il complesso  $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$ . Nello specifico, sono perseguiti i seguenti obiettivi:

- Caratterizzazione del film polimerico tramite analisi SEM-EDS, per ottenere un valore preciso di copolimerizzazione tra monomero di EDOT e monomero funzionalizzato rispetto al rapporto in cui sono caricati nella soluzione di polimerizzazione;
- Ricerca di un'applicazione sensoristica per l'elettrodo modificato.

Inoltre, per comprendere meglio il comportamento redox di tali composti, si è ampliato e integrato il lavoro con ulteriori ricerche:

- per capire il contributo della catena alifatica nel complesso  $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$  nei processi redox si è deciso di sintetizzarne un analogo a catena più corta;
- per aumentare la stabilità dei complessi legati al polimero, si è cercato di sintetizzare un complesso analogo senza il gruppo carbonato a congiungere la catena alifatica all'EDOT.

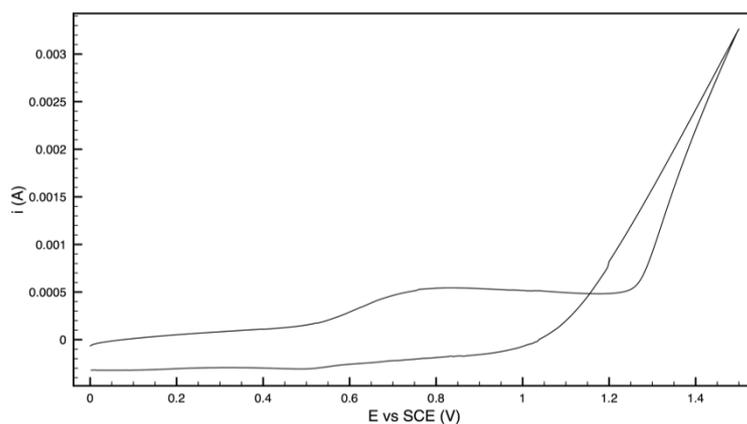
## 2. Risultati e discussione

### 2.1. Sintesi e caratterizzazione di PEDOT copolimerizzato con Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonilossi)undecil)-3-metil-ilidene)ferro ( $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$ )

#### 2.1.1. Copolimerizzazione elettrochimica

La soluzione di polimerizzazione in  $\text{CH}_3\text{CN}$  contiene  $\text{LiClO}_4$  0,1M come elettrolita di supporto e, come già accennato, un rapporto molare EDOT/EDOT-  $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$  1/1, con concentrazione totale dei monomeri di 10 mM. Questo rapporto molare non rispecchia in realtà il rapporto di copolimerizzazione finale del film polimerico ma è un valore ottimizzato sperimentalmente dopo varie prove di polimerizzazione e consente di ottenere un film omogeneo. Inoltre, da un lavoro precedente, risulta che il miglior picco faradico si ottiene con un solo ciclo di deposizione. <sup>(47)</sup>

Il range di potenziale applicato per la polimerizzazione va da 0 a 1,5 V vs SCE, con velocità di scansione a 0,1 V/s. L'elettrodo di lavoro in questo caso è un VMPP, una lastrina di comune vetro dell'area di 1  $\text{cm}^2$  resa conduttiva tramite la deposizione di un sottile film di PEDOT:PSS attraverso la tecnica dello spin-coating. Il controlettrodo usato è un filo di platino. Il Grafico 1 mostra il voltammogramma relativo all'elettrodeposizione del copolimero PEDOT/ $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$ , dove si può notare che l'ossidazione dei co-monomeri inizia a +1,23 V. Inoltre, è possibile individuare un picco faradico a +0,7 V circa, probabilmente relativo all'ossidazione del complesso di ferro.

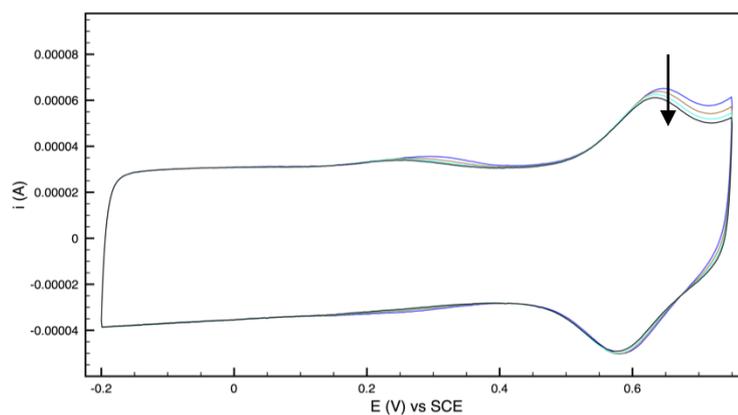


**Figura 24** Elettropolimerizzazione del copolimero EDOT/EDOT- Fe<sub>0.11</sub>C, rapporto in soluzione 1/1. E vs SCE 0<E<1,5 V, SR0,1 V/s. Unico ciclo di deposizione.

I parametri di polimerizzazione illustrati in questo caso restano invariati a prescindere dall'elettrodo di lavoro usato, sia esso un elettrodo di platino, un VMPP o un elettrodo di glassy carbon. Mentre il potenziale a cui inizia l'ossidazione dei monomeri può variare con l'elettrodo usato.

### 2.1.2. Caratterizzazione del film tramite voltammetria ciclica

L'elettrodo VMPP depositato viene poi caratterizzato in voltammetria ciclica, in una soluzione acquosa 0,1 M di LiClO<sub>4</sub>, con range di potenziale  $-0,2\text{V} < E < +0,75\text{ V}$ , a velocità di scansione di 0,01 V/s. In Grafico 2 è riportato il voltammogramma acquisito per la caratterizzazione, dove è possibile individuare il contributo capacitivo tipico del PEDOT e una coppia di picchi definiti e reversibili, con  $E_{pA} = +0,65$  ed  $E_{pC} = +0,58\text{V}$ . Questi ultimi sono ascrivibili, rispettivamente, all'ossidazione e alla riduzione del Fe nel complesso legato al monomero Fe<sub>0.11</sub>C. Il delta di picco è pari a  $\Delta E_p = 70\text{ mV}$  e tale processo redox è monoelettronico, ovvero il complesso scambia un solo elettrone all'elettrodo.



**Figura 25** Voltammogramma di caratterizzazione del copolimero su VMPP. ( $\text{LiClO}_4$  0,1 M in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $-0,2\text{V} < E < +0,75\text{ V}$ , SR 0,01 V/s)

Come si può notare dal voltammogramma, il picco di massimo nel segmento anodico tende a diminuire all'aumentare dei cicli di scansione, indicando una instabilità del complesso legato al polimero e quindi una lenta degradazione durante i cicli di scansione.

### 2.1.3. Analisi SEM-EDS

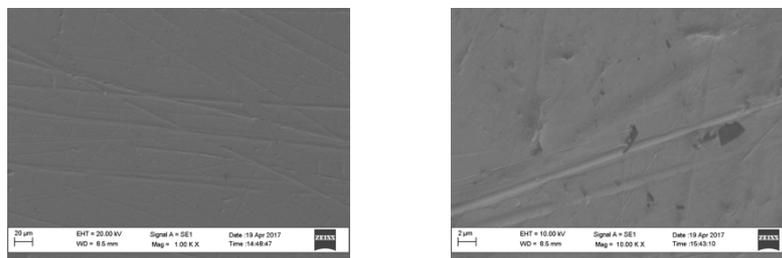
Il copolimero è stato elettrodepositato su una lastrina di platino dell'area di circa  $2\text{ cm}^2$ . Anche in questo caso, è stato usato un solo ciclo di deposizione e la miscela di polimerizzazione dei due monomeri EDOT/EDOT- $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$  usata è in proporzione 1/1. Le lastrine di platino usate sono quattro: due vengono utilizzate come “bianco”, per verificare che non ci siano residui di trattamenti precedenti o contaminazioni dovute alla preparazione; le altre due vengono depositate con il copolimero (figura 26).



**Figura 26.** Lastrine di Pt. A sx, una lastrina non depositata. A dx, una lastrina depositata con il copolimero di PEDOT.

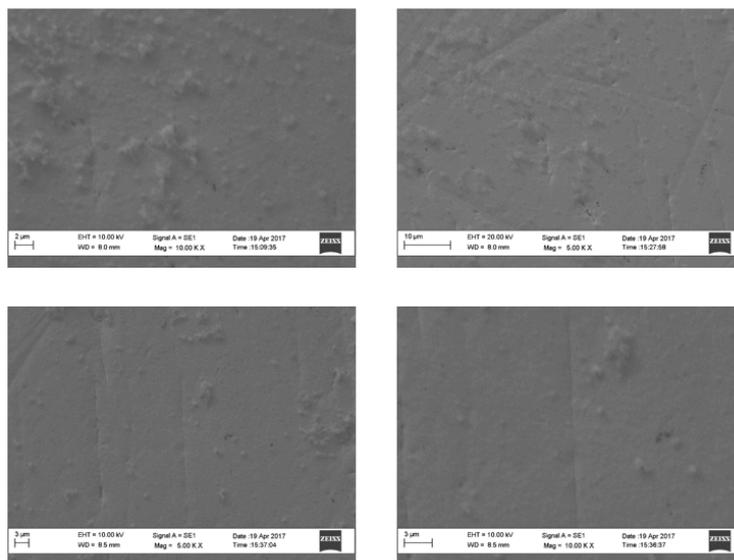
La pulizia delle lastrine di platino usate per la caratterizzazione è stata effettuata in voltammetria ciclica in una soluzione 0,1 M di acido solforico. In aggiunta, due lastrine di controllo sono state pulite con etanolo al fine di verificare che il trattamento in acido non lasciasse residui di zolfo sulla superficie.

Le analisi all'EDS delle due lastrine del "bianco" di platino trattate in maniera differente non hanno rivelato la presenza di zolfo. Le figure seguenti mostrano la superficie del platino senza il film polimerico:



**Figura 27.** Sx. Immagine in scala 20 micrometri a 20000 keV della superficie della lastra di Pt. Dx. Immagine in scala 2 micrometri a 10000 keV, mostrante solchi e imperfezioni della superficie.

Sono state effettuate quindi diverse scansioni delle lastrine di platino depositate con il copolimero di PEDOT. In queste si può notare una superficie più irregolare e rugosa, costellata in maniera casuale da aggregazioni di materiale.



**Figura 28.** Immagini acquisite al SEM del film polimerico depositato su lastrine di platino a diverse scale ed energie di irraggiamento

L'analisi EDS fornisce in output valori in percentuale atomica del quantitativo di ferro e di zolfo contenuti nella porzione di volume in cui è svolta l'analisi e da questi valori è possibile calcolare un approssimativo rapporto di copolimerizzazione dei monomeri.

Si esplicitano dunque i valori medi adimensionali della percentuale di atomi di S e Fe presenti nel volume di campionamento ricavati da 7 misurazioni con i relativi errori standard:

*Q.tà media relativa di S:  $1,60 \pm 0,17 \%$*

*Q.tà media relativa di Fe:  $0,25 \pm 0,10 \%$*

Da questi si possono trarre le quantità relative dei monomeri:

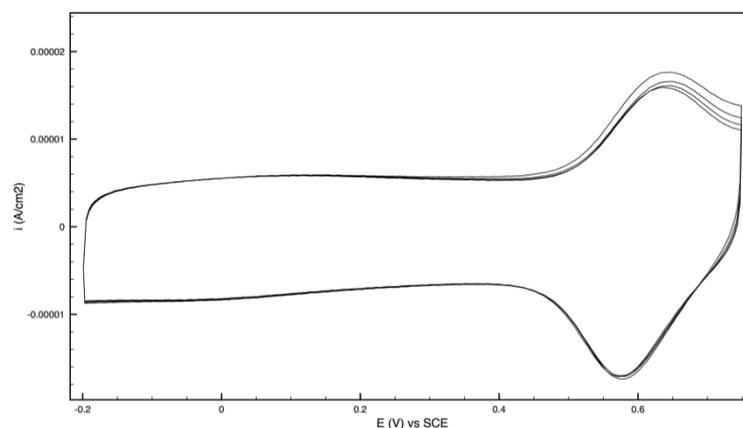
*Rapporto % EDOT-Fe<sup>0</sup><sub>11C</sub>/EDOT<sub>tot</sub>: ca. 15 %*

*Rapporto di copolimerizzazione EDOT/EDOT- Fe<sup>0</sup><sub>11C</sub>: ca. 6/1*

È bene precisare che il margine di errore, calcolato grazie alla deviazione standard sulla base di 7 osservazioni, è molto ampio e per questo tali valori si considerano indicativi. L'ampiezza di tali errori è dovuta alla scarsa popolazione dei dati disponibili e per ottenere una bontà maggiore dei dati sarebbe necessario effettuare un'analisi dispendiosa su tutta la superficie di deposizione.

#### 2.1.4. Prove con metanolo in ambiente alcalino

La copolimerizzazione elettrochimica è stata effettuata su un elettrodo di glassy carbon da una soluzione in CH<sub>3</sub>CN con lo stesso rapporto molare EDOT/EDOT- Fe<sup>0</sup><sub>11C</sub> di 1/1, con un 1 ciclo di deposizione. Il film polimerico è poi stato caratterizzato su elettrodo di glassy carbon in voltammetria ciclica in soluzione acquosa 0,1 M di LiClO<sub>4</sub> con intervallo di potenziale applicato contro SCE pari a  $-0,2V < E < +0,75 V$ , a velocità di scansione di 0,05 V/s. (figura 29)

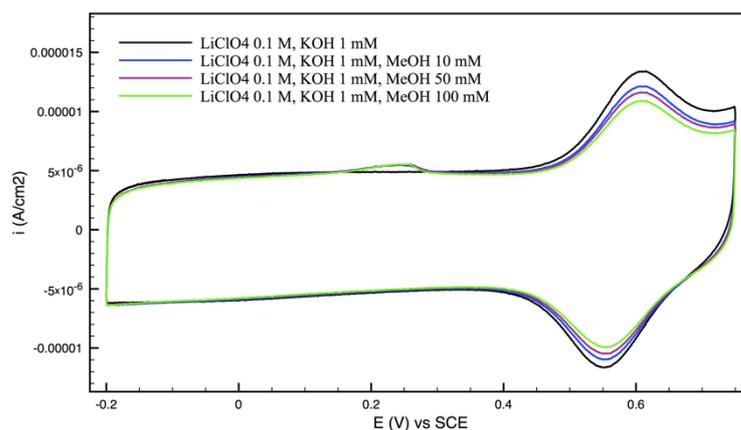


**Figura 29** Voltammogramma del copolimero depositato su GC

Prima di discutere sulle prove con il metanolo, è bene introdurre brevemente la scelta di questo analita. Contestualmente a questo lavoro, il gruppo di ricerca ha sperimentato complessi ciclopentadienonici di Fe con carbeni NHC attivi in elettrochimica in fase omogenea che sono risultati attivi nella rivelazione di alcoli a pH basici.

Su queste basi, si è tentato di capire se anche questo sistema, in fase eterogenea ma con un complesso analogo come mediatore redox, fosse attivo nei confronti di alcoli.

Si sono dunque preparate tre soluzioni acquose a concentrazioni diverse di metanolo: 10 mM, 50 mM e 100 mM, con LiClO<sub>4</sub> 0,1 M e KOH 1 mM. Si è tentato in prima battuta con una concentrazione minima di KOH di 1 mM. I parametri di scansione sono: intervallo di potenziale applicato contro SCE pari a  $-0,2\text{V} < E < +0,75\text{ V}$ , velocità di scansione di 0,05 V/s. In figura 30 si illustrano i voltammogrammi acquisiti per le tre soluzioni, riportando solo il secondo ciclo di scansione.



**Figura 30** Voltammogrammi a diverse concentrazioni di MeOH in KOH

Dal grafico è possibile vedere come all'aumentare della concentrazione di metanolo, il segnale di picco faradico cali. Inoltre, è individuabile un segnale a circa +0.25 V, sovrapponibile in tutti e tre i casi e quindi non correlabile linearmente con gli aumenti di concentrazione. Questo picco è probabilmente imputabile alla presenza in tracce di un composto, derivante dalla degradazione del complesso di Fe, formatosi in presenza di metanolo. Tale picco non verrà ulteriormente discusso in quanto la sua intensità cala all'aumentare dei cicli di scansione.

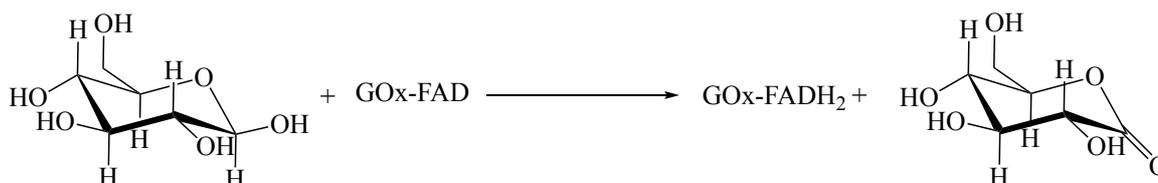
Dal momento che non si è ottenuta una risposta lineare dell'elettrodo al metanolo, sono state condotte prove per valutare se il polimero potesse essere utilizzato come mediatore redox in biosensori per il glucosio.

### 2.1.5. Prove con glucosio in presenza di GOx

#### Preparazione dei sensori amperometrici

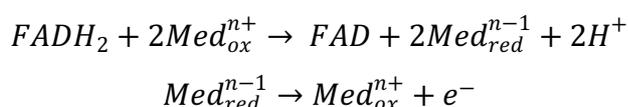
In letteratura sono presenti svariati esempi dell'applicazione di elettrodi modificati come biosensori per il glucosio. Questi implicano l'uso di un enzima chiamato Glucosio Ossidasi (GOx), il quale catalizza l'ossidazione del glucosio in alcuni organismi biologici. Il sito attivo dell'enzima è costituito dalle catene laterali di amminoacidi che coadiuvano la reazione e dal FAD – acronimo di Flavina Adenina Dinucleotide.

Quando il glucosio viene ossidato dall'enzima a gluconolattone, il FAD si riduce a FADH<sub>2</sub>, secondo lo schema di reazione mostrato in figura 27:<sup>(48)</sup>



Schema 1 Schema di reazione tra FAD e glucosio

Il FADH<sub>2</sub> a questo punto è in forma ridotta e necessita, per ossidare altro prodotto, di essere riossidato a FAD; nei sistemi amperometrici basati sull'uso di questo enzima, il responsabile del trasporto di elettroni dal FADH<sub>2</sub> all'elettrodo può essere un mediatore redox e la reazione è schematizzata come segue:<sup>(49)</sup>



Il mediatore redox viene quindi riossidato, a sua volta, alla superficie dell'elettrodo. Nel nostro caso, il ruolo del mediatore redox è svolto dal complesso di ferro legato al film polimerico.

Si è quindi copolimerizzato EDOT/EDOT- $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$  su vetrino VMPP con la consueta procedura. Successivamente, si sono depositati 30  $\mu\text{L}$  di una soluzione acquosa di 10mg GOx/mL di tampone fosfato 0,1 M a pH 7; la soluzione è stata uniformemente distribuita su 1  $\text{cm}^2$  di area del vetrino e si è attesa l'evaporazione totale del solvente. Per impedire all'enzima di ridisciogliersi in soluzione, è stata depositata una membrana di chitosano sullo strato enzimatico, ponendo sulla superficie 40  $\mu\text{L}$  di una soluzione 4mg chitosano/mL di acido acetico 1% v/v; anche in questo caso il vetrino è stato lasciato seccare all'aria.

Il biosensore così ottenuto è schematizzato nella figura seguente:

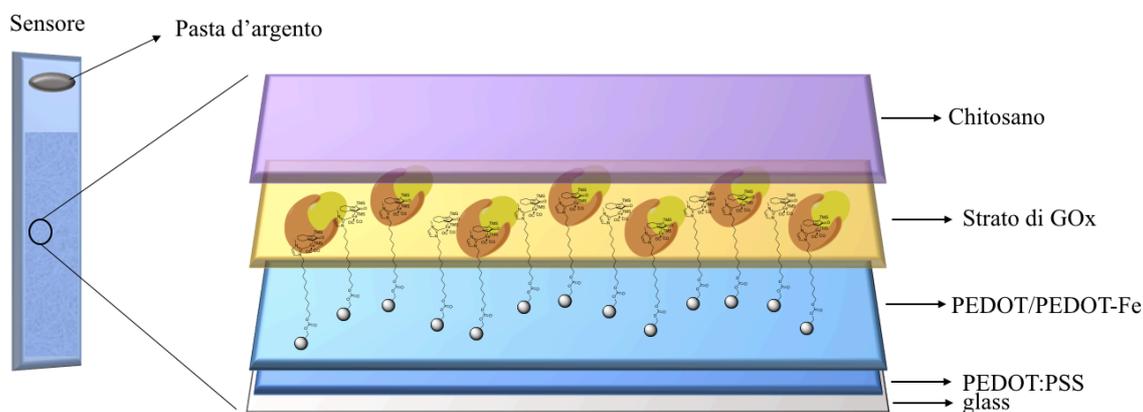


Figura 31. Rappresentazione del biosensore preparato per la rivelazione di glucosio

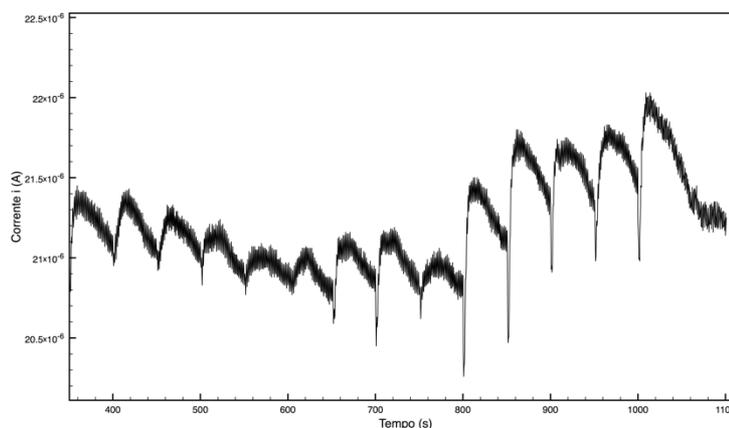
## Prove elettrochimiche e risultati

### *Registrazione della risposta del PEDOT senza mediatore redox*

Per verificare che il complesso svolga effettivamente un ruolo come mediatore redox, è necessario registrare la risposta al glucosio dell'elettrodo ricoperto con solo PEDOT. Si tratta dello stesso sensore amperometrico rappresentato in figura 28 costituito da semplice PEDOT al posto del copolimero PEDOT/PEDOT- $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$ .

Si polimerizza EDOT su vetrino con le stesse modalità elencate al paragrafo 2.1.1. Si prepara quindi il biosensore come indicato precedentemente.

Le prove di determinazione del glucosio vengono effettuate in cronoamperometria, sotto atmosfera di azoto e utilizzando gli stessi parametri sperimentali applicati nel caso di biosensori con  $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$ . L'elettrodo viene preconditionato a 0,65 V per 300 secondi, dopodiché si imposta il potenziale di lavoro a 0,65 V vs SCE. Per i primi 100 secondi dell'esperimento, si attende che si stabilizzi la corrente di deriva. Dopodiché al 100° secondo si iniziano le aggiunte: vengono immessi 300  $\mu\text{L}$  di una soluzione 0,2 M di glucosio tramite micropipetta ogni 50 secondi. Il volume di partenza della cella è di 20 mL di soluzione 0,1 M di tampone fosfato a pH 7. In figura 33 è possibile vedere un particolare del cronoamperogramma ottenuto per questa prova:



**Figura 32** Cronoamperogramma ottenuto per un biosensore di solo PEDOT a seguito di aggiunte di glucosio 0,2 M. Precondizionamento 0,65 V per 300 secondi. E applicato: 0,65 V vs SCE.

Dal grafico riportato si nota come la corrente non si stabilizzi a seguito delle aggiunte di glucosio, pertanto si ha il mancato raggiungimento di uno stato stazionario. Si può dunque concludere che l'elettrodo di solo PEDOT non mostra una risposta al glucosio sfruttabile a scopi analitici.

#### *Prove con glucosio con VMPP modificati*

Una volta registrata la risposta dell'elettrodo in mancanza del mediatore redox, si procede alle prove con i vetrini modificati descritti all'inizio del paragrafo. Ogni esperimento è stato condotto sotto atmosfera inerte di azoto in una soluzione iniziale di 20 mL di tampone fosfato 0,1 M a pH 7. Le prove, esattamente come il paragrafo precedente, consistono di aggiunte tramite micropipetta di 300  $\mu\text{L}$  o 500  $\mu\text{L}$  di una

soluzione acquosa 0,2 M di D-glucosio. La prima aggiunta viene instillata a 100 secondi dall'inizio della prova per consentire alla corrente di derivare di stabilizzarsi, mentre le successive vengono immesse ogni 50 secondi.

Si usano un filo di platino come contro elettrodo e un elettrodo SCE standard come riferimento. L'elettrodo di lavoro VMPP, dell'area di  $1 \text{ cm}^2$ , viene preconditionato prima dell'esperimento a 0,50 V o 0,65 V vs SCE per 300 secondi. Tale metodica prepara l'elettrodo polarizzandolo prima dell'inizio della misura amperometrica. Dopodiché, l'esperimento procede a potenziale di lavoro statico a 0,65 V vs SCE. Il potenziale applicato è scelto in corrispondenza di  $E_{pA}$ , sulla base della voltammetria ciclica di caratterizzazione condotta preliminarmente su ogni sensore. In tal modo, il metallo è mantenuto allo stato ossidato e può pertanto svolgere la sua funzione di mediazione redox.

Sono state eseguite prove utilizzando 3 vetrini preparati allo stesso modo, come specificato nel precedente paragrafo. Per la preparazione dei campioni e della cella elettrochimica, si rimanda alla parte sperimentale al capitolo 4. In figura 34 si illustra, a titolo di esempio, uno dei cronoamperogrammi registrati.

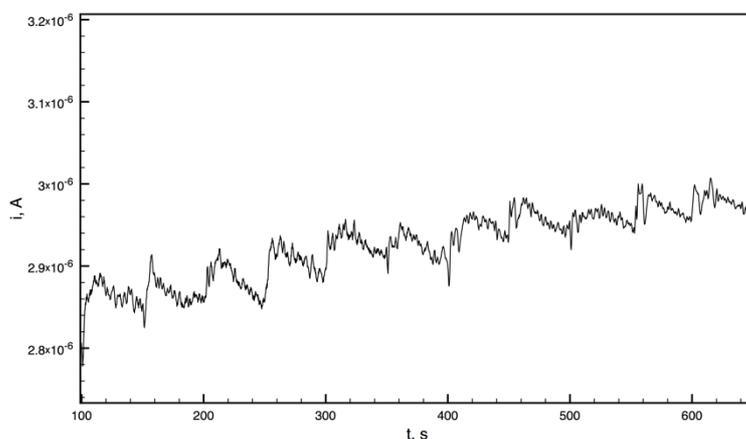
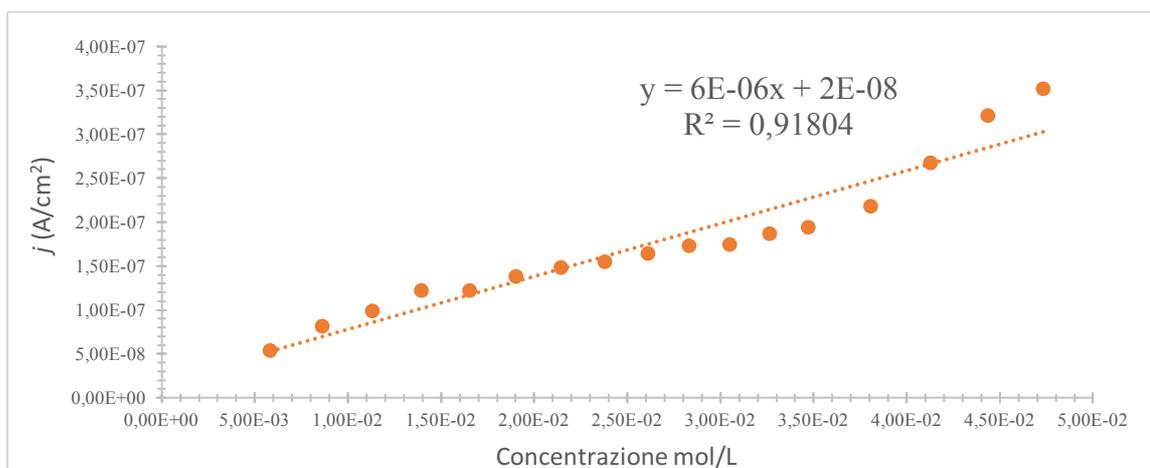


Figura 33 Cronoamperogramma registrato a un potenziale 0.65 V vs SCE per aggiunte di glucosio (indicare le concentrazioni).

Se confrontato con il bianco registrato con l'elettrodo di solo PEDOT (figura 33), si può notare come in questo caso la corrente aumenti a seguito dell'aggiunta del glucosio e tenda a stabilizzarsi a seguito. Pertanto, è stato possibile ricavare curve di risposta per i biosensori preparati con  $\text{Fe}^0_{11C}$ .

In grafico 1 è illustrata la regressione lineare ottenuta per una prova. I punti rappresentano la corrente registrata e normalizzata su 1 cm<sup>2</sup> di area elettrodica in funzione della concentrazione totale di analita in cella.



**Grafico 1.** Regressione lineare per la prova 4 con vetrino VMPP a potenziale stazionario di 0.65 V vs SCE.

Il campo di linearità della risposta, per questa prova, si colloca tra 5.8 mM e 47 mM, con una sensibilità stimata pari a 6  $\mu\text{ALcm}^{-2}\text{mol}^{-1}$ , con deviazione standard relativa dell'8%.

Tuttavia, i risultati riguardanti le restanti prove non sono riproducibili e c'è una certa variabilità nella risposta, probabilmente dovuta a disomogeneità nella preparazione dei film e nella loro funzionalizzazione, procedura che può essere ulteriormente ottimizzata.

Sulla base della prova effettuata con PEDOT in assenza di Fe e dai dati sopra riportati, si può confermare che il complesso  $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$  agisce da mediatore redox.

## 2.2. Sintesi e caratterizzazione del complesso Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(3-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)propil)-3-metil-ilidene)ferro ( $\text{Fe}^0_{3C}$ )

Per capire il ruolo della catena alifatica ad 11 carboni che separa il monomero di EDOT dal complesso, si è pensato di sintetizzare un complesso completamente simile a  $\text{Fe}^0_{11C}$ , con la variante di una catena alifatica corta a 3 carboni. Una volta sintetizzato e copolimerizzato con EDOT, nelle stesse condizioni di  $\text{Fe}^0_{11C}$ , si possono confrontare le prestazioni dei due sensori.

Nelle sezioni seguenti, si elencano i passaggi principali della sintesi di questo complesso, denominato in seguito  $\text{Fe}^0_{3C}$ .

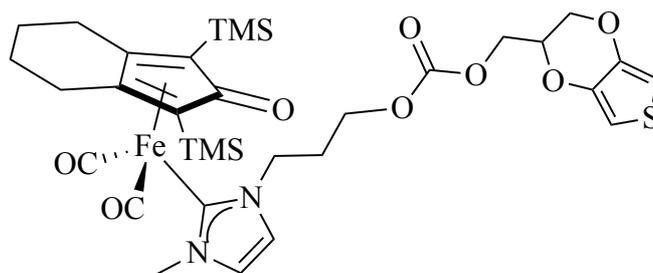
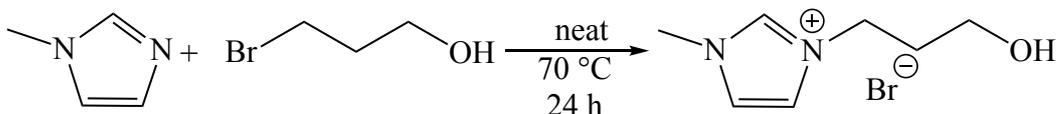


Figura 34. Complesso  $\text{Fe}^0_{3C}$

### 2.2.1. Sintesi di 3-(3-idrossipropil)-1-metil-1H-imidazol-3-io bromuro

Come descritto nel paragrafo 1.3.4., la sintesi di complessi carbenici passa attraverso un primo passaggio, ovvero l'alchilazione di un imidazolo a dare un sale di imidazolio funzionalizzato. In questo caso, si funzionalizza il sale di imidazolio con un bromuro propilico recante una funzionalità idrossilica (schema 2).

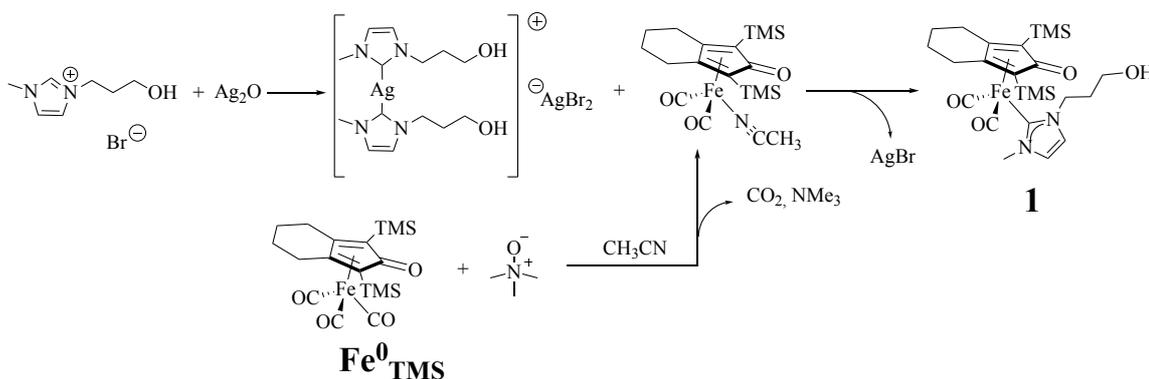


Schema 2 Sintesi di 3-(3-idrossipropil)-1-metil-1H-imidazol-3-io bromuro

La reazione procede per 24 ore in assenza di solvente a 70 °C e il prodotto viene lavato a fine reazione con etere dietilico ed etil acetato. La resa è quantitativa e si ottiene un solido liofilo bianco-giallastro che viene successivamente identificato in spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ . Questo composto è già noto e caratterizzato in letteratura con diversi controioni. (50)

### 2.2.2. Sintesi di dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(3-idrossipropil)-3-metil-imidene)ferro (1)

Nella sintesi di tale complesso, il sale di imidazolio viene deprotonato dall' $\text{Ag}_2\text{O}$  a dare il corrispettivo carbene. Questo viene stabilizzato formando un complesso lineare di  $\text{Ag}^+$ , che fungerà da intermedio per scambiare il legante carbenico con il ferro (schema 3).

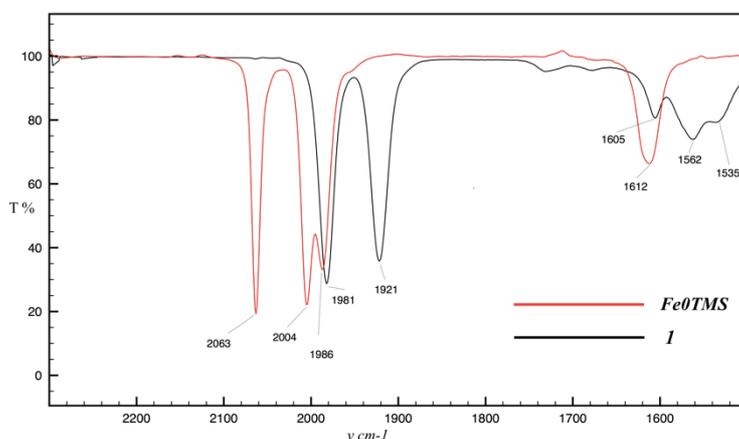


Schema 3 Schema di reazione nella sintesi del complesso 1

Il complesso è stato isolato dai sottoprodotti tramite colonna cromatografica su allumina, con miscela eluente a proporzioni variabili di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{EtOAc}$ , ed è stato caratterizzato in spettroscopia IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  e in spettrometria di massa ESI. Il complesso di ottiene con una resa del 27%.

Per quanto riguarda l'IR, in figura 36 si mettono a confronto gli assorbimenti carbonilici delle due specie, il precursore  $\text{Fe}^0\text{TMS}$  e il prodotto **1**, acquisiti in diclorometano rispettivamente prima e dopo la reazione. È possibile notare una diminuzione del numero di bande relative allo stretching dei carbonili legati al centro

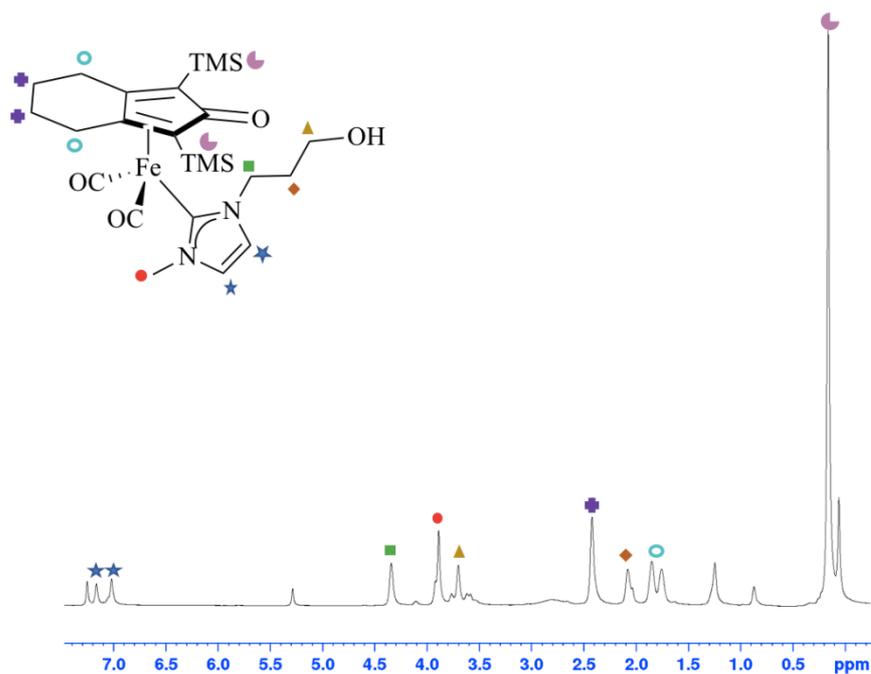
metallico e una diminuzione nella frequenza di assorbimento: da 3 bande a 2063, 2004 e 1986  $\text{cm}^{-1}$  per il complesso  $\text{Fe}^0_{\text{TMS}}$ , a 2 bande a 1981 e 1921  $\text{cm}^{-1}$  per il complesso **1**. La diminuzione nel numero di bande indica, in questo caso, la perdita di un carbonile. D'altra parte, la diminuzione nella frequenza di assorbimento sta ad indicare una maggiore retrodonazione dal centro metallico ai carbonili: questo si traduce in un rafforzamento del legame Fe-C e in un indebolimento del legame C-O. Tale effetto, diagnosticabile nell'IR, ha due ragioni: in primo luogo, la perdita di un legante carbonilico determina la redistribuzione della retrodonazione di carica da parte del metallo su due carbonili anziché tre; in secondo luogo, il complesso acquista un legante carbenico NHC, che ha carattere di forte sigma donatore ma scarso carattere di retrodonazione pi greco, introducendo quindi maggior carica sul metallo, che verrà poi "smaltita" sui 2 carbonili restanti.



**Figura 35** Spettri IR acquisiti in diclorometano dei complessi  $\text{Fe}^0_{\text{TMS}}$  e **1** messi a confronto.

A rafforzare la caratterizzazione del complesso sintetizzato vi sono gli spettri NMR acquisiti in cloroformio deuterato. Nonostante i complessi ciclopentadienonici di  $\text{Fe}^0$  con leganti carbenici N-eterociclici siano diamagnetici, consentendone la caratterizzazione all'NMR, la loro possibile decomposizione in tracce e conseguente ossidazione a  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  porta alla formazione di specie paramagnetiche in soluzione che giustificano la presenza di spettri con segnali molto allargati e la quasi totale assenza di costanti di accoppiamento J.

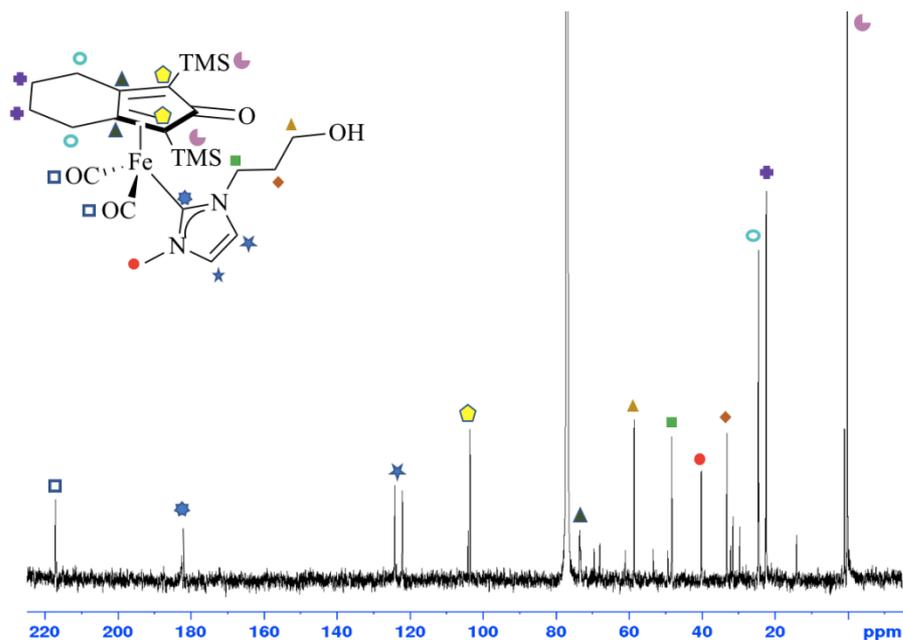
Lo spettro  $^1\text{H}$ -NMR viene mostrato in figura 37, con relativa assegnazione dei segnali.



**Figura 36.** Spettro  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  (7.26 ppm) del complesso **1** con assegnazione dei relativi segnali.

I segnali a 7.17, 7.02 (s, 1H) e 3.89 (s, 3H) ppm relativi ai CH e al  $\text{CH}_3$  del carbene attestano l'effettiva formazione del complesso carbenico; inoltre, troviamo i segnali dei  $\text{CH}_2$  della catena alifatica a 3 carboni a 4.35 (s, 2H), 3.70 (s, 2H) e 2.42 (s, 2H).

Si riporta, inoltre, lo spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  acquisito in  $\text{CDCl}_3$  in figura 36. In questo spettro è possibile riscontrare i segnali diagnostici relativi alla formazione del complesso carbenico: a 182.6 ppm c'è il segnale del carbonio carbenico e a 124.2 e 122.1 ci sono i segnali relativi ai carboni CH del carbene (figura 38).



**Figura 37.** Spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  del complesso **1a**, acquisito in  $\text{CDCl}_3$ .

Dalla spettrometria di massa ESI, è stato possibile individuare il picco relativo allo ione molecolare del complesso di 531 m/z  $[M+H]^+$ , come mostrato in figura 39.

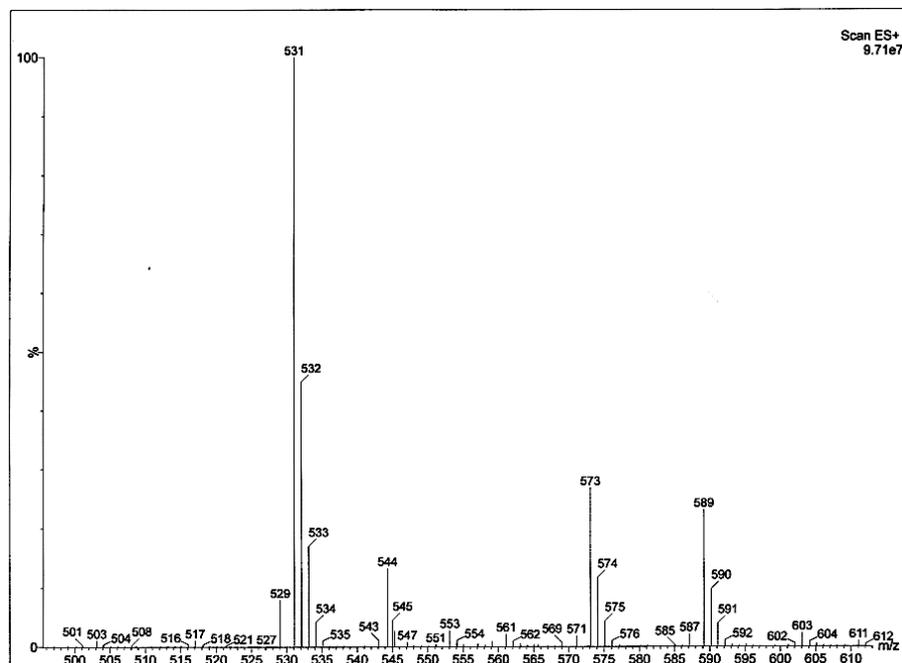
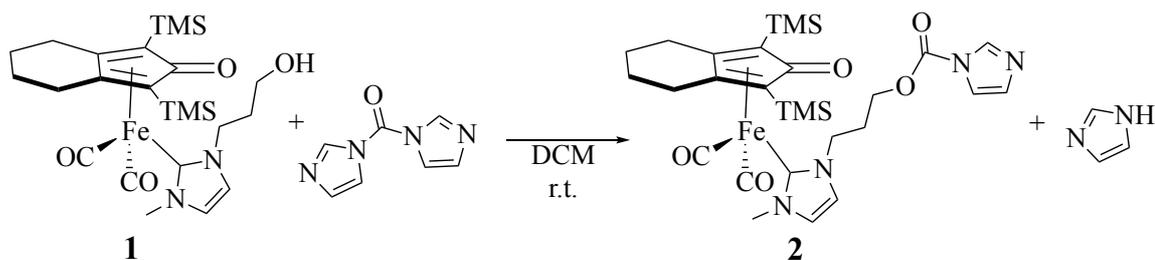


Figura 38. Spettro di massa ESI+ relativo al complesso **1a**.

### 2.2.3. Sintesi di dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(3-((1H-imidazolo-1-carbonil)ossi)propil)-3-metil-ilidene)ferro (**2**)

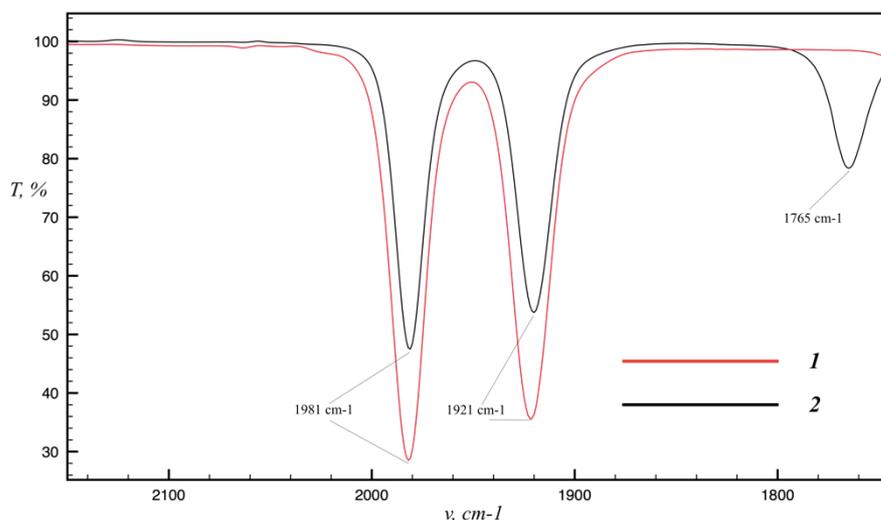
La sintesi del complesso **2** consiste nel far reagire tre equivalenti di carbonildiimidazolo (CDI) con un equivalente di **1**. Il carbonile fortemente elettrofilo induce l'attacco del gruppo ossidrile di **1** con conseguente eliminazione di una molecola di imidazolo. La reazione è schematizzata come segue:



**Schema 4** Schema di sintesi del complesso **2**

La reazione procede con una resa quantitativa e la purificazione consiste di estrazioni  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  per allontanare l'imidazolo e il CDI in eccesso.

La conferma di avvenuta reazione è la comparsa in spettroscopia IR della banda relativa al carbonile del gruppo carbammico a  $1765\text{ cm}^{-1}$ . Poiché l'effetto induttivo sul carbene non cambia in relazione ai sostituenti dell'ossidrilica della catena, le bande dei carbonili terminali del complesso non subiscono scostamenti rilevabili (figura 40).



**Figura 39.** Confronto spettri IR acquisiti in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dei complessi **1** e **2**. N.B. I due composti non sono alla stessa concentrazione, quindi la loro transmittanza è diversa.

Inoltre, il complesso viene caratterizzato attraverso spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$ , entrambi gli spettri vengono acquisiti in toluene deuterato.

Per quanto riguarda il protone, si riscontra la comparsa dei segnali relativi al sostituito imidazolico: (400 MHz, Tol- $d_8$ , TMS)  $\delta$  (ppm) 7.23 (s, 1H, CH); 7.56 (s, 1H, CH); 8.01 (s, 1H, N-CH-N).

Per quanto concerne il carbonio, la figura 41 illustra una parte dello spettro con i segnali diagnostici e la relativa assegnazione.

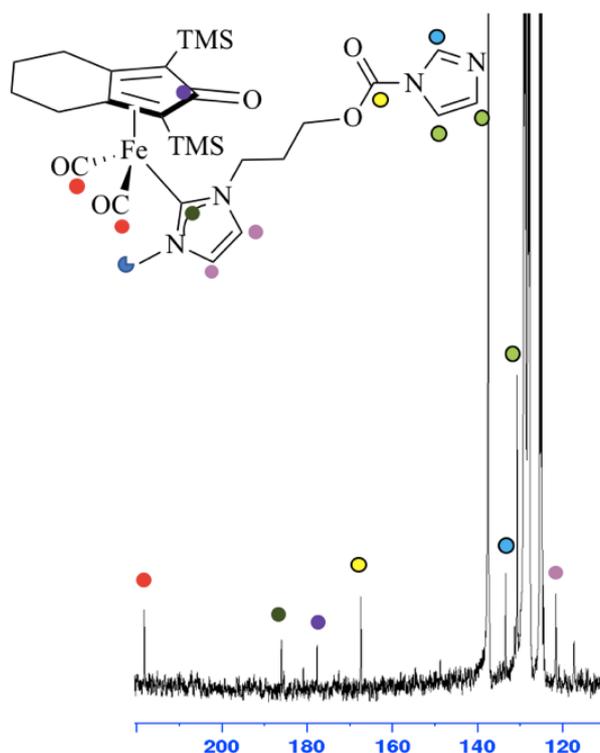
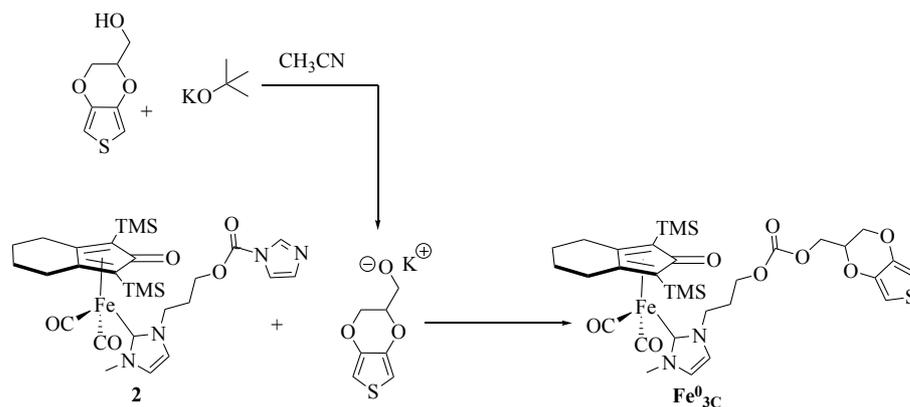


Figura 40. Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR del composto **2**, acquisito in toluene deuterato.

Dallo spettro si nota la comparsa dei segnali relativi al gruppo carbammato e all'imidazolo, individuabili a 130.68 (2 CH imidazolici), 134.46 (N-CH-N) e 167.35 ppm (CO carbammato). Gli altri segnali attribuibili al complesso rimangono come ci si poteva attendere, pressoché invariati.

#### 2.2.4. Sintesi di Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(3-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)propil)-3-metil-ilidene)ferro ( $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$ )

Nell'ultimo stadio della sintesi di  $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$ , l'idrossimetil EDOT viene deprotonato da ter-butossido di potassio equimolare. La salificazione dell'EDOT porta ad una maggiore nucleofilicità del gruppo idrossimetilico e quindi favorisce l'ingresso al carbonile elettrofilo presente sul gruppo carbammico in **2**. La reazione è illustrata in schema 5.

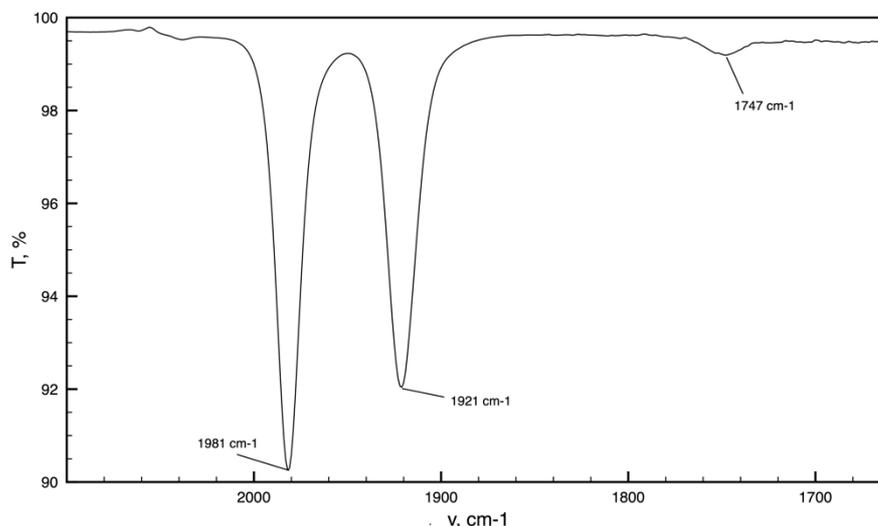


**Schema 5** Schema di reazione di sintesi di  $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$

Il prodotto viene purificato e isolato dai sottoprodotti tramite colonna cromatografica su allumina con miscela eluente in proporzione variabile di diclorometano/etil acetato. La resa è del 53%.

Tale complesso viene caratterizzato tramite spettroscopia IR,  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$ . Di seguito, in figura 42, si mostra lo spettro IR acquisito in diclorometano.

In tale spettro è possibile notare contestualmente alla scomparsa della banda a  $1765\text{ cm}^{-1}$  relativa al gruppo carbammico del complesso **2**, la comparsa della banda relativa allo stretching del carbonile nel carbonato a  $1747\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 41.** Spettro IR del composto  $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$  in DCM.

Nello spettro  $^1\text{H-NMR}$  è possibile verificare la formazione del complesso  $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$  (figura 43), Oltre al pattern di segnali tipico del frammento strutturale Fe-

ciclopentadienone-(CO)<sub>2</sub>NHC si osservano infatti i segnali relativi all'unità monomerica di idrossimetil-EDOT, individuabili a 6.07 (s, 2H, CHS), 3.64 (m, 4H, CH<sub>2</sub>EDOT) e 3.27 ppm (s, 1H, CH<sub>EDOT</sub>) che vanno a sostituire quelli del gruppo imidazolo, gruppo uscente dalla reazione che non è più visibile nello spettro dopo la purificazione.

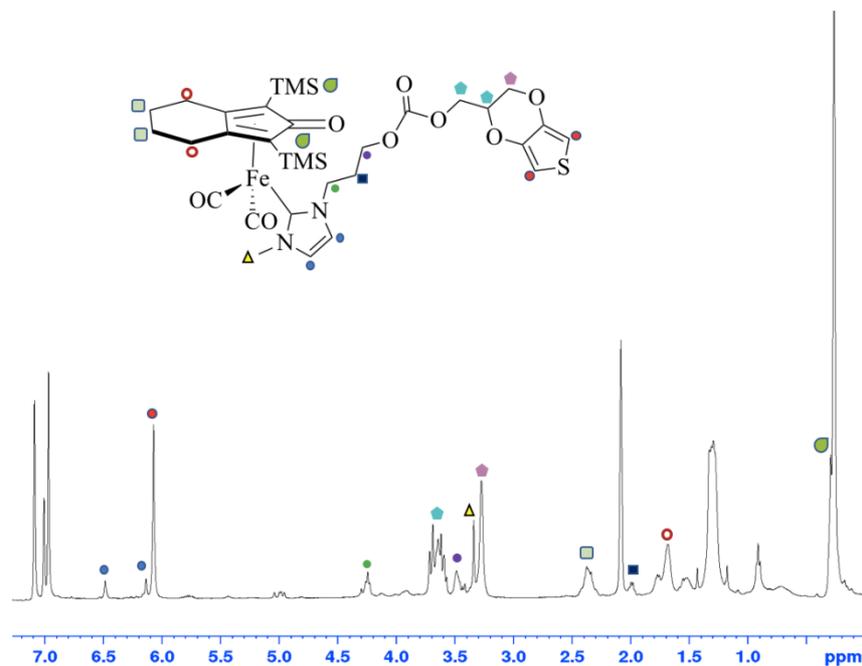


Figura 42. Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR del composto  $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$  con relativa assegnazione dei segnali.

Anche in questo spettro, i segnali sono molto allargati; inoltre, le integrazioni sembrano indicare un eccesso di idrossimetil-EDOT, considerando i rapporti relativi ricavati dagli integrali dei protoni nella molecola. Questa osservazione suggerisce che nella frazione di colonna contenente il complesso  $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$  sia ancora presente il monomero idrossimetil-EDOT non reagito. Questo non necessariamente si deve considerare un problema in quanto in fase di copolimerizzazione l'EDOT viene aggiunto alla miscela di reazione.

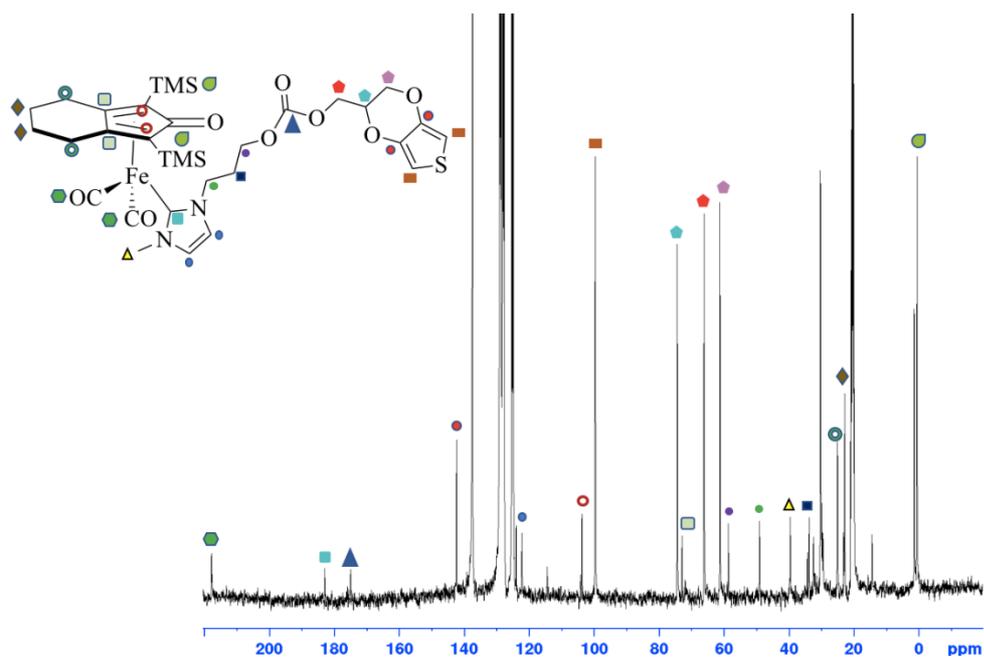


Figura 43. Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR del composto Fe03C con relativa assegnazione dei segnali.

Per quel che riguarda lo spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR si verifica la presenza dei i segnali tipici del frammento Fe-ciclopentadienone- $(\text{CO})_2\text{NHC}$ : a  $\delta(\text{ppm})$  217.8 (CO terminali), 183 (C carbenico), 175.1 (CO CpO), 123.9, 122.2 (CH carbene). E' inoltre possibile individuare segnali che confermano la presenza del monomero idrossimetil-EDOT a  $\delta(\text{ppm})$  142.4 ( $\text{C}_q$  EDOT), 99.7 (CHS), 74.4 (CH EDOT), 66.2 ( $\text{CH}_2_{\text{EDOT-OCO}_2}$ ), 61.2 ( $\text{CH}_2$  EDOT), 58.6 ( $\text{CH}_2\text{-OCO}_2$ ).

## 2.3. Prove elettrochimiche con PEDOT copolimerizzato con Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(3-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)propil)-3-metil-ilidene)ferro ( $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$ )

### 2.3.1. Caratterizzazione elettrochimica del monomero $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$

Per la caratterizzazione del monomero in voltammetria ciclica, si usa una soluzione 0,1 M di  $\text{LiClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro con  $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$  5 mM. La scansione viene effettuata usando come lavorante un elettrodo standard di glassy carbon, nella finestra di potenziale  $0 < E < 1$  V contro SCE, a velocità di scansione 0,1 V/s per 5 cicli (figura 45).

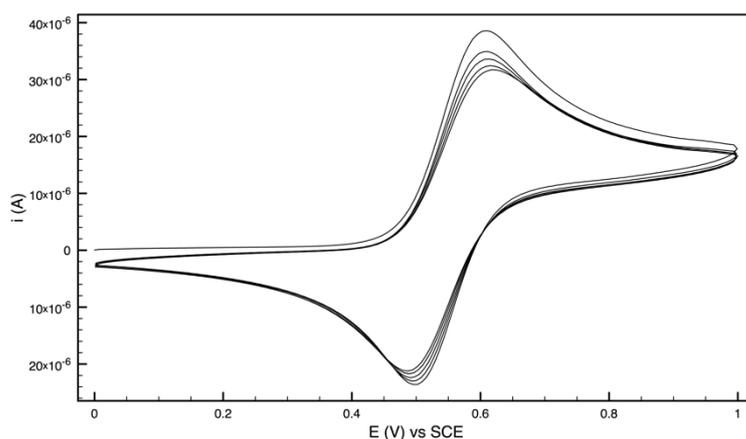


Figura 44. Voltammogramma di caratterizzazione del monomero  $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$ .  $0 < E < 1$  V vs SCE. SR 0.1 V/s.

I potenziali di ossidazione e riduzione del complesso si individuano nei valori  $E_{pA} = 0,612$  V e  $E_{pC} = 0,492$  V, con  $\Delta E_p = 0,120$  V. Il rapporto medio  $I_{pC}/I_{pA}$  è 0,90 ed è un buon dato per confermare la reversibilità redox della coppia, considerata la velocità di scansione della prova.

### 2.3.2. Copolimerizzazione con EDOT

Per copolimerizzare  $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$  ed EDOT si è usata una soluzione 0,1 M di  $\text{LiClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro con una concentrazione totale pari a 10 mM dei monomeri EDOT/ $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$ , aventi rapporto molare 1/1. Anche in questo caso, è importante sottolineare che la miscela di polimerizzazione non rispecchia il rapporto di copolimerizzazione finale. Il polimero viene elettrodepositato su glassy carbon con un solo ciclo di scansione, nella finestra di potenziale  $0 < E < 1,5$  V contro SCE, a velocità di scansione 0,1 V/s. Queste condizioni di elettropolimerizzazione sono le stesse usate per il copolimero con  $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$  su glassy carbon (figura 46).

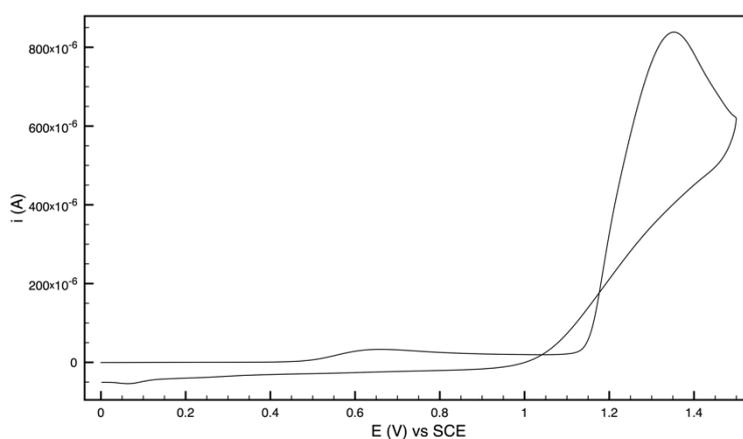
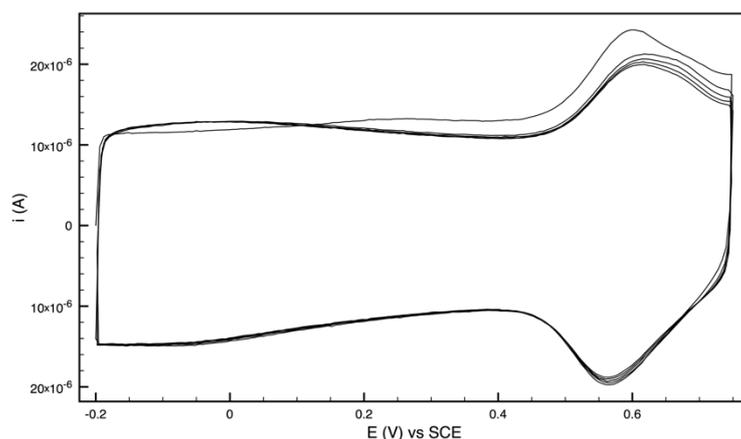


Figura 45. Elettropolimerizzazione dei monomeri EDOT/ $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$ . SR 0,1 V/s,  $0 < E < 1,5$  V vs SCE.

Il potenziale di inizio ossidazione del monomero, corrispondente all'inizio della elettropolimerizzazione, è individuato nel punto in cui si osserva un brusco aumento di pendenza nella curva  $i/E$  a circa 1,13 V.

### 2.3.3. Caratterizzazione del film tramite voltammetria

Il copolimero ottenuto nel precedente paragrafo viene caratterizzato sullo stesso elettrodo di glassy carbon in una soluzione acquosa di 0,1 M di  $\text{LiClO}_4$ , applicando una scansione di potenziale  $-0,2 < E < 0,75$  V contro SCE a velocità di scansione 0,05 V/s, per 5 cicli, ottenendo il voltammogramma riportato in figura 47.

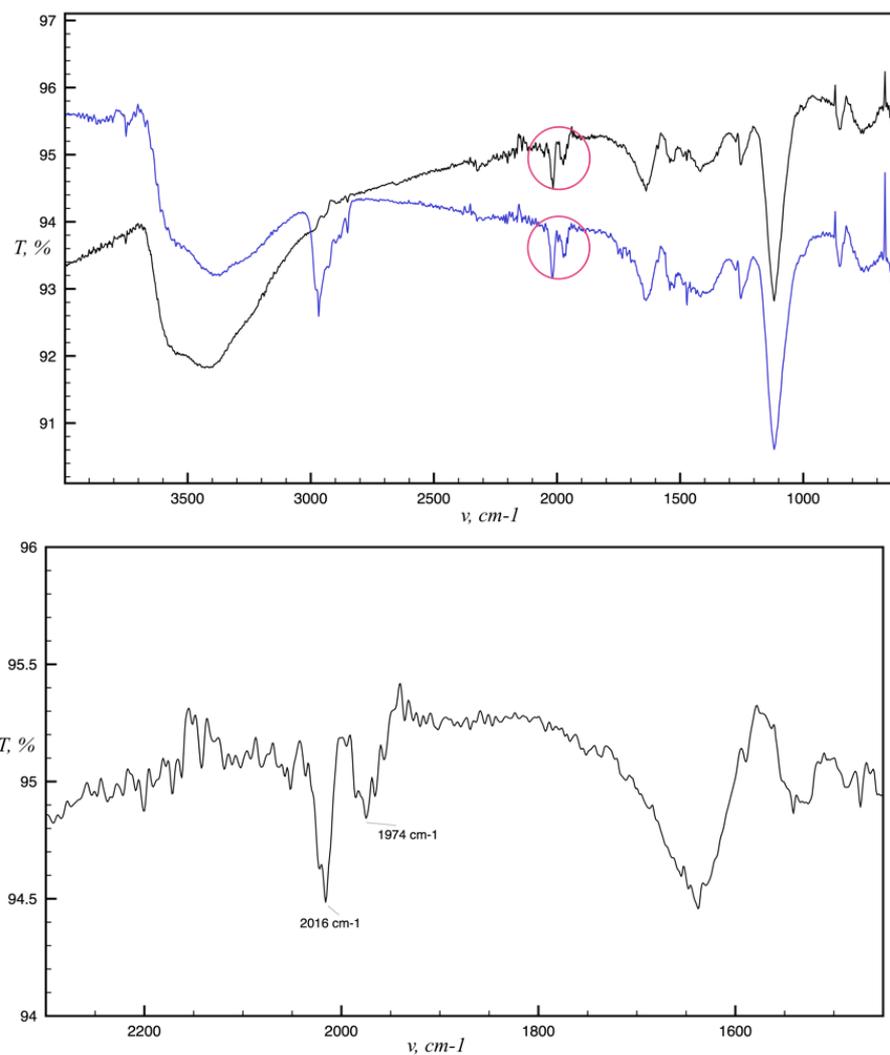


**Figura 46.** Voltammogramma di caratterizzazione del copolimero acquisito in  $\text{LiClO}_4$  0.1 M;  $-0.2 < E < 0.75$  V vs SCE; SR 0.05 V/s

Come riscontrato per il monomero in soluzione, i valori di massimo delle correnti faradiche si individuano ai valori  $E_{pA} = 0,612$  V e  $E_{pC} = 0,492$  V. Come si nota nel voltammogramma, i picchi faradici relativi al complesso sono pressoché sovrapponibili, questo conferma che il complesso è legato covalentemente al film polimerico e non è quindi adsorbito su di esso.

#### 2.3.4. Analisi IR e SEM-EDS sul film polimerico

Per la caratterizzazione in spettroscopia IR del film polimerico, si è usato un elettrodo di grafite costituito da una sottile striscia di grafite dell'area di circa  $2 \text{ cm}^2$ . Sono stati acquisiti due spettri IR in due zone diverse dell'elettrodo e affinché le analisi fossero riproducibili, si è applicata la stessa forza della sonda nelle misurazioni. Come bianco è stato usato un elettrodo di grafite non ricoperto dal polimero. Dagli spettri IR è possibile rilevare la presenza delle bande carboniliche del complesso a  $2016$  e  $1974 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 47.** Due spettri IR del film polimerico ottenuti su due zone diverse dell'elettrodo di grafite. In alto, si evidenziano le bande carboniliche relative al complesso e la sovrapposibilità delle due acquisizioni. In basso, viene mostrata una acquisizione con mappatura dei segnali.

Per quanto riguarda le analisi SEM-EDS, il copolimero con  $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$  presenta una morfologia superficiale simile al film polimerico con  $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$ , con agglomerati di materiale che costellano una superficie regolare di strato polimerico, come illustrato in figura 49.

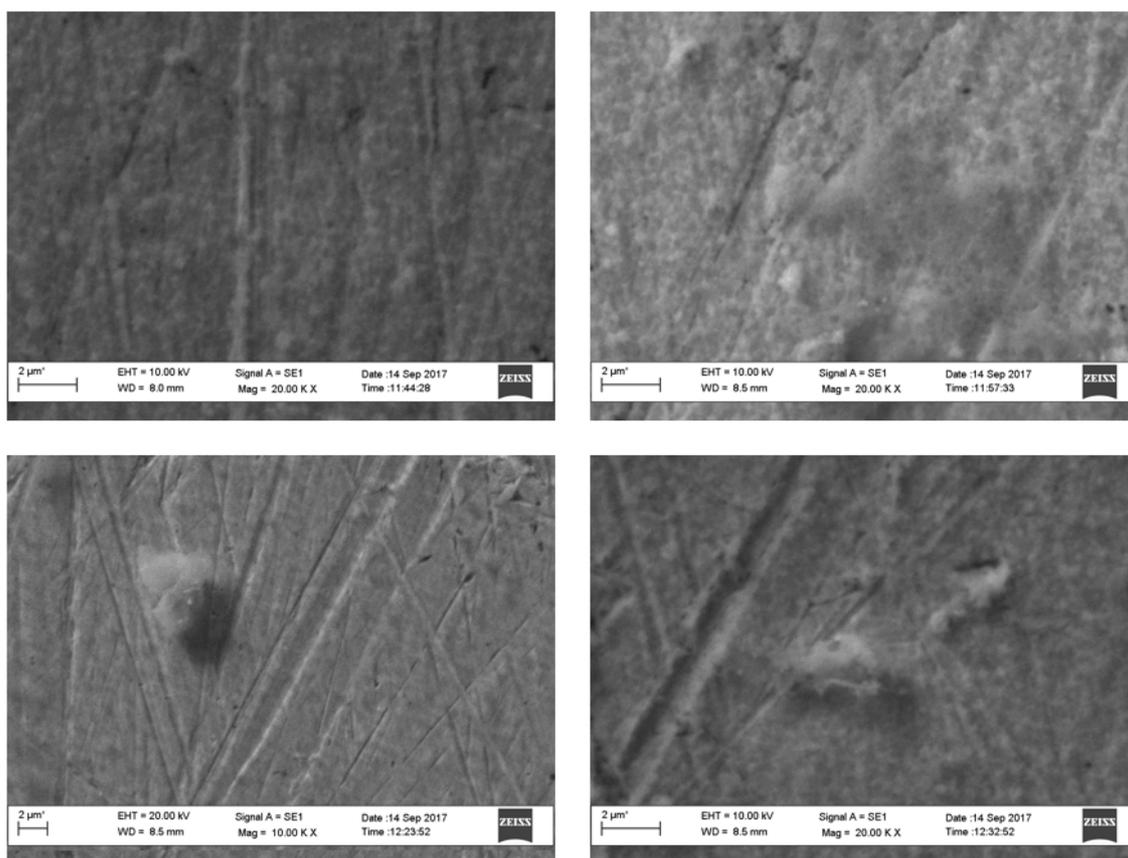


Figura 48. Immagini SEM del film polimerico a vari ingrandimenti.

Anche in questo caso, grazie alle percentuali atomiche degli elementi S e Fe fornite dall'EDS è stato possibile trovare un rapporto di copolimerizzazione sulla base di 7 osservazioni. Di seguito si riportano i dati ottenuti:

*Q.tà media relativa di S:*  $2,79 \pm 0,50 \%$

*Q.tà media relativa di Fe:*  $0,35 \pm 0,10 \%$

Da questi si può trarre le quantità relative dei monomeri:

*Rapporto % EDOT-Fe<sup>0</sup><sub>3C</sub>/EDOT<sub>tot</sub>:* ca. 13 %

*Rapporto di copolimerizzazione EDOT/EDOT- Fe<sup>0</sup><sub>3C</sub>:* ca. 7/1

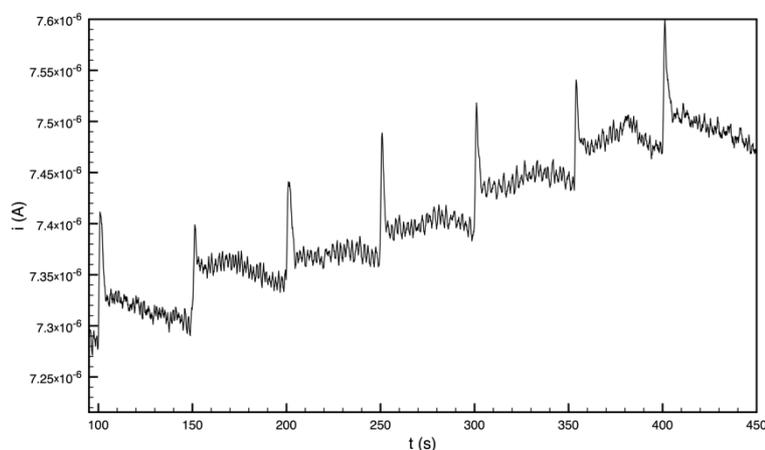
Possiamo concludere che nel caso del copolimero *EDOT-Fe<sup>0</sup><sub>3C</sub>/EDOT* abbiamo un rapporto di copolimerizzazione più alto, indicante una minor quantità di monomero *EDOT-Fe<sup>0</sup><sub>3C</sub>*. Tale differenza nel copolimero con *Fe<sup>0</sup><sub>3C</sub>* è attribuibile alla presenza di una catena più corta che crea maggior ingombro sterico e ne ostacola la copolimerizzazione.

### 2.3.5. Prove elettrochimiche con glucosio

Come già descritto nel paragrafo sugli obiettivi di questo elaborato, per meglio comprendere come la distanza tra il complesso e il supporto influenzi le prestazioni del sensore VMPP nella risposta elettrochimica al glucosio, si è ritenuto opportuno comparare i risultati di VMPP modificati con i due complessi  $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$  e  $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$ , rispettivamente separati dal supporto da una catena alifatica ad 11 carboni e a 3 carboni.

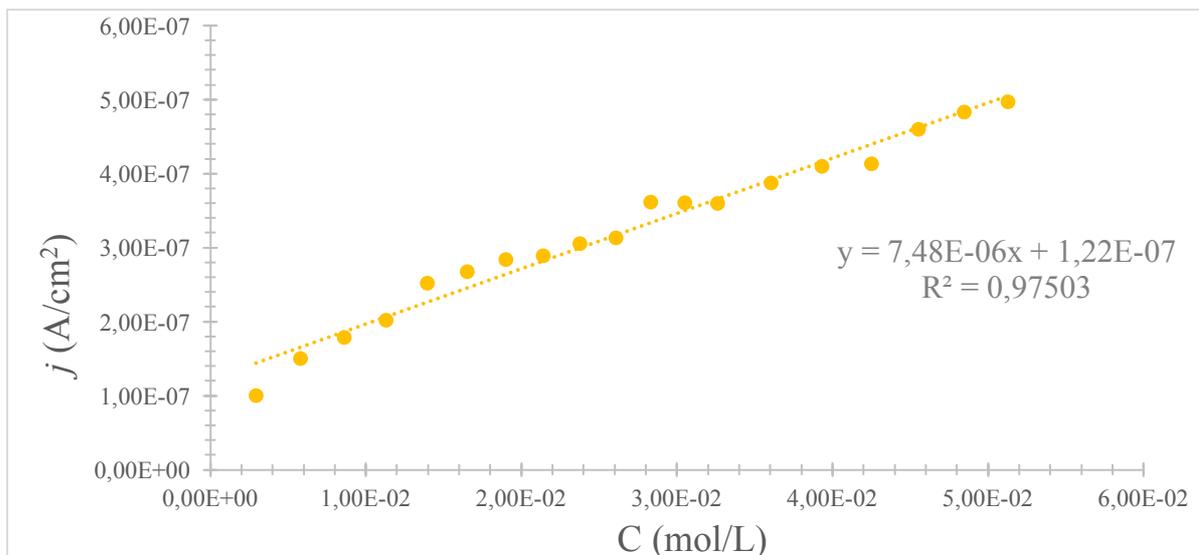
Le condizioni utilizzate nelle prove di addizione di glucosio sono le stesse specificate nel paragrafo 2.1.3.

Con i vetrini modificati con  $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$  sono state effettuate 4 prove con addizioni di glucosio 0,2 M in un range di concentrazione tra 3 mM e 51 mM. Le prove sono relative a due vetrini ottenuti con la stessa tecnica di preparazione. A titolo di esempio, si riporta il cronoamperogramma acquisito per la prova 4, mostrato in figura 50.



**Figura 49** Cronoamperogramma relativo alla prova 4, con addizioni di glucosio ogni 50 s. Potenziale stazionario a 0.65 V vs SCE.

In grafico 2 è illustrata la regressione lineare ottenuta per una prova. I punti corrispondono all'incremento corrente registrata e normalizzata su  $1\text{cm}^2$  di area elettrodica in funzione della concentrazione totale di analita in cella:



**Grafico 2.** Regressione lineare per la prova 4 ottenuta con PEDOT modificato con  $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$ .

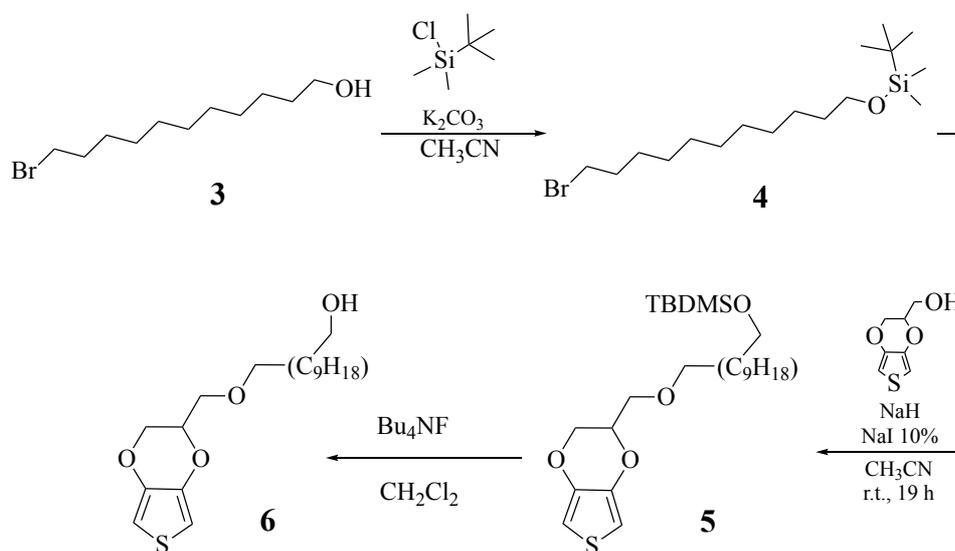
Per la prova illustrata, il campo di linearità si colloca tra le concentrazioni 3 mM e 51 mM, con una sensibilità pari a  $7,5 \mu\text{A mol}^{-1} \text{L cm}^{-2}$  e deviazione standard relativa del 3%.

Anche in questo caso si è riscontrato un problema di riproducibilità nelle prove probabilmente dovuto alla disomogeneità nei film e nella preparazione.

Sulla base dei dati a disposizione si può quindi concludere che le prestazioni in termini di sensibilità dei due VMPP modificati con i complessi  $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$  e  $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$  sono paragonabili. Sono comunque necessari ulteriori approfondimenti per quanto riguarda la riproducibilità dell'esperimento e l'affinamento della tecnica di funzionalizzazione.

## 2.4. Progettazione di un nuovo linker

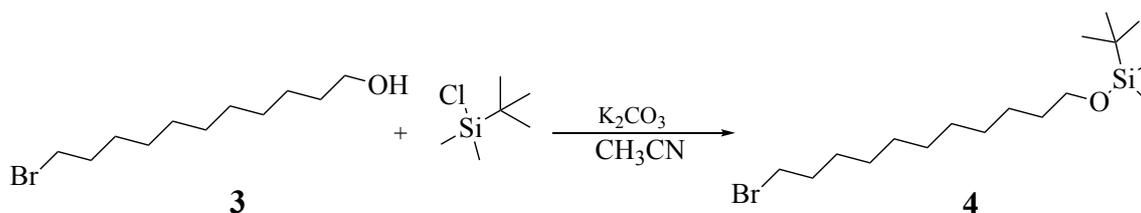
Con lo scopo di ottenere un complesso maggiormente stabile supportato su polimero si è tentato di inserire in catena laterale al sale di imidazolio (precursore del legante NHC) uno spaziatore contenente un gruppo etereo al posto del più reattivo carbonato. In questo caso è stato seguito un approccio opposto a quello descritto per il complesso  $\text{Fe}^0_{3C}$  ovvero si è dapprima tentato di funzionalizzare il sale di imidazolio con l'intento di effettuare in un secondo momento la reazione di transmetallazione sul precursore di ferro  $\text{Fe}^0_{\text{TMS}}$  (vedi paragrafo 1.3.1. per la descrizione della sintesi dei complessi di ferro). Nell'ambito di questo lavoro di tesi sono stati messi a punto i primi 3 stadi della reazione verso la formazione dell'EDOT funzionalizzato con 11 atomi di carbonio contenente un etere nella catena laterale che termina con un gruppo OH (**6**), che verranno descritti nel seguito della discussione (schema 6), mentre non è stato possibile, nonostante i numerosi tentativi fatti fino ad ora, sostituire il gruppo OH in catena laterale di **6** con un alogenuro utile per la reazione di alchilazione del metilimidazolo.



**Schema 6** Schema di sintesi di ottenimento del prodotto **6**, i cui passaggi sono descritti nei prossimi paragrafi

### 2.4.1. Sintesi di 11-((2,3-diidrotieno[3,4-*b*][1,4]diossin-2-il)metossi)undecan-1-olo (6)

Per evitare reazioni di ciclizzazione durante l'eterificazione, è necessario proteggere il gruppo ossidrilico del 11-bromo-1-undecanolo (**3**) con un sililetere, usando *tert*-butildimetilclorosilano (TBDMS-Cl). La reazione è schematizzata come segue:

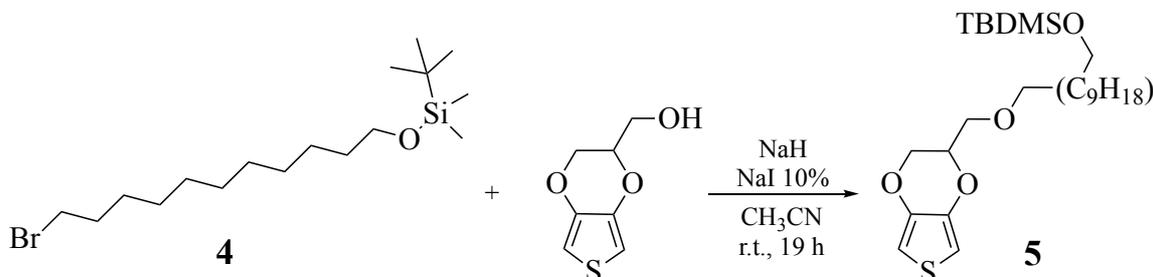


Schema 7. Reazione per l'ottenimento del prodotto 4.

Il prodotto viene separato tramite estrazioni con  $CH_2Cl_2/H_2O$ , per spegnere l'eccesso di TBDMS-Cl e separare i sali inorganici.

La resa è quantitativa e la conferma di avvenuta reazione viene attestata tramite spettroscopia NMR, dove si evidenziano i segnali relativi ai protoni dei metili del TBDMS a  $\delta$  (ppm) 0.06 (m, 6H,  $H_3C-Si$ ) e 0.86 (m, 9H,  $CH_3t-Bu$ ) che corrispondono per integrazione ai segnali dei  $CH_2$  della catena alifatica.

A questo punto, per l'eterificazione si procede usando NaH per deprotonare l'idrossimetil-EDOT. Si usano 0.1 equivalenti di NaI come catalizzatore per favorire l'uscita del bromuro e l'ingresso dell'ossimetil-EDOT per sostituzione nucleofila. La reazione è schematizzata come segue:



Schema 8 Reazione per l'ottenimento del prodotto 5.

Anche in questo caso si eseguono delle estrazioni  $CH_2Cl_2/H_2O$ .

Il prodotto è ottenuto con resa quantitativa e viene identificato e caratterizzato tramite spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  e tramite spettrometria di massa ESI. Di seguito, in figura 51, se ne illustra lo spettro NMR al protone con relativa assegnazione dei segnali.

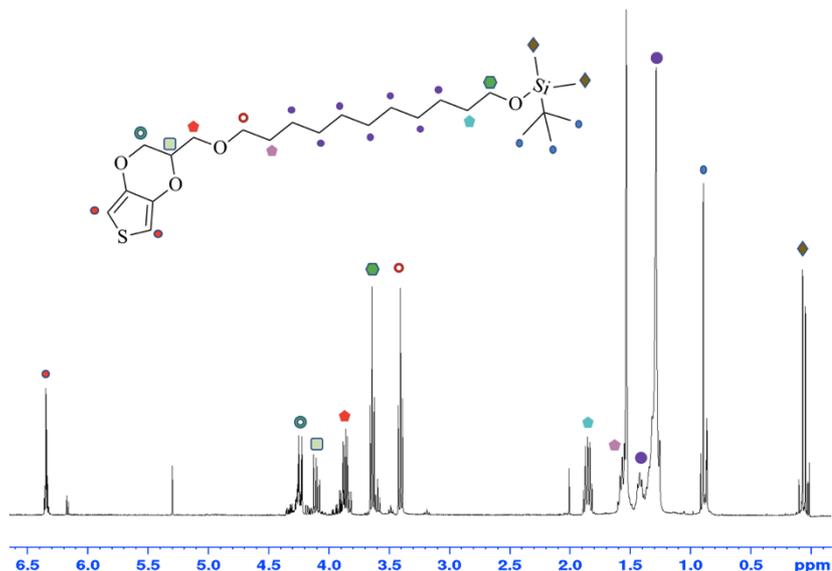


Figura 50. Spettro  $^1\text{H-NMR}$  relativo alla molecola **5**

In questo spettro è possibile individuare la comparsa dei segnali relativi al monomero di idrossimetil-EDOT:  $\delta$  (ppm) 3.86 (m, 2H,  $\text{CH}_2_{\text{EDOT}}$ ), 4.10 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{EDOT}}$ ), 4.23 (m, 2H,  $\text{CH}_2_{\text{EDOT}}$ ), 6.34 (m, 2H,  $\text{CHS}_{\text{EDOT}}$ ).

Nello spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  è riscontrabile la variazione del segnale relativo al  $\text{CH}_2$  prossimo al Bromo, in cui da un segnale unico a 62.9 ppm relativo ai  $\text{CH}_2\text{-Br}$  e  $\text{CH}_2\text{-OSi}$  relativo al composto **4**, ora nello spettro del composto **5** troviamo due segnali a 61.4 e 63.04 ppm. La presenza della molecola è inoltre evidenziata dallo spettro di massa ESI, dove riscontriamo due segnali a 365 m/z [**5**+Na] $^+$  e 479 m/z [**6**+Na] $^+$ , illustrato nella figura seguente.

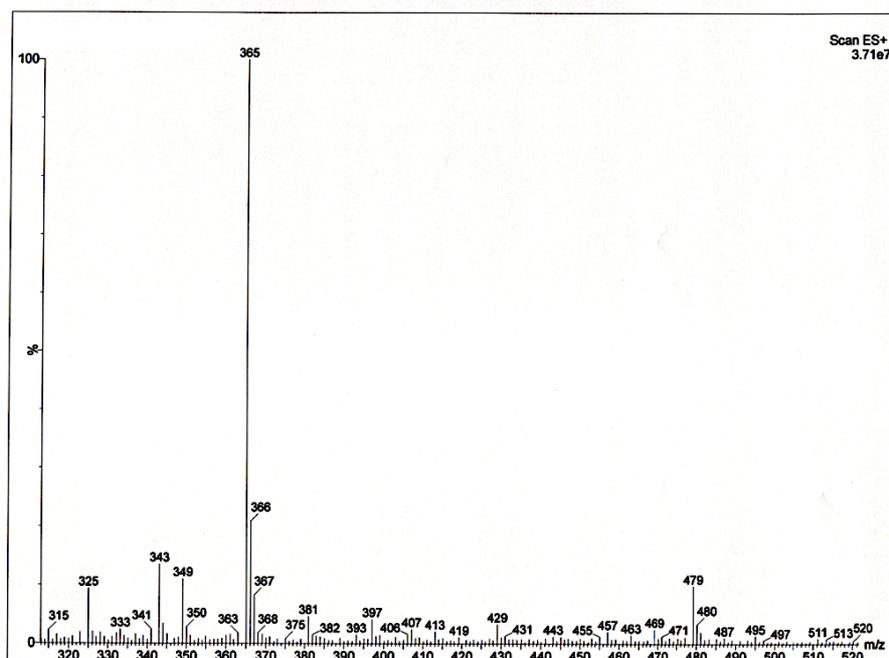
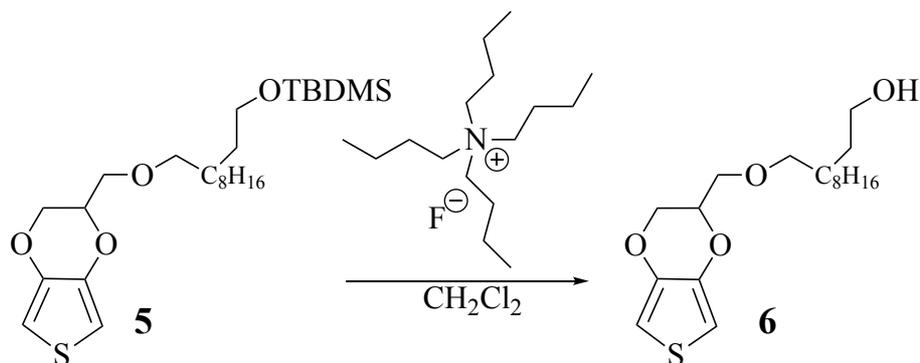


Figura 51 Massa ESI+ relativa alle molecole 2b e 2c in miscela.

La presenza contestuale di questi due ioni molecolari nello spettro ESI indica che durante la reazione la maggior parte del prodotto è stato deprotezionato dal silano a dare la molecola **6**; tuttavia, non tutto il prodotto è stato desililato ed è necessario dunque procedere con un ulteriore step di deprotezione.

Si procede dunque alla deprotezione totale del prodotto **5**, utilizzando tetrabutylammonio fluoruro. Così facendo si ottiene il prodotto **6**. Questa reazione viene controllata all' $^1\text{H-NMR}$  fino a totale scomparsa dei segnali relativi al TBDMS.



Schema 9. Reazione di deprotezione del sililatore a dare il prodotto 6.

## 2.4.2. Tentativo di bromurazione del gruppo OH

Per ottenere un sale di imidazolio da poter transmetallare come carbene sul complesso di ferro è necessario convertire il gruppo ossidrilico con un bromuro, in modo da poter alchilare direttamente il metilimidazolo (cfr schema 6, inizio sezione).

Per la bromurazione sono state tentate due sintesi con due reagenti diversi.

### 1. $PBr_3$

Si è tentato di convertire l'ossidrilico in bromuro con  $PBr_3$  per l'ottenimento del prodotto bromurato. La quantità di  $PBr_3$  è un 1/3 equivalente rispetto al prodotto **6**. Il solvente scelto è il THF anidro per evitare che si generino reazioni parassite con il  $PBr_3$ . All'aggiunta di tale reagente si nota un quasi istantaneo intorbidimento della soluzione.

Una volta rimosso il solvente sottovuoto, si procede ad un controllo all' $^1H$ -NMR, che evidenzia la scomparsa dei segnali attribuibili ai protoni della molecola **6** e totale assenza di segnali attribuibili alla specie bromurata, indicando la degradazione del reagente di partenza durante la reazione.

### 2. $PPh_3$ e $CBr_4$

Si è dunque tentata una strada simile usando composti meno reattivi quali  $PPh_3$  e  $CBr_4$  per la conversione del gruppo ossidrilico a bromuro. La reazione non procede e l'analisi NMR mostra la presenza del reagente **6**.

### 3. Conclusioni

Questo lavoro di ricerca si è focalizzato sulla sintesi e la caratterizzazione di nuovi complessi ciclopentadienonici di  $\text{Fe}^0$  con leganti carbenici N-eterociclici per la modifica chimica di elettrodi. Questi complessi sono stati legati ad un monomero di idrossimetil-EDOT tramite una catena alifatica, a sua volta legata al carbene NHC. L'unità monomerica è di seguito servita ad elettropolimerizzare questi complessi su elettrodi di vetro modificato, ottenendo così dei sensori amperometrici con complessi di ferro come mediatori redox.

In un lavoro di tesi precedente, era già stato sintetizzato e caratterizzato il complesso  $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$ , recante una catena alifatica ad 11 carboni, mettendone a punto la copolimerizzazione con EDOT. In questo lavoro, si è caratterizzato ulteriormente il film polimerico al microscopio SEM-EDS, da cui dati è stato possibile dedurre un rapporto di copolimerizzazione effettivo tra EDOT ed  $\text{EDOT-Fe}^0_{11\text{C}}$  pari a circa 6/1.

Per meglio comprendere il ruolo della catena alifatica spaziatrice che lega il complesso al film polimerico, si è pensato di sintetizzare un analogo a catena più corta. È il caso del complesso  $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$ , recante una catena alifatica a 3 carboni. Il complesso è stato caratterizzato in spettroscopia IR, NMR e in voltammetria ciclica, e la sua sintesi è stata messa a punto. Inoltre, il copolimero ottenuto da tale complesso è stato caratterizzato in voltammetria ciclica, con spettroscopia ATR-IR e al microscopio SEM-EDS. Anche in questo caso, grazie all'analisi EDS, è stato possibile ottenere un rapporto di copolimerizzazione, quantificato in circa 7/1 ( $\text{EDOT/EDOT-Fe}^0_{3\text{C}}$ ).

Dai rapporti di copolimerizzazione ricavati dall'analisi EDS sui film polimerici a confronto, si può dedurre che il film ottenuto da  $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$  ha un maggior quantitativo di monomeri modificati. Tale effetto è attribuibile all'accorciamento della catena alifatica spaziatrice, che aumenta l'ingombro sterico vicino al monomero, ostacolando la copolimerizzazione.

Con il copolimero PEDOT/PEDOT- $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$  depositato su un elettrodo di glassy carbon si è investigata una possibile risposta elettrochimica del materiale al metanolo in

condizioni di pH basico. Tuttavia, non si è ottenuta una risposta lineare dell'elettrodo all'analita.

Per ottenere dei biosensori amperometrici sensibili al glucosio, si sono stratificati i film polimerici su vetrino con Glucosio Ossidasi e chitosano. Grazie a diverse prove con addizioni di glucosio in cronoamperometria è stato possibile verificare la risposta elettrochimica di entrambi i materiali all'analita. Il campo di risposta lineare comune ai due materiali è individuabile nell'intervallo di concentrazione di glucosio 6-47 mM.

I dati ottenuti da prove di addizioni di glucosio suggeriscono che la sensibilità della risposta dei due materiali è paragonabile, anche se si riscontrano problemi di riproducibilità dovuti alla disomogeneità dei film e alla preparazione dei biosensori.

Alla luce dei dati ottenuti si può comunque concludere che i complessi  $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$  e  $\text{Fe}^0_{11\text{C}}$  agiscono come mediatori redox in questi sistemi amperometrici.

Inifine, con lo scopo di ottenere un complesso maggiormente stabile supportato su polimero si è tentato di inserire in catena laterale al sale di imidazolio (precursore del legante NHC) uno spaziatore contenente un gruppo etereo al posto del più reattivo carbonato. Si è infatti sviluppata una sequenza di sintesi preliminare per eterificare la catena linker a 11 carboni con idrossimetil-EDOT.

## 4. Parte sperimentale

### Procedura generale nelle sintesi

Tutte le reazioni descritte sono state condotte in atmosfera inerte di argon o di azoto, usando la tecnica Schlenk e una linea vuoto-azoto.

I solventi usati nelle reazioni, quali diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), tetraidrofurano (THF), etere etilico ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), toluene e acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) sono stati opportunamente degasati e distillati con un appropriato agente anidrificante (Na/benzofenone per THF e  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CaH}_2$  per  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Na/K per toluene) e conservati in atmosfera inerte su setacci molecolari.

Altri tipi di solventi impiegati per purificazioni e work-up, come etilacetato ( $\text{EtOAc}$ ), etere etilico, metanolo ( $\text{MeOH}$ ), etanolo ( $\text{EtOH}$ ) sono stati usati tal quali.

Tutti i reagenti di base usati nelle reazioni, ad esclusione di quelli appositamente sintetizzati, sono stati usati tal quali con grado di purezza specificato dal rivenditore.

Gli spettri IR sono stati acquisiti con uno spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer Spectrum two modello IRL1600300 usando una cella di  $\text{CaF}_2$  dello spessore di 1 mm per le soluzioni e una sonda apposita per l'ATR-IR in solido.

Gli spettri NMR sono stati registrati a 298 K con gli strumenti: Varian Inova 300 ( $^1\text{H}$ , 300.1;  $^{13}\text{C}$ , 75.5 MHz), Varian Mercury Plus VX 400 ( $^1\text{H}$ , 399.9;  $^{13}\text{C}$ , 100.6;  $^{19}\text{F}$ , 282.4 MHz), Varian Inova 600 ( $^1\text{H}$ , 599.7;  $^{13}\text{C}$ , 150.8 MHz). I valori di chemical shift sono riportati in ppm (scala  $\delta$ ), calibrando lo spettro sul chemical shift della risonanza del residuo protonico non deuterato:  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$ , 7.26;  $^{13}\text{C}$ , 77.0 ppm),  $\text{D}_2\text{O}$  ( $^1\text{H}$ , 4.72 ppm), toluene- $\text{d}_6$  ( $^1\text{H}$ , 2.08, 6.97, 7.01, 7.09 ppm;  $^{13}\text{C}$ , 20.43, 125.13, 127.96, 128.87, 137.48 ppm).

Le analisi ESI-MS sono state eseguite tramite iniezione di una soluzione del campione in metanolo in uno spettrometro di massa Waters ZQ 4000.

### Procedura generale in elettrochimica

La cella elettrochimica è costituita da 3 elettrodi: elettrodo di lavoro (WE), controelettrodo (CE) ed elettrodo di riferimento (RE). Il CE usato in tutte le misurazioni è costituito da un filo di platino. Il RE è un elettrodo a calomelano saturo. Il WE

utilizzato varia in funzione dell'utilità; in questo lavoro si è usato un elettrodo standard di Glassy Carbon (GC), lastrine di platino, lastrine di grafite e vetrini VMPP. In ogni caso, il WE utilizzato viene specificato in ogni prova.

Il potenziostato usato nelle acquisizioni è un modello CHI660C della casa produttrice CH Instruments.

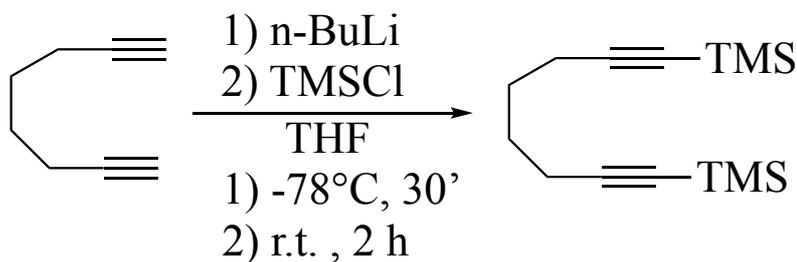
Per allontanare l'ossigeno dalle soluzioni acquose e organiche, viene gorgogliato azoto per 10 minuti prima di ogni prova.

Per la copolimerizzazione dei monomeri sono state preparate soluzioni di  $\text{LiClO}_4$  0.1 M in  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro contenente EDOT/EDOT-funzionalizzato 10 mM nella proporzione 1/1 mol/mol.

Le soluzioni acquose di caratterizzazione consistono di  $\text{LiClO}_4$  0.1 M, preparate utilizzando matracci tarati.

Le soluzioni acquose utilizzate nelle prove di addizione di glucosio consistono di  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.1 M tamponato con KOH concentrato fino a pH 7. Il pH viene controllato tramite pHmetro. Anche in questo caso, per la preparazione delle soluzioni, si è utilizzato un matraccio tarato.

#### 4.1. Sintesi di bis-1,8-trimetisilil-1,7-ottadiino<sup>(51)</sup>



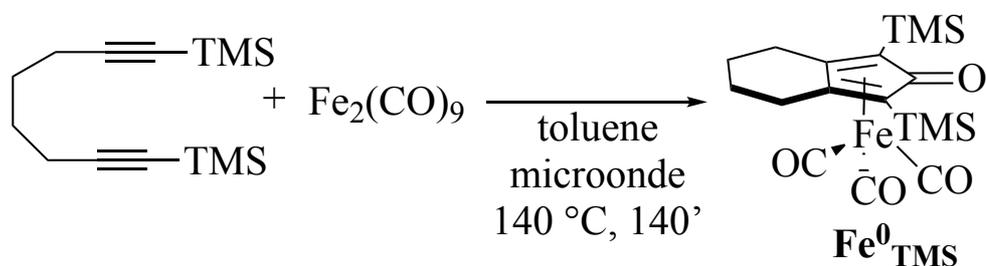
Schema 10

In un tubo schlenk da 100 mL precedentemente trattato in stufa e riempito d'atmosfera d'argon, si pongono 20 mL di THF anidro. In tale solvente si sciolgono poi 2 mL di 1,7-ottadiino (15 mmol,  $\rho$  0,8 g/mol, PM 106,17 g/mol) e si pone lo schlenk per 10 minuti in un bagno a  $-78^\circ\text{C}$ , preparato con EtOH commerciale e  $\text{N}_2$  liquido. A questo punto, vi si

aggiungono 12 mL di una soluzione di butillitio 1,6 M in esano (30 mmol) goccia a goccia e si osserva la precipitazione del sale di litio dell'alchino. Si lascia ad agitare per 30 minuti, togliendo lo schlenk dal bagno e lasciandolo riscaldare fino a temperatura ambiente. Ora vi si aggiungono 3,8 mL di TMSCl (30 mmol,  $\rho$  0,856 g/mL, PM 108,64 g/mol) goccia a goccia a temperatura ambiente e si lascia poi agitare per 2 ore. Al termine della reazione, si aggiungono 20 mL di una soluzione acquosa satura di  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Si eseguono quindi 3 estrazioni bifasiche, ciascuna con 15 mL di diclorometano. La fase organica viene poi riunita in un pallone, anidrificata con  $\text{MgSO}_4$ , filtrata su carta e il solvente viene poi seccato in vuoto. Si procede alla purificazione del prodotto su colonna cromatografica riempita con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con una miscela eluente esano/etil-acetato in proporzione 9/1. La resa è pari al 46,7%.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm): 2.25 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.63 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.14 (m, 18H,  $\text{CH}_3\text{TMS}$ ).

#### 4.2. Sintesi di triscarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)ferro<sup>(52)</sup>



Schema 11

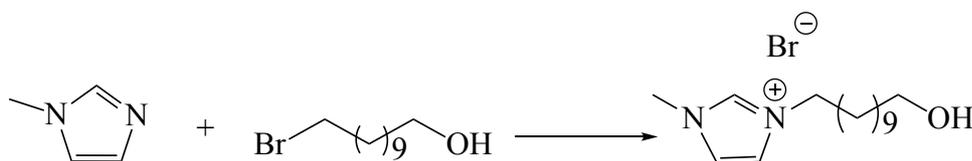
In un reattore tubolare di teflon per microonde vengono posti 1 equivalente di  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (0,5 g, 1,37 mmol, PM 363,68 g/mol) e 1 equivalente di bis-1,8-trimethylsilyl-1,7-ottadieno (0,33 g, 1,37 mmol, PM 245,45 g/mol) in 20 mL di toluene anidro distillato. Alle medesime condizioni vengono preparati altri 4 reattori, a cui viene aggiunta un'ancoretta magnetica e un disco di teflon, e vengono poi posti nel forno a microonde. La reazione procede per 140 minuti a 140 °C. Al termine della reazione, il contenuto dei 4 tubi viene filtrato su un filtro Gooch riempito di celite e il solvente viene poi evaporato in vuoto. Il prodotto di reazione viene purificato su colonna cromatografica impaccata con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Si varia la polarità dell'eluente variando le proporzioni della miscela CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt. Il prodotto desiderato viene eluito da AcOEt puro. Una volta raccolto in un pallone e il solvente evaporato, si ottiene un solido di colore giallo-arancio. Il prodotto viene caratterizzato tramite spettroscopia IR e NMR.

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu$  2063, 2004, 1987, 1608 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (399.9MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (ppm): 2.56 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.27 (s, 18H, CH<sub>3</sub>TMS).

#### 4.3. Sintesi di 1-(11-idrossiundecil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro <sup>(47)</sup>

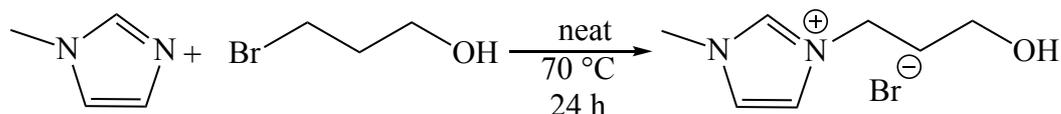


Schema 12

In un pallone a due colli precedentemente trattato in stufa e riempito di atmosfera di argon, si pongono 15 mL di etilacetato, in cui si sciolgono 1 equivalente di N-metilimidazolo (3,76 mmol, 0,3 mL, 1,03 g/mL, PM 82,10 g/mol) e 1 equivalente di 11-bromo-1-undecanolo (3,76 mmol, 1,036 g, PM 251,20 g/mol). Si agita per 24 h a 65°C. Al procedere della reazione si osserva la precipitazione di un solido bianco. Si filtra tale solido su filtro buchner, montato su una beuta codata, lavando il solido con 10 mL di etilacetato. Si identifica il prodotto con spettroscopia NMR. La resa è quantitativa.

<sup>1</sup>H-NMR (399.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (ppm): 10.65 (s, 1H, NCHN), 7.32 (s, 1H, CHim), 7.25 (s, 1H, CHim), 4.32 (t, 2H, CH<sub>2</sub>N), 4.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 3.63 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O), 1.92 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1.57 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.4-1.2 (m, 14H, -CH<sub>2</sub>-).

#### 4.4. Sintesi di 1-(4-idrossipropil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro <sup>(50)</sup>

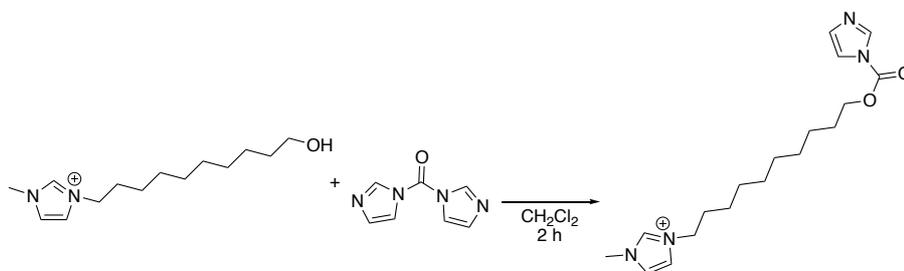


Schema 13

In un pallone da 50 mL precedentemente trattato in stufa e riempito di atmosfera di argon, si pongono 1 equivalente di N-metilimidazolo (1,44 mL, 13,5 mmol,  $\rho$  1,03 g/mL, PM 82,10 g/mol) e 1 equivalente di 3-bromo-1-propanolo (1,64 mL, 13,5 mmol,  $\rho$  1,537 g/mL, PM 139,01 g/mol) in assenza di solvente. I due reagenti liquidi in miscela presentano una colorazione giallo-arancio. Si agitano i due reagenti in assenza di solvente per 24 ore alla temperatura di 70 °C. Al termine della reazione non si osservano percettibili cambiamenti di fase e colore. La fase liquida ottenuta viene lavata con 15 mL di etere etilico per tre volte. Le tracce di solvente vengono rimosse in vuoto. In seguito all'evaporazione del solvente il liquido cristallizza in un solido bianco-beige. Si ottiene una resa quantitativa. Il composto ottenuto è stato dunque identificato e caratterizzato con spettroscopia NMR.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  (ppm) 10.30 (s, 1H, N-CH-N); 7.30 (s, 1H, -CH); 7.20 (s, 1H, -CH); 4.50 (t, 2H); 4.01 (s, 3H); 3.70 (t, 2H,); 2.12 (quint, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 1.82 (broad, OH).

#### 4.5. Sintesi di 1-(11-((1H-imidazolo-1-carbonil)ossi)undecil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro <sup>(47)</sup>



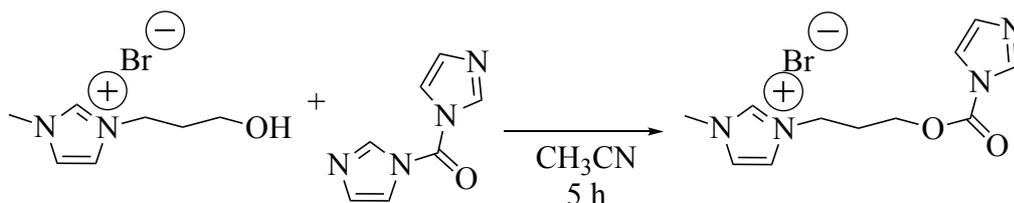
Schema 14

In uno schlenk da 100 mL in atmosfera di argon, si pongono 1 equivalente di 1-(11-idrossiundecil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro (0,921 g, 2,76 mmol, PM 333,3 g/mol) e 3 equivalenti di carbonil-diimidazolo (1,344 g, 8,28 mmol, PM 162,15 g/mol), sciolti in 10 mL di diclorometano anidro. Si lascia ad agitare per 2 ore a temperatura ambiente. A fine reazione, si aggiungono 20 mL di acqua a cui segue una leggera effervescenza dovuta all'idrolisi di CDI in eccesso. Seguono due estrazioni bifasiche con 10 mL di diclorometano ciascuna. La fase organica viene anidrificata con MgSO<sub>4</sub>, filtrata su carta e raccolta in un pallone. Il solvente viene allontanato in vuoto e si prosegue lavando tre volte il prodotto con 15 mL di etere etilico. Si osserva la precipitazione di un solido bianco, identificato con spettroscopia NMR e IR. La resa è del 98%.

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  1760(s), 1732(w)

<sup>1</sup>H-NMR (399.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (ppm): 10.61(s, 1H, NCHN), 8.13 (s, 1H, CHimidazolo), 7.42 (s, 1H, CHimidazolo), 7.29 (s, 1H, CHim), 7.25 (s, 1H, CHim), 7.06 (s, 1H, CHimidazolo) 4.41 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O), 4.31 (t, 2H, CH<sub>2</sub>N), 4.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 1.92 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1.79 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.5-1.2 (m, 14H, -CH<sub>2</sub>-).

#### 4.6. Sintesi di 3-(3-((1H-imidazol-1-carbonil)ossi)propil)-1-metil-1H-imidazolio bromuro

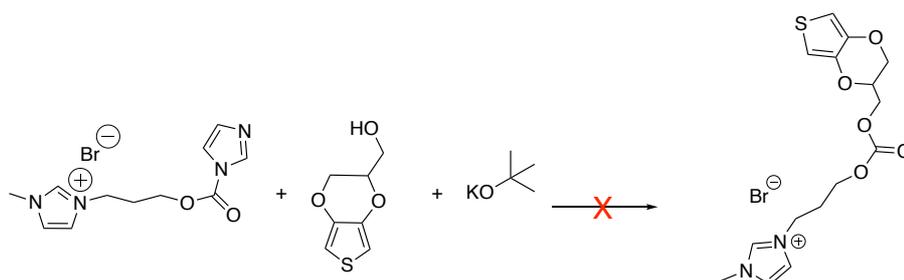


Schema 15

In uno schlenk da 100 mL sotto atmosfera di argon vengono posti 20 cc di CH<sub>3</sub>CN anidro, in cui vengono sciolti 0.285 g di 1-(4-idrossipropil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro (1.29 mmol, 220.91 g/mol) e 0.315 g di carbonil-diimidazolo (1.5 equivalenti, 1.94 mmol, 162.15 g/mol). La soluzione viene lasciata ad agitare per 5h a temperatura ambiente. A fine reazione, il solvente viene allontanato in vuoto e il solido rimanente viene lavato con acetone (2x10cc) ed etere etilico (2x10cc) per allontanare il CDI in eccesso, ottenendo infine un solido bianco. Il prodotto viene identificato tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR. La resa è quantitativa.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O): δ(ppm): 8.48 (s, 1H, NCHN imidazolio); 8.12 (s, 1H, CH imidazolio); 7.44 (s, 1H, CH imidazolio); 7.41 (s, 1H, CH imidazolo); 7.31 (s, 1H, CH imidazolio); 6.98 (s, 1H, CH imidazolo); 4.44 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-OCON); 4.31 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sub>imidazolio</sub>); 3.74 (s, 3H, CH<sub>3</sub> imidazolio); 2.32 (q, 2H, CH<sub>2catena</sub>).

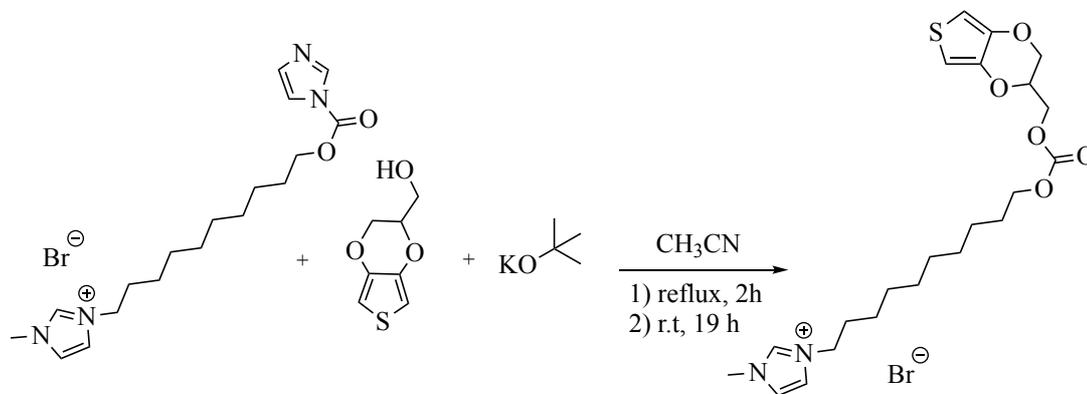
#### 4.7. Tentativo di sintesi di 3-(3-(((2,3-diidrotieno[3,4-*b*][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)propil)-1-metil-1*H*-imidazolio bromuro



Schema 16

In uno schlenk da 100 mL riempito di atmosfera di argon vi si pongono 0.053 g di idrossimetil-EDOT (0.307 mmol, 172.2 g/mol) e 0.034 g di <sup>t</sup>butossido di potassio (0.303 mmol, 112.21 g/mol), in 15 cc di CH<sub>3</sub>CN anidro. Tale soluzione viene posta a riflusso a 82°C per un'ora. Successivamente, si lascia raffreddare fino a temperatura ambiente, e vi si aggiungono 0,092 g di 3-(3-(((1*H*-imidazol-1-carbonil)ossi)propil)-1-metil-1*H*-imidazolio bromuro (0.292 mmol, 314.98 g/mol). Si lascia ad agitare a temperatura ambiente per 18h. Al termine della reazione, il solvente viene allontanato in vuoto. Il solido ottenuto viene lavato con acetone (2x15cc) ed etere etilico (2x15cc). Le soluzioni di lavaggio vengono conservate ed insieme al solido vengono analizzate in spettroscopia H-NMR, grazie alla quale è stato possibile concludere che non vi sono evidenze della presenza del prodotto desiderato.

**4.8. Sintesi di 3-(10-(((2,3-diidrotieno[3,4-*b*][1,4]diossin-2-yl)metossi)carbonil)ossi)decil)-1-metil-1*H*-imidazolio bromuro** <sup>(47)</sup>



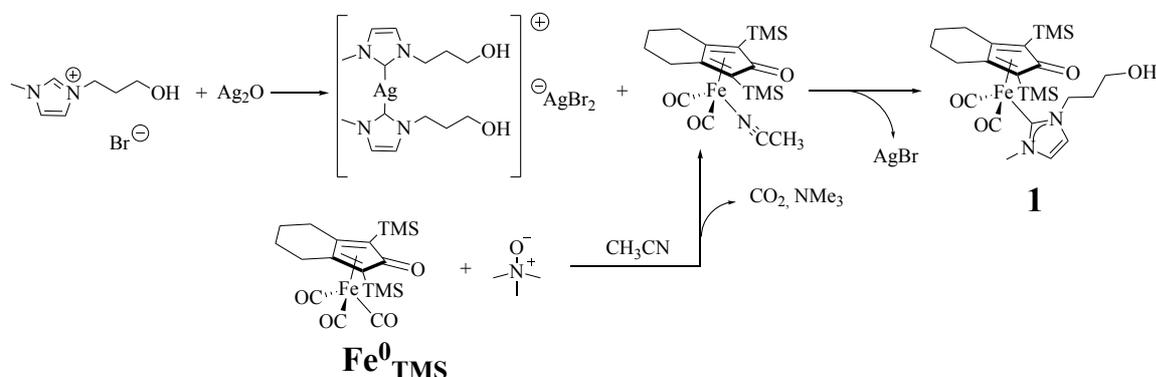
Schema 17

In uno schlenk da 100 mL, precedentemente posto sotto atmosfera di argon, si pongono 15 cc di CH<sub>3</sub>CN anidro, in cui vi si sciolgono 0.129 g di idrossimetil-EDOT (0.749 mmol, 172.2 g/mol) e 0.084 g di <sup>t</sup>butossido di potassio (0.748, 112.21 g/mol). La soluzione ottenuta viene messa a riflusso sotto argon a 82°C per 2 h. Successivamente, la soluzione viene lasciata raffreddare e parallelamente vengono sciolti 0.317 g di 1-(11-(((1H-imidazolo-1-carbonil)ossi)undecil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro (0.742 mmol, 427 g/mol) in 10 cc di CH<sub>3</sub>CN anidro all'interno di un imbuto sgocciolatore appositamente collegato allo schlenk di reazione. Quando la soluzione contenente idrossimetil-EDOT raggiunge la temperatura ambiente, si fa sgocciolare la soluzione contenente il sale di imidazolio. Si lascia quindi ad agitare tutto per 19 h. Al termine della reazione, si allontana il solvente in vuoto, si effettua un'estrazione H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e si anidrifca la fase organica su MgSO<sub>4</sub>. In seguito, si filtra tale fase organica su carta e si porta a secco il solvente in vuoto, ottenendo un olio di colore giallo. Lavando tale olio con etere etilico (3x10cc) si ottiene un solido bianco, identificato tramite <sup>1</sup>H-NMR. Si ottiene una resa del 42%.

<sup>1</sup>H-NMR (599.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm): 10.74 (s, 1H, NCHN), 7.28 (s, 1H, CH<sub>im</sub>), 7.21 (s, 1H, CH<sub>im</sub>), 6.35 (q, 2H, HCS), 4.40 (m, 1H, CHO<sub>EDOT</sub>), 4.34 (m, 2H, OC(O)OCH<sub>2,EDOT</sub>), 4.31 (t, 2H, CH<sub>2</sub>N) 4.25 (m, 1H, CH<sub>2</sub>O<sub>EDOT</sub>), , 4.15 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O), 4.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N) 4.07 (m, 1H, CH<sub>2,EDOT</sub>), 1.92 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1.67 (m, 2H,

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 15-1.2 (m, 14H, -CH<sub>2</sub>-).

#### 4.9. Sintesi di dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3- one)(1-(3-idrossipropil)-3-metil-ilidene)ferro (1)



Schema 18

In uno schlenk da 100 mL sotto atmosfera di argon, si pongono 15 cc di CH<sub>3</sub>CN anidro, in cui vi si sciolgono 0.154 g di Fe<sup>0</sup><sub>TMS</sub> (0.369 mmol, 417.17 g/mol), 0.080 g di 1-(4-idrossipropil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro (1 eq., 0.361 mmol, 221.11 g/mol), 0.044 g di trimetilammino-N-ossido (1.5 eq., 0.585 mmol, 75.13 g/mol) e infine 0.092 g di diossido di argento (1.1 eq., 0.398 mmol, 231.08 g/mol). Lo schlenk viene coperto da un foglio di alluminio per evitare che il complesso intermedio di Ag<sup>+</sup> decomponga a causa della luce e la soluzione viene lasciata ad agitare per 1 h a temperatura ambiente. Passato tale periodo, il solvente viene allontanato in vuoto e il solido di reazione viene ridisciolto in 15 cc di toluene anidro sotto argon e posto a riflusso a 111°C per 1 h. Al termine, l'avanzamento della reazione viene controllato con spettroscopia IR. La soluzione di reazione viene filtrata su un Gooch riempito di celite e il toluene viene allontanato in vuoto. Il prodotto desiderato viene separato dai sottoprodotti tramite colonna comatografica impaccata con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; come eluente viene usata una miscela a proporzioni variabili di diclorometano ed etil acetato, iniziando da diclorometano puro fino ad arrivare ad etil acetato puro. Il prodotto desiderato viene eluito con una miscela AcOEt/MeOH 60/1 e viene caratterizzato tramite spettroscopia IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR e massa ESI. Resa del 27,5%.

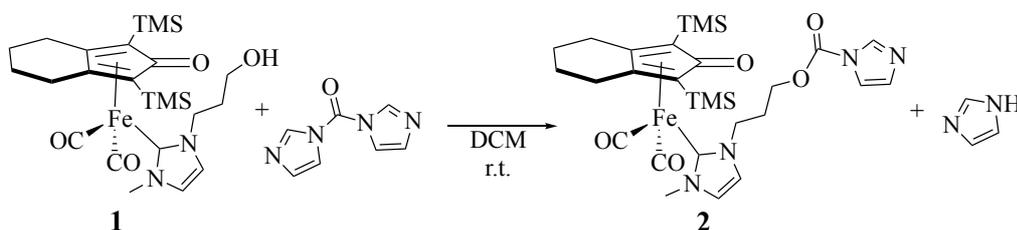
IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): ν 1981(s), 1921(s), 1562(ms), 1605(w), 1535(w)

$^1\text{H-NMR}$  (599.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$ : 7.17, 7.02 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ), 4.35 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}_{\text{catena}}$ ), 3.89 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{NHC}$ ), 3.70 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}_{\text{NHC}}$ ), 3.59 (s, 1H,  $\text{OH}_{\text{catena}}$ ), 2.42 (s, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ ), 2.08 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-cat.NHC}$ ), 1.75, 1.86 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CpO}$ ) 0.16 (s, 18H, TMS).

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$ : 217.13 (CO terminali), 182.58 (C carbenico), 124.18, 122.12 (CH carbene), 104.11, 103.55 ( $\text{C}_{2,3}$  quat. CpO), 75.33 ( $\text{C}_{1,4}$  quat.CpO), 58.57 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 48.31 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 40.19 ( $\text{CH}_3\text{-N}$ ), 33.19 ( $-\text{CH}_2-$  catena), 24.54-24.37 (2C,  $\text{CH}_2$  lat. cicloesano), 22.60-22.42 (2C,  $\text{CH}_2$  centrali), 0.20 (TMS).

ESI-MS ( $m/z$ ): 531  $[\text{M}+\text{H}]^+$

#### 4.10. Sintesi di dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(3-((1H-imidazolo-1-carbonilossi)propil)-3-metil-ilidene)ferro (2)



Schema 19

In un pallone da 50 mL in atmosfera di argon vengono sciolti 40 mg di 1a (0,0755 mmol, 530 g/mol) e 0,0391 (0,241 mmol, ca. 3 eq.) in 5 mL di diclorometano anidro, la soluzione viene lasciata ad agitare a temperatura ambiente per 3h. Il pallone viene coperto da un foglio di alluminio per evitare eventuali degradazioni da parte della luce. A fine reazione, vengono aggiunti 5 mL di diclorometano e si effettuano 3 estrazioni con acqua distillata da 10 mL ciascuna. La frazione acquosa viene riestratta 3 volte con 10 mL di diclorometano per volta. La frazione organica viene riunita in una beuta, anidrificata con  $\text{MgSO}_4$  e filtrata su carta. Il solvente viene quindi allontanato il vuoto. Si ottiene un olio giallo denso. Si precipita il solido aggiungendo circa 1,5 mL di esano, che viene poi allontanato all'evaporatore rotante. Si ottiene un solido giallo. La reazione è quantitativa.

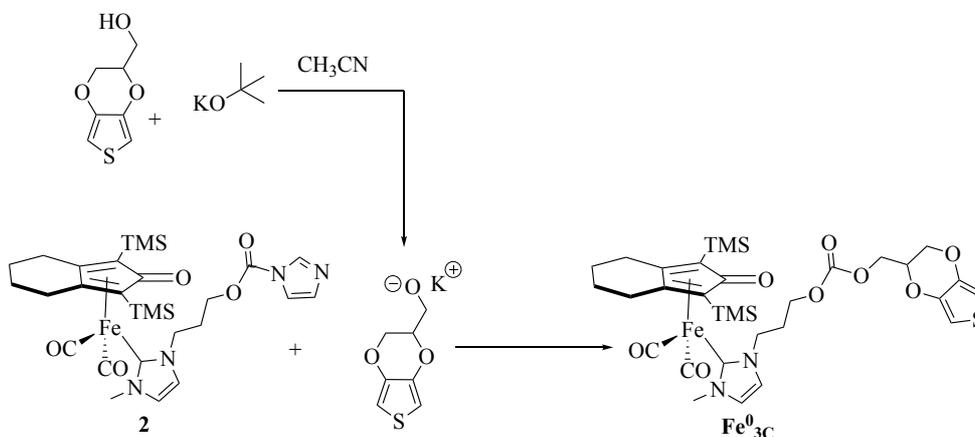
Il prodotto viene caratterizzato tramite spettroscopia IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ .

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  1981s, 1921s, 1765ms, 1563w.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{tol-d}_8$ ):  $\delta$ (ppm), br: 8.01 (1H, NCHN CDI), 7.56, 7.23 (1H, CH CDI), 6.45, 6.30 (1H,  $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ), 4.23-4.10 (4H,  $\text{CH}_2$  catena), 3.49 (3H,  $\text{CH}_3\text{NHC}$ ), 2.36 (4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1.78-1.56 ( $\text{CH}_2$  cicloesano e  $\text{CH}_2$  catena).

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{tol-d}_8$ ):  $\delta$ (ppm): 217.1 (CO terminali), 186.1 (C carbenico), 177.7 (CO CpO), 167.3 (CO CDI), 133.3 (NCHN imidazolo), 130.7 (CH imidazolo), 121.6, 117.3 (CH carbene), 104.3 ( $\text{C}_{2,3}$  quat. CpO), 67.9 ( $\text{C}_{1,4}$  quat. CpO), 39.3 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 30.8 ( $\text{CH}_2$  cat.), 30.2 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 29.4 ( $\text{CH}_3\text{N}$ ), 25.2, 24.2 (2C,  $\text{CH}_2$  lat. cicloesano), 23.4, 22.9 (2C,  $\text{CH}_2$  centrali cicloesano), 0.49 (TMS).

#### 4.11. Sintesi di Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(3-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)propil)-3-metil-ilidene)ferro ( $\text{Fe}^0_{3\text{C}}$ )



Schema 20

In un pallone da 50 mL sotto argon si sciolgono 17 mg di idrossimetil-EDOT (0,0987 mmol, 1,2 eq.) e 11 mg di terz-butilossido di potassio in 6 mL di  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro. La soluzione viene posta a refluxo per un'ora, dopodiché si lascia raffreddare fino a temperatura ambiente e si aggiungono 5 mL di una soluzione di  $\text{CH}_3\text{CN}$  contenente 53 mg di **2** (0,0846 mmol, 626,68 g/mol).

La soluzione viene lasciata ad agitare per 19h a temperatura ambiente, in atmosfera inerte, con il pallone coperto da un foglio di alluminio. A fine reazione, si porta a

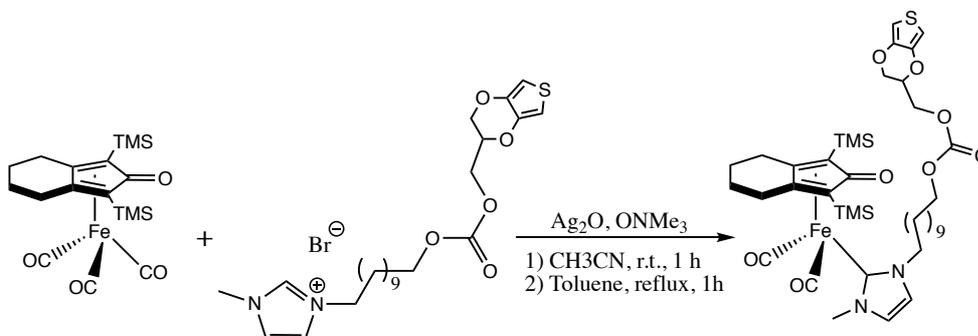
secco il solvente in vuoto. Reagenti, prodotti e sottoprodotti vengono separati in colonna cromatografica, in cui la polarità dell'eluente viene variata gradualmente da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro ad etil acetato puro, sfruttando diverse proporzioni di miscela. Il prodotto di reazione viene eluito con EtOAc/MeOH nella proporzione 50/1. La frazione ottenuta viene raccolta in un pallone e il solvente evaporato in vuoto. Il prodotto viene caratterizzato tramite spettroscopia IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR. La resa è del 53%.

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): ν 1981s, 1921s, 1748w, 1606ms, 1563ms.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, tol-d<sub>8</sub>): δ(ppm): 6.48, 6.13 (s, 1H, CH carbene), 6.07 (s, 2H, CHS), 4.24 (t, 2H, CH<sub>2</sub>N), 3.64 (m, 4H, CH<sub>2</sub>EDOT), 3.48 (t, 2H, CH<sub>2</sub>OCO), 3.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 3,27 (s, 1H, CH<sub>EDOT</sub>), 2.36 (m, 4H, CH<sub>2</sub> centrali cicloesano), 1.99 (m, 2H, CH<sub>2</sub> cat.), 1.77-1.68 (m, 4H, CH<sub>2</sub> lat. cicloesano), 0.26 (s, 18H, TMS).

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, tol-d<sub>8</sub>): δ(ppm): 217.8 (CO terminali), 183 (C carbenico), 175.1 (CO CpO), CO carbonato non visibile, 142.4 (Cq EDOT), 123.9, 122.2 (CH carbene), 103.7 (C<sub>2,3</sub> quat. CpO), 99.7 (CHS), 74.4 (CH EDOT), 72.9 (C<sub>1,4</sub> quat.CpO), 66.2 (CH<sub>2</sub>EDOT-OCO<sub>2</sub>), 61.2 (CH<sub>2</sub> EDOT), 58.6 (CH<sub>2</sub>-OCO<sub>2</sub>), 49.1 (CH<sub>2</sub>N), 39.6 (CH<sub>3</sub>N), 33.8 (CH<sub>2</sub> cat), 25.1 (2C, CH<sub>2</sub> lat. cicloesano), 22.8 (2C, CH<sub>2</sub> centrali cicloesano), 0.51 (TMS).

**4.12. Sintesi di dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonilossi)undecil)-3-metil-ilidene)ferro <sup>(47)</sup>**



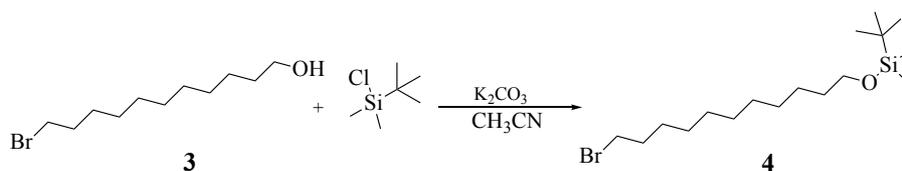
Schema 21

In un pallone da 50 mL riempito di atmosfera argon si pongono 7 cc di CH<sub>3</sub>CN anidro, in cui vi si sciolgono: 0.0471 g di Fe<sup>0</sup>-triscarbonile (0.113 mmol, 417.17 g/mol), 0.0600 g di imidazolio bromuro mostrato in figura (1 eq., 0.113 mmol, 531.20 g/mol), 0.0127 g di trimetilammino-N-ossido (1,5 eq. circa, 0,169 mmol, 75.13 g/mol) e 0.0340 di diossido di argento (1.3 eq., 0.147 mmol, 231.08 g/mol). La soluzione ottenuta viene tenuta al riparo dalla luce e lasciata agitare per 1 ora a temperatura ambiente. Al termine di tale lasso di tempo, l'acetonitrile viene allontanato in vuoto e il solido di reazione viene ridisciolto in toluene anidro, il tutto tenuto sotto atmosfera di argon. Dopodiché la soluzione ottenuta viene posta ad agitare in refluxo a 111°C per un'ora. Al termine della reazione, la soluzione viene filtrata su un filtro Gooch riempito di celite. Il prodotto viene separato dai sottoprodotti tramite colonna cromatografica impaccata con allumina e diclorometano. La miscela eluente è variata da diclorometano puro ad etil acetato puro in varie proporzioni. Il prodotto viene eluito da una miscela finale di AcOEt/MeOH in proporzione 60/1. Il prodotto è identificato tramite spettroscopia IR ed <sup>1</sup>H-NMR. La resa della reazione è del 50%.

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu$  1982, 1921, 1747, 1648, 1560cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (599.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (ppm): 7.01 (s, 2H, CH<sub>NHC</sub>), 6.35 (q, 2H, SCH), 4.40 (m, 1H, CHO<sub>EDOT</sub>), 4.34 (m, 2H, OC(O)OCH<sub>2,EDOT</sub>), 4.24 (m, 1H, CH<sub>2</sub>O<sub>EDOT</sub>), 4.18 (t, 2H, CH<sub>2</sub>N), 4.15 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O), 4.07 (m, 1H, CH<sub>2</sub>O<sub>EDOT</sub>), 3.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 2.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>ex), 1.83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>ex), 1.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>ex), 1.67 (m, 2H CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.43 (m, 2H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N), 1.4-1.2 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0.164 (s, 18H, CH<sub>3</sub>TMS).

#### 4.13. Sintesi di ((11-bromoundecilossi)(*terz*-butil)dimetilsilano (4)



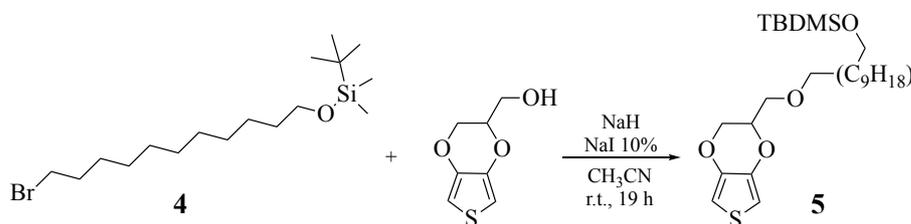
Schema 22

In un pallone a due colli da 50 mL, precedentemente posto in stufa e riempito di atmosfera di argon, vengono posti 20 cc di CH<sub>3</sub>CN anidro, in cui vengono sciolti: 0.500 g di 11-bromo-1-undecanolo (1.99 mmol, 251.20 g/mol), 0.572 mL di terz-butildimetilclorosilano (1.5 eq., 2.98 mmol, 150.73 g/mol, 0.81 g/mL) e infine 0.213 g di carbonato di potassio (0.75 eq., 1.49 mmol, 138,20 g/mol). La soluzione ottenuta viene lasciata ad agitare per 17 h a temperatura ambiente. Al termine della reazione, si esegue un'estrazione CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, senza portare a secco il solvente di reazione. La frazione organica viene anidrificata con MgSO<sub>4</sub> e filtrata su carta. Il solvente organico viene allontanato in vuoto. Il prodotto ottenuto si presenta sottoforma di olio giallastro e viene identificato e caratterizzato tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR. La resa di tale reazione è quantitativa.

<sup>1</sup>H-NMR (399 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm): 3.64 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-OSi), 3.40 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-Br), 1.85 (q, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OSi), 1.55 (q, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Br), 1.45 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>- cat. alifatica), 1.28 (s, 10H, -CH<sub>2</sub>- cat. alifatica), 0.86 (m, 9H, CH<sub>3</sub>t-Bu), 0.06 (m, 6H, H<sub>3</sub>C-Si).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm): 62.93, 63.30 (CH<sub>2</sub>-O, CH<sub>2</sub>-Br), 28.14-33.95 (9C, -CH<sub>2</sub>- cat. alifatica), 25.62-25.96 (5C, CH<sub>3</sub> TBDMS).

#### 4.14. Sintesi di terz-butil((10-((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)decil)ossi)dimetilsilano (5)



Schema 23

In uno schlenk da 100 mL riempito in atmosfera di argon si pongono 15 cc di CH<sub>3</sub>CN in cui vi si sciolgono: 0.156 g di idrossimetil-EDOT (0.906 mmol, 172.20 g/mol),

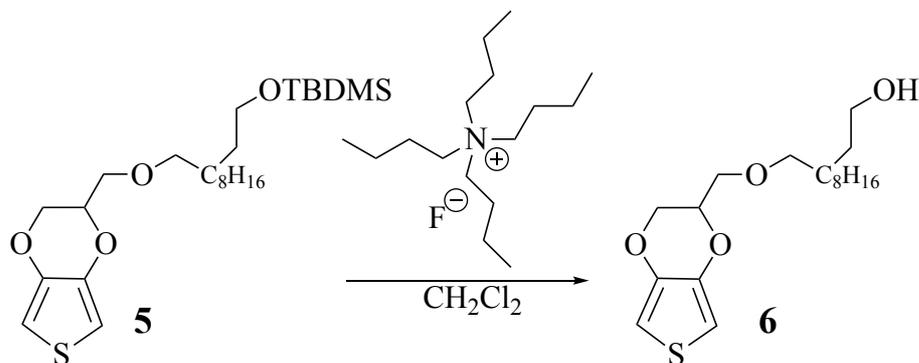
0.041 g di NaH sospeso in olio minerale (1.1 eq., 1.025 mmol, 60% w/w in olio min., 24 g/mol) e 0.020 g di NaI (q.tà cat. 10% mol/mol, 0.133 mmol, 149.88 g/mol). Tale soluzione viene lasciata ad agitare per 30 min a temperatura ambiente. Dopo tale lasso di tempo, si pongono 5 cc di CH<sub>3</sub>CN anidro in un vial contenente 0.349 g di ((11-bromoundecil)ossi)(*terz*-butil)dimetilsilano (1 eq. circa, 0.955 mmol, 365.48 g/mol) precedentemente pesato e tale soluzione così formata viene aggiunta alla soluzione di reazione tramite pipetta pasteur. Tutto viene lasciato ad agitare per 18 h a temperatura ambiente. A fine reazione, si effettuano tre estrazioni CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. La fase organica viene raccolta ed anidrificata con MgSO<sub>4</sub>, poi filtrata su carta. Il solvente viene allontanato in vuoto, ottenendo un olio bianco-giallastro. La resa è quantitativa. Il prodotto viene identificato e caratterizzato tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR e tramite massa ESI.

<sup>1</sup>H-NMR (399 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm): 6.34 (m, 2H, CHS<sub>EDOT</sub>), 4.23 (m, 2H, CH<sub>2</sub>EDOT), 4.10 (m, 1H, CH<sub>EDOT</sub>), 3.86 (m, 2H, CH<sub>2</sub>EDOT), 3.64 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-OSi), 3.40 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-Br), 1.85 (q, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OSi), 1.55 (q, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Br), 1.45 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>- cat. alifatica), 1.28 (s, 12H, -CH<sub>2</sub>- cat. alifatica), 0.86 (m, 9H, CH<sub>3</sub>t-Bu), 0.07 (m, 6H, H<sub>3</sub>C-Si).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm): 141.39 (2C, C<sub>q</sub> EDOT), 99.78 (2C, CHS), 74.03 (CH<sub>EDOT</sub>), 65.72 (2C, CH<sub>2</sub> EDOT), 63.04 (CH<sub>2</sub>-OSi), 61.49 (CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-EDOT), 28.14-33.95 (9C, -CH<sub>2</sub>- cat. alifatica), 25.62-25.96 (5C, CH<sub>3</sub> TBDMS).

ESI-MS (m/z): 479 [M+Na]<sup>+</sup>

4.15. Sintesi di 11-((2,3-diidrotieno[3,4-*b*][1,4]diossin-2-il)metossi)undecan-1-olo  
(6)

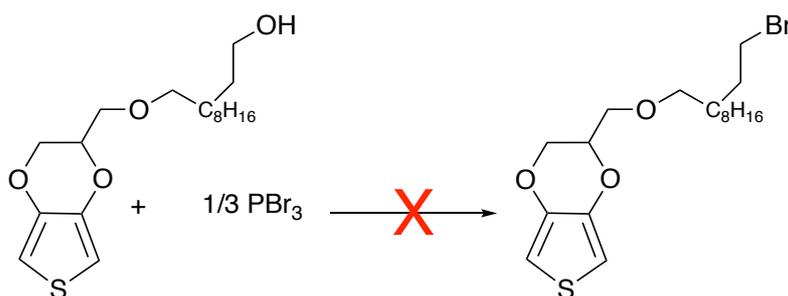


In un pallone da 50 mL si sciolgono 0.191 g di **5** (0.419 mmol, 456 g/mol) in 10 cc di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anidro a cui vi si aggiungono 1.23 mL di una soluzione 1 M di tetrabuttilammonio fluoruro in THF (0.410 mmol). La soluzione di reazione così ottenuta viene lasciata ad agitare per 3 giorni a temperatura ambiente. Dopodiché, la reazione viene fermata per aggiunta di 20 mL una soluzione acquosa saturata di NH<sub>4</sub>Cl. Si procede a tre estrazioni CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, dove la fase organica viene raccolta e anidrificata con MgSO<sub>4</sub>, poi filtrata su carta. Il solvente viene allontanato in vuoto, ottenendo un olio giallo-biancastro. Il prodotto viene controllato alla spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR. La resa è quantitativa.

<sup>1</sup>H-NMR (399 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm): 6.34 (m, 2H, CHS<sub>EDOT</sub>), 4.23 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sub>EDOT</sub>), 4.10 (m, 1H, CH<sub>EDOT</sub>), 3.86 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sub>EDOT</sub>), 3.64 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-OSi), 3.40 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-Br), 1.85 (q, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OSi), 1.55 (q, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Br), 1.45 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>- cat. alifatica), 1.28 (s, 12H, -CH<sub>2</sub>- cat. alifatica).

ESI-MS (m/z): 365 [M+Na]<sup>+</sup>

#### 4.16. Tentativo 1 di sintesi di 2-(((11-bromoundecil)ossi)metil)-2,3-diidrotieno[3,4-*b*][1,4]diossina



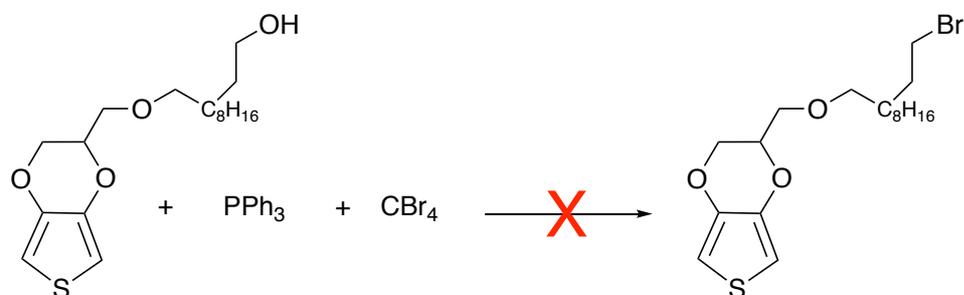
Schema 25

Si prepara un tubo schlenk da 100 mL ponendolo in stufa a  $135^\circ\text{C}$  per 10 min. Il tubo viene sigillato da un tappo di vetro e viene praticato il vuoto tramite pompa, per poi essere riempito da argon. Tale pratica consente un efficiente allontanamento dell'acqua dalle pareti dello schlenk. Una volta freddo, vi si pongono 10 cc di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro e vi si sciolgono 0.326 g di **6** (0.954 mmol, 342.19 g/mol). Una volta sciolto il reagente, si procede all'aggiunta goccia a goccia sotto agitazione di 30  $\mu\text{L}$  di  $\text{PBr}_3$  puro (1/3 eq., 0.318 mmol,  $\rho$  2.88 g/mL, 270.69 g/mol). Subito dopo l'aggiunta, si nota l'inscurimento della soluzione con precipitazione di un particolato nero. Si lascia reagire per 24 h.

Al termine della reazione si effettuano tre estrazioni con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ . La fase organica viene raccolta, anidrificata con  $\text{MgSO}_4$  e poi filtrata. Infine, il solvente viene evaporato in vuoto.

L'analisi spettroscopica  $^1\text{H-NMR}$  ha evidenziato la scomparsa dei segnali tipici del reagente di partenza e la totale assenza di segnali attesi del prodotto.

#### 4.17. Tentativo 2 di sintesi di 2-(((11-bromoundecil)ossi)metil)-2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]



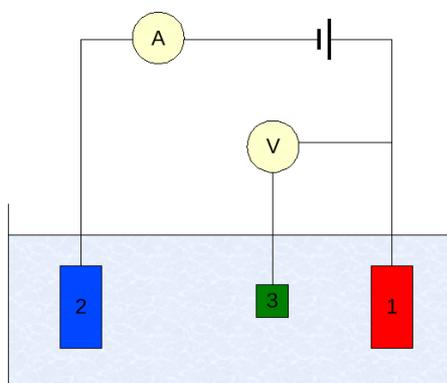
Schema 26

Un pallone a due colli da 50 mL in atmosfera di azoto viene immerso in un bagno di ghiaccio a  $0^\circ\text{C}$ , qui si pongono 5 cc di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro in cui vi si sciolgono: 0.123 g di **6** (0.358 mmol, 343.2 g/mol) e 0.094 g di  $\text{PPh}_3$  (1 eq., 262.28 g/mol). Una volta solubilizzati i reagenti, si prepara una soluzione con 0.118 g di  $\text{CBr}_4$  (1 eq., 331.63 g/mol) in 10 cc di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro in un imbuto sgocciolatore, prontamente montato sul pallone e in flusso corrente di azoto per mantenere l'atmosfera inerte. Si fa sgocciolare la soluzione con  $\text{CBr}_4$  nella soluzione di reazione sotto costante agitazione a  $0^\circ\text{C}$ . Si lascia il pallone nel bagno di ghiaccio a  $0^\circ\text{C}$  per un'ora, dopodiché la soluzione viene lasciata a temperatura ambiente per un'altra ora. A fine reazione, si aggiungono 20 cc di esano per indurre la precipitazione di  $\text{OPPh}_3$ , solido bianco-verde. Per allontanare tale solido, la soluzione di fine reazione viene filtrata su un filtro gooch riempito di celite. Il solvente viene seccato in vuoto, ottenendo un olio arancione. Prodotti e sottoprodotti vengono separati e purificati tramite colonna cromatografica impaccata con esano. Si eluisce dapprima con esano, poi con diclorometano e poi con etere etilico, separando tre diversi prodotti identificati con spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ . Il composto eluito in etere etilico mostra segnali tipici del reagente, spia del fatto che non c'è stata reazione.

## 5. Appendice

### 5.1. Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica è un metodo potenziodinamico che fornisce informazioni quali-quantitative su un sistema redox presente in soluzione o immobilizzato sulla superficie di un elettrodo. In questa tecnica, viene applicato un potenziale ( $E$ ) variabile nel tempo ad un elettrodo stazionario immerso in una soluzione non agitata e viene misurata la corrente che ne fluisce. (53) Ci sono dunque tre variabili in gioco: il tempo, il potenziale e la corrente. Il tempo in cui si effettua una scansione di potenziale dipende dalla *velocità di scansione*. In tale tecnica, una cella elettrochimica contenente un solvente e un elettrolita di supporto ospita tre elettrodi: controelettrodo (CE), elettrodo di lavoro (WE) e di riferimento (RE). Il potenziale viene misurato tra l'elettrodo di riferimento (a potenziale costante) e l'elettrodo di lavoro, mentre la corrente viene misurata tra l'elettrodo di lavoro e il controelettrodo (figura 54). Potenziale ( $E$ ) e corrente ( $i$ ) vengono riportate in grafico cartesiano con il potenziale in ascissa, ottenendo così il tipico *voltammogramma* (figura 55A).



**Figura 52** Schema di una cella elettrochimica. Legenda: 1) Elettrodo di lavoro; 2) Controelettrodo; 3) Elettrodo di riferimento

Fissata una data velocità di scansione, l'onda del potenziale applicato varia linearmente col tempo e assume una forma triangolare. Infatti, fissato un determinato valore di potenziale di partenza, una volta raggiunto un valore prestabilito in un determinato arco di tempo, il potenziale viene invertito e riportato al valore iniziale, come mostrato in figura 1B; il percorso del potenziale

dal punto A al punto C è detto *ciclo*, mentre i segmenti AB o BC sono detti *scansioni*

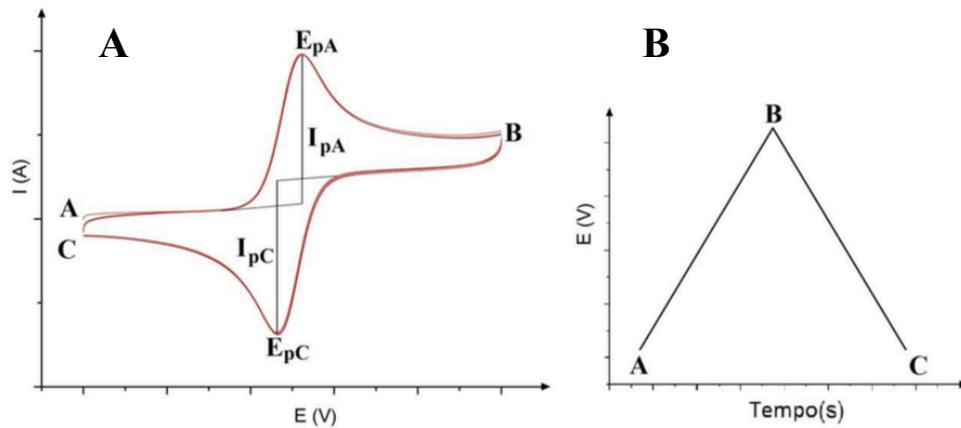


Figura 53 A) Variabile misurata e B) variabile controllata in voltammetria ciclica.

Quando un analita si ossida o si riduce alla superficie dell'elettrodo di lavoro, si può registrare una variazione di corrente, che viene definita in questo caso *corrente faradica*, dovuta al passaggio di elettroni dalla specie all'elettrodo (ossidazione) o dall'elettrodo alla specie (riduzione); tale variazione di corrente è facilmente individuabile poiché produce un picco nel voltammogramma, il cui punto di massimo corrisponde al valore di massima corrente registrata, detta *corrente di picco*, indicato con  $I_p$ . Per essere rivelabile, la specie in esame deve ossidarsi o ridursi nella finestra di potenziale in cui l'esperimento opera. Inoltre, se l'ossidazione/riduzione di tale specie è reversibile, l'inversione di scansione del potenziale produce un secondo picco di corrente di polarità inversa, generando nel voltammogramma due punti di massimo della corrente: la corrente di picco catodica ( $I_{pc}$ ) – data dalla riduzione dell'analita – e la corrente di picco anodica ( $I_{pa}$ ) – generata dall'ossidazione dell'analita.

Per un sistema redox reversibile ideale, si verifica che le due intensità di picco di corrente siano uguali, ovvero  $I_{pa}/I_{pc} = 1$ , e che la differenza tra i rispettivi  $E_{pa}$  ed  $E_{pc}$  equivalga a  $59/n$  mV (dove  $n$  è il numero di elettroni scambiati nella semireazione di ossidazione o riduzione dell'analita). Inoltre, è possibile stimare il potenziale formale della coppia redox come media aritmetica dei due potenziali di picco.

L'andamento della corrente di picco per un sistema redox reversibile è espresso dall'equazione di Randles-Sevcik:

$$I_p = 0,4464zFAC^0 \sqrt{\frac{zFvD}{RT}}$$

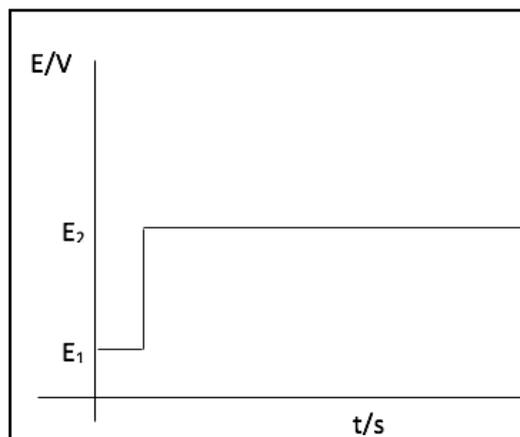
**Equazione 1.**  $I_p$ : intensità di corrente di picco [A],  $z$ : numero di elettroni scambiati,  $A$ : area elettrodo [cm<sup>2</sup>],  $D$ : coefficiente di diffusione [cm<sup>2</sup>/s],  $v$ : velocità di scansione [V/s],  $C^0$ : concentrazione dell'analita [mol/cm<sup>3</sup>],  $F$ : costante di Faraday [C/mol],  $R$ : costante dei gas [J/(mol K)],  $T$ : temperatura [K].

Tale equazione esprime la diretta proporzionalità fra la corrente di picco faradica e la concentrazione, garantita solo nel caso in cui il trasporto di materia all'elettrodo avvenga per diffusione. Dunque, al fine di poter ricavare informazioni quantitative dal voltammogramma di una specie di interesse, è necessario lavorare in condizione di quiescenza.

## 5.2. Cronoamperometria

La cronoamperometria è una tecnica elettroanalitica con la quale si misura la quantità di corrente che fluisce in funzione del tempo, a seguito dell'applicazione di un potenziale stazionario all'elettrodo di lavoro. (53) La cella di misurazione presenta la medesima configurazione descritta per la voltammetria ciclica.

La corrente registrata viene messa in grafico in funzione del tempo, ottenendo così un cronoamperogramma.



**Figura 54** Variabile controllata in cronoamperometria.

Il profilo di potenziale applicato in cronoamperometria è evidenziato in figura 3B.  $E_1$  viene scelto in modo tale che nessuna reazione avvenga all'elettrodo, mentre  $E_2$  è il potenziale a cui avviene la reazione redox di interesse.

Quando un analita in soluzione, in assenza di agitazione, diffonde verso la superficie dell'elettrodo, esso si ossida o si riduce scambiando elettroni con l'elettrodo di lavoro e generando dunque un aumento di corrente, detta *corrente faradica*, individuabile su un cronoamperogramma dalle tipiche "scale".

L'equazione di Cottrell esprime la proporzionalità tra corrente misurata e concentrazione dell'analita nel caso di diffusione lineare semi-infinita:

$$i = \frac{nFAC^0\sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi t}}$$

**Equazione 2.**  $i$  corrente [A],  $n$  numero di elettroni scambiati,  $A$  area dell'elettrodo [ $\text{cm}^2$ ],  $F$  costante di Faraday,  $D_j$  coefficiente di diffusione [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ],  $C^0$  concentrazione iniziale della specie [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ] e  $t$  tempo [s].

Come si può notare da tale equazione, la corrente decade esponenzialmente col tempo. Ciò è dovuto al progressivo allargamento dello strato di diffusione, che provoca un abbassamento di profili di concentrazione nel tempo.

## Bibliografia

1. CME: Recommended Terminology and Definitions., IUPAC Recommendations, Pure & Applied Chem., **1997**, *69*, 1317-1323.
2. M. Sajid, M. K. Nazal, M. Mansha, A. Alsharaa, S. M. Sajid Jillani, C. Basheer; Trends in Analytical Chemistry, **2016**, *76*, 15-29.
3. C. Arino, N. Serrano, J. M. Díaz-Cruz, M. Esteban.; *Analytica Chimica Acta*, **2017**, in stampa.
4. G.-P. Jina, S.-Y. Xua, P. Leia, Y. Fua, X. Fengc, Z.-X. Wua, M. Yua, S. Daia, G. Liua; *Electrochimica Acta*, **2014**, *130*, p. 526-531.
5. F. Mouffouk, S. J. Higgins.; *Electrochemistry Communications*, **2006**, *8*, 15-20.
6. E. Scavetta, R. Mazzoni, F. Mariani, R. G. Margutta, A. Bonfiglio, M. Demelas, S. Fiorilli, M. Marzocchi; *Materials Chemistry B*, **2014**, *2*, p. 2861.
7. Dyson, R. W.; *Speciality Polymers*, **1998**, Blakie Academic & Professionals.
8. Malinauskas, A.; *Synthetic Metals*, **1999**, *107*, 75-83.
9. G. Heywang, F. Jonas.; *Adv. Materials*, **1992**, *Vol. 4*, *2*, 116.
10. Atta NF, Galal A, Karagözler AE, Russell GC, Zimmer H, Mark HB Jr.; *Biosens Bioelectron*, **1991**, *6*, 333.
11. Agüí L, González Cortés A, Yáñez-Sedeño P, Pingarrón JM.; *Anal Chim Acta*, **1999**, *401*, 145.
12. Smie A, Synowczyk A, Heinze J, Alle R, Tschuncky P, Götz G, Bäuerle P.; *Journal of Anal. Chem.*, **1998**, *452*, 87.
13. Iarossi D, Mucci A, Schenetti L, Seeber R, Goldoni F, Affronte M, Nava F.; *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1390.
14. Iarossi D, Mucci A, Parenti F, Schenetti L, Seeber R, Zanardi C, Forni A, Tonelli M.; *J. Eur. Chem*, **2001**, *7*, 676.
15. Ahonen HJ, Lukkari J, Kankare J.; *Macromolecules*, **2000**, *33*, 6787.
16. A. Williamson, M. Ferro, P. Leleux, E. Ismailova, A. Kaszas, T. Doublet, P. Quilichini, J. Rivnay, B. Rózsa, G. Katona, C. Bernard, G. G. Malliaras.; *Advanced Materials*, **2015**, *27*, 4405.
17. D.T. Simon, S. Kurup, K.C. Larsson, R. Hori, K. Tybrandt, M. Goiny, E.W. Jager, M. Berggren, B. Canlon, A. Richter-Dahlfors.; *Nature Materials*, **2009**, *8*, 742.

18. J. Isaksson, P. Kjall, D. Nilsson, N.D. Robinson, M. Berggren, A. Richter-Dahlfors; *Nature Materials*, **2007**, *6*, 673.
19. M. Aranzazu Herasa, S. Lupub, L. Piganic, C. Pirvub, R. Seeberc, F. Terzic, C. Zanardic.; *Electrochimica Acta*, **2005**, *50*, 1685-1691.
20. J. Heinze, B. A. Frontana-Urbe, S. Ludwigs.; *Chem. Reviews*, **2010**, *110*, 4724–4771.
21. M. Aranzazu Herasa, S. Lupub, L. Piganic, C. Pirvub, R. Seeberc, F. Terzic, C. Zanardi.; *Electrochimica Acta*, **2005**, *50*, 1685-1691.
22. K.-C. Cheung, W.-L. Wong, D.-L. Ma, T.-S. Lai, K.-Y. Wong.; *Coordination Chemistry Reviews*, **2017**, *251*, 2367–2385.
23. A. Deronzier, J.-C. Moutet.; *Comprehensive Coordination Chemistry II*, **2003**, *9*, 471–507.
24. M. Elanchezian, D. Manoj, D. Saravanakumar, K. Thenmozhi, S. Senthilkumar.; *Microchim Acta*, **2017**, in stampa: DOI 10.1007/s00604-017-2312-2.
25. M. Kesik, H. Akbulut et al.; *Polymer Chemistry*, **2014**, *5*, 6295.
26. A. Quintard, J. Rodriguez.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 4044.
27. Schrauzer, G.N.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 5307.
28. H.J. Knçlker, E. Baum, H. Goesmann, R. Klaus.; *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 2196.
29. M. C. Warner, C. P. Casey, J.-E. Backvall.; *Top. Organomet. Chem.*, **2011**, *37*, 85.
30. B. L. Conley, M. K. Pennington-Boggio, E. Boz, T. J. Williams.; *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 2294.
31. R. Karvembu, R. Prabhakaran, N. Natarajan.; *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 911.
32. C. P. Casey, H. Guan; *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 5816.
33. D. S. Mrel, M. Elie, J.-F. Lohier, S. Gaillard, J.-L. Renaud.; *Chem. Cat.*, **2013**, *5*, 2939.
34. A titolo di esempio: a) A. Berkessel, S. Reichau, A. von der Hçh, N. Leconte, J.-M. Neudçrfl; *Organometallics*, **2011**, *30*, 3880; b) J. P. Hopewell, J. E. D. Martins, T. C. Johnson, J. Godfrey, M. Wills; *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, *10*, 134; c) Y. Yamamoto, K. Yamashita, M. Nakamura; *Organometallics*, **2010**, *29*, 18472.
35. M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius.; *Nature*, **2014**, *510*, 485-496.
36. Nolan, Steven P., *N-Heterocyclic Carbenes - Effective Tools for Organometallic Synthesis*, **2014**, Wiley-VCH.

37. E. O. Fischer, A. Maasböl.; *Angew. Chem.*, **1964**, 3, 580.
38. L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa.; *J. Russ. Chem. Soc.*, **1915**, 47, 776.
39. L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1925**, 148, 37.
40. a) Öfele K., *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 12, 42; b) Wanzlick H.-W., Schönherr H.-J., *Angew. Chem.*, **1968**, 80, 154.
41. Arduengo A. J.; *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 913.
42. O., Köhl.; *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 592.
43. Nemcsok, D., Wichmann, K., Frenking, G.; *Organometallics*, **2004**, 23, 3640-3646.
44. D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabba, G. Bertrand.; *Chem. Review*, **2000**, 100, 39-91.
45. A. Cingolani, C. Cesari, S. Zacchini, V. Zanotti, M. C. Cassani, R. Mazzoni.; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 19063.
46. Cesari Cristiana, "Novel ruthenium complexes for bifunctional catalysis: the dual role of cyclopentadienone and N-heterocyclic carbene", Tesi di Dottorato, 28° ciclo, 2015.
47. Olivieri Diego, "Sintesi e Caratterizzazione di Elettrodi Modificati Chimicamente con nuovi complessi Carbenici del Ferro", Tesi di Laurea Magistrale, A.A. 2015-2016.
48. M. Saleem, H. Yu, L. Wang, Z. Abdin, H. Khalid, M. Akram, N. M. Abbasi, J. Huang; *Analytica Chimica Acta*, **2015**, 876, 9-25.
49. A. Wisitsoraat, S. Pakapongpan, C. Sriprachuabwong, D. Phokharatkul, P. Sritongkham, T. Lomas, A. Tuantranont; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2013**, 704, 208-213.
50. J. Fraga-Dubreuil, M.-H. Famelart, J. P. Bazureau; *Organic Process Research & Development*, **2002**, 6, 373-378.
51. S. Moulin, H. Dentel, A. Pagnoux-Ozherelyeva, S. Gaillard, A. Poater, L. Cavallo, J.-F. Lohier and J.-L. Renaud; *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 17881.
52. Dallerba Elena, "Sintesi e caratterizzazione di nuovi complessi carbenici N-eterociclici di ferro per applicazioni in catalisi omogenea", Tesi di Laurea Triennale, A.A. 2014-2015.
53. D. A. Skoog, D. M. West; *Chimica Analitica Strumentale*, **2009**, Edises.
54. Malinauskas, A.; *Synthetic Metals*, **1999**, 107, p. 75-83.