

Università della Calabria

Dipartimento di Chimica

Settore Disciplinare CHIM/03-Chimica Generale ed Inorganica

**Tesi di Dottorato di Ricerca
in Metodologie Chimiche Inorganiche
XXII Ciclo**

**Complessi eterolettici dichetonici di Zn(II), Eu(III) e Tb(III)
come materiali multifunzionali**

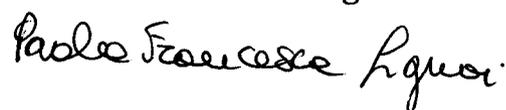
Supervisore

Prof.ssa Daniela Pucci



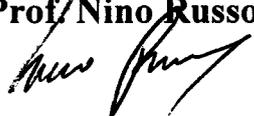
Candidata

Dott.ssa Paola F. Liguori



Coordinatore

Ch.mo Prof. Nino Russo



Anno Accademico 2008-2009

« Il segreto del successo risiede
nella costanza con cui
si persegue uno scopo »

Benjamin Disraeli

Indice

SOMMARIO	1
CAPITOLO I	
<i>I.1 LEGANTI DICHETONICI</i>	9
<i>I.2 COMPLESSI LANTANIDICI: UNA NUOVA SCOMMESSA PER IL FUTURO</i>	12
<i>I.3 GLI ACILPIRAZOLONI: UNA NUOVA CLASSE DI β-DICHETONI</i>	24
<i>I.3.1 Complessi metallici degli acilpirazolonati omolettici</i>	26
<i>I.3.2 Complessi metallici degli acilpirazolonati eterolettici</i>	29
<i>I.4 COMPLESSI DI ZINCO COME MATERIALI INNOVATIVI</i>	32
<i>I.5 IL TROPOLONE E I SUOI DERIVATI: NATURALI E VERSATILI LEGANTI BIDENTATI</i>	43
<i>I.5.1 Complessi metallici dei tropolonati omolettici</i>	47
<i>I.5.2 Complessi metallici dei tropolonati eterolettici</i>	52
<i>BIBLIOGRAFIA DEL CAPITOLO I</i>	55
CAPITOLO II	
<i>II SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI LEGANTI AZOTATI BIDENTATI E RELATIVI COMPLESSI</i>	62
<i>II.1 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI COMPLESSI ETEROLETTICI DI Zn(II)</i>	63
<i>II.1.1 Sintesi e caratterizzazione del complesso precursore $[L_1ZnCl_2]$, 1</i>	64
<i>II.1.1.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[L_1ZnCl_2]$, 1</i>	65
<i>II.1.2 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[(L_1)Zn(trop)(Cl)(S)]$, 2</i>	66
<i>II.1.2.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[(L_1)Zn(trop)(Cl)(S)]$, 2</i>	68
<i>II.1.2.2 Caratterizzazione biologica del complesso $[(L_1)Zn(trop)(Cl)(S)]$, 2</i>	70

II.1.3 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[(L_1)Zn(trop)_2]$, 3	72
II.1.3.1 Caratterizzazione strutturale del complesso $[(L_1)Zn(trop)_2]$, 3	73
II.1.3.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[(L_1)Zn(trop)_2]$, 3	75
II.1.3.3 Caratterizzazione biologica del complesso $[(L_1)Zn(trop)_2]$, 3	77
II.1.4 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[(L_1)Zn(hkt)(Cl)(S)]$, 4	79
II.1.4.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[(L_1)Zn(hkt)(Cl)(S)]$, 4	80
II.1.4.2 Caratterizzazione biologica del complesso $[(L_1)Zn(hkt)(Cl)(S)]$, 4	82
II.1.5 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[(L_1)Zn(hkt)_2]$, 5	83
II.1.5.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[(L_1)Zn(hkt)_2]$, 5	84
II.1.5.2 Caratterizzazione biologica del complesso $[(L_1)Zn(hkt)_2]$, 5	86
II.1.6 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[(L_1)Zn(Q_W)(Cl)(S)]$, 6	87
II.1.6.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[(L_1)Zn(Q_W)(Cl)(S)]$, 6	88
II.1.6.2 Caratterizzazione biologica del complesso $[(L_1)Zn(Q_W)(Cl)(S)]$, 6	90
II.1.7 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[(L_1)Zn(Q_W)_2]$, 7	91
II.1.7.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[(L_1)Zn(Q_W)_2]$, 7	93
II.1.7.2 Caratterizzazione biologica del complesso $[(L_1)Zn(Q_W)_2]$, 7	95
II.1.8 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[(L_1)Zn(Q_T)(Cl)(S)]$, 8	96
II.1.8.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[(L_1)Zn(Q_T)(Cl)(S)]$, 8	97
II.1.8.2 Caratterizzazione biologica del complesso $[(L_1)Zn(Q_T)(Cl)(S)]$, 8	99
II.1.9 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[(L_1)Zn(Q_T)_2]$, 9	100
II.1.9.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[(L_1)Zn(Q_T)_2]$, 9	103
II.1.9.2 Caratterizzazione biologica del complesso $[(L_1)Zn(Q_T)_2]$, 9	104
II.1.10 Sintesi e caratterizzazione del legante 4,4'-bis(benzoilossimetil)-2,2'- bipiridina, L_2	106
II.1.11 Sintesi e caratterizzazione del complesso precursore $[L_2ZnCl_2]$, 10	109

II.1.12 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[(L_2)Zn(Q_w)(Cl)(S)]$, 11	110
II.1.13 Sintesi e caratterizzazione del legante	111
4,4'-bis[3,4,5-(tridesadecilossi)benzoilossimetil]-2,2'-bipiridina, L₃	
II.1.14 Sintesi e caratterizzazione del complesso precursore $[L_3ZnCl_2]$, 12	114
II.1.14.1 Caratterizzazione termica del complesso precursore $[L_3ZnCl_2]$, 12	115
II.1.14.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso precursore $[L_3ZnCl_2]$, 12	115
II.1.15 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[(L_3)Zn(Q_w)(Cl)(S)]$, 13	116
II.1.15.1 Caratterizzazione termica del complesso $[(L_3)Zn(Q_w)(Cl)(S)]$, 13	118
II.1.15.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[(L_3)Zn(Q_w)(Cl)(S)]$, 13	120
II.1.16 Sintesi e caratterizzazione del legante 4,7-bis(benzoilossimetil)-1,10-fenantrolina, L₄	120
II.1.16.1 Caratterizzazione fotofisica del legante 4,7-bis(benzoilossimetil)-1,10-fenantrolina, L₄	123
II.1.17 Sintesi e caratterizzazione del complesso precursore $[L_4ZnCl_2]$, 14	124
II.1.18 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[L_4Zn(Q_w)_2]$, 15	125
II.1.19 Sintesi e caratterizzazione del legante	126
4,7-bis[3,4,5-(tridesadecilossi)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina, L₅	
II.1.19.1 Caratterizzazione termica del legante	128
4,7-bis[3,4,5-(tridesadecilossi)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina, L₅	
II.1.19.2 Caratterizzazione termica del legante	129
4,7-bis[3,4,5-(tridesadecilossi)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina, L₅	
II.1.20 Sintesi e caratterizzazione del complesso precursore $[L_5ZnCl_2]$, 16	130
II.1.20.1 Caratterizzazione termica del complesso precursore $[L_5ZnCl_2]$, 16	131
II.1.20.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso precursore $[L_5ZnCl_2]$, 16	133
II.1.21 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[L_5Zn(Q_w)(Cl)(S)]$, 17	134
II.1.21.1 Caratterizzazione termica del complesso $[L_5Zn(Q_w)(Cl)(S)]$, 17	136
II.1.21.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[L_5Zn(Q_w)(Cl)(S)]$, 17	137

II.1.22 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[L_5Zn(Q_W)_2]$, 18	138
II.1.22.1 Caratterizzazione termica del complesso $[L_5Zn(Q_W)_2]$, 18	140
II.1.22.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[L_5Zn(Q_W)_2]$, 18	141
II.2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI COMPLESSI	142
ETEROLETTICI DI Eu(III) e Tb(III)	
II.2.1 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[Eu(Q^{EtCP})_3(L_4)]$, 19	143
II.2.1.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[Eu(Q^{EtCP})_3(L_4)]$, 19	145
II.2.2 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[Tb(Q^{EtCP})_3(L_4)]$, 20	147
II.2.2.1 Caratterizzazione strutturale del complesso $[Tb(Q^{EtCP})_3(L_4)]$, 20	149
II.2.2.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[Tb(Q^{EtCP})_3(L_4)]$, 20	152
II.2.3 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[Eu(Q^{EtCP})_3(L_5)]$, 21	155
II.2.3.1 Caratterizzazione termica del complesso $[Eu(Q^{EtCP})_3(L_5)]$, 21	156
II.2.3.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[Eu(Q^{EtCP})_3(L_5)]$, 21	157
II.2.4 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[Tb(Q^{EtCP})_3(L_5)]$, 22	158
II.2.4.1 Caratterizzazione termica del complesso $[Tb(Q^{EtCP})_3(L_5)]$, 22	159
II.2.4.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[Tb(Q^{EtCP})_3(L_5)]$, 22	160
II.2.5 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[Eu(Q^{Ph})_3(L_5)]$, 23	161
II.2.5.1 Caratterizzazione termica del complesso $[Eu(Q^{Ph})_3(L_5)]$, 23	163
II.2.5.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[Eu(Q^{Ph})_3(L_5)]$, 23	164
II.2.6 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[Tb(Q^{Ph})_3(L_5)]$, 24	167
II.2.6.1 Caratterizzazione termica del complesso $[Tb(Q^{Ph})_3(L_5)]$, 24	169
II.2.6.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[Tb(Q^{Ph})_3(L_5)]$, 24	169
II. 3 CONCLUSIONI	173
BIBLIOGRAFIA DEL CAPITOLO II	184

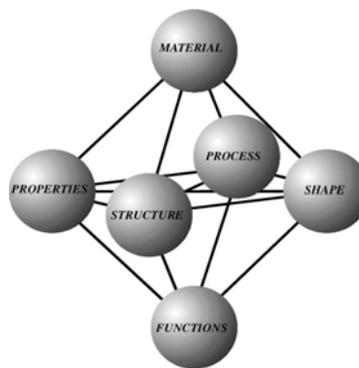
CAPITOLO III

III.1 MATERIALI E METODI	185
III.2 SINTESI DEI COMPLESSI ETEROLETTICI DI Zn(II)	191
III.2.1 Sintesi di $[L_1ZnCl_2]$, 1	191
III.2.2 Sintesi di $[(L_1)Zn(trop)(Cl)(S)]$, 2	191
III.2.3 Sintesi di $[(L_1)Zn(trop)_2]$, 3	192
III.2.4 Sintesi di $[(L_1)Zn(inok)(Cl)(S)]$, 4	192
III.2.5 Sintesi di $[(L_1)Zn(inok)_2]$, 5	193
III.2.6 Sintesi di $[(L_1)Zn(Q_w)(Cl)(S)]$, 6	193
III.2.7 Sintesi di $[(L_1)Zn(Q_w)_2]$, 7	194
III.2.8 Sintesi di $[(L_1)Zn(Q_T)(Cl)(S)]$, 8	195
III.2.9 Sintesi di $[(L_1)Zn(Q_T)_2]$, 9	196
III.2.10 Sintesi della 4,4'-diidrossimetil-2,2'-bipiridina, III	197
III.2.11 Sintesi del legante 4,4'-bis(benzoilossimetil)-2,2'-bipiridina, L₂	198
III.2.12 Sintesi di $[L_2ZnCl_2]$, 10	199
III.2.13 Sintesi di $[(L_2)Zn(Q_w)(Cl)(S)]$, 11	199
III.2.14 Sintesi dell'acido 3,4,5-tri(esadecilossi)benzoico, V	200
III.2.15 Sintesi del legante 4,4'-bis[3,4,5-(triesadecilossi)benzoilossimetil]- 2,2'-bipiridina, L₃	201
III.2.16 Sintesi di $[L_3ZnCl_2]$, 12	202
III.2.17 Sintesi di $[(L_3)Zn(Q_w)(Cl)(S)]$, 13	202
III.2.18 Sintesi della 4,7-diidrossimetil-1,10-fenantrolina, VII	203
III.2.19 Sintesi del legante 4,7-bis(benzoilossimetil)-1,10-fenantrolina, L₄	204
III.2.20 Sintesi di $[L_4ZnCl_2]$, 14	204
III.2.21 Sintesi di $[(L_4)Zn(Q_w)_2]$, 15	204

III.2.22 Sintesi del legante 4,7-bis[3,4,5-(tridecilosso)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina, L₅	205
III.2.23 Sintesi di [L₅ZnCl₂], 16	206
III.2.24 Sintesi di [(L₅)Zn(Q_w)]Cl, 17	206
III.2.25 Sintesi di [(L₅)Zn(Q_w)₂], 18	207
III.3 SINTESI DEI COMPLESSI ETEROLETTICI DI Eu(III) E Tb(III)	208
III.3.1 Sintesi del complesso [Eu(Q^{EtCP})₃(L₄)], 19	208
III.3.2 Sintesi di [Tb(Q^{EtCP})₃(L₄)], 20	209
III.3.3 Sintesi di [Eu(Q^{EtCP})₃(L₅)], 21	210
III.3.4 Sintesi del complesso [Tb(Q^{EtCP})₃(L₅)], 22	210
III.3.5 Sintesi del complesso [Eu(Q^{Ph})₃(L₅)], 23	211
III.3.6 Sintesi del complesso [Tb(Q^{Ph})₃(L₅)], 24	212
BIBLIOGRAFIA DEL CAPITOLO III	213

SOMMARIO

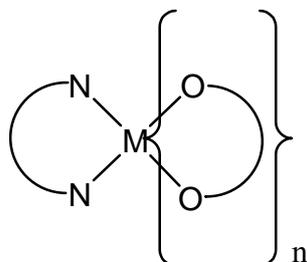
Le rivoluzioni tecnologiche scaturiscono molto spesso dalla possibilità di utilizzare nuovi materiali, come testimoniato dalla nomenclatura delle varie ere preistoriche. Le potenzialità applicative di un nuovo materiale sono legate alle funzioni che i materiali stessi possono esercitare, dipendentemente dalle loro proprietà fisiche (meccaniche, termiche, elettriche, magnetiche, ottiche), chimiche (attività catalitica, reattività) e biomediche (cura, trasporto, rilascio). Negli ultimi anni c'è stato un crescente interesse verso la progettazione di materiali multifunzionali, esplicitamente progettati e sintetizzati per realizzare funzioni multiple predeterminate, in grado di soddisfare richieste specifiche in diversi campi applicativi, dalla energia, alla biomedicina, all'elettronica fino alla catalisi. Questi materiali vengono definiti materiali "intelligenti" o *smart materials*, non solo perché hanno delle proprietà inusuali ed innovative, ma soprattutto perché sono dotati di diverse funzioni modulabili intenzionalmente. Naturalmente si cerca di ottenere tali materiali facilmente processabili, stabili nel tempo e poco costosi, ed in questo senso varie strategie sono state utilizzate soprattutto concentrandosi sullo studio di materiali nanostrutturati, più facilmente utilizzabili dal punto di vista pratico. Diversi sono stati gli approcci per produrre sistemi multifunzionali, tutti mirati a combinare sinergicamente le proprietà; predire e combinare efficientemente funzioni che operano su diverse scale di grandezza, stabilire le metodologie e gli strumenti adatti per la progettazione, ottenere materiali di dimensioni, forme, dimensionalità e struttura controllabili.



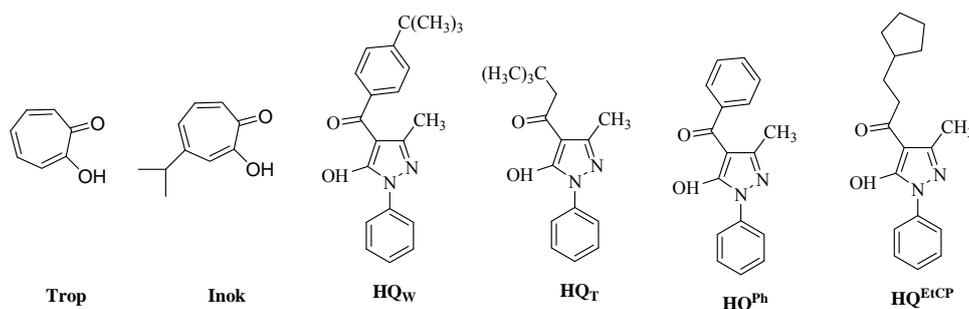
Nella maggiorparte dei casi le nanoparticelle multifunzionali si basano su sistemi ibridi a più componenti, sia organici che inorganici, la cui combinazione mediante tecniche chimiche o fisiche porta alla formazione di un unico materiale che esibisce proprietà nuove rispetto a quelle dei singoli costituenti.

L'approccio scelto in questo lavoro di tesi è stato quello di utilizzare una strategia sintetica comune per introdurre in un'unica molecola più proprietà, controllabili e modulabili mediante piccole variazioni strutturali dei semplici sintoni che ne sono portatori. In particolare, si è scelto di utilizzare complessi di coordinazione eterolettici in cui lo ione metallico centrale, i leganti a lui coordinati ed i sostituenti sui leganti stessi incorporano le funzioni che si vogliono indurre nel complesso risultante, in modo che variandone in modo semplice, singolarmente o in maniera concertata, la natura, si possano variare le funzioni collettive.

Un crescente interesse di tipo applicativo è stato negli ultimi anni concentrato sui materiali contenenti leganti dichetonici, che sono stati utilizzati in dispositivi elettroluminescenti per LEDs (light-emitting diodes), per schermi televisivi, come agenti di contrasto per analisi mediche nella risonanza magnetica nucleare (MRI), come carrier per il trasporto di ioni metallici alcalini attraverso le membrane biologiche, come sonde luminescenti per proteine e amminoacidi e come cristalli liquidi con proprietà magnetiche. Partendo da questa premessa, per questo lavoro di tesi si è dunque scelto di utilizzare come leganti principali proprio dei leganti dichetonici, coordinati al centro metallico in numero differente a seconda della natura dello stesso, la cui sfera di coordinazione viene poi saturata dalla presenza di un legante azotato, opportunamente funzionalizzato a seconda delle funzionalità che si vogliono indurre sul complesso finale.



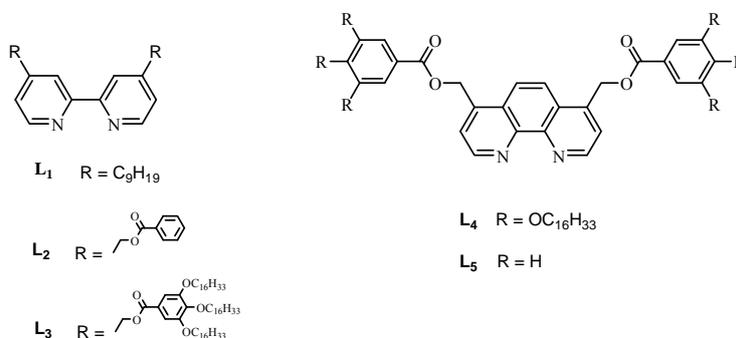
Come leganti dichetonici sono state utilizzate due famiglie di dichetoni alternativamente bioattivi ed emissivi, la cui chimica di coordinazione, finora poco esplorata, è dominata dalla presenza di derivati omolettici: troponoidi e 4-acil-5-pirazoloni, funzionalizzati con gruppi alifatici o aromatici a diverso ingombro sterico.



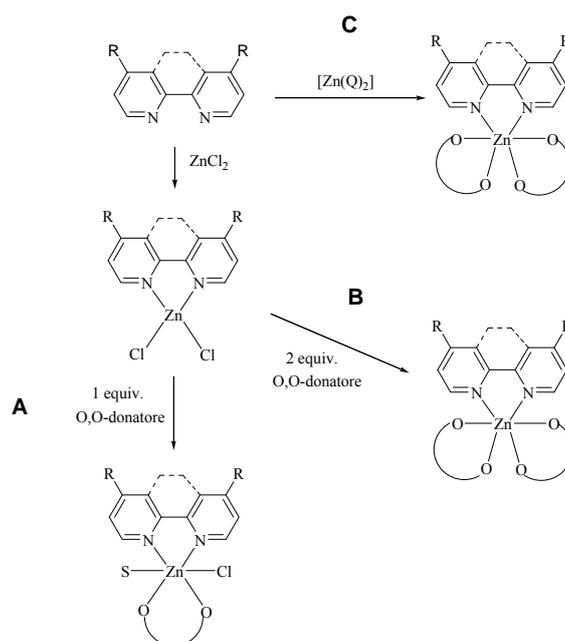
Come centri metallici sono stati utilizzati quelli più affini a tali leganti e che nello stesso tempo meglio si prestavano alla multifunzionalità che si intendeva indurre nei loro derivati: lo Zn(II), un metallo a basso costo, biocompatibile, con vasta chimica di coordinazione, con interessanti proprietà fotofisiche, e i più stabili ed emissivi tra gli ioni lantanidici, Eu(III) e Tb(III), noti per loro proprietà di luminescenza, molto utilizzati nel campo della diagnostica biomedica. Inoltre complessi dello ione Zn(II) e degli ioni lantanidici possono manifestare, dipendentemente dalla loro struttura, proprietà liquido cristalline e di luminescenza e risultano quindi molto interessanti dal punto di vista applicativo potendo dare origine ad emissione polarizzata.

Per completare la sfera di coordinazione del metallo centrale sono stati sintetizzati infine come leganti azotati, sia 2,2'-bipiridine-4,4'-disostituite che 1,10-fenantroline-4,7-disostituite, entrambi con elevata capacità di coordinazione e attività intercalante, opportunamente funzionalizzati in posizione para rispetto agli atomi di azoto, a seconda delle proprietà che si volevano indurre e della conseguente finalità applicativa che si voleva raggiungere. Sono stati infatti introdotti gruppi a diverso ingombro sterico, di natura alifatica o aromatica, in modo da renderli alternativamente leganti bioattivi o promesogenici, in modo da

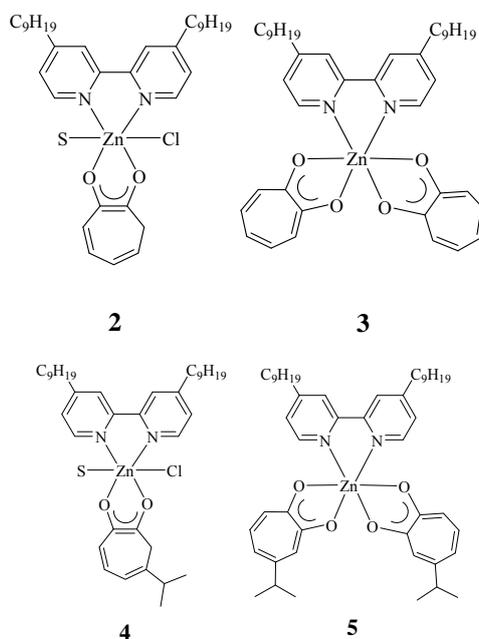
modulare opportunamente le proprietà citotossiche o quelle termiche in maniera indipendente o combinata.



Con lo ione Zn(II) sono state sintetizzate due tipologie di complessi utilizzando diversi rapporti stechiometrici di legante dichetonico. Utilizzando un equivalente del legante O,O-chelante, a partire dai rispettivi complessi precursori di dicloro $[L_nZnCl_2]$ (percorso A), sono stati sintetizzati complessi monodichetonici. Lo stesso precursore è stato utilizzato per la sintesi di complessi contenenti due unità di legante tropolonico (percorso B), mentre i complessi con due leganti acilpirazolonici (percorso C) sono stati sintetizzati usando come precursore il complesso omolettico $[Zn(Q)_2]$ opportuno e facendolo reagire con una unità di legante azotato.

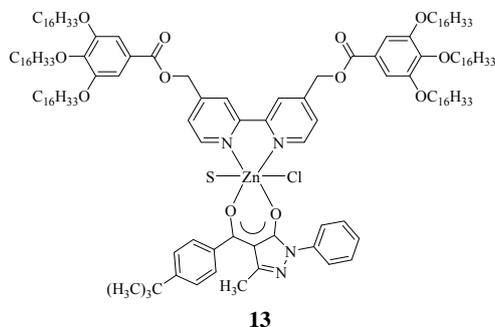


Le proprietà dei diversi complessi dipendono dal legante azotato utilizzato. In particolare utilizzando la 4,4'-dinonil-2,2'-bipiridina, i complessi mono e bis-dichetonici, solubili in solventi biologicamente compatibili, e, stabili a pH fisiologico, sono risultati essere sia citotossici che emissivi.

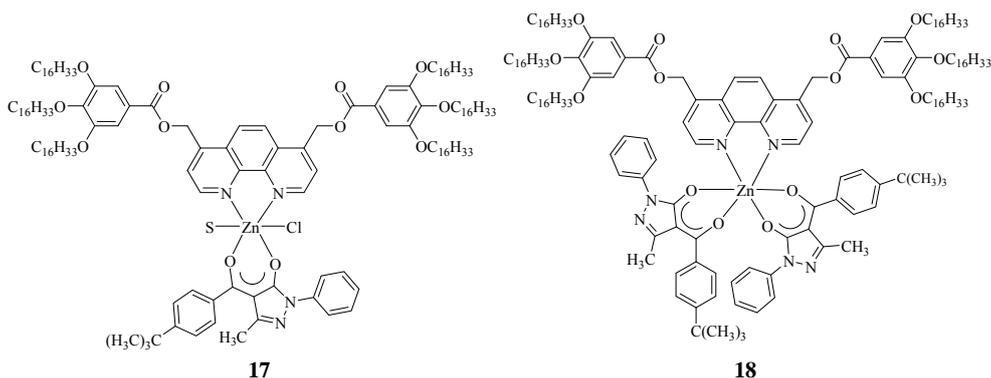


Infatti, di tutti i complessi è stata studiata l'attività citotossica *in vitro* su tre linee cellulari prostatiche tumorali e valutata la relazione struttura-proprietà al variare dell'intorno coordinativo dello ione Zn(II) centrale. La maggiorparte dei complessi sono risultati essere attivi nel range di concentrazione 1-10 μM , con attività citotossica dipendente dal tempo e dalle linee cellulari. Inoltre è stato indagato l'effetto dei complessi sul ciclo cellulare, stabilendo che i complessi di Zn(II) sintetizzati inibiscono i segnali di sopravvivenza della proteina fosfo-AKT, mentre attivano i segnali apoptotici delle proteine p21. Quindi da questi studi preliminari è possibile affermare che i complessi non solo presentano effetto antiproliferativo ma agiscono anche sul ciclo cellulare. Gli studi fotofisici, effettuati mediante spettroscopia Uv-vis, dimostrano che tutti i complessi emettono mediamente nel range di 300-500 nm ed in particolare, i complessi con i leganti acilpirazolonici presentano un massimo di emissione tra 306 e 326 nm, mentre i leganti tropolonici presentano un massimo di emissione a 418 nm.

La presenza sullo stesso legante bipiridinico di sostituenti policatenari induce all'interno della struttura molecolare del complesso risultante proprietà liquido cristalline.



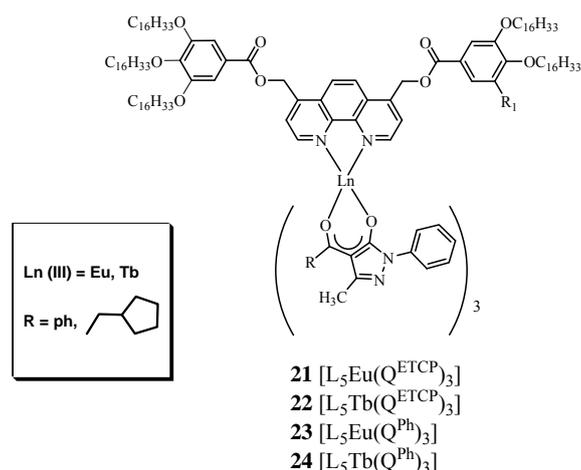
In particolare, si tratta di un complesso che manifesta mesomorfismo di tipo colonnare esagonale con basse temperature di fusione, caratteristica che ha reso possibile lo studio delle proprietà fotofisiche, oltre che in soluzione, anche allo stato solido ed in mesofase su film. I dati fotofisici indicano che il complesso emette nel verde con un massimo di emissione a 525 nm. Allargando la porzione aromatica e irrigidendo la struttura del legante azotato, quindi utilizzando la 4,7-disostituita-1,10-fenantrolina, e mantenendo gli stessi sostituenti policatenari della bipiridina, sono stati sintetizzati complessi sia mono che bis-dichetonici.



Anche i complessi fenantrolinici manifestano mesomorfismo di tipo colonnare, in particolare, il complesso **17** presenta mesomorfismo di tipo colonnare esagonale, come l'analogo complesso bipiridinico **13**, mentre il complesso **18** presenta

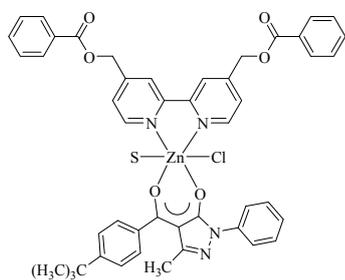
mesomorfismo di tipo colonnare rettangolare. Un'altra differenza tra i due complessi risiede nelle proprietà fotofisiche, perchè il complesso **17** emette nel blu con un massimo di emissione a 489 nm, mentre nel complesso **18** la presenza di due leganti dichetonici spegne l'emissione.

Lo stesso legante fenantrolinico, coordinato agli ioni Eu(III) e Tb(III) ha permesso di ottenere infine complessi eterolettici ad alto numero di coordinazione.

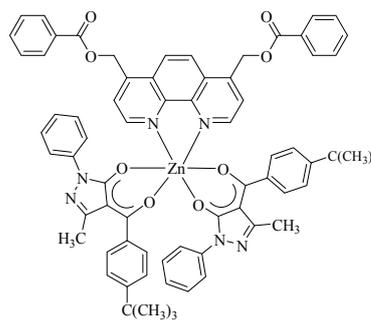


Tutti i complessi lantanidici ottenuti sono caratterizzati da mesomorfismo di tipo nematico, e poiché lo presentano già a basse temperature, è stato possibile condurre anche lo studio fotofisico mediante spettroscopia UV-vis nella mesofase, dai cui risultati si evince che tali complessi presentano una luminescenza centrata sul metallo. Si osserva infatti, per i complessi di Eu(III), una serie di picchi di emissione nella regione compresa tra 592-701 nm che corrispondono alle transizioni relative al passaggio dallo stato eccitato ⁵D₀ verso i livelli ⁷F_J (J=0-4) dell'Europio, per quelli del Tb(III), si osservano delle transizioni nel range 475-700 nm, dovute alla disattivazione dello stato di ⁵D₄ verso i livelli ⁷F_J (J=2-5) del Terbio. In più, i complessi presentano delle rese di emissione comparabili a quelle che si registrano in soluzione ed in solido, ponendoli come validi candidati per le moderne tecnologie in quanto le loro caratteristiche di ordine bidimensionale si coniugano con le proprietà fotofisiche.

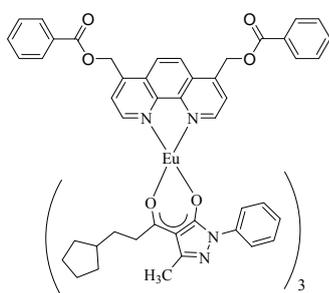
Per tutta la serie di materiali sono stati sintetizzati complessi analoghi ma privi di catene periferiche da utilizzare come modello per effettuare la determinazione strutturale allo stato solido mediante diffrazione a raggi X.



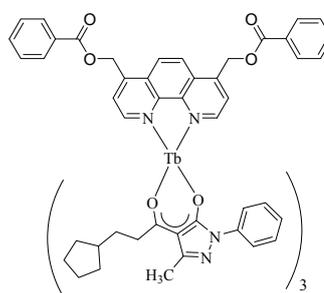
10



15



19



20

Infatti la risoluzione della struttura mediante analisi diffrattometrica di alcuni complessi ha confermato la struttura proposta.

CAPITOLO I

I.1 LEGANTI DICHETONICI

I dichetoni rappresentano la classe di leganti chelanti più studiata nell'ultimo secolo nell'ambito della chimica di coordinazione, in quanto possono comportarsi da leganti mononegativi O₂-donatori capaci di stabilizzare complessi mono o polinucleari.^{1,2}

Le loro proprietà chimiche, soprattutto il tautomerismo keto-enolico, sono state ampiamente studiate sia in soluzione che allo stato solido. (figura I.1)

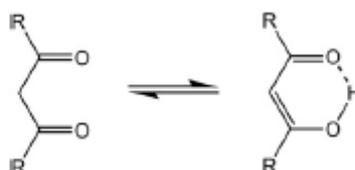


Fig.I.1 Tautomerismo keto-enolico nei dichetoni

Negli ultimi anni un crescente interesse è stato focalizzato soprattutto sulle possibili applicazioni di complessi di metalli di transizione e di Ln(III) con leganti dichetonici, sia come componenti di dispositivi molecolari sia come precursori per la formazione di nuovi materiali. In particolare, come dispositivi di illuminazione elettroluminescenti per LEDs (light-emitting diodes), per schermi televisivi, come agenti di contrasto per analisi mediche nella risonanza magnetica nucleare (MRI), come carrier per il trasporto di ioni metallici alcalini attraverso le membrane biologiche, come sonde luminescenti per proteine e amminoacidi e come cristalli liquidi con proprietà magnetiche.³⁻⁹

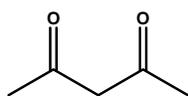
Per l'utilizzo pratico di tali complessi è molto importante sia studiare la caratterizzazione fotofisica, sia in soluzione che allo stato solido, in modo da determinare quali complessi possono essere utilizzati con successo, sia la

configurazione dei dispositivi che consentono un buon trasporto di carica ed un'alta resa quantica di emissione.

Inoltre la funzionalizzazione di tali complessi può giocare un ruolo molto importante per ottenere delle strutture supramolecolari capaci di formare sistemi ben organizzati con interessanti proprietà chimico-fisiche. L'incremento di gruppi carbonilici, con conseguente formazione di tri o tetrachetoni e bis- β -dichetoni o bis- β -trichetoni può favorire la formazione di complessi omo o etero-polinucleari, anche questi con promettenti proprietà chimico-fisiche, derivati dalla coordinazione di uguali o diversi ioni metallici.² Tali leganti funzionalizzati, sia dichetoni che polidichetoni, possono coordinarsi sul piano equatoriale con diversi metalli formando quindi dei complessi che possono contenere molecole di solvente o leganti monodentati in posizione assiale. Questi leganti assiali possono poi essere scambiati con leganti come le 2,2'-bipirimidine, 4,4'-bipiridine, pirazine ottenendo così dei complessi con architetture più sofisticate e con diverse funzioni e proprietà.

Diventa quindi importante focalizzare la scelta sui leganti O,O opportuni, sul metallo e sui leganti complementari.

Il più semplice e il più conosciuto legante dichetonico è l'acetilacetone (conosciuto anche come Hacac o 2,4-pentanedione), un β -dichetone sintetizzato per la prima volta da Claisen.¹⁰



Acetilacetone

Per molti anni l' Hacac è stato utilizzato in diversi ambiti della chimica grazie alle sue proprietà chimico-fisiche e alla sua elevata capacità di coordinazione. Hacac può essere facilmente deprotonato in soluzione (pka di 8.9) e il risultante legante monoanionico, l'acetilacetonato (acac^-), può comportarsi come un legante anionico bidentato, coordinandosi agli ioni metallici in diversi modi. (figura I.2)

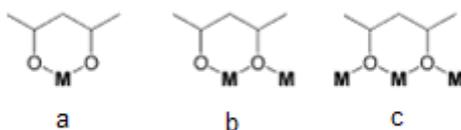


Fig.I.2 Modi di coordinazione possibili dell'anione acac^-

Comunque la forma favorita è quella in cui è presente un solo ione metallico coordinato ai due atomi di ossigeno (fig.9a). Il legante acetilacetato è stato ampiamente utilizzato per la sintesi di complessi di coordinazione, come precursore per la sintesi di clusters metallici con interessanti proprietà magnetiche,^{11, 12} o come sintoni per la creazione di estese architetture supramolecolari e quindi molto ampia è la letteratura sui derivati di tale legante.¹³ Molto meno studiati, come valida alternativa al legante Hacac, sono invece due classi di leganti dichetonici: i troponoidi e gli acilpirazoloni. I troponoidi sono degli α -idrossichetoni, mentre gli acilpirazoloni sono β -dichetonici asimmetrici. Tali leganti sono in grado di formare dei complessi, per la maggiorparte omolettici, abbastanza stabili con ioni metallici del gruppo d ed f, dove lo ione metallico centrale è coordinato ad un numero variabile di leganti troponoidici o acilpirazolonici, necessari per completare la sfera di coordinazione. Tali complessi sono stati ampiamente utilizzati sia in campo biologico sia come materiali emissivi e/o liquido cristallini.

I complessi dichetonici più studiati, negli ultimi anni, sono quelli lantanidici in quanto tali complessi presentano diverse proprietà, infatti sono stati studiati non solo per le loro proprietà emissive, ma anche per le loro proprietà biologiche e perchè danno interessanti proprietà mesomorfiche.

I.2 COMPLESSI LANTANIDICI: UNA NUOVA SCOMMESSA PER IL FUTURO

Il termine “lantanide”, il cui simbolo generale è Ln, viene utilizzato per fare riferimento ai quattordici elementi che, in accordo alla definizione IUPAC, sono compresi tra il Cerio ed il Lutezio. Comunemente si fa rientrare nel gruppo dei lantanidi anche il Lantanio, proprio perché quest’ultimo può essere considerato il “capostipite” di questa serie avendo le caratteristiche che si ritrovano negli altri elementi che ad esso seguono fino al Lutezio. Questi elementi mostrano una spiccata tendenza a formare preferibilmente ioni M(III), ma sono possibili, anche se in misura strettamente inferiore, gli stati di ossidazione +2 e +4. È la loro particolare configurazione elettronica di tipo $4f^n$ open-shell che impartisce a tali specie quelle peculiarità chimiche e fotofisiche che li rendono unici nella Tavola Periodica e di particolare utilità in fotonica ed in campo biomedico.¹⁴

Una particolarità di questi elementi è l’andamento dei raggi ionici che prende il nome di “contrazione lantanidica”, e che consiste in una regolare diminuzione dei raggi ionici dei Ln(III), a partire dal La(III) fino al Lu(III). Tale contrazione consta di una significativa e continua diminuzione dei raggi ionici all’aumentare del numero atomico, cosicché il Lantanio ha il raggio massimo ed il Lutezio quello minimo nella serie. Questa proprietà influenza tutta la chimica di coordinazione dei lantanidi; pertanto nella progettazione dei complessi è necessario prenderla in considerazione e farne una stima accurata.

Inoltre i cationi trivalenti dei lantanidi possiedono una configurazione tale che gli elettroni del guscio di valenza $4f^n$ sono interni rispetto ai gusci pieni $5s^2$ e $5p^6$, minimizzando le interazioni con l’ambiente circostante (solvente, leganti), ciò rende peculiari e interessanti le loro proprietà ottiche ed elettroniche. Infatti dal punto di vista fotofisico gli stati eccitati degli ioni Ln(III) coinvolgono l’eccitazione di elettroni f di gusci interni, che poco risentono dell’intorno con cui l’atomo interagisce, per cui le emissioni osservate sono caratterizzate da bande particolarmente strette simili a quelle di un atomo isolato, che conferiscono la cosiddetta emissione di colore puro e li rende particolarmente appetibili come

materiali per laser o nell'illuminazione. La diretta eccitazione degli ioni lantanidici è invece molto difficoltosa, dovuta alla bassa intensità e alla ridotta ampiezza di banda delle transizioni f-f. Quest'ultima caratteristica rende il processo emissivo abbastanza lento, con tempi di vita dello stato emissivo compresi tra i micro/milli - secondi, permettendo di ridurre drasticamente le interferenze causate da fenomeni di scattering e dalla fluorescenza del background, tutte caratteristiche che rendono tali materiali interessanti nel campo delle analisi biologiche.^{15, 16}

Infine, ultima caratteristica fotofisica degli ioni Ln(III), è l'eventuale coordinazione di molecole di solvente contenete un legame O-H che causa drammatici effetti sui livelli di eccitazione. Infatti si è potuto rilevare un effetto di "spegnimento" (quenching) allorquando il lantanide si lega ad una o più molecole di solvente, acqua di solito, ed il grado di "quenching" della luminescenza è direttamente proporzionale al numero di molecole di solvente coordinato. Lo stato eccitato del Ln(III) infatti si disattiva per accoppiamento vibronico con i gruppi O-H delle molecole di acqua coordinate.

Sia il fenomeno di "quenching" che la bassa intensità di assorbimento possono essere entrambi contrastati dalla complessazione degli ioni Ln(III) con molecole organiche in cui siano presenti anche dei gruppi cromofori. Si può assumere che la complessazione tra lo ione lantanidico ed uno o più leganti organici, abbia un duplice effetto benefico: da una parte saturando la coordinazione mira a proteggere lo ione metallico dal fenomeno dell'accoppiamento vibrazionale, dall'altra incrementa l'assorbimento dell'energia radiante.

L'aumento di intensità di luminescenza infatti può essere ottenuta usando dei sensibilizzatori che aumentino la popolazione degli ioni eccitati. Questi devono essere molto vicini per aver un trasferimento efficiente e quindi la strategia più usata è stata quella di complessare tali ioni con leganti organici chelanti. Inoltre questo è un valido modo per risolvere il problema del "quenching", perché complessando lo ione lantanidico con leganti, che occupino tutti i possibili siti di coordinazione, si evita dunque che possano essere occupati da eventuali molecole di solvente. La scelta del legante organico può essere ottimizzata: infatti, la molecola organica, che si sceglie come "partner" del lantanide, assume la

funzione di assorbire l'energia di eccitazione in modo efficiente e di trasferirla allo ione metallico, così da indurre una buona luminescenza del lantanide, attraverso quel processo che prende il nome di "effetto antenna".¹⁷ In questo modo si ha assorbimento di energia tramite la formazione di stati eccitati centrati sul legante, ed i livelli emissivi del catione vengono popolati attraverso un successivo trasferimento energetico legante-ione. Infatti l'assorbimento di energia da parte del legante produce uno stato eccitato di singoletto localizzato sul legante, seguito da un intersystem crossing verso lo stato di tripletto a più bassa energia ed un trasferimento energetico verso il metallo. Questo fenomeno non è altro che la conversione energetica, ovvero una sequenza di assorbimento energetico e relativa emissione, sequenza che consta di due passaggi successivi: l'assorbimento da parte del legante e la successiva emissione dello ione metallico, come è schematicamente descritto in figura I.3.

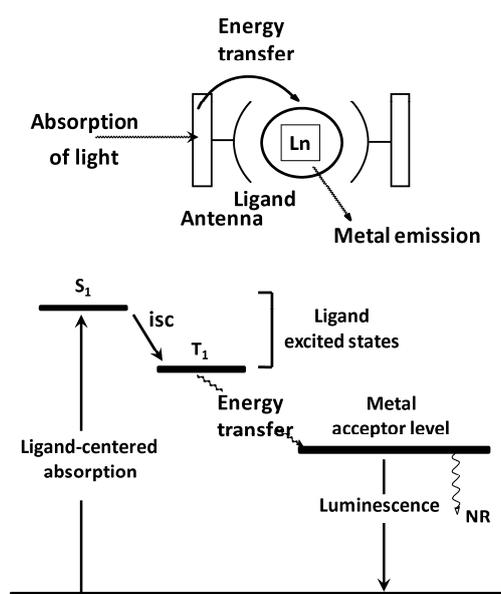


Figura I.3

L'effetto finale, ovvero la luminescenza risultante da questo processo, è frutto di una serie di parziali contributi: in primo luogo l'intensità dell'assorbimento da parte del legante; quindi l'efficienza emissiva del trasferimento energetico tra il legante ed il metallo; ed, infine, l'efficienza dello ione metallico stesso. Il ruolo del legante, dunque, assume una valenza fondamentale per cui nella progettazione

di complessi dotati di proprietà luminescenti si devono tenere in considerazione una serie di requisiti fondamentali:

- La protezione dello ione lantanidico dal “quenching” dovuto ad una disattivazione vibrazionale, correlato alla presenza di molecole di solvente con legami O-H.
- La presenza di gruppi “assorbitori” capaci di raccogliere l’energia e di trasferirla in maniera efficiente agli stati centrati sul metallo.
- Un’alta stabilità chimica.

L’interesse per le proprietà fotofisiche dei complessi di ioni lantanidici è cresciuto notevolmente negli ultimi decenni e varie classi di leganti organici sono state usate come chelanti: β -dichetoni, derivati di acidi carbossilici, calixareni, criptanti, e leganti polipiridinici, dando luogo ad una vasta serie di complessi molto efficienti come emettitori in un range spettrale particolarmente ampio, tra l’UV, dove si osserva l’emissione del Ce(III) e del Gd(III), al visibile (blu con Tm(III), verde con Tb(III) e Er(III), giallo con Dy(III), arancione per Sm(III) e rosso per Eu(III) fino alla regione NIR dove si osserva l’emissione dei complessi di Nd(III), Er(III) e Yb(III).¹⁸⁻²⁴ (figura I.4)

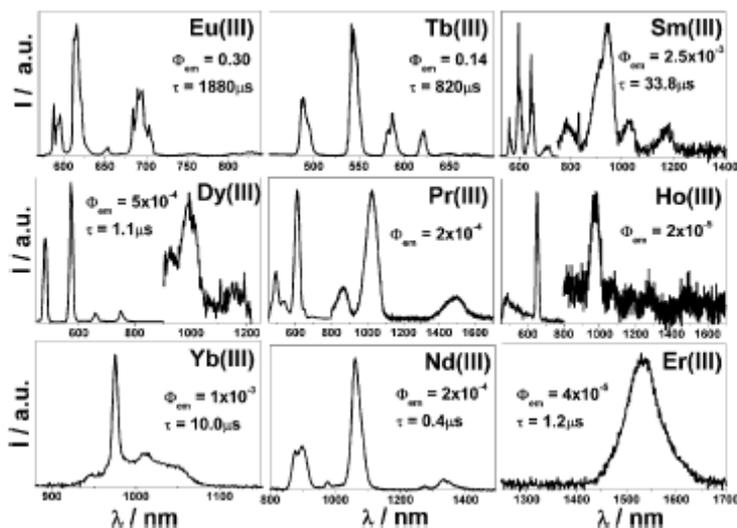


Figura I.4

Questi materiali sono di grande interesse per molte applicazioni nel campo della fotonica come laser tunabili, componenti degli strati emissivi per la realizzazione di LEDs e OLEDs (organic light-emitting diodes), nel campo biomedico sia in diagnostica che in terapia, per esempio come agenti di contrasto nell'analisi di risonanza magnetica nucleare medica, come labels per proteine ed amminoacidi e nel riconoscimento molecolare per substrati biologici.²⁵⁻²⁹

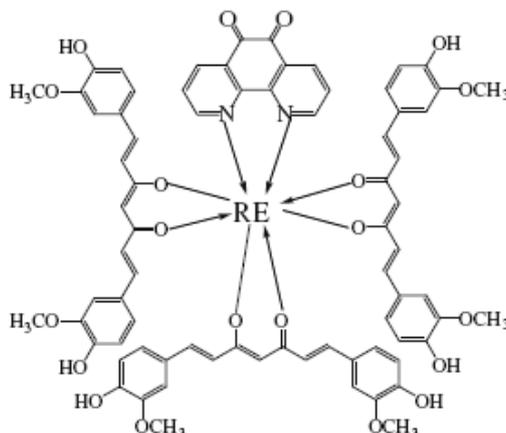
Il "design" di complessi lantanidici efficienti come "devices" molecolari multifunzionali è diventato un'importante meta nel campo della ricerca scientifica, perché questa tipologia di complessi si potrebbe porre come un vasto bacino da cui attingere per soddisfare molti problemi di natura fotofisica, avendo una così vasta gamma di proprietà ed un così variegato comportamento. Ed è proprio da questa problematica che nasce l'esigenza di sfruttare i lantanidi in maniera da esaltarne le proprietà utili e nello stesso tempo ridurne i problemi. Infatti la bassa stabilità termica e fotochimica dovuta alla possibile introduzione di molecole di acqua nella sfera di coordinazione insieme alle scarse proprietà meccaniche, rappresentano i limiti di cui i complessi di Ln(III) hanno a tutt'oggi e che ne limitano l'applicabilità tecnologica soprattutto nel campo dei sensori, display ed illuminazione. I complessi lantanidici contenenti leganti β -dichetoni sembrano superare questi limiti e sono stati studiati sia in campo biologico che come materiali emissivi e/o mesomorfi.

Gli ioni lantanidici possiedono diverse proprietà biologiche che sono attribuite soprattutto alla loro similitudine con il calcio, infatti hanno un raggio ionico simile al calcio, anche se possiedono una carica più alta, in più hanno un'alta affinità per i siti del Ca(II) sulle molecole biologiche.^{30, 31} Il maggiore effetto fisiologico degli ioni Ln(III) è quello di bloccare i recettori che operano sui canali del calcio e in più sono in grado di ridurre la contrazione del muscolo cardiaco bloccando l'attività dell'enzima Ca^{2+} -ATPasi. Diverse sono le applicazioni terapeutiche dei complessi di lantanidi come l'artrite reumatoide, l'aterosclerosi, il trattamento delle ustioni, la fototerapia contro il cancro e iperfosfatemia.³¹⁻³⁴

Per quanto riguarda i complessi eterolettici, nell'ampia categoria dei complessi di Ln(III) ricoprono un ruolo fondamentale i sistemi in cui lo ione lantanidico centrale è coordinato contemporaneamente ad un legante chelante di tipo N,N, in

particolare leganti 1,10-fenantrolinici, e a tre unità di tipo β -dichetonico, che possono essere sia semplici sia opportunamente sostituiti.^{18, 35} I complessi così articolati sono in genere dotati di un'elevata stabilità, anche in condizioni di temperatura e pressione variabili, e mostrano singolari proprietà fotofisiche che li pongono come validi candidati per una serie di applicazioni. Visto il profondo interesse connesso a questa classe di complessi si è andato consolidando, nel corso degli anni, un vero e proprio studio per la progettazione e la realizzazione di materiali che fossero dotati di opportune peculiarità. In primo luogo, c'è la scelta dello ione candidato alla coordinazione; in seguito si cercano di selezionare uno o più leganti organici dal "design" opportuno, affinché il complesso finale sia dotato di caratteristiche fotofisiche ma anche di stabilità sia a temperatura ambiente che a temperatura variabile e dotate di una buona resistenza agli agenti esterni. Talvolta è richiesta come proprietà fondamentale la volatilità, caratteristica che agevola i processi di lavorabilità del materiale ottenuto e permette la realizzazione di particolari congegni. Pertanto è necessaria un'accurata scelta dei leganti di partenza, affinché i complessi ottenuti rispondano alle esigenze prefissate. Inoltre i complessi β -dichetonici di ioni lantanidici si prestano molto bene per il riconoscimento molecolare di substrati biologici. E' possibile sfruttare una serie di recettori dalle caratteristiche più svariate e dalle molteplici funzioni. I complessi lantanidici β -dichetonici sono dotati di un'alta reattività, ma nello stesso tempo, con opportune funzionalizzazioni, è possibile imporre delle restrizioni; sono capaci di influenzare la geometria del complesso, ma, riescono a subire un riarrangiamento spaziale che permette la coordinazione da parte di leganti variamente articolati. Infine, svolgono una funzione di stabilizzazione poiché danno origine a dei complessi le cui costanti di stabilità sono particolarmente alte. In campo medico ricoprono un ruolo di fondamentale importanza i complessi lantanidici costituiti da un' unità di tipo fenantrolinico e da tre unità β -dichetoniche particolari: la curcumina.³⁶ La curcumina è un pigmento giallo utilizzato in molti cosmetici e nella cucina tradizionale cinese come spezia.³⁷ Negli ultimi anni ne è stata scientificamente confermata l'attività antiossidante, antibiotica e antitumorale.^{38, 39} La sua origine naturale è estremamente importante

poiché ne consegue che molto complessi sintetizzati utilizzando questo legante risultano essere biocompatibili.



Questo complesso presenta una notevole attività antibiotica, in particolare inibisce la proliferazione di batteri patogeni come *Hay bacillus* e *Escherichia Coli*.

Un confronto diretto tra la specie solvatata, riportata in figura I.5a ed una specie in cui le molecole di solvente sono sostituite da un legante azotato aromatico (figura I.5b), è stato condotto attraverso lo studio di complessi acetilacetonati di Tb(III) e Eu(III) e dei rispettivi complessi eterolettici nei quali l'intervento della fenantrolina provoca uno spostamento delle due molecole di solvente, che vengono in questo modo espulse dalla sfera di coordinazione del legante. (figura I.5)

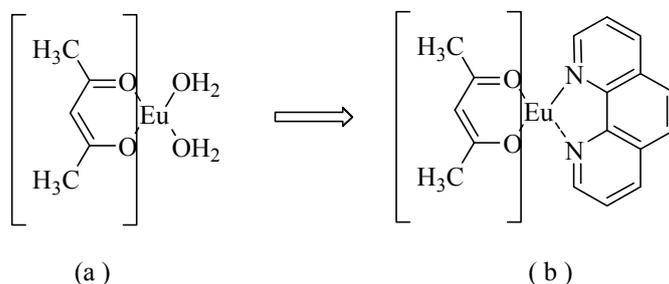


Figura I.5

La marcata rigidità strutturale dovuta alla presenza dei tre anelli aromatici condensati esercita una grande influenza sull'arrangiamento geometrico dei tre i

leganti β -dichetonici nella sfera di coordinazione dello ione lantanidico, intervenendo in maniera decisiva sulla geometria del complesso finale. Dati sperimentali confermano che il complesso fenantrolinico mostra una fluorescenza marcatamente migliore, a conferma di come le molecole di acqua esercitino un effetto di “quenching” che si riflette sul comportamento fotofisico e di come l’introduzione del sistema aromatico sia un ottimo espediente per allontanare le molecole di solvente indesiderate. Del resto, la risoluzione della struttura del complesso fenantrolinico conferma come i siti di coordinazione già occupati dall’acqua, siano in questo caso, poi impegnati nel legame con la phen. Inoltre all’interno dei complessi lantanidici in cui lo ione è coordinato a tre unità acetilacetato e ad un’unità di tipo fenantrolinico, si può osservare come la natura dei sostituenti del legante N,N si riflette significativamente sulle caratteristiche chimico-fisiche del complesso risultante.³⁴ Infatti sono stati sintetizzati complessi di vari ioni Ln(III) in cui i leganti utilizzati recano in posizione 4,7 rispetto agli azoti piridinici, dei gruppi elettron-attrattori come dei gruppi esterei o dei gruppi elettron-donatori come ad esempio gruppi eterei. (figura I.6)

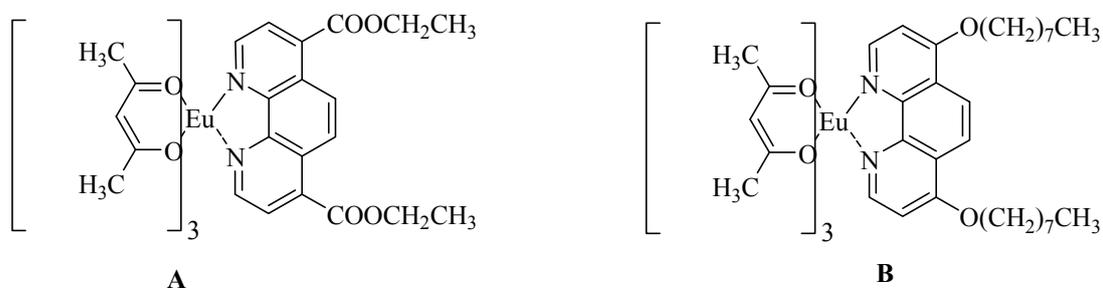


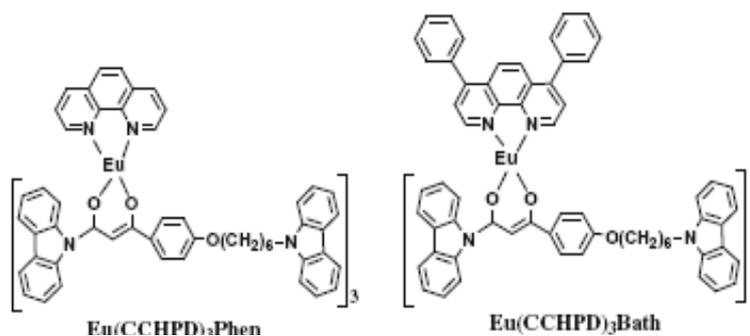
Figura 1.6

L’influenza esercitata dai sostituenti della fenantrolina sulla capacità coordinativa del legante è stata verificata in soluzione dove è stata usata la spettroscopia UV-Vis per seguire la stabilità dei complessi ottenuti. Cambiando il sostituente infatti aumenta la basicità degli azoti piridinici e questo è accompagnato da un notevole incremento della stabilità del complesso. Dall’analisi spettroscopica UV-Vis infatti si osserva che per il complesso di Eu(III) (figura I.17A) si ha la totale

perdita del legante N,N in soluzione, mentre invece il complesso di Eu(III) con la fenantrolina più basica (figura I.17B) risulta stabile in soluzione.

Inoltre esaminando complessi contenenti ioni metallici più piccoli e, dunque, più hard, quindi muovendoci da Eu(III) a Tb(III), si verifica un incremento della stabilità dei complessi in soluzione tanto che anche il complesso con la fenantrolina contenente i gruppi esterei in posizione 4,7 mostra una notevole stabilità in soluzione e se ne è potuta misurare la luminescenza. Infine, si è potuto constatare che quando sono presenti catene eteree relativamente lunghe (8 atomi di carbonio) in posizione 4,7, si ha la formazione di un complesso di Eu(III) promesogenico, il quale rappresenta il punto di partenza per la progettazione di una nuova classe di specie liquido cristalline.⁴⁰

Sono stati riportati altri due esempi in cui è possibile confrontare i risultati ottenuti con un complesso di Eu(III) in cui l'unità β -dichetonica rimane costante, mentre invece varia la natura dei sostituenti in posizione 4,7 del legante fenantrolinico.⁴¹



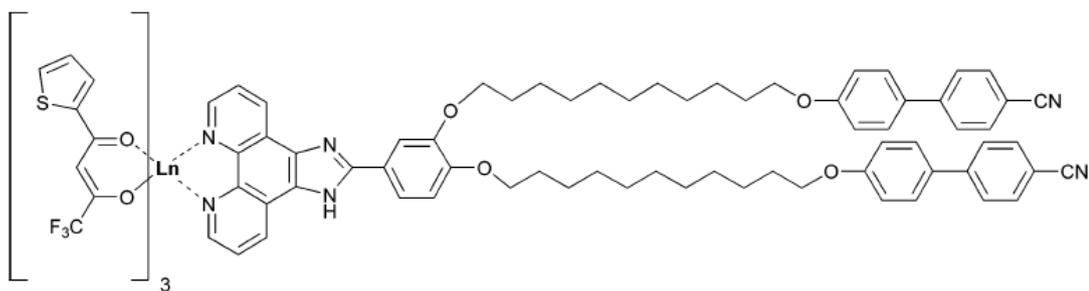
Nel primo caso la fenantrolina non presenta alcun sostituito, mentre invece nel secondo caso in posizione 4,7 sono presenti due gruppi fenilici (batofenantrolina). Da ciò ne consegue che le caratteristiche fotofisiche dei due complessi variano e dai risultati ottenuti si osserva che la resa di emissione dei complessi in soluzione di diclorometano, a temperatura ambiente, è molto più alta per i complessi della fenantrolina sostituita per la quale l'efficienza di trasferimento di carica dal legante al metallo è maggiore.

Complessi eterolettici lantanidici β -dichetonici sono stati sintetizzati anche con leganti opportuni per indurre proprietà liquido cristalline. Infatti i cristalli liquidi

contenenti ioni lantanidici (*lantanidomesogeni*) sono la classe più conosciuta di metallomesogeni luminescenti e sono i materiali molecolari più studiati durante gli ultimi anni in quanto l'incorporazione di lantanidi consente di ottenere un'unica molecola con proprietà magnetiche, spettroscopiche e mesomorfiche e di ottenere dei complessi con alto numero di coordinazione.⁴²⁻⁴⁵

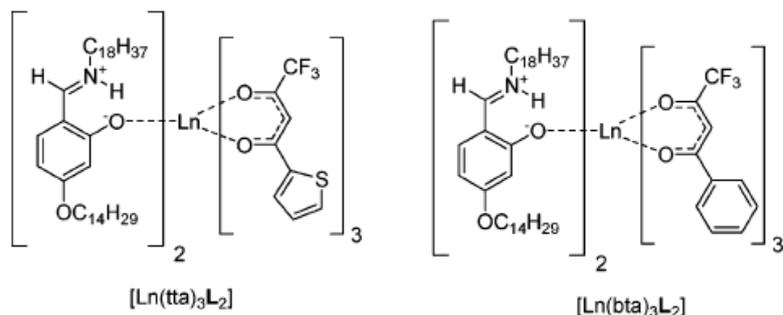
I primi esempi di lantanidomesogeni sono complessi contenenti ftalocianine⁴⁶ e basi di schiff,⁴⁷ ma progressivamente nuove tipologie sono state scoperte e queste includono complessi alcanati,⁴⁸ complessi di Sali lantanidici con surfattanti non-ionici⁴⁹ e β -dichetonati.⁵⁰

Di recente sono stati riportati dei complessi eterolettici di Yt(III), La(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Er(III) e Y(III) contenenti un legante 1,10-fenantrolinico, sostituita con una funzione mesogenica in posizione 4,5 (imidazo[4,5-f]-1,10-fenantrolina) ed un tris- β -dichetonato (tris-2-tenoiltrifluoroacetato).⁵¹

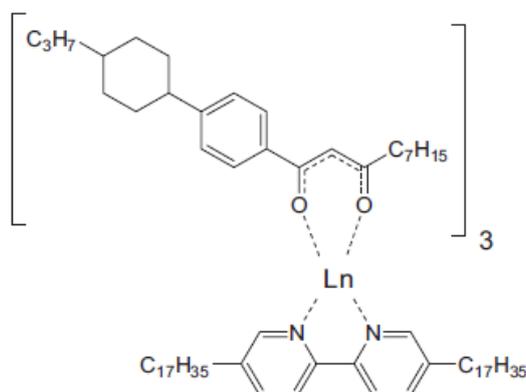


Gli studi sulle proprietà termiche dei complessi hanno confermato che tutti i complessi presentano fasi nematiche con temperature di transizione molto simili. In seguito sono state studiate le proprietà luminescenti che confermano un'alta luminescenza dei composti.

Ulteriori esempi di lantanidomesogeni dichetonici sono stati sintetizzati a partire da complessi omolettici di tris β -dichetonati lantanidici e basi di schiff.⁵²



I leganti β -dichetonici utilizzati sono 2-tenoiltrifluoroacetone (tta) e benzoiiltrifluoroacetone (bta) mentre diversi sono gli ioni lantanidici utilizzati: Eu^{3+} , Yb^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Tm^{3+} . Di tutti i complessi sintetizzati sono state studiate le proprietà termiche. Mentre i complessi di Tm(III), Yb(III) e Lu(III) fondono direttamente a liquido isotropo, tutti gli altri complessi invece presentano proprietà liquido cristalline già a temperatura ambiente, manifestando sempre la fase lamellare SmA. Studi fotofisici sui complessi di Eu(III) e Sm(III) in meofase hanno confermato che i complessi presentano un'intensa luminescenza ($\Phi = 28\text{-}30\%$). In più per entrambi i complessi sono stati calcolati i tempi di vita e dai dati ottenuti è possibile affermare che i complessi di Eu(III) rispetto a quelli di Sm(III) presentano tempi di vita molto più lunghi e questo si traduce in una maggiore fluorescenza per i complessi di Eu(III). Sono stati anche riportati i primi lantanidomesogeni che esibiscono una fase nematica a bassa temperatura, consistenti di tre inusuali leganti β -dichetonici (1-(4-trans-(4-propil-cicloesil)fenil)-1,3-decanedione e una 2,2'-bipiridina sostituita in posizione 5,5' (5,5'-dieptadecil-2,2'-bipiridina).⁵³

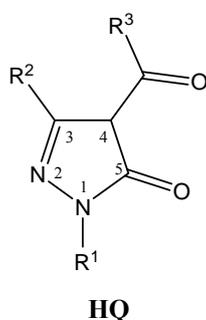


Tali complessi sono termicamente stabili e presentano interessanti proprietà ottiche, in più rappresentano anche un raro esempio di lantanidomesogeni che mostrano polimorfismo nella mesofase, esibendo sia una fase SmA che una fase nematica.

Tra i leganti dichetonici, la cui reattività nei confronti degli ioni Ln(III) è stata recentemente esplorata, molto interessante è la famiglia degli acilpirazoloni.

I.3 GLI ACILPIRAZOLONI: UNA NUOVA CLASSE DI β -DICHETONI

Gli acilpirazoloni sono una interessante classe di leganti asimmetrici β -dichetonici contenenti una unità pirazolica funzionalizzata con un gruppo O,O chelante di tipo dichetonico. Sono stati sintetizzati per la prima volta alla fine del XIX secolo,⁵⁴ ma solo nel 1959 Jensen riportò un metodo vantaggioso di preparazione, in particolare degli 1-fenil-3-metil-4-acilpirazol-5-oni.⁵⁵ Gli acilpirazoloni sono indicati generalmente con HQ dove H è il protone enolizzabile e Q indica i sostituenti R^1 , R^2 , R^3 , hanno la struttura generale indicata di seguito.



Gli acilpirazoloni neutri sono presenti in diverse forme tautomeriche sia allo stato solido che in soluzione. (figura I.7)

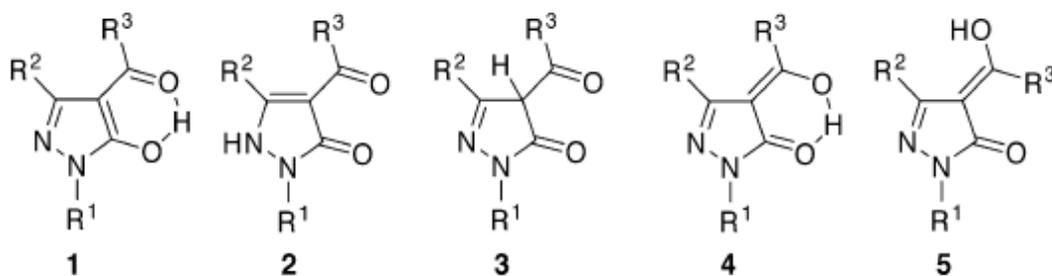


Fig.I.7 Forme tautomeri che degli Acilpirazoloni

La forma enolica **1** è preferita nei solventi polari, mentre la presenza di un anello fenolico in R^2 stabilizza la struttura **2** dichetonica. Gli acilpirazoloni nella forma

neutra possono presentare diversi modi di coordinazione al metallo indicati nella figura I.8.

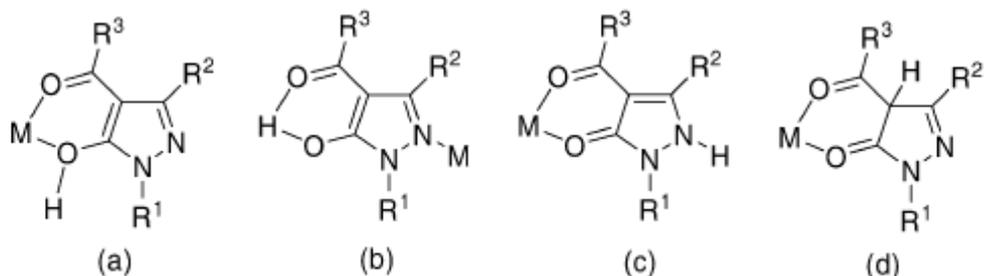


Figura I.8

Il tautomero enolico può coordinarsi al metallo con una chelazione bidentata attraverso gli atomi di ossigeno (figura I.13a), o attraverso l'azoto dell'anello pirazolico (figura I.13b) o coordinandosi attraverso gli atomi ossigeni nella forma chelante bidentata ammino tautomerica (figura I.13c), o nella forma chelata bidentata dichetonica (figura I.13d).

I leganti acilpirazolonici possono essere deprotonati per trattamento con una base e nella forma anionica il modo di coordinazione usualmente osservato è attraverso gli atomi di ossigeno, quindi si comportano come leganti chelanti bidentati. (figura I.9)

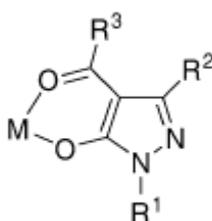


Figura I.9

Grazie alla natura asimmetrica dei leganti bidentati acilpirazolonici, nei complessi con i metalli generalmente si formano dei legami M-O corti con il gruppo OH legato in C5 e legami M-O lunghi con il carbonile acilico.

Negli ultimi anni è stata investigata la loro chimica di coordinazione nei confronti di molti metalli. Infatti questi leganti sono spesso usati in chimica analitica per la

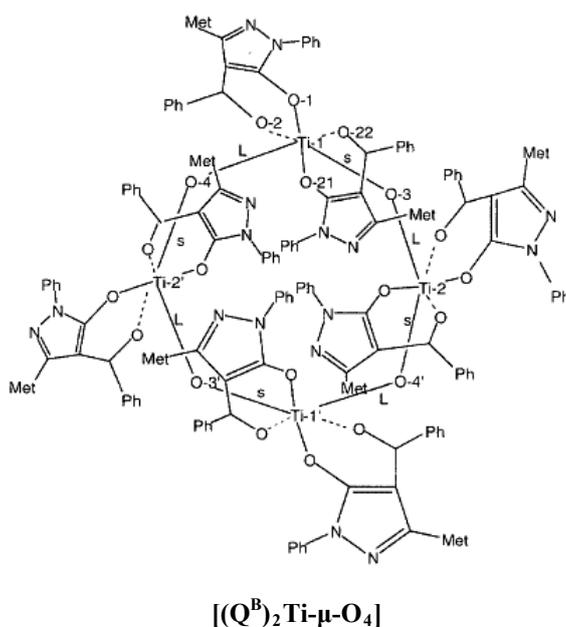
determinazione ed isolamento di quasi tutti i metalli grazie ad importanti proprietà di questi leganti, quali l'alta capacità estrattiva, il colore dei complessi estratti e la diversa solubilità dei complessi in numerosi solventi.^{56,57}

I.3.1 Complessi metallici degli acilpirazolonati omolettici

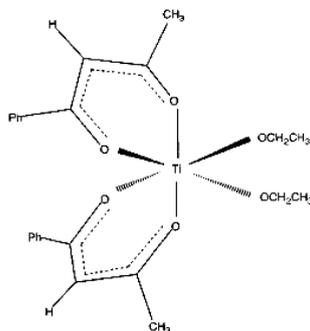
Negli ultimi anni sono stati sintetizzati diversi complessi di leganti acilpirazolonici con metalli di transizione, alcalino-terrosi, lantanidi e attinidi, grazie alla versatilità di questi leganti dovuta alle possibili sostituzioni in N1, C3, C5.⁵⁸

Dal punto di vista applicativo i complessi omolettici derivanti dai leganti acilpirazolonici sono stati esaminati soprattutto per le loro proprietà biologiche e per le loro possibili applicazioni come materiali elettroluminescenti.

Per quanto riguarda le proprietà biologiche è stato studiato un complesso di titanio, il ciclo-tetrakis [bis(4-benzoil-3-metil-1-fenilpirazolon-5-ato)(μ -oxo) titanio(IV)], $[(Q^B)_2Ti-\mu-O_4]$ che ha mostrato potente e selettiva attività antitumorale, *in vitro* e *in vivo*, sulle linee cellulari tumorali TA-3 del topo (IC50 \cong 90 μ M).⁵⁹



Il primo complesso metallico di titanio che è entrato a far parte dei “trials” clinici è il [(benzoilacetonato)₂Ti(OEt)₂], conosciuto come budotitano.⁶⁰

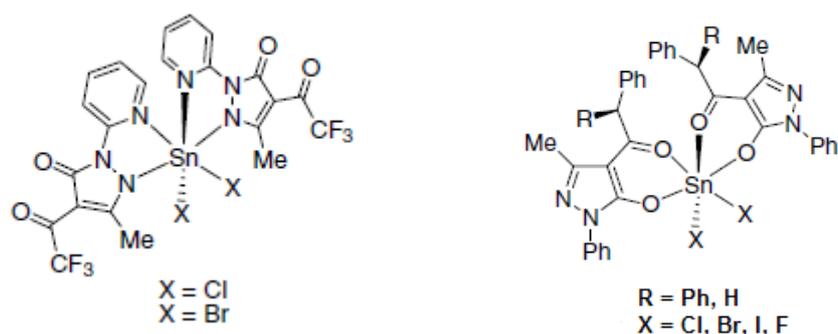


Budotitano

Il budotitano fu sviluppato sulla base di studi struttura-attività in cui gli atomi metallici ed i sostituenti sul β -dichetone venivano modificati. L’etossi derivato diede la migliore formulazione farmacologica perché la coordinazione dell’etanolo al metallo riduce la cinetica d’idrolisi del complesso, aumentandone l’attività citotossica. Inoltre gli studi di struttura-attività hanno mostrato che l’asimmetria dovuta alla presenza dei β -dichetoni induce maggiore attività citotossica.⁶¹

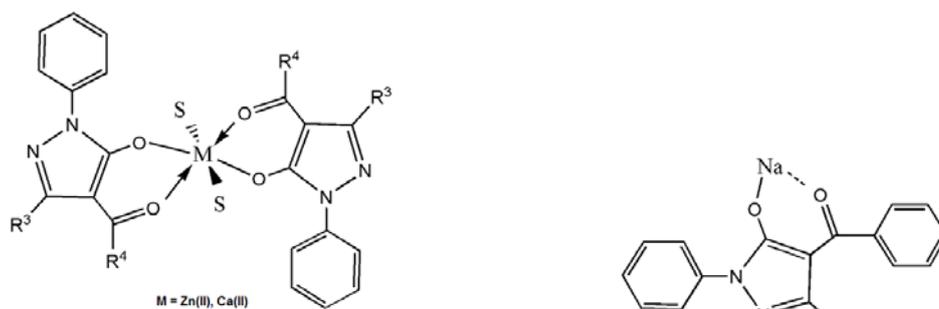
Partendo da questi risultati si è pensato di sintetizzare complessi di titanio con leganti acilpirazolonici. Il complesso [(Q^B)₂Ti- μ -O₄], a differenza del budotitano, subisce una più lenta velocità d’idrolisi e questo potrebbe comportare una minore tossicità del farmaco per cui diventa una proprietà biologica chiave per una maggiore azione antitumorale. A differenza del budotitano il complesso acilpirazolonico presenta una scarsa solubilità nel mezzo fisiologico per cui è stato incapsulato nei liposomi, vescicole di piccole dimensioni in modo da migliorarne l’assorbimento e favorirne l’attività citotossica.⁵⁹

È stata anche studiata l’interazione di alcuni 4-acil-5-pirazoloni con lo stagno (IV), per cui sono stati sintetizzati diversi complessi ottaedrici di formula generale [Q₂SnX₂] (X= F, Cl, Br o I), alcuni dei quali hanno dimostrato, *in vitro*, attività antiproliferativa nei confronti di cinque linee cellulari del melanoma (JR8, SK-MEL-5, MEL501, 2/21 e 2/60).⁶²



L'attività antiproliferativa di tali complessi dipende dai sostituenti in posizione 1 dell'anello pirazolico e decresce passando dal legante contenente l'anello piridinico a quello contenente l'anello fenilico. Tra i complessi testati ha dimostrato potente attività antiproliferativa il complesso $[(\text{Q}^{\text{CF}_3, \text{py}})_2\text{SnCl}_2]$ ($\text{IC}_{50} = 50 \mu\text{M}$).

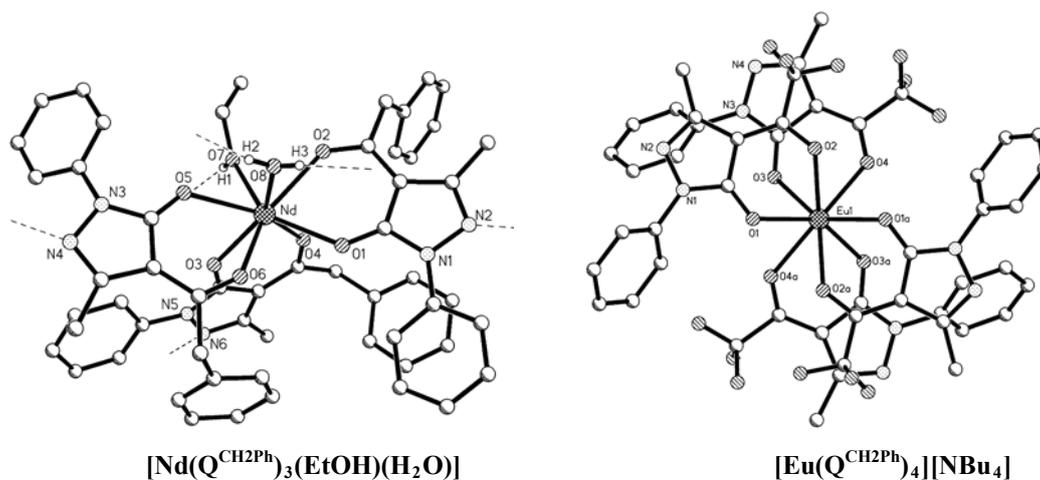
Di recente è stata anche esplorata l'attività antiinfiammatoria di alcuni complessi di $\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ e $\text{Na}(\text{I})$. I derivati dello $\text{Zn}(\text{II})$ e del $\text{Ca}(\text{II})$ presentano una geometria ottaedrica, dovuta alla presenza di due leganti acilpirazoloni e due molecole di solvente. Nel caso dello ione $\text{Na}(\text{I})$ il metallo si coordina ad una sola molecola di acilpirazolone.⁶³



Dagli studi effettuati, è stato evidenziato che tali complessi inibiscono la sovraespressione delle molecole di adesione ICAM-1, sulla superficie luminale delle cellule endoteliali in coltura, previamente stimulate con il fattore di necrosi tumorale-alfa ($\text{TNF-}\alpha$), inducendo quindi un effetto antiinfiammatorio.

Grazie all'interessante chimica di coordinazione di questa famiglia di leganti, verso i metalli di transizione, si è pensato di estendere gli studi strutturali su nuovi complessi con ioni $\text{Ln}(\text{III})$ con acilpirazoloni. Infatti recentemente molta

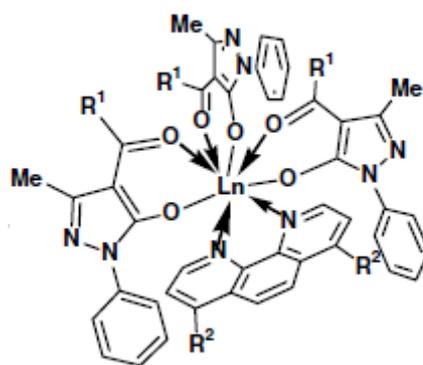
attenzione è stata focalizzata sulla sintesi di nuovi complessi lantanidici con gli acilpirazolonici, con proprietà di fotoluminescenza ed elettroluminescenza, come buoni candidati per le nuove generazioni di televisori a schermo piatto, a basso costo ed a colori.^{64, 65} Sono stati quindi sintetizzati dei complessi omolettici neutri e ionici tri- e tetra-coordinati acilpirazolonati di formula generale $[\text{Ln}(\text{Q}^{\text{R}})_3\text{S}_2]$ e $[\text{Ln}(\text{Q})_4][\text{NBu}_4]$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$), ($\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; CF_3 ; 2-tienile; 2-furile).⁶⁶



Tali complessi, in cui oltre a variare il metallo utilizzato variano anche i gruppi sostituenti del legante acilpirazolonico, sono stati proposti per applicazioni nel campo degli OLED come materiali per lo strato emissivo. Infatti poiché lo stato di tripletto dei leganti acilpirazolonici è leggermente superiore al livello di emissione metastabile dello ione lantanidico, il processo di “energy transfer” risulta molto efficiente.

I.3.2 Complessi metallici degli acilpirazolonati eterolettici

I complessi eterolettici di leganti acilpirazolonici sono stati sintetizzati a partire da complessi omolettici lantanidici in cui sono stati introdotti leganti azotati neutri come la 1,10-fenantrolina o la batofenantrolina (1,10-fenantrolina sostituita in posizione 4,7 con gruppi fenilici) e studi preliminari sulle loro proprietà di luminescenza in soluzione incoraggiano un loro uso nei dispositivi elettroottici.⁶⁷

[Ln(Q)₃L]

Introducendo un legante azotato nella sfera di coordinazione del metallo infatti aumenta la luminescenza, l'intensità della fluorescenza e la stabilità dei complessi in soluzione. Sono stati anche riportati altri due esempi di complessi lantanidici in cui uno ione Tb(III) si trova coordinato in uno dei complessi a tre leganti acilpirazolonici e un legante fenantrolinico (figura I.10a) nell'altro a tre leganti acilpirazolonici e ad una trifenilfosfina (figura I.10b). La struttura proposta è stata poi confermata mediante raggi X su cristallo singolo.⁶⁸

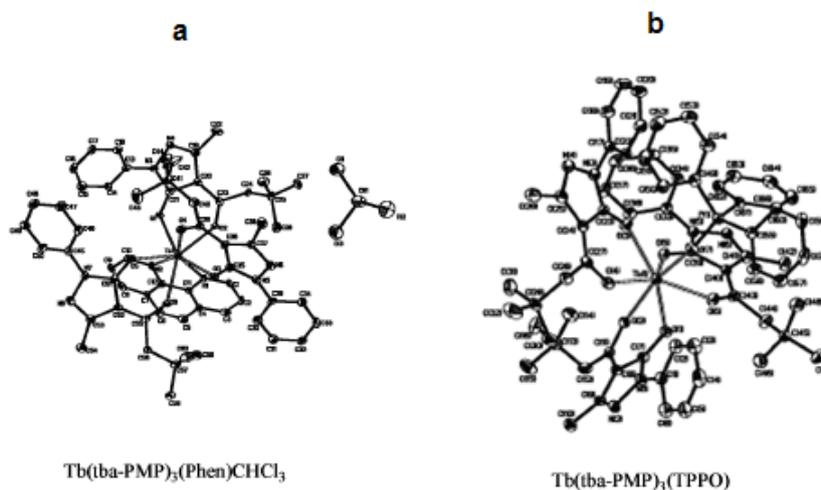
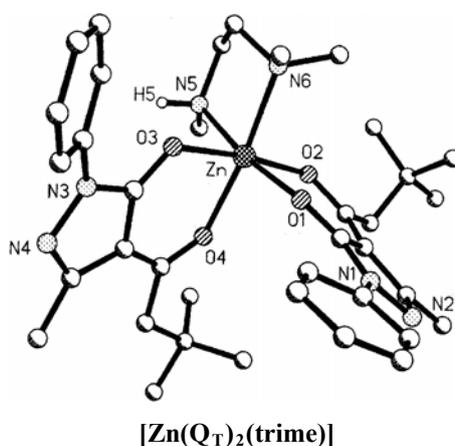


Figura I.10

Studi fotofisici hanno confermato che entrambi i complessi sono luminescenti, ma la luminescenza aumenta nel complesso con la trifenilfosfina rispetto a quello con

la fenantrolina perché in presenza di un legante fenantrolinico diminuisce il trasferimento di energia al metallo.

Per quanto riguarda invece complessi con metalli di transizione, l'unico centro metallico utilizzato è stato lo ione Zn(II). Infatti sono stati sintetizzati e studiati, soprattutto dal punto di vista strutturale, complessi ottaedrici di Zn(II) di formula generale $[Zn(Q_2)L]$ in cui lo ione Zn(II) si coordina a due leganti acilpirazolonici (HQ_T : $R = CH_2C(CH_3)_3$; HQ_C : $R = C_6H_{11}$) ed a un legante N_2 -donatore (2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, trimetiletilendiammina) di cui viene riportato un esempio con il legante trimetilammina.⁶⁹



E' stato dimostrato che questi complessi sono stabili sia in soluzione che in solido per cui si potrebbe seguire questa strategia sintetica per sintetizzare dei nuovi complessi eterolettici di Zn(II) con leganti acilpirazolonici, sfruttando anche la possibilità di introdurre dei sostituenti sui leganti N_2 -donatori in modo tale da ottenere dei complessi con diverse proprietà.

I.4 COMPLESSI DI ZINCO COME MATERIALI INNOVATIVI

Lo Zinco è un metallo bivalente che data la sua posizione nella tavola periodica presenta poche delle proprietà caratteristiche dei metalli di transizione. È considerato un metallo molto versatile grazie alla sua elevata capacità di coordinazione nei confronti di leganti N₂-donatori e N,O-donatori formando complessi con interessanti proprietà.

Lo Zinco è conosciuto soprattutto per il suo ruolo biologico, infatti è uno dei metalli biologicamente più importanti ed apparentemente indispensabile a tutte le forme di vita: è considerato un microelemento ma con un grande ruolo.

È il secondo metallo di transizione, dopo il ferro, più abbondante nel corpo umano, in più è un elemento essenziale per la vita degli organismi in quanto è coinvolto in diversi processi biologici. A differenza di altri metalli, l'accumulo dello ione Zn(II) non comporta effetti tossici, mentre una carenza potrebbe comportare gravi effetti sul sistema immunitario e soprattutto problemi di tipo metabolico.⁷⁰

Lo zinco ha importanti ruoli strutturali in quanto è coinvolto nel mantenimento dell'integrità delle membrane biologiche. Fa parte di moltissimi sistemi enzimatici, è catalizzatore di 300 enzimi diversi coinvolti nel metabolismo proteico, nella produzione di energia, nella divisione cellulare e nella sintesi di acidi nucleici. Le sue funzioni catalitiche derivano dalle sue proprietà di acido di Lewis. E' nota da tempo l'esistenza di zinco proteine che riconoscono sequenze specifiche di basi del DNA e partecipano a processi di regolazione e trascrizione. Sono dette anche fattori di trascrizione e alcune di esse contengono motivi strutturali chiamati Zinco "finger" (dita contenenti zinco) per il fatto che possono inserirsi nel solco della doppia elica del DNA e ripiegarsi come fossero delle dita. Ciò è dovuto alla possibilità che hanno gli ioni metallici di formare legami trasversali all'interno di una stessa proteina. Molti sono i fattori di trascrizione che contengono zinco, il più importante è l'RNA. L'esistenza dei domini Zinco "finger" fu proposta in base alle ricerche del fattore di trascrizione III A.⁷¹ La caratteristica fondamentale delle proteine Zinco "finger" è che esse contengono

unità adiacenti (finger) costituite da un atomo di zinco centrale coordinato a due cisteine e a due istidine. (figura I.11)

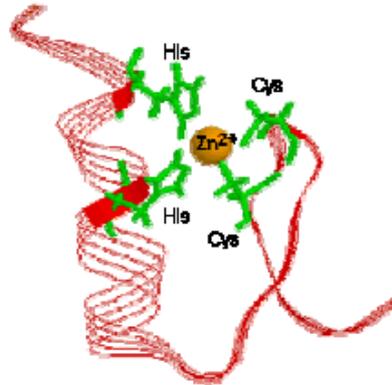


Fig.I.11 Struttura del dominio di Zinco "finger"

Gli Zinco "finger" interagendo con il DNA formano un'elica destrorsa avvolgendo esternamente la doppia elica. (figura I.12)

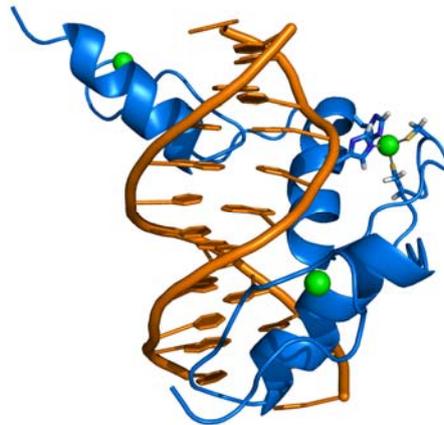


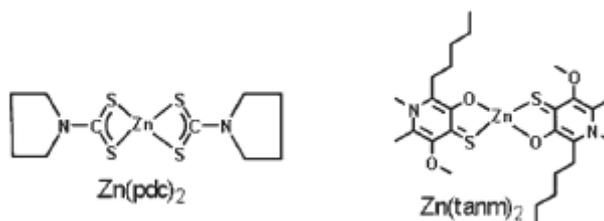
Fig.I.12 Interazioni di una proteina "zinc finger" con frammenti di DNA

Lo zinco "finger" che riconosce particolari siti del DNA, ha numerose potenziali applicazioni in medicina, prima tra tutte la generazione di fattori di trascrizione biomimetici per controllare l'espressione del DNA e per inibire alcuni geni specifici.⁷²

Studi *in vitro* e *in vivo* hanno anche dimostrato che lo zinco può essere un importante regolatore dell'apoptosi cellulare.⁷³

Dal punto di vista biologico è stata largamente studiata la correlazione tra la deficienza di Zn(II) e il diabete mellito.⁷⁴ Tali studi hanno dimostrato che lo zinco è un fattore importante perché esibisce attività insulinomimetica e quindi ha un effetto antidiabetico. Viste queste proprietà la ricerca si è spinta verso la sintesi di complessi metallici basati sullo ione Zn(II) con promettenti proprietà antidiabetiche, anche se non di tipo dichetonico. Dello Zn(II) non ci sono complessi dichetonici riportati in letteratura ma solo complessi con leganti N,N o N,O.

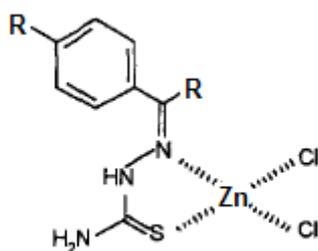
Di recente sono stati sintetizzati due complessi omolettici di Zinco contenenti due leganti N-metil-tioallixina [Zn(tanm)₂] e due leganti N-ditiocarbammato-pirrolidina [Zn(pdc)₂].⁷⁵



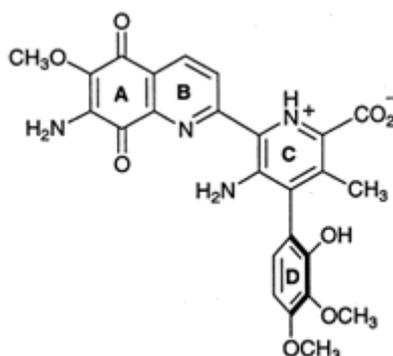
Tali sono stati testati *in vivo* su topi ammalati di diabete mellito ed hanno dimostrato, dopo somministrazione orale, un'alta attività ipoglicemica che sembra essere dovuta alla loro capacità di bloccare l'attivazione del fattore trascrizionale NF-κB nel pancreas.

Inoltre alcuni complessi di zinco sono stati studiati per la loro possibile attività antitumorali.

I tiosemicarbazoni hanno rilevante interesse farmacologico per la loro attività antibatterica, antivirale e antitumorale. La loro attività antitumorale è esaltata mediante la coordinazione con metalli di transizione e con lo Zinco. I complessi con lo Zinco hanno mostrato attività citotossica simile a quella del *cis*-platino. Questa attività è specifica anche contro le cellule Pam-*ras* resistenti al *cis*-platino che esprimono marcatamente l'*H-ras* oncogene. Il trattamento di queste cellule con tali complessi di Zinco, a concentrazioni μM, causa morte cellulare per apoptosi.⁷⁶

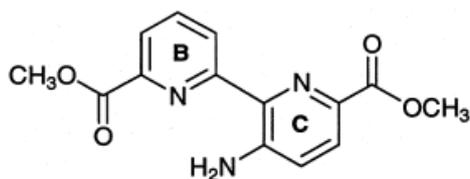


La streptonigrina è un antibiotico con struttura aminochinolinica che presenta importanti effetti su diversi tipi di tumore umano.



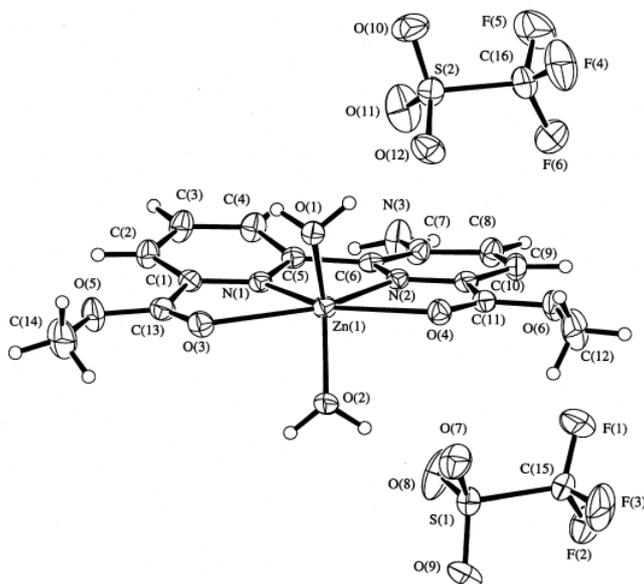
Streptonigrina

Alcuni metalli di transizione, tra cui lo ione zinco, sono stati coordinati alla streptonigrina, e sembrano essere coinvolti nella frammentazione del DNA attraverso o complessazione diretta con il farmaco o formazione di radicali ossidrilici vicino al DNA, ma il ruolo esatto del metallo nel meccanismo d'azione non è del tutto chiaro.⁷⁷ Diversi studi su complessi modello con leganti che hanno in comune con la streptonigrina alcuni siti di coordinazione hanno messo in evidenza che la struttura e la stabilità sono solvente-dipendenti.⁷⁸

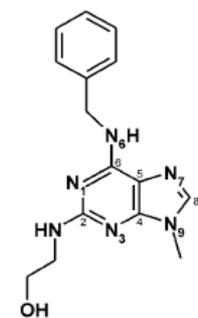


Nucleo base Streptonigrina

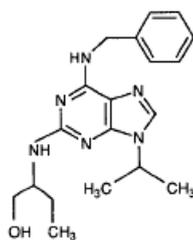
Questo legante è stato complessato con lo zinco e si è ottenuta la struttura, allo stato solido, che fornisce utili informazioni sul sito di legame del metallo e che può essere usata come base per studiare complessi metallici della streptonigrina.



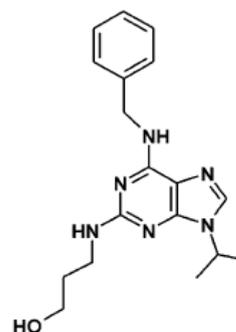
Una delle caratteristiche principali delle cellule cancerogene è l'anormale divisione cellulare dovuta ad una iperattivazione dei CDKs o per via di mutazioni e delezioni agli inibitori naturali CDK. Per questo motivo parecchi inibitori farmacologici di CDKs sono stati sviluppati e valutati come nuova generazione di chemioterapici antitumorali incluse le 2,6,9-purine trisostituite (che hanno come nucleo base l'adenina) quali l'olomucina, la bohemina ed il R-Roscovitina, che è stato approvato per la fase II dei trials clinici come farmaco antitumorale.



Olomucina

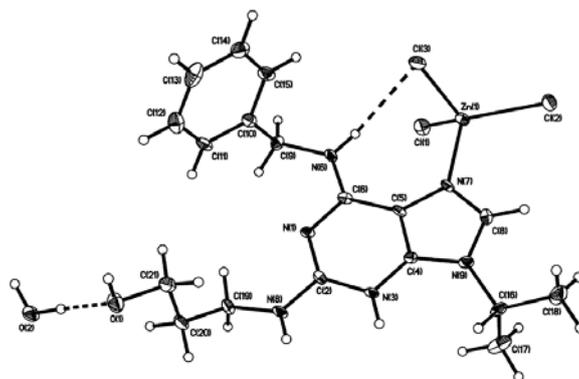


R-Roscovitina



Boemina

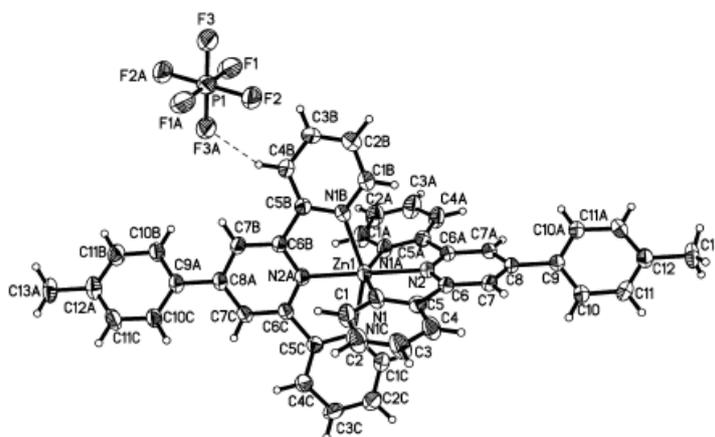
Sono stati effettuati diversi studi riportanti l'interazione tra la base purinica adenina con lo ione zinco e su questa base sono stati sintetizzati i primi complessi di zinco con bhoemine ed olomucina.



[Zn(BohH⁺)Cl₃] H₂O

Questi complessi mostrano attività citotossica, sulle linee cellulari tumorali quali G-361, HOS, K-562e MCF7, maggiore rispetto a quella dei rispettivi leganti.⁷⁹

Di recente è stata anche studiata l'interazione con il DNA e le proprietà citotossiche di complessi ionici omolettici con una terpiridina sostituita con adenina (atpy) e una terpiridina senza sostituenti (tppy): [Zn(atpy)₂](PF₆)₂ e [Zn(tppy)₂](PF₆)₂.⁸⁰ Di uno di questi complessi è stata anche effettuata un'analisi strutturale confermando la struttura proposta.

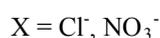
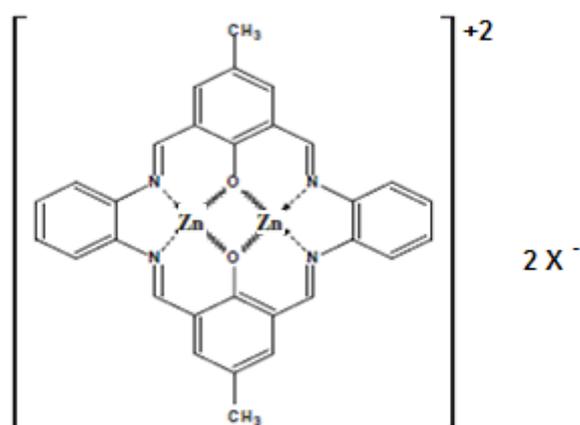


[Zn(tppy)₂][PF₆]₂

Gli studi di interazione con il DNA, mediante dicroismo circolare, hanno confermato che i complessi interagiscono con il DNA e in particolare il complesso con la terpiridina sostituita con l'adenina ($[\text{Zn}(\text{atpy})_2](\text{PF}_6)_2$) induce un cambiamento nella struttura del DNA più significativo rispetto al complesso con la terpiridina senza sostituenti ($[\text{Zn}(\text{tppy})_2](\text{PF}_6)_2$). Per quanto riguarda invece gli studi di citotossicità nei confronti di diverse linee cellulari, hanno confermato che il complesso più attivo è quello del legante terpiridinico non sostituito ($\text{IC}_{50} \cong 0.43\text{--}1.81 \mu\text{M}$).

Inoltre alcuni complessi di $\text{Zn}(\text{II})$ mostrano interessanti proprietà fotofisiche come la luminescenza nel visibile rendendoli buoni candidati materiali emissivi (LED_s) o per analisi biomediche (Risonance Magnetic Imaging).⁸¹

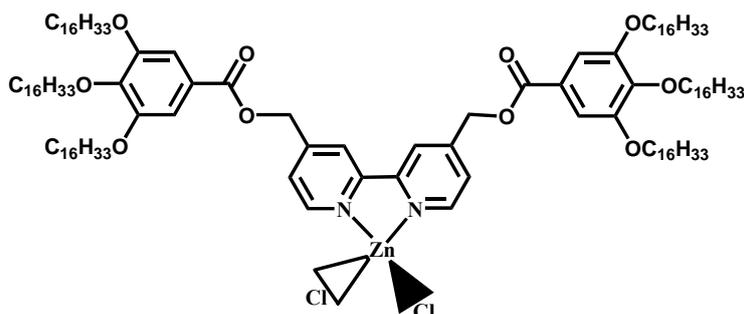
Per esempio, a tale scopo, sono stati sintetizzati due complessi macrociclici con differenti anioni.⁸²



Di tali complessi sono stati studiati le proprietà luminescenti e la stabilità in soluzione. Essi non solo sono stabili in soluzione ma presentano un'emissione a 500 nm e quindi nel verde. Questi risultati rendono tali complessi buoni candidati per diverse applicazioni come materiali emissivi.

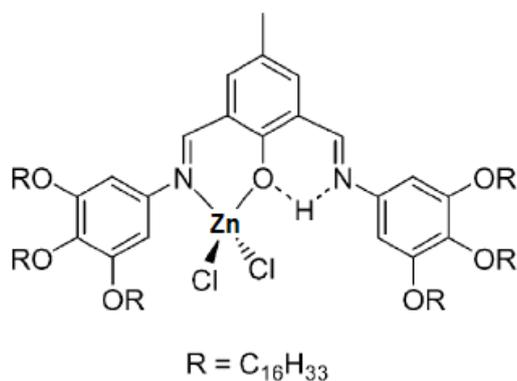
Inoltre utilizzando dei leganti N,N o N,O chelanti funzionalizzati con lunghe catene terminali sono state introdotte nei complessi di $\text{Zn}(\text{II})$ anche proprietà

liquido cristalline. Per quanto riguarda complessi di Zn(II) con leganti N,N-donatori, sono stati riportati una serie di complessi tetraedrici con proprietà liquido-cristalline, in cui uno ione Zn (II) si trova coordinato ad un legante non mesomorfo 2,2'-bipiridinico sostituito in posizione 4,4' con anelli aromatici esacatenari.⁸³

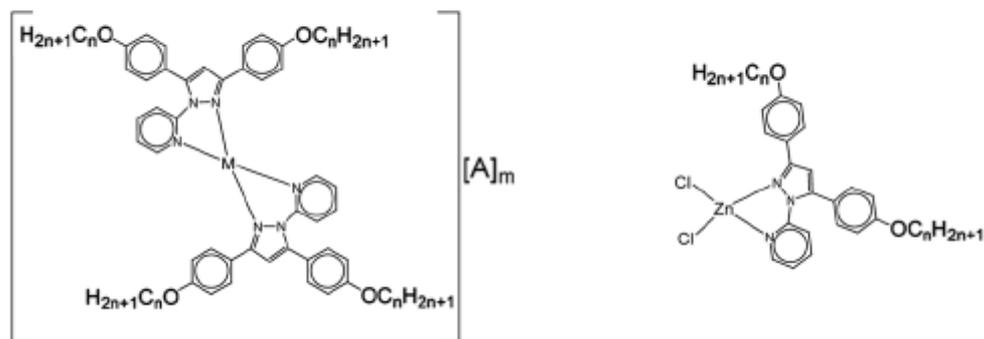


Tali complessi presentano mesofasi colonnari esagonali indotte dalla formazione di dimeri e la mesofase dipende dalle interazioni intermolecolari (legami a idrogeno, contatti C-H- π e π - π) che si verificano a carico del core aromatico.

Invece, per quanto riguarda i leganti N,O-donatori, di recente è stato riportato un esempio di complesso neutro di Zn(II) tetraedrico che presenta una mesofase colonnare rettangolare.⁸⁴



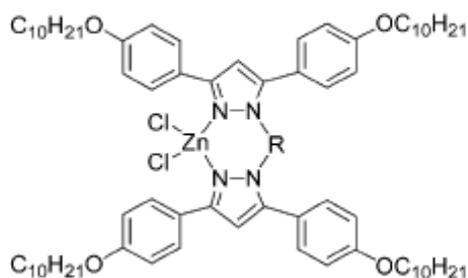
Un ulteriore esempio di complessi di Zn(II) mesogenici è costituito da complessi tetraedrici, sia ionici che neutri, contenenti derivati pirazolipiridinici.⁸⁵



Tutti i complessi contenenti lunghe catene alchiliche adottano una forma molecolare rod-like che favorisce la comparsa di una mesofase lamellare SmA.

Molto interessante è la coniugazione delle proprietà di luminescenza e quelle liquido cristalline. Infatti complessi di Zn(II), per i quali si ha la combinazione della fluidità e dell'abilità orientazionale con le proprietà luminescenti, possono attualmente rappresentare un'interessante classe di materiali multifunzionali nel campo dell'optoelettronica.⁸⁶

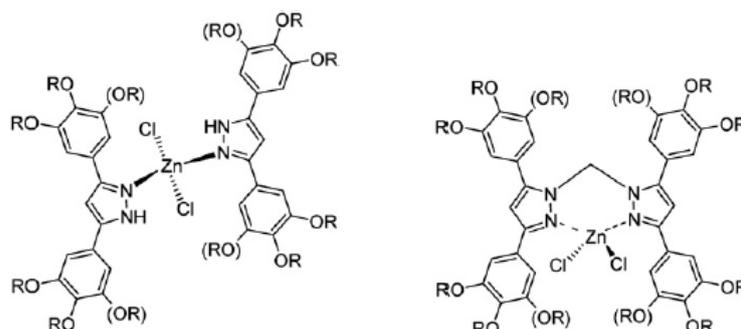
Il primo complesso di Zn(II) sintetizzato che manifesta contemporaneamente proprietà liquido-cristalline e fluorescenza è un complesso in cui un dimero pirazolinico si coordina allo ione Zn(II) attraverso i due azoti pirazolicci.⁸⁷



In tale complesso il centro metallico è parte di un anello chiuso a sette membri e questa peculiarità combinata con la flessibilità del gruppo etilenico dell'anello minimizzano l'ingombro sterico del centro tetraedrico favorendo l'induzione di un mesomorfismo lamellare (SmA e SmC). Preliminari studi riguardo le proprietà

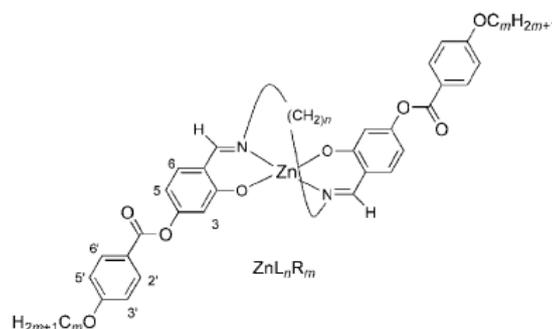
ottiche del complesso mostrano che il complesso presenta un'intensa fluorescenza a 365 nm, che rispetto al legante libero, aumenta e si sposta verso il rosso.

Nuovi metallomesogeni con proprietà luminescenti e proprietà liquido cristalline, già presenti a temperatura ambiente, sono stati ottenuti sintetizzando complessi di Zn(II) a partire da pirazoli policatenari e bispirazoli.⁸⁸



Sono dei complessi tetraedrici con una struttura molecolare non convenzionale rispetto ai comuni cristalli liquidi rod o disk-like. Questa struttura consiste di un nucleo non planare dovuto alla presenza degli spaziatori metilenici e/o alla coordinazione tetraedrica intorno al metallo. In tali complessi giocano un ruolo importante il numero e la lunghezza delle catene nel determinare mesomorfismo lamellare o colonnare. Gli studi fotofisici effettuati inoltre indicano che tali complessi emettono nel blu.

Recentemente sono stati sintetizzati nuovi complessi mesomorfici tetraedrici di Zn(II) contenenti due identici frammenti Salen (sostituiti con catene terminali) connessi da uno spaziatore flessibile di lunghezza variabile.⁸⁹

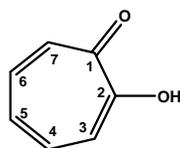


Le proprietà termiche dei complessi sono state studiate ed è stato osservato che presentano una mesofase SmC e la natura della mesofase è influenzata dal rapporto tra la lunghezza della catena terminale e la lunghezza del ponte centrale. Studi fotofisici indicano che i complessi emettono nel blu, con alte rese quantiche, per cui possono essere dei buoni candidati per la preparazione di OLEDs (organic light-emitting devices).

Una classe di leganti recentemente esplorata nei confronti dello ione Zn(II) è quella dei leganti dichetonici tropoloni.

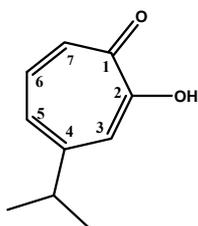
I.5 IL TROPOLONE E I SUOI DERIVATI: NATURALI E VERSATILI LEGANTI BIDENTATI

Il tropolone (HTrop) o 2-idrossi-2,4,6-cicloeptatrienone, un composto contenente un anello aromatico a sette membri, può essere classificato come un α -dichetone capace di agire, dopo deprotonazione, come forte legante chelante bidentato O_2 -donatore nei confronti di ioni metallici. Fu identificato per la prima volta nel 1945 da Dewar come costituente strutturale dell'acido stipitatico, un prodotto del metabolismo di certe specie di muffe del genere *Penicillium*.⁹⁰ Alcuni anni dopo la struttura fu confermata e si scoprì che questo composto era un metabolita del batterio *Pseudomonas species*.⁹¹



Trop

Esistono molti derivati naturali del tropolone ma il più importante è l'inochitiolo o 2,4-isopropiltropolone, principale costituente del legno di *Thujopsis dolabrata* Sieb. e Zucc. Var. *hondai*. Esso è strutturalmente molto simile al tropolone e ne differisce per la presenza di un gruppo isopropilico in posizione 4.



hkt

Da molti anni il tropolone e i suoi derivati hanno attratto l'attenzione soprattutto in campo biologico, visto che numerosi studi effettuati hanno confermato le loro numerose attività quali: antibatterica, antifungina, antivirale, antinfiammatoria, inibitore della crescita delle piante, insetticida e citotossica.⁹²

Negli ultimi anni maggiore attenzione è stata rivolta proprio all'attività citotossica di questi composti, specialmente nei confronti del tumore alla prostata.⁹³

In particolare è stato studiato l'effetto dell'inochitiolo sulla linea cellulare LNCaP, la linea del tumore alla prostata più studiata *in vitro* in quanto possiede tutte le caratteristiche del tumore prostatico tra cui un'alta risposta agli androgeni, l'espressione di un recettore androgenico mutante (AR), la produzione di PSA che è il marker tumorale specifico per la valutazione del tumore prostatico.

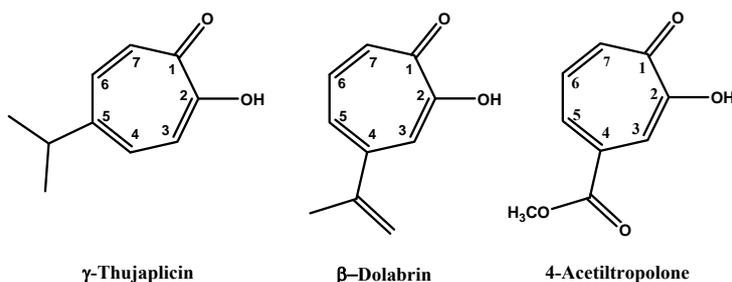
Tali studi hanno confermato che l'inochitiolo: sopprime la crescita cellulare e la sintesi del DNA; causa una down-regulation dell'espressione del recettore androgenico e del PSA; blocca il legame degli androgeni al recettore nelle linee cellulari prostatiche tumorali.⁹³ In più, uno studio ha rilevato che le linee cellulari prostatiche tumorali LNCaP e PC-3 sono in grado di accumulare alti livelli di zinco, il quale è responsabile della progressione del tumore.⁹⁴ Tuttavia, il meccanismo preciso di come lo zinco interagisca con il recettore androgenico ancora è del tutto sconosciuto.

L'azione antitumorale dell'inochitiolo è stata attribuita alla sua struttura dichetonica, che facilita la formazione di chelati metallici in presenza di diversi ioni metallici dando luogo a strutture aromatiche delocalizzate. Il Trop inibisce la sintesi del DNA cellulare perché sopprime l'attività della ribonucleotide riduttasi, chelandosi con il ferro presente nella parte catalitica dell'enzima. Inoltre è stato anche dimostrato che l'inochitiolo chelato con lo zinco induce apoptosi di diverse linee cellulari.⁹⁵

Gli studi sulle proprietà chimico-fisiche e quelle biologiche dei troponoidi hanno permesso di delineare le relazioni struttura-attività e attribuire le loro proprietà farmacologiche soprattutto ai sostituenti sull'anello aromatico a sette membri.

È stato quindi dimostrato che introducendo nel tropolone, in posizione 4, un gruppo isopropilico (inochitiolo) si ha un incremento dell'attività batteriostatica.⁹⁶

In più, è stata investigata e confrontata la citotossicità di altri tre derivati naturali della stessa pianta da cui è stato estratto l'inochitiolo: il γ -thujaplicin, β -dolabrin e 4-acetiltropolone.



In particolare, i leganti γ -thujaplicin e β -dolabrin hanno dimostrato un'attività citotossica su alcune linee cellulari tumorali dello stomaco,⁹⁷ con γ -thujaplicin più attivo di β -dolabrin, mentre il 4-acetiltropolone non mostra alcuna attività citotossica.

Quindi si può affermare che modifiche nella struttura del tropolone possono influenzare l'attività biologica.

La struttura dei troponoidi, oltre a giocare un ruolo importante nelle loro proprietà farmacologiche, può essere anche sfruttata per la sintesi di nuovi leganti con proprietà liquido cristalline.

Fino a poco tempo fa, per la sintesi di composti con proprietà mesomorfe, generalmente veniva utilizzato come unità strutturale un sistema aromatico a sei membri e la preparazione di nuovi composti con anelli più grandi aveva ricevuto poca attenzione. Tuttavia, recentemente è stato ritenuto importante estendere la progettazione molecolare verso sistemi non convenzionali e si è pensato di utilizzare la struttura a sette membri del tropolone per la sintesi di nuovi leganti liquido cristallini.

In particolare, si è visto che l'anello tropolonico contenente il gruppo carbonilico in C1 possiede un largo momento dipolo (3.5 D) che favorisce la formazione di una struttura a strati.⁹⁸ In più il gruppo carbonilico è in grado di agire come accettore di legami a idrogeno inter- e intra-molecolari. Infatti, quando in posizione C2 è presente un gruppo acilico, il gruppo carbonilico agisce come accettore e si ha una migrazione del gruppo acilico da C2 a C1. Questo meccanismo è definito riarrangiamento "1,9" sigmatropico e gioca un ruolo importante, in quanto favorisce la comparsa di una mesofase in tali composti. (figura I.13)

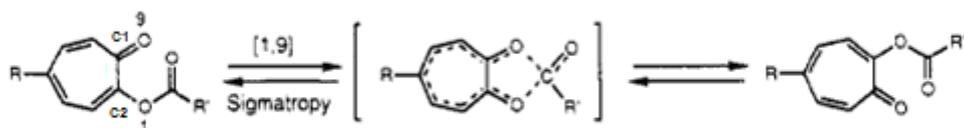


Fig.I.13 Riarrangiamento “1,9” sigmatropico

Per dimostrare l'importanza del riarrangiamento “1,9” sigmatropico nel determinare la comparsa della mesofase, sono stati sintetizzati e caratterizzati derivati tropolonici diversamente sostituiti in posizione C2.⁹⁹(figura I.14)

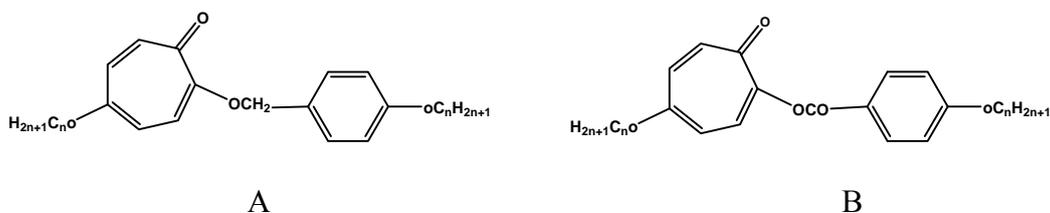


Fig.I.14 Derivati tropolonici sostituiti in posizione C2

I derivati sostituiti con gruppi benzilossi (figura I.4A), a differenza dei derivati sostituiti con i gruppi benzoilossi (figura I.4B), non presentano proprietà liquido cristalline. Visto che nel primo caso non si verifica l' “1,9” sigmatropismo è certo, quindi, che questo meccanismo è il principale responsabile delle proprietà mesomorfiche dei derivati 2-benzoilossitropoloni. Tali derivati tropolonici presentano varie mesofasi dipendenti dalla lunghezza della catena alchilica. Infatti, catene lunghe promuovono una mesofase smettica, mentre catene corte promuovono una mesofase nematica.

Di recente sono stati riportati anche dei leganti tropolonici sostituiti con gruppi chirali colesterici connessi all'anello tropolonico mediante gruppi esterei o ammidici.^{100, 101} (figura I.15)

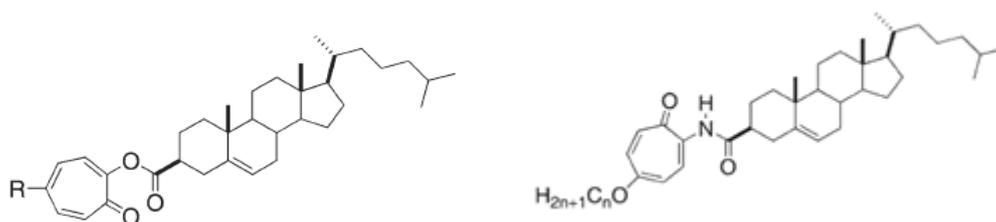


Fig.I.15 Strutture di troponoidi esteri e ammidi con colest-5-ene-3- β -carbossilati

Entrambi i troponoidi, quando sono sostituiti in posizione 5 con lunghe catene terminali presentano una mesofase di tipo chirale, termicamente più stabile nel caso degli esteri.

I.5.1 Complessi metallici dei tropolonati omolettici

L'anione tropolonato come legante bidentato può formare un anello chelato a cinque termini complessandosi con diversi ioni metallici. In letteratura sono riportati diversi dati strutturali riguardanti sia semplici specie monomeriche che specie polimeriche.¹ In particolare il tropolone è stato utilizzato con successo per la sintesi di complessi omolettici di formula generale $[M(\text{trop})_2]$ con diversi ioni metallici: Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II), Zn(II), Pb(II), Fe(II), Mn(II), Hg(II), Sn(II), Be(II), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II).

Dal punto di vista applicativo i complessi omolettici derivanti dai leganti tropolonici, sono stati esaminati sia per le loro proprietà biologiche che per le loro potenzialità nel campo dei materiali liquido cristallini o emissivi.

In particolare per quanto riguarda le proprietà biologiche, in letteratura è riportato un complesso omolettico di Zn(II), $(\text{Zn}(\text{hkt})_2)$, che ha dimostrato avere, *in vitro*, proprietà antidiabetiche e insulino-mimetiche.¹⁰²

Dal punto di vista strutturale è stato constatato che la sfera di coordinazione dello Zn(II) tende ad essere completata dando luogo a complessi con una coordinazione ottaedrica. Infatti sono stati effettuati degli studi su due complessi di Zn(II) contenenti il tropolone e il suo derivato inochitiolo, in cui lo ione metallico si coordina a due molecole di legante dichetonico, con delle differenze strutturali importanti.¹⁰³ (figura I.16)

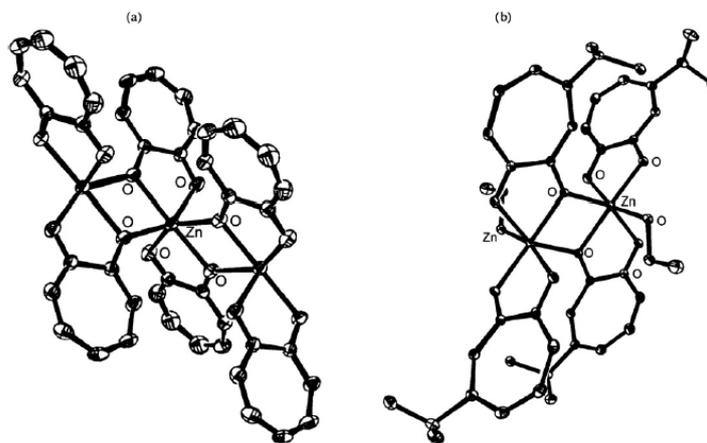
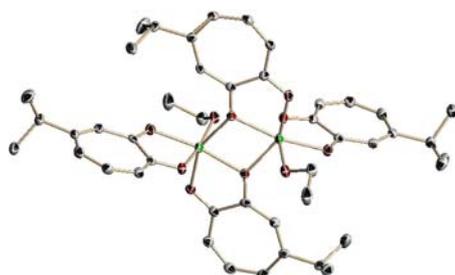
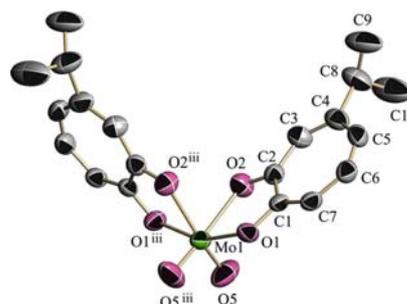
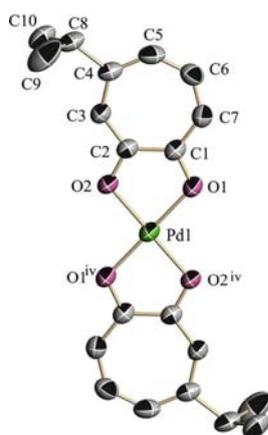
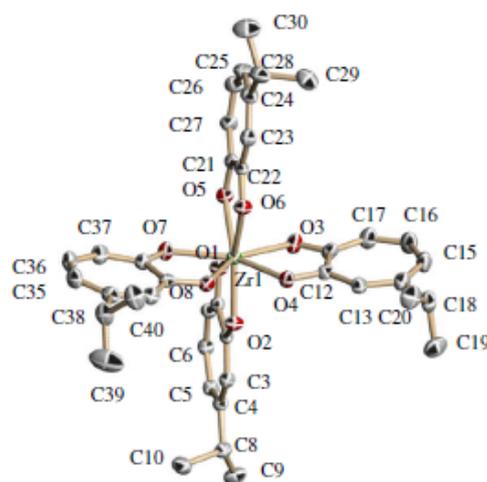
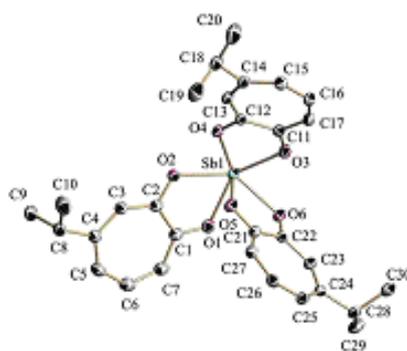


Fig.I.16 Struttura di $[Zn(trop)_2]_n$ (a), e $[Zn(hkt)_2(C_2H_5OH)_2]$ (b)

Come si vede infatti dalle figure relative ai due complessi, il complesso del tropolone (figura I.10a) è una struttura polimerica $[Zn(trop)_2]_n$, in cui ogni legante tropolonato contemporaneamente chela uno ione $Zn(II)$ e funge da ponte per uno ione $Zn(II)$ adiacente, formando così un polimero di coordinazione in cui i romboidi Zn_2O_2 si alternano in maniera ortogonale formando un ottaedro distorto. Il complesso dell'inochitiolo invece, $Zn(hkt)_2$ (figura I.10b), può essere considerato un frammento dimerico, in quanto due leganti inochitoli sono sempre chelati ortogonalmente ad uno ione zinco, ed un legante inochitoliolo funge da ponte per lo ione $Zn(II)$ adiacente. La sfera di coordinazione dello zinco viene completata da una molecola di etanolo, e per questo viene chiamata addotto di etanolo. Ne risulta che il secondo ottaedro è più regolare del primo e questo è dovuto al legante monodentato più flessibile e cioè all'etanolo.

Dello stesso legante inochitiolo sono stati anche sintetizzati numerosi complessi con diversi ioni metallici ($Mg(II)$, $Mn(II)$, $Ni(II)$, $Mo(VI)$, $Pd(II)$, $Sb(III)$, $Bi(III)$, $Fe(III)$, $Ti(IV)$, $K(I)$, $Ba(II)$, $Zr(IV)$ and $Hf(IV)$) e diversa geometria di coordinazione strettamente dipendente dallo ione metallico utilizzato.¹⁰⁴ L'analisi strutturale mediante diffrazione a raggi X su cristallo singolo, ha chiarito la struttura molecolare di tali complessi, i quali sono stati classificati in diverse famiglie in base alla geometria di coordinazione intorno al metallo. Per cui sono stati sintetizzati e studiati complessi con strutture dimeriche, complessi ottaedrici, quadrato planari, tris- chelati e tetra- chelati.

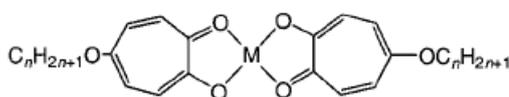
**[Mg(hkt)₂(EtOH)₂]*****cis*-[MoO₂(hkt)₂]****[Pd(hkt)₂]****[Zr(hkt)₄] CH₃COCH₃****[Sb(hkt)₃]**

Di tali complessi è stata anche studiata l'attività antimicrobica valutata in termini di concentrazione minima inibitoria (MIC) in base alla solubilità in due diversi sistemi (sospensioni acquose e soluzioni bifasiche). Mostrano una modesta attività antimicrobica i complessi testati dopo sospensione in acqua, mentre presentano un'elevata attività antimicrobica i complessi sciolti in cloroformio e testati in soluzioni bifasiche ([Fe(hkt)₃], [Ti(hkt)₂Cl₂], [Hf(hkt)₄], [In(hkt)₃]). Quindi

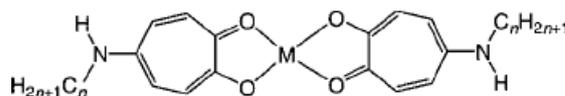
L'attività antimicrobica di tali complessi dipende non solo dal metallo ma anche dalla solubilità.

Introducendo opportuni sostituenti sull'anello tropolonico, è possibile indurre nei complessi risultanti anche altre proprietà. Per esempio lunghe catene terminali possono indurre proprietà liquido cristalline.

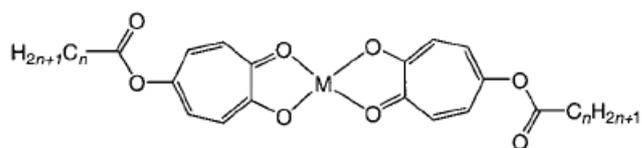
Infatti, è stata proposta una nuova classe di metallomesogeni in cui il centro metallico è costituito da Cu(II), Zn(II), Ni(II) e VO(IV), coordinato a due leganti tropolonici sostituiti in posizione 5 con gruppi di diversa natura di cui però non ci sono studi riguardo la loro struttura a raggi X.^{105, 106}



M = Cu(II); Zn(II); Ni(II); Co(II); VO(IV)



M = Cu(II); Ni(II)



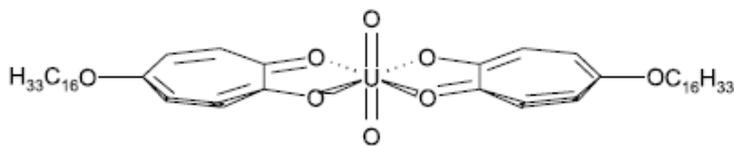
M = Cu(II); VO(IV)

Per tutti questi complessi è emerso che le loro proprietà mesogeniche dipendono da più fattori: la lunghezza della catena terminale, il tipo di gruppo che connette la catena terminale al core tropolonico e la natura del metallo. Infatti sono metallomesogeni solo i derivati con catene terminali abbastanza lunghe ($C > 14$) e quelli quadrato-planari di Cu(II) e Ni(II), sostituiti con gruppi esterei.

Tali complessi presentano però alte temperature di fusione e di conseguenza una bassa stabilità termica che ne limita il loro utilizzo in campo applicativo.

Per tale motivo si è pensato di estendere la sintesi a metalli che favoriscono l'insorgenza di interazioni intermolecolari tali da consentire la formazione di

complessi con basse temperature di fusione. È stato quindi sintetizzato il primo metallomesogeno con l'uranio.¹⁰⁷



[UO₂(5-esadecilossitropolone)₂]

Tale complesso presenta una temperatura di fusione più bassa rispetto ai complessi di rame sintetizzati precedentemente e questo implica una maggiore stabilità termica e quindi un maggiore utilizzo in campo applicativo. Infatti sono stati proposti per essere utilizzati come agenti di contrasto per analisi mediche nella risonanza magnetica nucleare (MRI).

Essendo il tropolone adatto per la sintesi di complessi ad alto numero di coordinazione, è stato anche utilizzato per la sintesi di complessi con ioni del blocco f e quindi di Ln(III) con proprietà di luminescenza. Infatti dopo deprotonazione i due atomi di ossigeno del tropolone possono chelare direttamente il gruppo cromoforo lantanidico. (figura I.17)

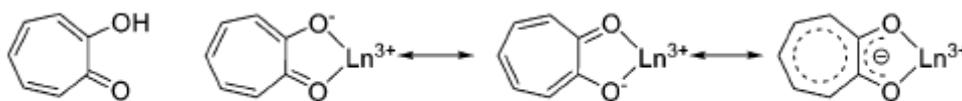
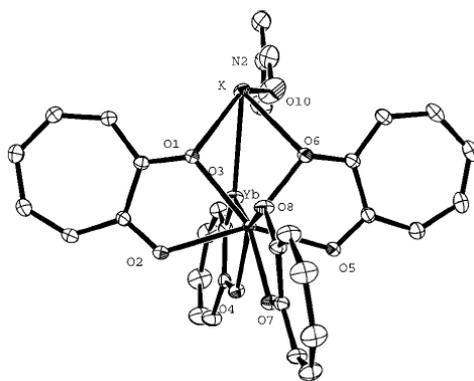


Fig. I.17 Modi di coordinazione del tropolone con ioni Ln(III)

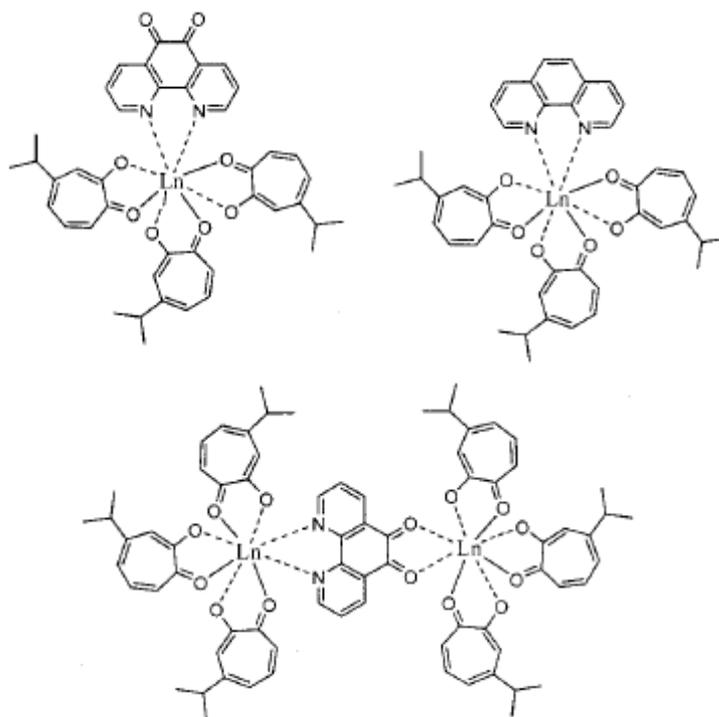
Sono stati quindi sintetizzati diversi complessi lantanidici del tipo K[Ln(trop)₄] (Ln(III) = Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺) in cui al centro metallico sono coordinati quattro leganti tropolonici, con una geometria dodecaedrica leggermente distorta.^{108, 109}

**K[Yb(trop)₄]**

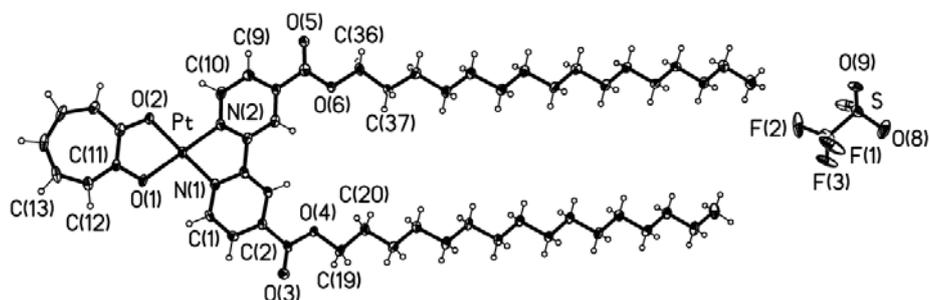
Tali complessi emettono nella regione del NIR con buone rese quantiche, per cui possono essere considerati dei buoni candidati come dispositivi di illuminazione e elettroluminescenti per LEDs (light-emitting diodes).

I.5.2 Complessi metallici dei tropolonati eterolettici

I complessi omolettici del tropolone rappresentano il punto di partenza per la sintesi dei pochi esempi di complessi eterolettici presenti in letteratura. Infatti sono stati sintetizzati complessi lantanidici sia mono che polinucleari, a partire da complessi omolettici [Ln(hino)₃], con Eu(III), Er(III) e Yb(III) in cui la sfera di coordinazione del metallo è stata completata da un legante azotato aromatico come la fenantrolina, rispettivamente di formula generale [Ln(hino)₃(L)] e [(Ln(hino)₃)₂(L)] (L= 1,10-fenantrolina, 5,6-dione-1,10-fenantrolina).¹¹⁰



Tali complessi sono stati studiati e caratterizzati soprattutto dal punto di vista fotofisico. Tali studi hanno confermato che l'introduzione del legante fenantrolinico non solo induce un'elevata stabilità dei complessi, sia in soluzione che in solido, ma comporta anche una più elevata fluorescenza. Infatti confrontando i tempi di vita dei complessi eterolettici e di quelli omolettici di partenza si è visto che i primi hanno tempi di vita ($\tau > 2.10 \mu\text{s}$) più lunghi rispetto ai complessi omolettici ($\tau = 1.80 \mu\text{s}$), ed i complessi eterolettici mostrano un'efficiente emissione nel NIR per cui rappresentano dei buoni candidati come materiali attivi per la realizzazione di amplificatori plastici per telecomunicazioni. Quando, invece, come legante azotato viene utilizzata una 2,2'-bipiridina sostituita con una lunga catena esterea, sono stati ottenuti complessi eterolettici ionici di Pt(II) e Pd(II), in cui al centro metallico si coordinano da una parte il tropolone e dall'altra una bipiridina, mentre il controione è il triflato.¹¹¹



Di tali complessi sono state studiate le proprietà citotossiche nei confronti di due linee cellulari prostatiche tumorali, LNCaP e DU145, dimostrando una buona attività citotossica soprattutto in DU145 ($\text{IC}_{50} \cong 20 \mu\text{M}$) comparabile con quella del cisplatino ($\text{IC}_{50} \cong 33 \mu\text{M}$).

I risultati ottenuti confermano che la sintesi di complessi eterolettici dichetonici è una strategia di successo per il drug design di complessi metallici come potenziali farmaci antitumorali, per cui questo lavoro costituisce un punto di partenza per il lavoro della presente tesi.

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITOLO I

- [1] P. A. Vigato, V. Peruzzo, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.*, 253, **2009**, 1099.
- [2] G. Aromí, P. Gamez, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* 252, **2008**, 964.
- [3] T. Jüstel, H. Nikol, *Adv. Mater.*, 12, **2000**, 527.
- [4] S. Capecchi, O. Renault, D.-G. Moon, M. Halim, M. Etchells, P.J. Dobson, O.V. Salata, V. Christou, *Adv. Mater.*, 12, **2000**, 1591.
- [5] A.E. Merbach, E. Toth, *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging*, Wiley, Chichester, **2001**;
- [6] P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. B. Lauffer, *Chem. Rev.*, 99, **1999**, 2293.
- [7] Y. G. Galyametdinov, L. V. Malykhina, W. Haase, K. Driesen, K. Binnemans, *Liq. Cryst.*, 29, **2002**, 1581.
- [8] C. Adachi, M. Baldo, M. E. Thompson, R. S. Forrester, *J. Appl. Phys.*, 90, **2001**, 5048.
- [9] A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.*, 22, **2007**, 222.
- [10] L. Claisen, E. F. Ehrhardt, *Chem. Ber.*, 22, **1889**, 1009.
- [11] R. Y. Wang, D. T. Song, S. M. Wang, *Chem. Commun.*, **2002**, 368.
- [12] G. Aromí, S. Parsons, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, E. J. L. Mc-Innes, *Chem. Commun.*, **2005**, 5038.
- [13] B.L. Chen, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Chem. Commun.*, **2003**, 2166.
- [14] J. P. Leonard, *Top. Curr. Chem.*, 281, **2007**, 1.
- [15] C. J. Jones, *d-and f-Block Chemistry*, The Royal Society, **2002**.
- [16] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Chimica inorganica*, Piccin **1999**.
- [17] J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 29, **1990**, 1304.
- [18] K. Binnemans, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Eds: K. A. Gschneidner, Jr, J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky), Elsevier, Amsterdam, Netherlands, **2005**, 107.
- [19] F. J. Stemers, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, **1995**, 9408.

- [20] N. Armaroli, G. Accorsi, F. Barigelletti, S.M. Couchman, J. S. Fleming, N. C. Harder, J. C. Jefery, K. L. V. Mann, L.J. A. McCleverty, H. Rees, S. R. Starling, M. D. Ward, *Inorg. Chem.*, **38**, **1999**, 5769.
- [21] C. G. Piguet, J. C. Bünzli, G. Berardinelli, C. G. Bochet, P. Froidevaux, *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 83.
- [22] G. Muller, J. P. Richl, K.J. Schenk, G. Hopfgartener, C. Piguet, J-C. G. Bünzli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 3101.
- [23] P. G. Sammes, G. Yahiolu, *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, 327.
- [24] G. Accorsi, A. Listorti, K. Yoosaf, N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, **2009**, 1690.
- [25] J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.*, **102**, **2002**, 2357.
- [26] D. Parker, R. S. Dickins, H. Puschmann, C. Crossland, J. A. K. Howard, *Chem. Rev.*, **102**, **2002**, 1977.
- [27] N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, **123**, **1993**, 201.
- [28] G. F. de Sa, O. L. Malta, C. D. Donega, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva, *Coord. Chem. Rev.*, **196**, **2000**, 165.
- [29] P. Gawryszewska, J. Sokolnicki, J. Legendziewicz, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, **2005**, 2489.
- [30] K. Wang, Y. Cheng, X. Yang, R. Li, *Met. Ions Biol. Syst.*, **40**, **2003**, 707.
- [31] C. H. Evans, *Triends Biochem. Sci.*, **1983**, 445.
- [32] D. M. Kramsch, A. J. Aspen, C. S. Apstein, *J. Clin. Invest.*, **65**, **1980**, 967.
- [33] F. Rosch, E. Forssell-Aronsson, *Met. Ions Biol. Syst.*, **42**, **2004**, 77.
- [34] S. P. Fricker, *Chem. Soc. Rev.*, **35**, **2006**, 524.
- [35] G. Accorsi, A. Listorti, K. Yoosaf, N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, **2009**, 1690.
- [36] Y. Song, J. Xu, L. Ding, Q. Hou, J. Liu, Z. Zhu, *J. Inorg. Biochem.*, **103**, **2009**, 396.
- [37] F. Wang, X. Wu, F. Wang, S. Liu, Z. Jia, J. Yang, *J. Fluorescence*, **1**, **2006**, 53.
- [38] H. Hatcher, R. Planalp, J. Cho, F. M. Torti, S. V. Torti, *Cell. Mol. Life Sci.*, **65**, **2008**, 1631.
- [39] J. Ravindran, S. Prasad, B. B. Aggarwal, *The AAPS Journal*, **11**, **2009**, 495.

- [40] A. Bellusci, G. Barberio, A. Crispini, M. Ghedini, M. La Deda, D. Pucci, *Inorg. Chem.*, **44**, **2005**, 1818.
- [41] Q. Ma, Y. Zheng, G. Accorsi, N. Accorsi, M. Bolognesi, *Inorg. Chim. Acta*, **362**, **2009**, 3181.
- [42] C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, B. Donnio, D. Guillon, *Chem. Commun.*, **2006**, 3755.
- [43] K. Binnemans, C. Görrler-Walrand, *Chem. Rev.*, **102**, **2002**, 2303.
- [44] E. Terazzi, S. Suarez, S. Torelli, H. Nozary, D. Imbert, O. Mamula, J. P. Rivera, E. Guillet, J. M. Benech, G. Bernardinelli, R. Scopelliti, B. Donnio, D. Guillon, J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, **2006**, 157.
- [45] K. Binnemans, *J. Mater. Chem.*, **19**, **2009**, 448
- [46] a) C. Piechocki, J. Simon, J. J. André, D. Guillon, P. Petit, A. Skoulios, P. Weber, *Chem. Phys. Lett.*, **122**, **1985**, 124. b) K. Binnemans, S. De Feyter, F. C. De Schryver, B. Donnio, D. Guillon, *Chem. Mater.*, **15**, **2003**, 2930.
- [47] a) Yu. G. Galyametdinov, G. I. Ivanova, I. V. Ovchinnikov, I. V., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1991**, 1232; b) Y. Galyametdinov, M. A. Athanassopoulou, K. Griesar, O. Kharitonova, E. A. Soto Bustamante, L. Tinchurina, I. Ovchinnikov, W. Haase, *Chem. Mater.*, **8**, **1996**, 922; c) K. Binnemans, Yu. G. Galyametdinov, R. Van Deun, D. W. Bruce, S. R. Collinson, A. P. Polishchuk, I. Bikchantaev, W. Haase, A. V. Prosvirin, L. Tinchurina, I. Litvinov, A. Gubajdullin, A. Rakhmatullin, K. Uytterhoeven, L. Van Meervelt, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, **2000**, 4335.
- [48] K. Binnemans, L. Jongen, C. Görrler-Walrand, W. D'Olieslager, D. Hinz, G. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1429.
- [49] N. M. Selivanova, V. S. Lobkov, V. P. Barabanov, K. M. Salikhov, W. Haase, Y. G. Galyametdinov, *Dokl. Chem.*, **401**, **2005**, 51.
- [50] Y. G. Galyametdinov, L. Malykhina, W. Haase, K. Driesen, K. Binnemans, *Liq. Cryst.*, **29**, **2002**, 1581.
- [51] T. Cardinaels, K. Driesen, T. N. Parac-Vogt, B. Heinrich, C. Bourgoigne, D. Guillon, B. Donnio, K. Binnemans, *Chem. Mater.*, **17**, **2005**, 6589.
- [52] Y. Yang, K. Driesen, P. Nockemann, K. V. Hecke, L. V. Meervelt, Koen Binnemans, *Chem. Mater.*, **18**, **2006**, 3699.

- [53] B. G. Galyametdinov, A. A. Knyazev, V. I. Dzhabarov, T. Cardinaels, K. Driesen, C. Görller-Walrand, Koen Binnemans, *Adv. Mater.*, 20, **2008**, 252.
- [54] F. Stoltz, *J. Prakt. Chem.*, 55, **1897**, 145.
- [55] B.S. Jensen, *Acta Chem. Scand.*, 13, **1959**, 1668.
- [56] Y. A. Zolotov and N. M. Kuzmin, *Metal Extraction with Acylpirazolones*, Nauka, Moscow, **1977**
- [57] Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, E. Mundorff, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, 557, **1998**, 187.
- [58] F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.*, 249, **2005**, 2909.
- [59] F. Caruso, M. Rossi, J. Tanski, R. Sartori, R. Sariego, S. Moya, S. Diez, E. Navvarrete, A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari, *J. Med. Chem.*, 43, **2000**, 3665.
- [60] T. Schilling, B. K. Klepper, M. E. Heim, G. Niebch, H. Dietzfelbinger, J. Rastetter, A. R. Hanauske, *Invest. New Drugs*, 13, **1996**, 327.
- [61] B. K. Klepper, C. Friesen, H. Vongerichten, E. Vogel, *Metal Complexes in Cancer Chemiotherapy*, B. K. Klepper, Ed.; VCH, Weinheim, Germany, 11, **1993**, 297.
- [62] C. Pettinari, F. Caruso, N. Zaffaroni, R. Villa, F. Marchetti, R. Pettinari, C. Phillips, J. Tanski, M. Rossi, *J. Inorg. Biochem*, 100, **2006**, 58.
- [63] F. Caruso, C. Pettinari, F. Marchetti, M. Rossi, C. Opazo, S. Kumar, S. Balwani, B. Ghosh, *Biorg. Med. Chem.*, 17, **2009**, 6166.
- [64] (a) R. Cierpiszewski, D. Rusinska-Roszak, J. Szymanowski, W. Mickler, E. Uhlemann, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 228, **1998**, 71. (b) W. Mickler, A. Reich, E. Uhlemann, *Sep. Sci. Technol.*, 33, **1998**, 425. (c) W. Kummel, M. Schroder, E. Uhlemann, W. Mickler, *Chem. Technik.*, 48, **1996**, 197. (d) W. Mickler, A. Monner, E. Uhlemann, S. Wilke, H. Muller, *J. Electroanal. Chem.*, 469, **1999**, 91.
- [65] Z. Dejian, Q. Li, C. Huang, G. Yao, S. Umetani, M. Matsui, L. Ying, A. Yu, X. Zhao, *Polyhedron*, 16, **1997**, 1381.
- [66] C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A. I. Voloshin, N. M. Shavaleev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1409.
- [67] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. Drozdov, I. Timokhin, S. I. Troyanov, V. Tsaryuk, V. Zolin, *Inorg. Chim. Acta*, 357, **2004**, 418.

- [68] H. Xin, M. Shi, X. C. Gao, Y. Y. Huang, Z. L. Gong, D. B. Nie, H. Cao, Z. Q. Bian, F. Y. Li, and C. H. Huang, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 10796.
- [69] F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, D. Arriva, S. Troyanov and A. Drozdov, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **307**, 97.
- [70] M. Stefanidou, C. Maravelias, A. Dona, C. Spiliopoulou, *Arch. Toxicol.*, **2006**, 80.
- [71] N. D. Clarke, J. M. Berg, *Science*, 282, **1998**, 2018.
- [72] S. Aoki, E. Kimura, *Chem. Rev.*, **2004**, 306.
- [73] A. Q. Truong-Tran, J. Carter, R. E. Ruffin, P.D. Zalewski, *Biometals*, 14, **2001**, 315.
- [74] S. Ripa, R. Ripa, *Minerva Med.*, 86, **1995**, 415.
- [75] H. Sakurai, Y. Yoshikawab, H. Yasuib, *Chem. Soc. Rev.*, 37, **2008**, 2383.
- [76] J. M. Perez, A. I. Matesanz, A. Martin-Ambite, P. Navarro, C. Alonso, P. Souza, *J. Inorg. Biochem.*, 75, **1999**, 255.
- [77] X. Wei, L.-J. Ming, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2793.
- [78] G. V. Long, M. M. Harding, M. C. L. Xie, I.E. Buys, T.W. Hambley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 951.
- [79] Z. Travníek, V. Krystof, M. Sipl, *J. Inorg. Biochem*, 100, **2006**, 214.
- [80] Q. Jiang, J. Zhu, Y. Zhang, N. Xiao, Z. Guo, *Biometals*, 22, **2009**, 297.
- [81] a) T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Usuki, K. Shibata, *J. Mater. Chem.*, 10, **2000**, 157; b) R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.*, 250, **2006**, 2093; c) X. Xu, Y. Liao, G. Yu, H. You, C. Di, Z. Su, D. Ma, Q. Wang, S. Li, S. Wang, J. Ye, Y. Liu, *19, Chem. Mater.* **2007**, 1740; d) H.-J. Son, W.-S. Han, J.-Y. Chun, B.-K. Kang, S.-N. Kwon, J. Ko, S. J. Han, C. Lee, S. J. Kim, S. O. Kang, *Inorg. Chem.*, 47, **2008**, 5666; e) P. D. Vellis, J. A. Mikroyannidis, C.-N. Lo, C.-S. Hsu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 46, **2008**, 7702; f) V. K. Rai, R. Srivastava, G. Chauhan, K. Saxena, R. K. Bhardwaj, S. Chand, M. N. Kamalasanan, *Mater. Lett.*, 62, **2008**, 2561; g) L. Chen, J. Qiao, J. Xie, L. Duan, D. Zhang, L. Wang, Y. Qiu, *Inorg. Chim. Acta*, 362, **2009**, 2327.
- [82] V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi, A. Cabrera, P. Valencia-Gálvez, M. Arriagada, D. Ruiz-Leon, N. Pizarro, A. Zanocco, E. Spodine, *Polyhedron*, 28, **2009**, 2335.

- [83] G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, A. Golemme, P. Prus, D. Pucci, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 181.
- [84] F. Morale, R. L. Finn, S. R. Collinson, A. J. Blake, C. Wilson, D. W. Bruce, D. Guillon, B. Donnio, M. Schröder, *New J. Chem.*, **32**, **2008**, 297.
- [85] P. Ovejero, M. J. Mayoral, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, P. Fernández-Tobar, M. Valián, E. Pinilla, M. R. Torres, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **481**, **2008**, 34.
- [86] M. O'Neill, M. S. Kelly, *Adv. Mater.*, **15**, **2003**, 1135.
- [87] R. Giménez, A. B. Manrique, S. Uriel, J. Barberá, J. L. Serrano, *Chem. Commun.*, **2004**, 2064.
- [88] E. Cavero, S. Uriel, P. Romero, J. L. Serrano, R. Giménez, *J. Am. Chem. Soc.*; **129**, **2007**, 11608.
- [89] D. Pucci, I. Aiello, A. Crispini, M. Ghedini, M. La Deda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 4274.
- [90] M. J. S. Dewar, *Nature (London)*, **155**, **1945**, 50.
- [91] G. D. Lindberg, J. M. Larkin, *J. Nat. Prod.*, **43**, **1980**, 592.
- [92] J. Zhao, *Curr. Med. Chem.*, **2007**, 2597.
- [93] S. Liu, H. Yamauchi, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **351**, **2006**, 26.
- [94] L. C. Costello, Y. Liu, J. Zou, R. B. Franklin, *J. Biol. Chem.*, **274**, **1999**, 17499.
- [95] D. Miyamoto, N. Endo, N. Oku, Y. Arima, T. Suziki, Y. Suziki, *Biol. Pharm. Bull.* **21**, **1998**, 1258.
- [96] R. W. Coombs, T. J. Trust, *Can. J. microbial.*, **19**, **1973**, 1177.
- [97] E. Matsumura, Y. Morita, T. Date, H. Tsujibo, M. Yasuda, T. Okabe, N. Ispida, Y. Inamori, *Biol. Pharm. Bull.*, **2001**, **24**, 299.
- [98] A. Mori, H. Takeshita, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, **1990**, 8635.
- [99] A. Mori, N. Kato, H. Takeshita, M. Uchida, H. Taya, R. Nimura, *J. Mater. Chem.*, **1**, **1991**, 799.
- [100] G.-X. Sun, C. Kakei, E. Kume, T. Hatsui, S. Ujiie A. Mori, *Liq. Cryst.*, **34**, **2007**, 927.
- [101] G. Steyl, *Acta Cryst.*, E61, **2005**, m1860.
- [102] M. Yamane, Y. Adachi, Y. Yoshikawa, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, **34**, **2005**, 1694.

- [103] M. C. Barret, M. F. Mahon, K. C. Molloy, J. W. Steed, P. Wright, *Inorg. Chem.* 40, **2001**, 4384.
- [104] K. Nomiya, K. Onodera, K. Tsukagoshi, K. Shimada, A. Yoshizawa, T. A. Itoyanagi, A. Sugie, S. Tsuruta, R. Sato, N. C. Kasuga, *Inorg. Chim. Acta*, 362, **2009**, 43.
- [105] J. R. Chipperfield, S. Clark, J. Elliott, E. Sinn, *Chem. Commun.*, **1998**, 195.
- [106] J. M. Elliott, J. R. Chipperfield, S. Clark, *Inorg. Chem.*, 41, **2002**, 293.
- [107] S. Clark, J. M. Elliott, J. R. Chipperfield, P. Styring, E. Sinn, *Inorg. Chem. Comm.*, 5, **2002**, 249.
- [108] J. Zhang, P.D. Badger, S.J. Geib, S. Petoud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, **2005**, 2508.
- [109] J. Zhang, P. D. Badger, S. J. Geib, S. Petoud, *Inorg. Chem.*, 46, **2007**, 6473.
- [110] L. Bertolo, S. Tamburini, P. A. Vigato, W. Porzio, G. Macchi, F. Meinardi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2370.
- [111] D. Pucci, A. Bellusci, S. Bernardini, R. Bloise, A. Crispini, G. Federici, P. F. Liguori, M. Fatima Lucas, N. Russo, A. Valentini, *Dalton Trans.*, **2008**, 5897.

Capitolo II

II. SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI LEGANTI AZOTATI BIDENTATI E RELATIVI COMPLESSI

La capacità coordinativa dei leganti tropolone (trop) e inochitiolo (hkt) e dei leganti acilpirazolonici (HQ_T , HQ_W , HQ^{Ph} e HQ^{EtCP}) come chelanti O_2 -donatori è stata studiata nei confronti sia dello ione $Zn(II)$ che di due ioni lantanidici quali $Eu(III)$ e $Tb(III)$, utilizzando diverse strategie sintetiche messe a punto per le diverse tipologie di complessi che si volevano ottenere.

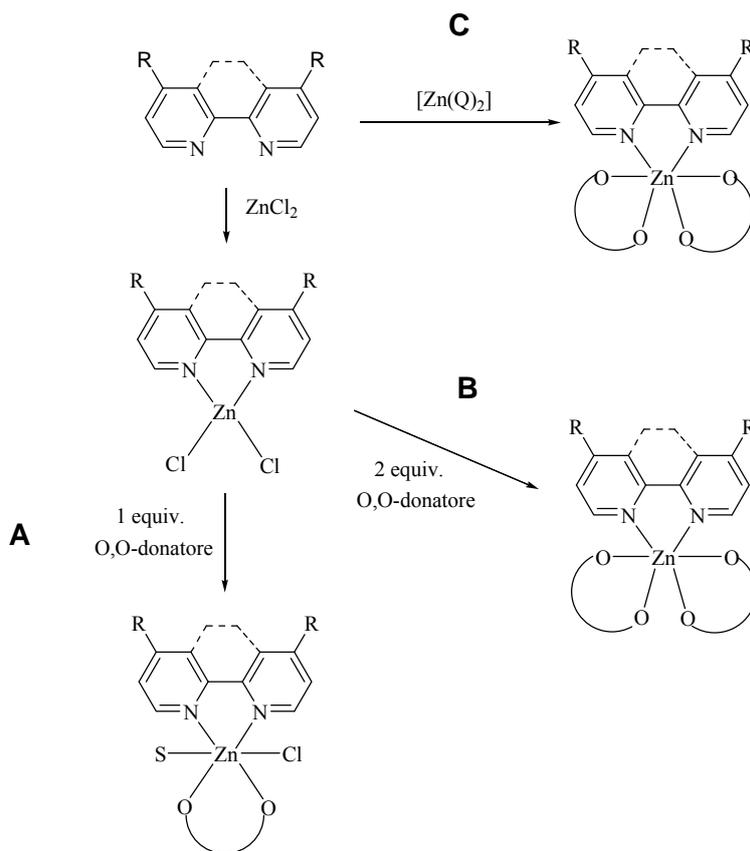
Con lo ione $Zn(II)$, sfruttando la versatilità coordinativa di questo metallo, sono stati sintetizzati dei complessi contenenti sia un'unità che due unità di leganti β -dichetonici. Per completare la sfera di coordinazione del metallo centrale sono state utilizzate sia 2,2'-bipiridine-4,4'-disostituite che 1,10-fenantroline-4,7-disostituite per le quali la scelta dei sostituenti modula le proprietà dei complessi finali.

Per quanto riguarda gli ioni $Eu(III)$ e $Tb(III)$ come leganti azotati sono state utilizzate sia 2,2'-bipiridine-4,4'-disostituite che 1,10-fenantroline-4,7-disostituite. Con le 2,2'-bipiridine la sintesi non ha portato ai complessi lantanidici desiderati, mentre la rigidità della fenantrolina ha permesso di trarre vantaggi nella formazione più rapida dei complessi con i lantanidi.¹

II.1 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI COMPLESSI ETEROLETTICI DI Zn(II)

I complessi eterolettici di Zn(II) sono stati preparati seguendo diverse strategie sintetiche che hanno in comune il punto di partenza, cioè il legante N,N-donatore. I leganti azotati utilizzati sono tre diversi leganti biperidinici e due leganti fenantrolinici. I leganti biperidinici sono la 4,4'-dinonil-2,2'-biperidina (**L**₁) che presenta due catene alifatiche in posizione 4,4' ed è un prodotto commerciale, mentre gli altri due, la 4,4'-bis(benzoilossimetil)-2,2'-biperidina (**L**₂) e la 4,4'-bis[3,4,5-(tridecilossi)benzoilossimetil]-2,2'-biperidina (**L**₃), sono stati sintetizzati a partire dal prodotto commerciale 4,4'-dimetil-2,2'-biperidina. I due leganti fenantrolinici, sintetizzati a partire dal prodotto commerciale 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina, sono la 4,7-bis(benzoilossimetil)-1,10-fenantrolina (**L**₄) e la 4,7-bis[3,4,5-(tridecilossi)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina (**L**₅).

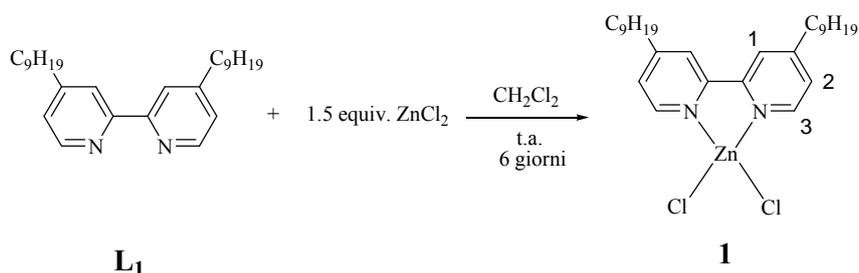
Sia per i derivati biperidinici che per quelli fenantrolinici sono stati sintetizzati complessi di zinco mono e bis-dichetonati. Le specie mono-dichetonate sono state sintetizzate utilizzando un equivalente del legante O,O-chelante a partire dai rispettivi complessi precursori di di-cloro [**L**_nZnCl₂] (percorso A). Le specie bis-dichetonate invece sono state sintetizzate diversamente, a seconda del legante β-dichetonico utilizzato. Nel caso dei derivati tropolonici (percorso B) il complesso precursore di-cloro viene fatto reagire con due equivalenti del legante O,O-chelante, invece nel caso dei leganti acilpirazolonici (percorso C) il legante azotato L_n viene fatto reagire con il complesso omolettico dichetonico [Zn(Q)₂] precedentemente sintetizzato a partire dai rispettivi leganti HQ^R. (Schema II.1)



Schema II.1

II.1.1 Sintesi e caratterizzazione del complesso precursore $[L_1ZnCl_2]$, **1**

Il complesso **1** è stato ottenuto aggiungendo 1,5 equivalenti di $ZnCl_2$ ad una soluzione del legante 4,4'-dinonil-2,2'-bipiridina (L_1), in diclorometano. (Schema II.2).



Schema II.2

Dalla soluzione risultante, che è stata agitata per 6 giorni a temperatura ambiente, è stato isolato e purificato il prodotto, un solido cristallino incolore, con una resa del 78%.

Il complesso precursore **1** è stato caratterizzato attraverso spettroscopia IR, ^1H -NMR, UV-vis, ed analisi elementare. Lo spettro IR del composto mostra i segnali caratteristici degli stretching alifatici tra 2900 e 2800 cm^{-1} e si osserva anche lo spostamento delle bande relative allo stretching C=C e C=N del sistema biperidinico del legante L_1 da 1596 cm^{-1} a 1617 cm^{-1} che indicano la coordinazione del legante al metallo. L'analisi dello spettro ^1H NMR rivela lo spostamento ($\Delta\delta = 0.9\text{ ppm}$) dei segnali protonici aromatici verso valori più alti di δ , cioè risultano essere più schermati per effetto della coordinazione della biperidina al metallo. Infine, i risultati dell'analisi elementare rappresenta un ulteriore dato che conferma la formazione del complesso desiderato.

II.1.1.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[\text{L}_1\text{ZnCl}_2]$, **1**

La caratterizzazione fotofisica mediante spettroscopia UV-vis del complesso **1** è stata effettuata preparando una soluzione in etanolo del complesso ad una concentrazione di $1 \times 10^{-5}\text{ M}$.

Lo spettro di assorbimento riportato in figura II.1 mostra tre picchi rispettivamente centrati a 249 nm , 294 nm e 305 nm , spostati verso il rosso rispetto al legante libero e questo è una conferma dell'avvenuta coordinazione del metallo al legante L_1 .

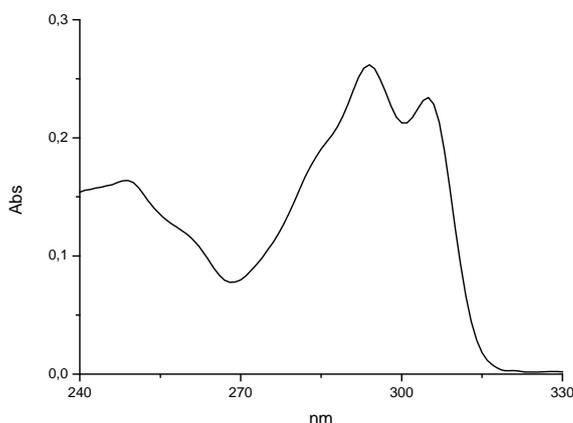


Fig. II.1 Spettro di assorbimento del complesso precursore **1** in etanolo

Dopo eccitazione a 294 nm è stato registrato lo spettro di emissione in cui è evidente una banda centrata a 328 nm, sempre spostata nel rosso rispetto al legante L_1 . (figura II.2)

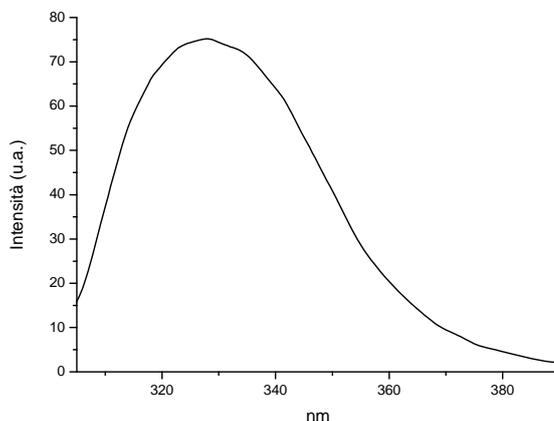
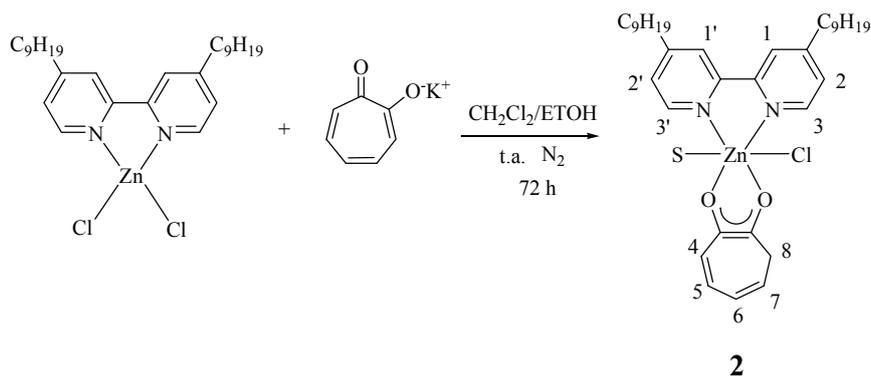


Fig. II.2 Spettro di emissione del complesso precursore 1 in etanolo

E' stata anche misurata la resa quantica di emissione utilizzando come standard DPA (9,10-difenilantracene) ed il valore calcolato è del 20%.

II.1.2 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[(L_1)Zn(trop)(Cl)(S)]$, 2

Il complesso **2** è stato sintetizzato facendo reagire una soluzione in diclorometano del complesso precursore **1** con una soluzione etanolica contenente un equivalente del tropolonato di potassio, ottenuto facendo reagire il legante O,O-chelante con un equivalente di idrossido di potassio in etanolo. Il tropolone infatti viene utilizzato in forma deprotonata per aumentare la nucleofilicità del gruppo ossidrilico favorendo la coordinazione al centro metallico. (Schema II.3)



Schema II.3

Il complesso è stato isolato come solido cristallino di colore giallo, con una resa del 55%, ed è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, $^1\text{H-NMR}$, UV-vis ed analisi elementare. Lo spettro IR del composto mostra i segnali caratteristici degli stretching alifatici tra 2925 e 2854 cm^{-1} , in più una larga banda a 2700 cm^{-1} indica la presenza di acqua; si osserva anche lo spostamento delle bande relative allo stretching C=C e C=N del sistema bipyridinico a frequenze più basse rispetto al complesso **1** e lo spostamento a frequenze più basse, rispetto al tropolone, della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C=O})$ da 1608 cm^{-1} a 1595 cm^{-1} . Quindi si può affermare che la coordinazione del legante O,O-chelante è avvenuta. Nello spettro $^1\text{H-NMR}$ si osserva lo spostamento a campi più bassi essenzialmente del segnale relativo ai protoni aromatici $\text{H}_{3,3'}$ di 0.4 ppm e a campi più alti lo spostamento, di circa 0.20 ppm , del protone H_6 del tropolone, indicativi della formazione del complesso. Inoltre la molteplicità dei segnali aromatici del tropolone indica che lo Zn(II) coordina una sola unità di tropolone. L'analisi elementare è in accordo con la stechiometria proposta per il complesso **2**.

La natura neutra del complesso è stato evidenziata da misure di conducibilità condotte in diclorometano, per cui assumendo una geometria ottaedrica nel complesso, la sfera di coordinazione è sicuramente completata da una molecola di acqua.

II.1.2.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[(L_1)Zn(trop)(Cl)(S)]$, **2**

La caratterizzazione fotofisica mediante spettroscopia UV-vis del complesso **2** è stata effettuata in etanolo ed è stata anche determinata la resa quantica di luminescenza. Lo spettro di assorbimento del complesso **2** riportato in figura II.3 mostra cinque massimi di assorbimento rispettivamente a 260 nm, 294 nm, 305 nm, 326 nm e 386 nm. I primi tre attribuibili al sistema bipyridinico mentre gli ultimi due al tropolone.

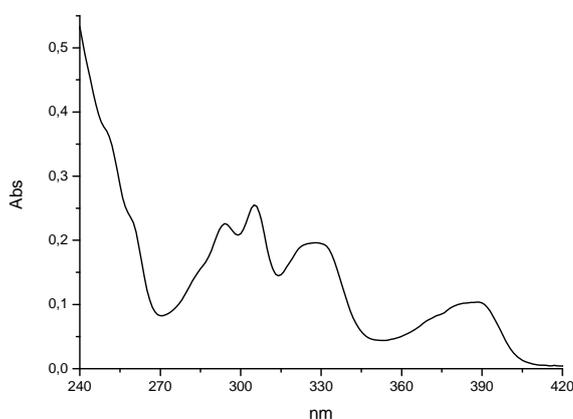


Fig.II.3 Spettro di assorbimento del complesso **2** in etanolo

È stato anche registrato lo spettro di emissione eccitando a 326 nm. (figura II.4) In tale spettro è evidente una banda di emissione centrata a 417 nm e quindi nel blu, con uno shift nel rosso rispetto al precursore. In più, mentre il legante tropolone non emette, il complesso finale emette e questo è anche indice dell'avvenuta complessazione al metallo.

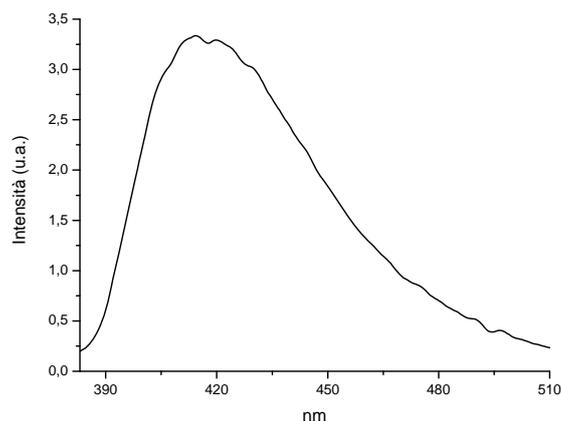


Fig.II.4 Spettro di emissione del complesso 2 in etanolo

Infine è stata misurata la resa quantica di emissione utilizzando come standard DPA (9,10-difenilantracene) ed il valore calcolato è del 1.3%.

Vista l'elevata solubilità del complesso **2** in etanolo, solvente biologicamente compatibile, test di citotossicità *in vitro* sono state effettuate in questo solvente. Prima di eseguire lo screening citotossico è stata però verificata la stabilità del complesso in ambiente acquoso. Così è stata preparata una soluzione del complesso **2** in etanolo alla concentrazione di 1×10^{-4} M e in seguito diluita con una soluzione acquosa tamponata (pH 7.4) con una concentrazione finale dell'ordine di 1×10^{-4} M e in cui la concentrazione dell'etanolo non risulta essere superiore al 6% (v/v).

La verifica della stabilità è stata effettuata attraverso spettroscopia UV-vis, come mostrato nelle curve di assorbimento del complesso **2** in soluzione acquosa tamponata registrate dopo 24, 48 e 96 h. (figura II.5)

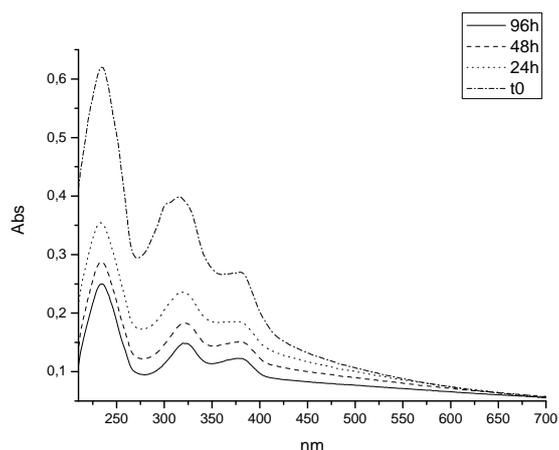


Fig.II.5 Spettri di assorbimento del complesso **2** a pH 7.4

Visto che l'andamento delle curve anche dopo 96 h si mantiene uguale, possiamo affermare che il complesso **2** è stabile in condizioni fisiologiche.

II.1.2.2 Caratterizzazione biologica del complesso $[(L_1)Zn(trop)(Cl)(S)]$, **2**

Il complesso **2** è stato testato *in vitro* verso tre differenti linee cellulari prostatiche umane quali DU145, LNCaP e PC-3. Le linee cellulari prostatiche tumorali differiscono tra di loro in quanto la linea DU145 è ormone-resistente, ha una moderata attività metastatica e non esprime il PSA (antigene prostatico specifico) mentre le linee LNCaP e PC-3 sono ormone-sensibili ed esprimono entrambe il PSA. L'unica differenza è che la linea LNCaP ha una bassa attività metastatica mentre la linea PC-3 ha un'alta attività metastatica.

L'attività antiproliferativa del complesso **2** è stata investigata prima di tutto sulle cellule DU145 ed LNCaP, incubando le cellule per 72 h con diverse concentrazioni del complesso. (figura II.6)

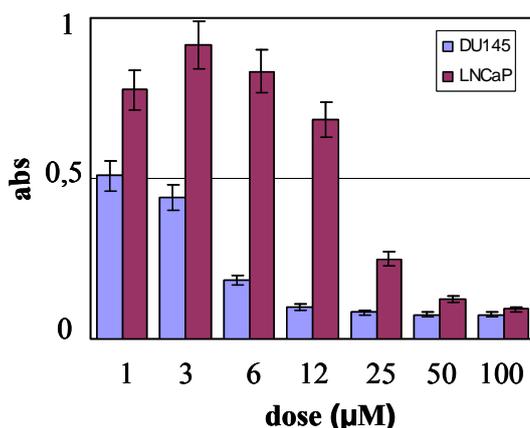


Fig. II.6 Istogramma di citotossicità del complesso 2

Dai risultati ottenuti è evidente che il complesso mostra elevata attività citotossica in entrambe le linee cellulari ma soprattutto nei confronti della linea cellulare DU145 che presenta un valore di IC_{50} di 4.5 μ M mentre sulla linea LNCaP ha un valore di IC_{50} di 17 μ M. L'attività citotossica del complesso 2 è stata anche confrontata con quella dei leganti precursori quali L_1 e tropolone e con quella del complesso precursore 1 i quali, su entrambe le linee cellulari, mostrano un valore di IC_{50} maggiore di 100 μ M e quindi sono inattivi. Per cui si può affermare che la coordinazione di entrambi i leganti allo ione Zn(II) induce un effetto sinergico nel corrispondente complesso 2 che si traduce in una rilevante attività citotossica. Visto tali risultati si è pensato di testare l'attività citotossica del complesso 2 nei confronti della linea cellulare prostatica PC-3 nello stesso range di concentrazione in cui il complesso risulta più attivo nelle altre due linee cellulari. Il complesso 2 è stato testato a tre diverse concentrazioni (10^{-5} , 10^{-6} e 10^{-7}) per due diversi tempi di incubazione (48 e 96 h). (figura II.7)

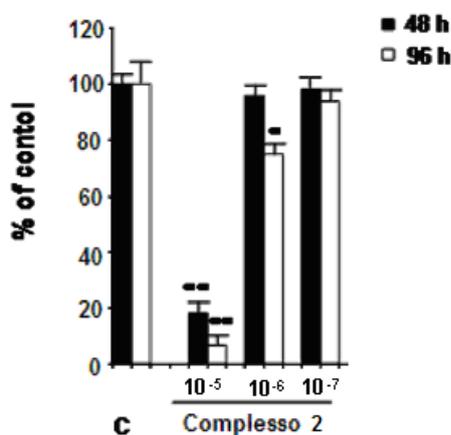


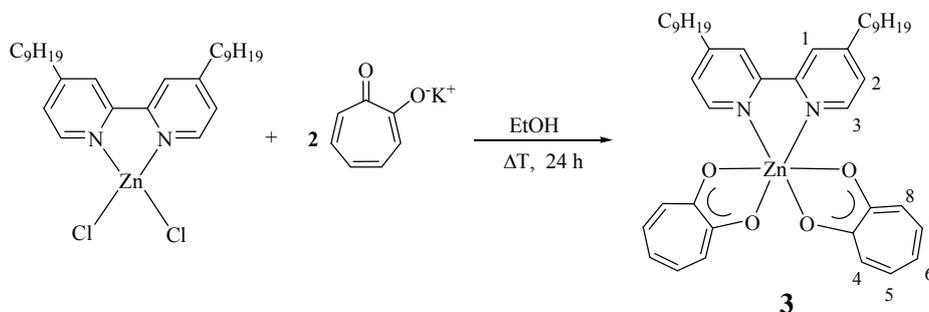
Fig. II.7 Effetto antiproliferativo del complesso 2 sulle cellule PC-3

L'attività antiproliferativa del complesso 2, espressa in termini percentuali, risulta essere elevata (circa il 60%) alla concentrazione di 10^{-5} M già dopo 48 h, ed aumenta arrivando a 80% dopo 96 h, in più si ha anche un leggero effetto antiproliferativo (circa il 20%) alla concentrazione di 10^{-6} M dopo 96h. Al contrario, non mostra alcun effetto alla concentrazione 10^{-7} M.

I precursori tropolone, **L**₁ ed il complesso 1 anche sulla linea cellulare PC-3 non mostrano attività citotossica.

II.1.3 Sintesi e caratterizzazione del complesso [(L₁)Zn(trop)₂], 3

Il complesso 3 è stato sintetizzato utilizzando un rapporto stechiometrico tra il precursore 1 e il sale di potassio del legante tropolonico di 1:2. La reazione è stata condotta in etanolo a riflusso per 24 h. (Schema II.4)



Schema II.4

Il complesso **3** è stato ottenuto come un solido di colore giallo con una resa del 75%.

La caratterizzazione di questo complesso del tropolone attraverso spettroscopia IR, ^1H NMR, UV-vis ed analisi elementare ha confermato la coordinazione allo ione Zn(II) di due unità tropoloniche.

Lo spettro IR del composto mostra i segnali caratteristici degli stretching alifatici tra 2925 e 2854 cm^{-1} ed inoltre si osserva lo spostamento, rispetto al tropolone, a frequenze più basse della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1608 cm^{-1} a 1592 cm^{-1} confermando quindi l'avvenuta coordinazione del legante. Nello spettro ^1H NMR si osserva lo spostamento a campi più bassi del segnale relativo ai protoni aromatici $\text{H}_{3,3'}$ di circa 0.2 ppm , mentre si spostano ($\Delta\delta = 0.4\text{ ppm}$) a campi più alti i protoni aromatici $\text{H}_{1,1'}$, in più è evidente anche lo spostamento ($\Delta\delta = 0.34\text{ ppm}$) a campi più alti del protone H_6 del tropolone. Inoltre l'integrazione dei segnali aromatici del tropolone conferma che il metallo coordina due unità tropoloniche.

Anche i risultati dell'analisi elementare hanno confermato la stechiometria di un complesso esacoordinato, ma il dato più palese della formazione di un complesso neutro, esacoordinato dello Zn(II) con due leganti tropolonici, proviene dall'analisi di diffrazione a raggi X su cristallo singolo, che ha consentito di conoscerne la struttura.

II.1.3.1 Caratterizzazione strutturale del complesso $[(\text{L}_1)\text{Zn}(\text{trop})_2]$, **3**

L'analisi mediante raggi X ha messo in evidenza la formazione di un complesso ottaedrico, in cui il metallo è legato a due unità tropoloniche e coordinato ad una molecola di bipyridina. Dall'analisi strutturale si evince inoltre che nessuna molecola di solvente è presente nella sfera di coordinazione del metallo. (figura II.8)

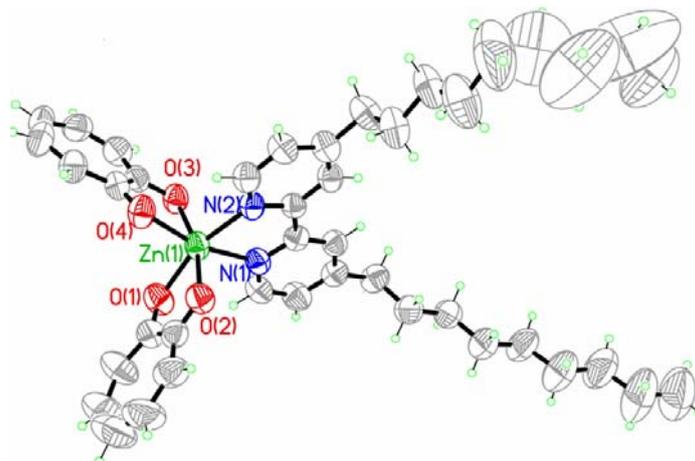


Figura II.8

Lo ione zinco ha un numero di coordinazione pari a sei, essendo coordinato ai due atomi di azoto dell'unità aromatica ed ai quattro atomi di ossigeno delle due unità tropoloniche. La geometria di coordinazione attorno al metallo è di tipo ottaedrico distorto, come si può osservare dagli angoli di legame riportati in tabella II.1.

Tabella II.1 Distanze [Å] ed angoli di legame [°] per il complesso 3

Zn(1)-N(1)	2.150(4)	Zn(1)-O(2)	2.093(3)
Zn(1)-N(2)	2.133(4)	Zn(1)-O(3)	2.100(3)
Zn(1)-O(1)	2.087(3)	Zn(1)-O(4)	2.063(3)
O(1)-Zn(1)-N(1)	94.1(1)	O(3)-Zn(1)-N(2)	99.3(1)
O(1)-Zn(1)-N(2)	163.3(1)	O(4)-Zn(1)-N(1)	164.4(1)
O(1)-Zn(1)-O(2)	76.5(1)	O(4)-Zn(1)-N(2)	95.5(1)
O(1)-Zn(1)-O(3)	93.9(1)	O(4)-Zn(1)-O(1)	97.5(1)
O(2)-Zn(1)-N(1)	100.6(1)	O(4)-Zn(1)-O(2)	92.3(1)
O(2)-Zn(1)-N(2)	92.5(1)	O(4)-Zn(1)-O(3)	77.1(1)
O(2)-Zn(1)-O(3)	164.8(1)	N(2)-Zn(1)-N(1)	75.3(1)
O(3)-Zn(1)-N(1)	91.8(1)		

La distorsione della geometria ottaedrica regolare è evidenziata dagli angoli O(2)-Zn-O(3) e O(1)-Zn-N(2) con un valore di 164.81° e 163.25° rispettivamente. Il piano equatoriale è costituito dagli atomi O(1), N(1), N(2) e O(4), mentre le posizioni assiali sono occupate dagli atomi O(3) e O(2).

In figura II.9 è riportata una proiezione del crystal packing del complesso 3 visto nel piano cristallografico *ab* (lungo l'asse *c*).

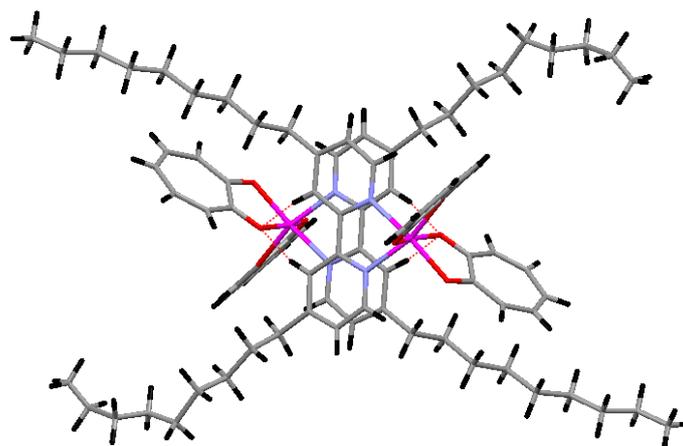


Figura II.9

Osservando attentamente le molecole distinguiamo due tipologie d'interazioni intermolecolari. La prima interazione è un legame a ponte di idrogeno che interessa l'atomo di ossigeno dell'unità tropolonica e l'idrogeno in posizione 3 dell'unità biperidinica della molecola centrosimmetrica, [O (3)-H (4A): 2.52 Å; O (3)-C (4): 3.38 Å; C(4)-H(4A)-O(3): 153.95]. Le interazioni intermolecolari dominanti sono, comunque, dovute alla presenza dei tanti anelli aromatici che circondano lo ione metallico: si tratta, pertanto, di interazioni π - π . Come è stato già detto in precedenza, le interazioni π - π , dette anche aromatiche-aromatiche, sono forze intermolecolari non covalenti simili al legame a ponte di idrogeno. Nel caso del complesso **3** la forte interazione intermolecolare di tipo π - π che si instaura tra gli anelli aromatici è evidenziabile dalla distanza tra i centroidi di due anelli piridinici delle molecole centrosimmetriche pari a 5.34 Å e da una distanza interplanare di 3.47 Å.

II.1.3.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso [(L₁)Zn(trop)₂], **3**

La caratterizzazione fotofisica mediante spettroscopia UV-vis del complesso **3** è stata effettuata in etanolo ed è stata anche determinata la resa quantica di luminescenza. Lo spettro di assorbimento del complesso **2** riportato in figura II.10 mostra cinque massimi di assorbimento rispettivamente a 294 nm, 305 nm, 353

nm, 368 nm e 389 nm. I primi due attribuibili al sistema biperidinico mentre gli ultimi tre al tropolone.

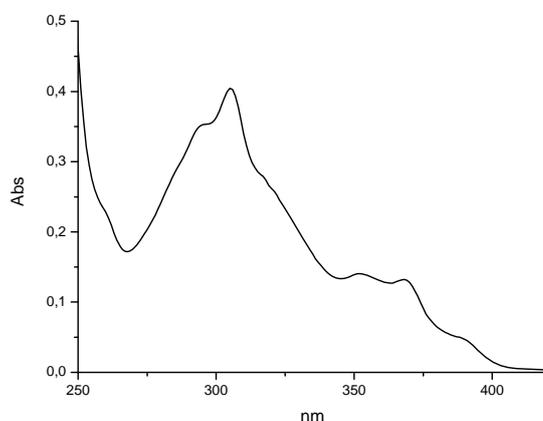


Fig.II.10 Spettro di assorbimento del complesso 3 in etanolo

È stato anche registrato lo spettro di emissione eccitando a 353 nm. (figura II.11)

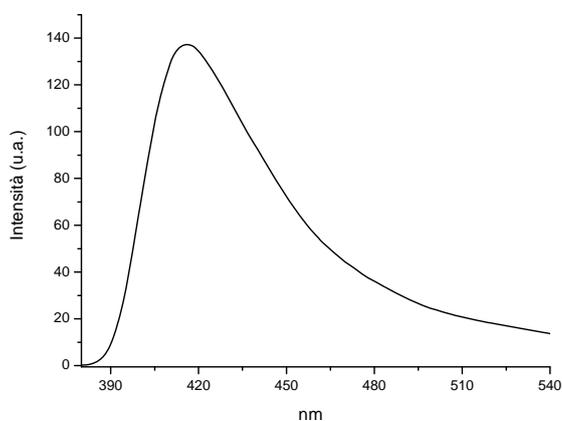


Fig.II.11 Spettro di emissione del complesso 3 in etanolo

Anche in questo caso, come per il complesso 2, si ha un'emissione nel blu centrata a 417 nm, molto spostata nel rosso rispetto al precursore 1.

Infine è stata misurata la resa quantica di emissione utilizzando come standard DPA (9,10-difenilantracene) ed il valore calcolato è dello 0,6%.

Come il complesso precedente è stata verificata la stabilità del complesso in ambiente acquoso preparando una soluzione del complesso 3 in etanolo alla

concentrazione di 1×10^{-4} M e in seguito diluita con una soluzione acquosa tamponata (pH 7.4) con una concentrazione finale dell'ordine di 1×10^{-4} M e in cui la concentrazione dell'etanolo non risulta essere superiore al 6% (v/v). Sono stati quindi registrati gli spettri di assorbimento del complesso **3** in soluzione acquosa tamponata dopo 24, 48 e 96 h. (figura II.12)

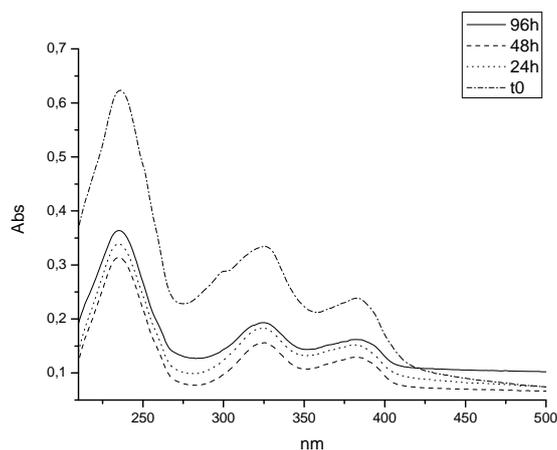


Fig.II.12 Spettri di assorbimento del complesso **3** a pH 7.4

L'andamento delle curve anche dopo 96 h si mantiene uguale per cui possiamo affermare che anche il complesso **3** è stabile in condizioni fisiologiche.

II.1.3.3 Caratterizzazione biologica del complesso $[(L_1)Zn(trop)_2]$, **3**

Anche il complesso **3** è stato testato *in vitro* verso le tre linee cellulari prostatiche umane DU145, LNCaP e PC-3.

Anche in questo caso l'attività antiproliferativa del complesso **3** è stata investigata prima di tutto sulle cellule DU145 ed LNCaP, trattate con diverse concentrazioni del complesso. (figura II.13)

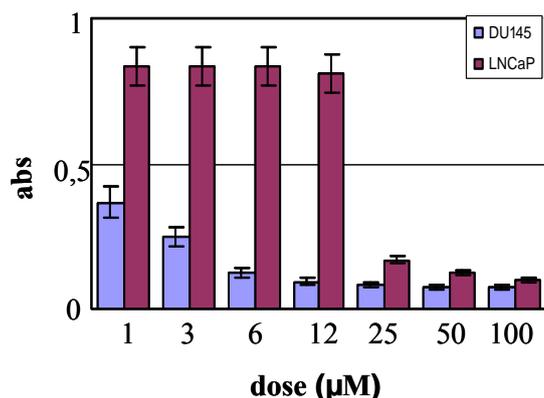


Fig. II.13 Istogramma di citotossicità del complesso 3

Dai risultati ottenuti è evidente che il complesso mostra elevata attività nei confronti della linea cellulare DU145 ($IC_{50} = 3.3 \mu M$) mentre ha una moderata attività su quella LNCaP ($18 \mu M$). L'attività antiproliferativa del complesso 3 nei confronti della linea PC-3, espressa in termini percentuali, risulta essere moderata (circa il 60%) alla concentrazione di 10^{-5} già dopo 48 h che aumenta (circa il 70%) dopo 96 h, in più non mostra alcun effetto alla concentrazione di 10^{-6} M dopo 48 h mentre alla stessa concentrazione, dopo 96 h, inibisce il 40% della proliferazione cellulare. Alla più bassa concentrazione il complesso non mostra alcun effetto. (figura II.14)

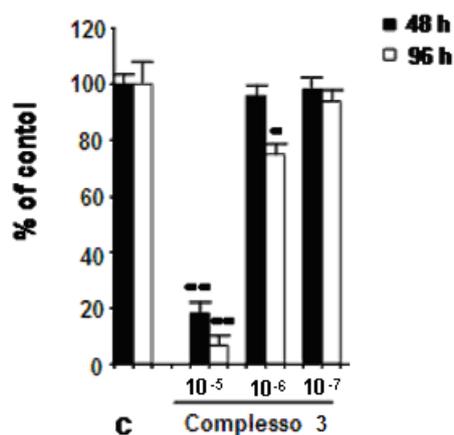
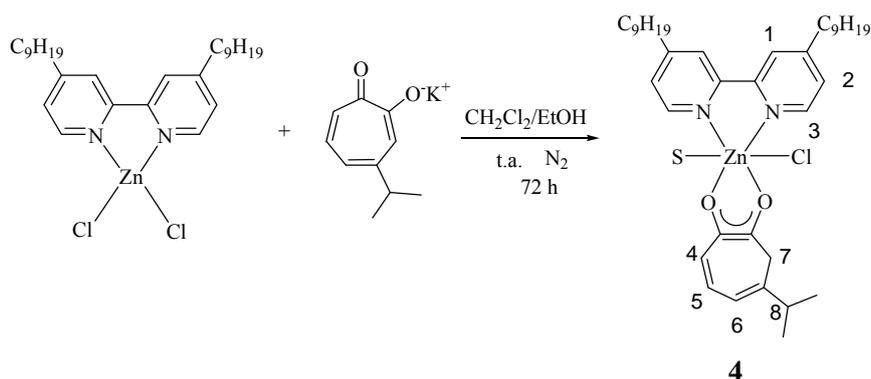


Fig. II.14 Effetto antiproliferativo del complesso 3 sulle cellule PC-3

II.1.4 Sintesi e caratterizzazione del complesso [(L₁)Zn(hkt)(Cl)(S)], 4

Il complesso **3** è stato sintetizzato facendo reagire in quantità equimolare di una soluzione del complesso **1** in diclorometano con una soluzione in etanolo contenente il sale di potassio dell'inochitiolo. Il complesso, riportato nello schema II.5, è stato ottenuto come un solido di colore giallo con una resa del 68%.



Schema II.5

Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, ¹H-NMR, UV-vis ed analisi elementare. Lo spettro IR del composto mostra, i segnali caratteristici degli stretching alifatici tra 2925 e 2854 cm⁻¹, in più mostra una larga banda a 2700 cm⁻¹ che indica la presenza di acqua; inoltre si osserva lo spostamento delle bande relative allo stretching C=C e C=N del sistema bipyridinico a frequenze più basse e lo spostamento, rispetto all'inochitiolo, a frequenze più basse della banda relativa allo stretching ν (C=O) da 1608 cm⁻¹ a 1590 cm⁻¹ confermando l'avvenuta coordinazione dell'inochitiolo. Nello spettro ¹H NMR si osserva: lo spostamento a campi più bassi del segnale relativo ai protoni aromatici H_{3,3'} di 0.4 ppm; lo spostamento a campi più bassi di tutti i segnali relativi ai protoni aromatici del legante O,O chelante, in particolare il protone H₄ si sposta di 0.60 ppm, mentre tutti gli altri protoni di 0.22 ppm. Inoltre la molteplicità dei segnali aromatici dell'inochitiolo indica che lo Zn(II) coordina una sola unità di inochitiolo. I risultati dell'analisi elementare sono in accordo con i valori teorici calcolati per la stechiometria proposta per il complesso **4**, tenendo conto che le misure di conducibilità in diclorometano hanno indicato una natura neutra del complesso **4**.

II.1.4.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[(L_1)Zn(hkt)(Cl)(S)]$, **4**

Per quanto riguarda la caratterizzazione fotofisica mediante spettroscopia UV-vis del complesso **4** sono stati registrati sia lo spettro di assorbimento che di emissione in etanolo. Lo spettro di assorbimento del complesso **4** riportato in figura II.15 mostra tre massimi di assorbimento rispettivamente a 243 nm, 294 nm e 305 nm attribuibili al sistema bipyridinico, e a 328 nm e 383 nm attribuibili al legante inochitiolo e più spostate nel rosso rispetto al legante libero.

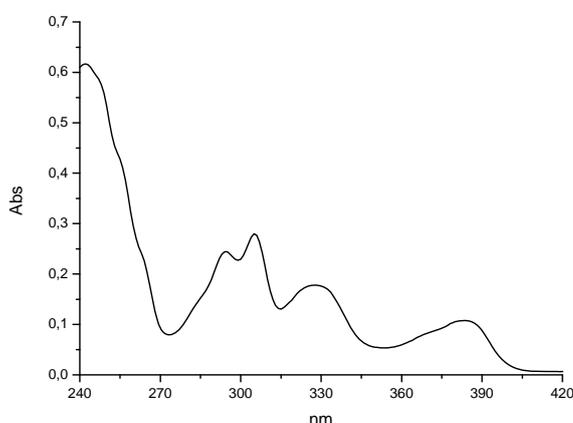


Fig.II.15 Spettro di assorbimento del complesso **4** in etanolo

Lo spettro di emissione riportato in figura II.16 è molto simile a quelli dei complessi del tropolone. Infatti, eccitando a 328 nm, è evidente una banda di emissione centrata a 418 nm e quindi nel blu. In più è evidente che si ha uno shift nel rosso e che, a differenza dell'inochitiolo, il quale non emette, il complesso finale emette e questo è indice dell'avvenuta complessazione del legante allo ione Zn(II).

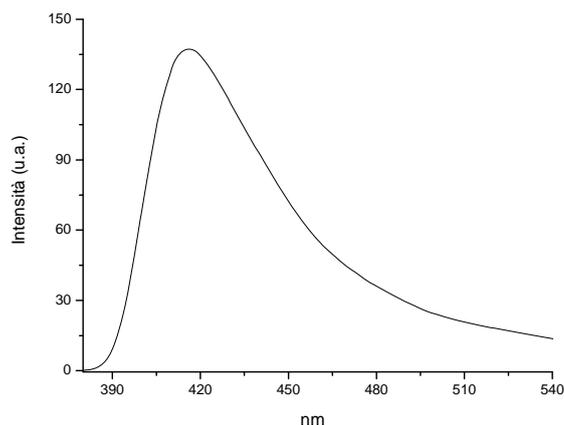


Fig.II.16 Spettro di emissione del complesso 4 in etanolo

Infine è stata misurata la resa quantica di emissione utilizzando come standard DPA (9,10-difenilantracene) ed il valore calcolato è dello 0.2%.

In analogia ai complessi precedenti è stata verificata la stabilità del complesso in ambiente acquoso preparando una soluzione del complesso 4 in etanolo. Sono stati quindi registrati gli spettri di assorbimento del complesso 4 in soluzione acquosa tamponata dopo 24, 48 e 96 h. (figura II.17)

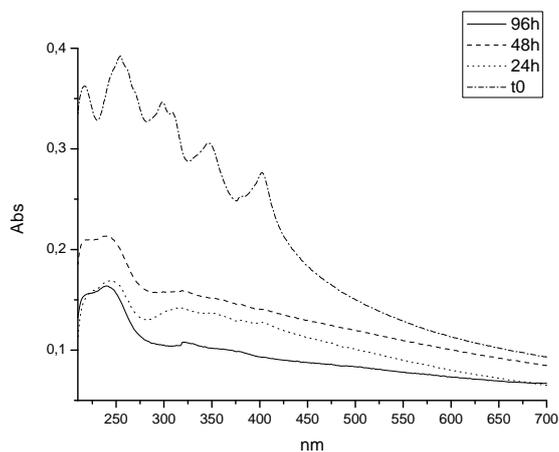


Fig.II.17 Spettri di assorbimento del complesso 4 a pH 7.4

Come si osserva dalle curve registrate, in questo caso cambia l'andamento e questo potrebbe essere dovuto al fatto che già dopo 48 h in parte il complesso

precipita in soluzione acquosa. Questo cambiamento potrebbe determinare un minore effetto citotossico del complesso.

II.1.4.2 Caratterizzazione biologica del complesso [(L₁)Zn(hkt)(Cl)(S)], 4

L'attività antiproliferativa *in vitro* del complesso 4 nei confronti delle linee cellulari prostatiche umane DU145 ed LNCaP è stata investigata dopo 72 h di incubazione. (figura II.18)

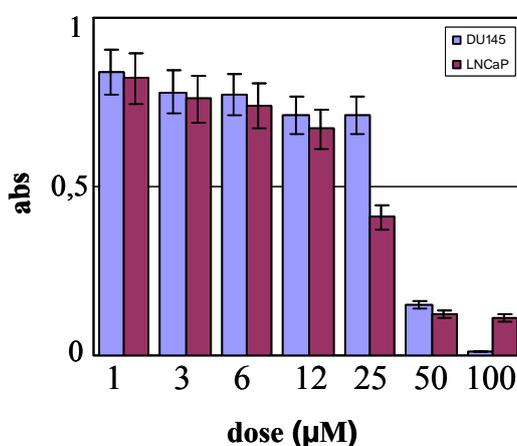


Fig. II.18 Istogramma di citotossicità del complesso 4

In questo caso il complesso 4 è più attivo nei confronti della linea cellulare LNCaP (23 µM) e diminuisce notevolmente l'attività nei confronti della linea cellulare DU145 ($IC_{50} = 38 \mu M$) rispetto ai complessi del tropolone. Per quanto riguarda l'attività antiproliferativa del complesso 4 nei confronti delle cellule PC-3, dopo 96 h si ha il 60% di inibizione della proliferazione cellulare alla concentrazione di $10^{-5} M$, mentre non mostra attività alla più bassa concentrazione utilizzata. (figura II.19)

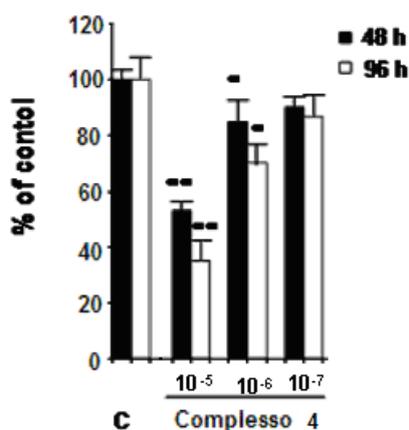
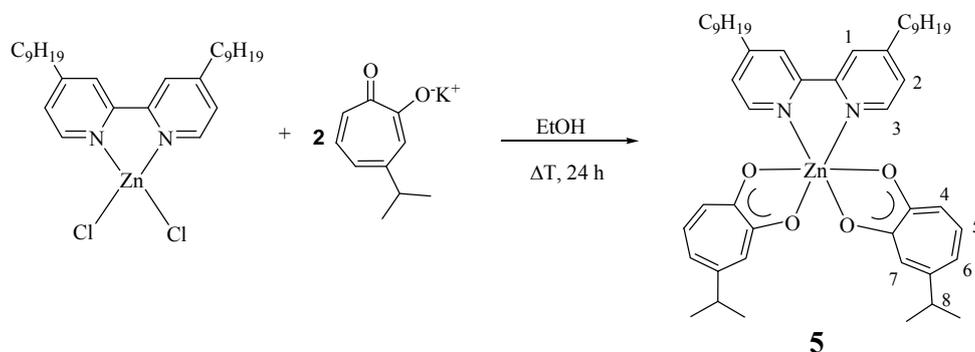


Fig.II.19 Effetto antiproliferativo del complesso 4 sulle cellule PC-3

II.1.5 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[(L_1)Zn(hkt)_2]$, 5

Il complesso **5** è stato sintetizzato in modo analogo al complesso **3**, facendo reagire un equivalente del complesso precursore **1** con due equivalenti del sale di potassio dell'inochitiolo in etanolo a refluxo per 24h. (schema II.6)



Schema II.6

Il complesso **5** è stato ottenuto come un solido di colore giallo con una resa del 72% ed è stato caratterizzato mediante, spettroscopia IR, 1H -NMR, UV-vis ed analisi elementare.

Lo spettro IR del composto mostra i segnali caratteristici degli stretching alifatici tra 2925 e 2854 cm^{-1} ed inoltre si osserva lo spostamento, rispetto al legante inochitoliolico, a frequenze più basse della banda relativa allo stretching $\nu(C=O)$ da 1608 cm^{-1} a 1587 cm^{-1} che conferma l'avvenuta coordinazione del legante al

metallo. Nello spettro $^1\text{H-NMR}$ il segnale relativo ai protoni aromatici $\text{H}_{3,3'}$ si sposta a campi più bassi di 0.2 ppm, mentre si spostano a campi alti i protoni aromatici $\text{H}_{3,3'}$; si nota anche lo spostamento a campi bassi di tutti i segnali relativi ai protoni aromatici del legante O,O chelante, in particolare il protone H_4 si sposta di 0.42 ppm, mentre tutti gli altri protoni di 0.11 ppm. Dall'integrazione dei segnali dell'inochitiolo si evince che il complesso contiene due unità di inochitiolo. I risultati dell'analisi elementare sono in accordo con la stechiometria proposta per il complesso **5**.

II.1.5.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[(\text{L}_1)\text{Zn}(\text{hkt})_2]$, **5**

La caratterizzazione fotofisica mediante spettroscopia UV-vis del complesso **5** è stata effettuata in etanolo ed è stata anche determinata la resa quantica di luminescenza. Lo spettro di assorbimento del complesso **5** riportato in figura II.20 mostra cinque massimi di assorbimento rispettivamente a 246 nm, 289 nm, 304 nm, 332 nm e 379 nm, spostati verso il rosso rispetto ai precursori.

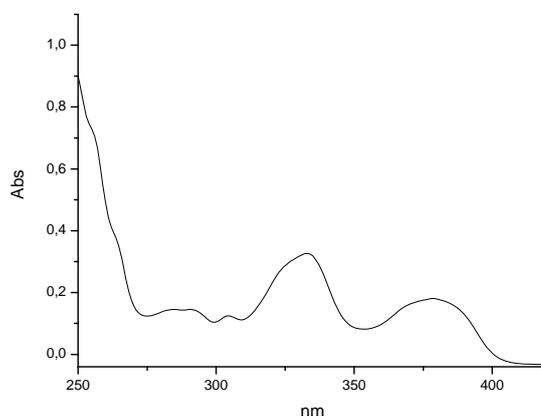


Fig.II.20 Spettro di assorbimento del complesso **5** in etanolo

È stato anche registrato lo spettro di emissione eccitando a 332 nm. (figura II.21) Anche in questo caso, come per il complesso **4**, si ha un'emissione nel blu centrata a 418 nm, molto spostata nel rosso rispetto ai precursori.

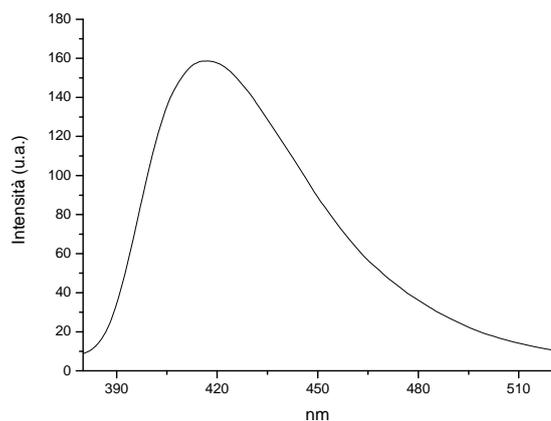


Fig.II.21 Spettro di emissione del complesso **5** in etanolo

Infine è stata misurata la resa quantica di emissione utilizzando come standard DPA (9,10-difenilantracene) ed il valore calcolato è dello 0.6%.

In seguito è stata verificata la stabilità del complesso a pH 7.4 e sono stati quindi registrati gli spettri di assorbimento del complesso **5** dopo 24, 48 e 96 h. (figura II.22)

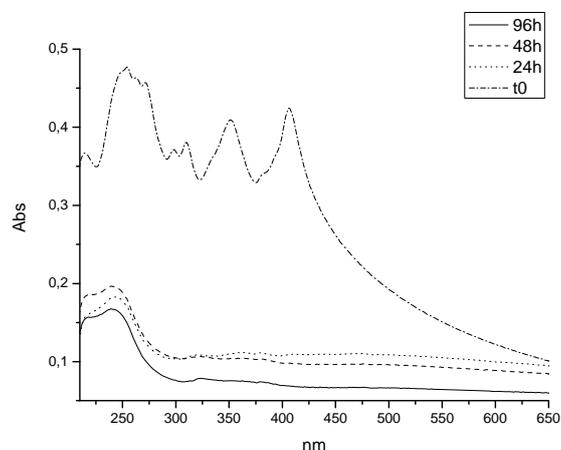


Fig.II.22 Spettri di assorbimento del complesso **5** a pH 7.4

Come si osserva dalle curve registrate gli spettri nel tempo cambiano, molto probabilmente perché già dopo 48 h il complesso in parte precipita.

II.1.5.2 Caratterizzazione biologica del complesso [(L₁)Zn(hkt)₂], **5**

L'attività antiproliferativa *in vitro* del complesso **5** nei confronti delle linee cellulari prostatiche umane DU145 ed LNCaP è stata investigata dopo 72 h di incubazione. (figura II.23)

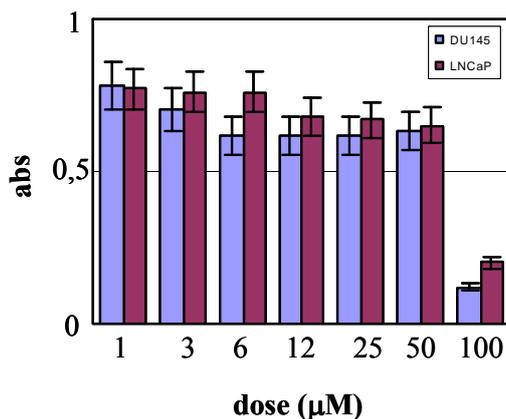


Fig.II.23 Istogramma di citotossicità del complesso **5**

Come si vede dall'istogramma riportato in figura II.23 l'attività del complesso **5** è piuttosto scarsa. Infatti per quanto riguarda la linea cellulare LNCaP si ha un valore di IC₅₀ di 70 µM e DU145 di 80 µM, quindi al limite dell'inattività, invece, per quanto riguarda l'attività antiproliferativa del complesso **5** nei confronti delle cellule PC-3, dopo 96 h, alla concentrazione di 10⁻⁵M si ha il 70% di inibizione della proliferazione cellulare, dimostrando quindi una maggiore attività rispetto alle altre due linee cellulari prostatiche. (figura II.24)

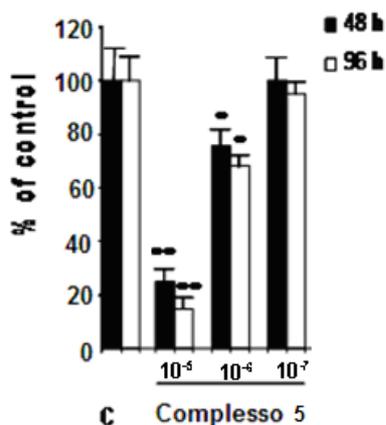
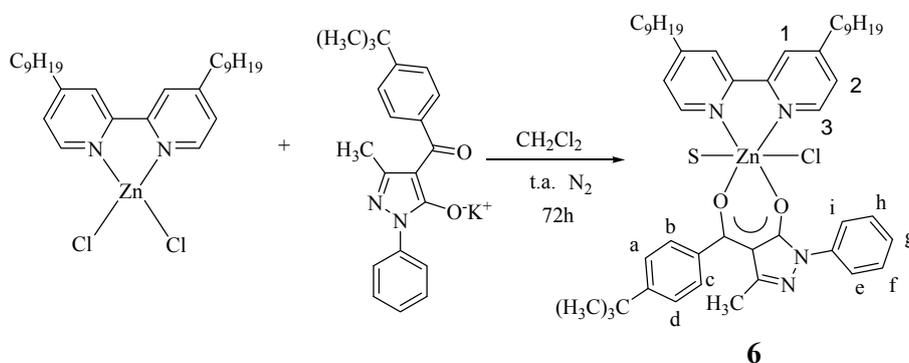


Fig.II.24 Effetto antiproliferativo del complesso 5 sulle cellule PC-3

II.1.6 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[(L_1)Zn(Q_w)(Cl)(S)], 6$

Il complesso **6** è stato ottenuto facendo reagire un equivalente del complesso **1** con un equivalente del sale di potassio del legante HQ_w , in diclorometano a temperatura ambiente. Il prodotto è stato ottenuto con una resa del 55% come un solido di colore giallo. (Schema II.7)



Schema II.7

Il complesso è stato caratterizzato mediante, spettroscopia IR, 1H -NMR, UV-vis ed analisi elementare.

Nello spettro IR è evidente la presenza dei segnali caratteristici degli stretching alifatici tra 2925 e 2854 cm^{-1} e la presenza di una larga banda a 2700 cm^{-1} che indica la presenza di acqua, è evidente anche lo spostamento, rispetto al legante libero HQ_w , a frequenze più alta della banda relativa allo stretching $\nu(C=O)$ da

1606 cm^{-1} a 1610 cm^{-1} confermando l'avvenuta coordinazione del legante al centro metallico.

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso **6** mostra tutti i segnali propri del legante HQ_w e della bipyridina e l'integrazione dei segnali è in accordo con la struttura proposta. Anche in questo caso, si osserva lo spostamento a campi più bassi del segnale relativo ai protoni aromatici $\text{H}_{3,3'}$ di 0.4 ppm, così come anche il segnale dei protoni aromatici $\text{H}_{e,i}$ del legante HQ_w è spostato a campi più bassi, mentre tutti gli altri segnali aromatici dello stesso legante sono spostati a campi più alti. I risultati dell'analisi elementare essendo in accordo con i valori teorici calcolati per la stechiometria proposta per il complesso **6** confermano l'avvenuta formazione del complesso. Misure di conducibilità condotte in diclorometano hanno confermato la natura neutra del complesso per cui assumendo una geometria ottaedrica intorno al metallo anche in questo caso, come per complessi dei derivati tropolonici, è una molecola di solvente, probabilmente acqua, che completa la sfera di coordinazione.

II.1.6.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[(\text{L}_1)\text{Zn}(\text{Q}_w)(\text{Cl})(\text{S})]$, **6**

La caratterizzazione fotofisica mediante spettroscopia UV-vis del complesso **6** è stata effettuata in etanolo ed è stata anche determinata la resa quantica di luminescenza. Lo spettro di assorbimento del complesso **6** riportato in figura II.25 mostra 4 massimi di assorbimento rispettivamente a 252 nm, 283 nm, 291 nm, 303 nm, spostati nel rosso rispetto al legante HQ_w ed al complesso precursore.

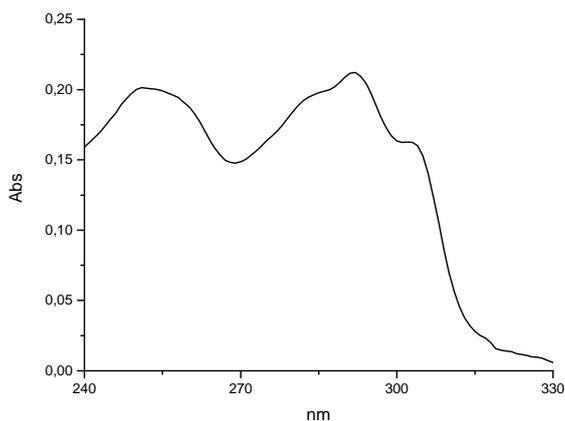


Fig.II.25 Spettro di assorbimento del complesso 6 in etanolo

È stato anche registrato lo spettro di emissione eccitando a 291 nm. (figura II.26) In tale spettro è evidente una banda di emissione centrata a 330 nm e quindi nel violetto, con un leggero shift nel rosso rispetto al precursore. Gli studi fotofisici hanno anche confermato che a differenza del complesso finale **6**, il legante HQ_W non emette per cui sono un'ulteriore conferma dell'avvenuta complessazione del legante al metallo.

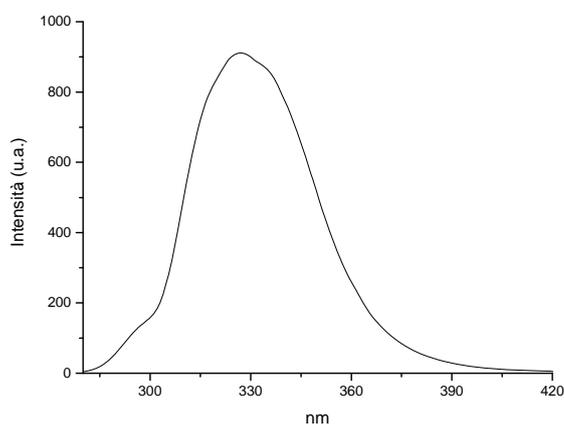


Fig.II.26 Spettro di emissione del complesso 6 in etanolo

La resa quantica di emissione è stata calcolata utilizzando come standard la 2-amminopiridina ed il valore calcolato è del 3%.

Anche per il complesso **6** è stata misurata la stabilità in condizioni fisiologiche per cui sono stati registrati gli spettri di assorbimento dopo 24, 48 e 96 h. (figura II.27)

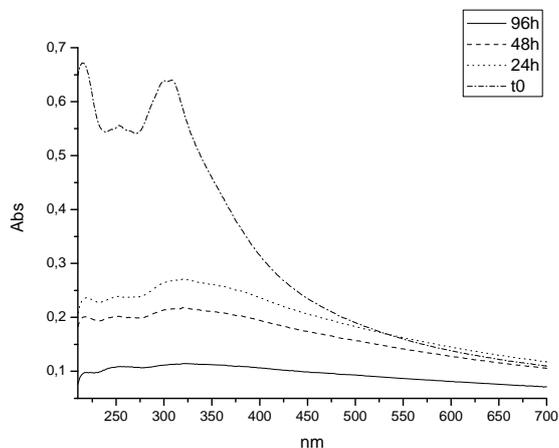


Fig.II.27 Spettri di assorbimento del complesso **6** a pH 7.4

Come si osserva dalle curve registrate gli spettri di assorbimento presentano gli stessi picchi massimi ma cambia l'intensità della curve e questo potrebbe essere dovuto alla precipitazione del complesso in soluzione acquosa.

II.1.6.2 Caratterizzazione biologica del complesso $[(L_1)Zn(Q_w)(Cl)(S)]$, **6**

L'attività antiproliferativa del complesso **6** è stata investigata *in vitro* nei confronti delle linee cellulari DU145, LNCaP e PC-3. I risultati ottenuti hanno confermato che il complesso è attivo sia sulla linea DU145 ($IC_{50} = 20 \mu M$) che su quella LNCaP ($IC_{50} = 25 \mu M$). (figura II.28)

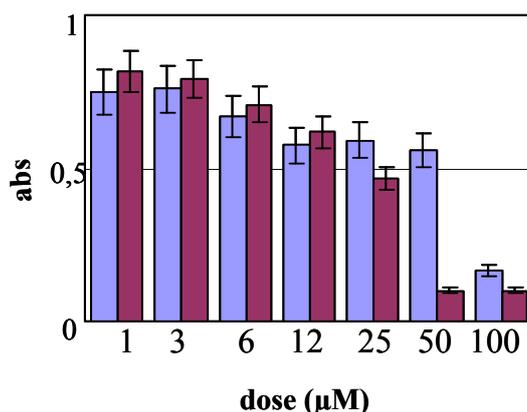


Fig.II.28 Istogramma di citotossicità del complesso 6

Per quanto riguarda la linea PC-3, dopo 96 h di incubazione, alla concentrazione di 10^{-5} , il complesso inibisce l'80% della proliferazione cellulare mentre non ha attività alle concentrazioni di 10^{-6} e 10^{-7} . (figura II.29)

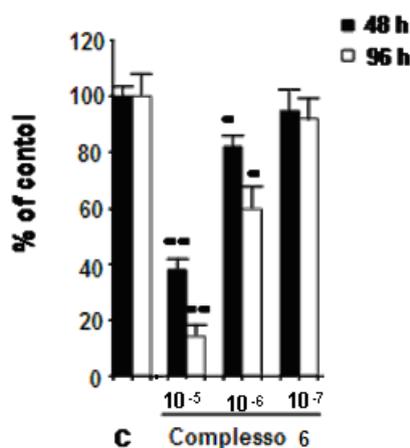
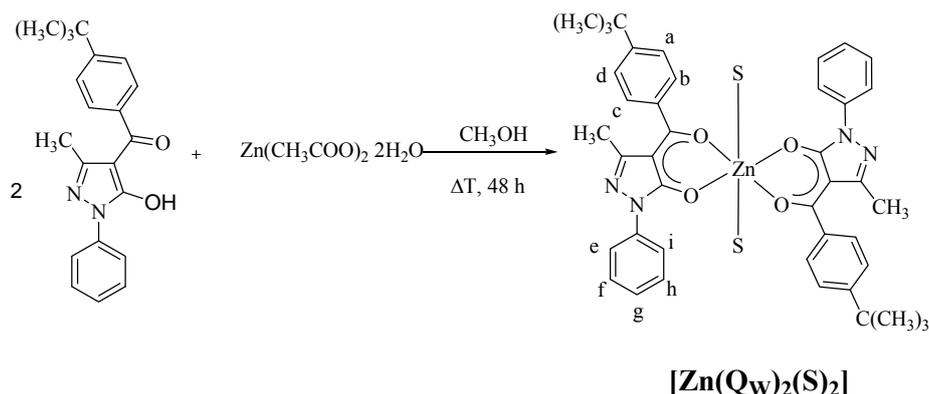


Fig. II.28 Effetto antiproliferativo del complesso 5 sulle cellule PC-3

II.1.7 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[(L_1)Zn(Q_W)_2]$, 7

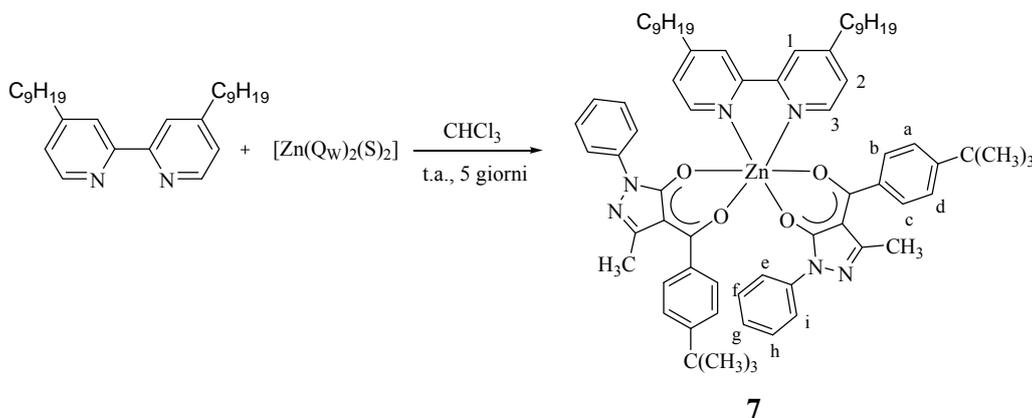
Il complesso 7 è stato sintetizzato in due diversi stadi. Nel primo stadio è stato sintetizzato il complesso omolettico $[Zn(Q_W)_2(S)_2]$ seguendo il metodo riportato in letteratura,² facendo reagire il legante HQ_W (1-fenil-3-metil-4-*t*-butilfenil-5-pirazolone) con zinco acetato, in metanolo a refluxo. (Schema II.8)



Schema II.8

Il prodotto, un solido di colore giallo ed è stato ottenuto con una resa del 91% ed è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, ¹H-NMR ed analisi elementare. Nello spettro IR si nota lo spostamento della banda relativa allo stretching ν(C=O) rispetto al legante di partenza da 1606 cm⁻¹ a 1609 cm⁻¹ in più è evidente la banda a 3080 cm⁻¹ che conferma la presenza del metanolo. Nello spettro ¹H-NMR si nota, rispetto al legante libero HQ_w, uno spostamento a campi più alti di tutti i protoni dell'anello aromatico a conferma dell'avvenuta coordinazione del legante. I risultati dell'analisi elementari sono in accordo con la stechiometria proposta per il complesso [Zn(Q_w)₂(S)₂].

Nel secondo stadio il complesso [Zn(Q_w)₂(S)₂] viene fatto reagire, in rapporto equimolare, con il legante 4,4'-dinonil-2,2'-bipiridina (L₁) in cloroformio a temperatura ambiente per cinque giorni. (Schema II.9)



Schema II.9

Il complesso **7** è stato ottenuto come un solido di colore giallo con una resa del 73% ed è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, $^1\text{H-NMR}$, UV-vis ed analisi elementare.

Nello spettro IR è evidente la presenza dei segnali caratteristici degli stretching alifatici tra 2925 e 2854 cm^{-1} e lo spostamento, rispetto al legante libero HQ_w , a frequenze più alte della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C=O})$ da 1606 cm^{-1} a 1617 cm^{-1} confermando l'avvenuta coordinazione del legante al centro metallico.

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso **7** mostra tutti i segnali propri del legante HQ_w e della bipyridina e l'integrazione dei segnali è in accordo con la struttura proposta. Si osserva anche lo spostamento a campi bassi del segnale relativo ai protoni aromatici $\text{H}_{3,3'}$ di 0.3 ppm , così come anche il segnale dei protoni aromatici $\text{H}_{e,i}$ del legante HQ_w è spostato a campi bassi, mentre tutti gli altri segnali aromatici dello stesso legante sono spostati a campi bassi. I risultati delle analisi elementari essendo in accordo con la stechiometria proposta per il complesso **6**, confermano l'avvenuta formazione del complesso.

II.1.7.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[(\text{L}_1)\text{Zn}(\text{Q}_w)_2]$, **7**

La caratterizzazione fotofisica mediante spettroscopia UV-vis del complesso **7** è stata effettuata in etanolo ed è stata anche determinata la resa quantica di luminescenza. Lo spettro di assorbimento del complesso **7** riportato in figura II.30 mostra 4 massimi di assorbimento a 249 nm , 260 nm , 281 nm e 303 nm , spostati nel rosso rispetto ai precursori.

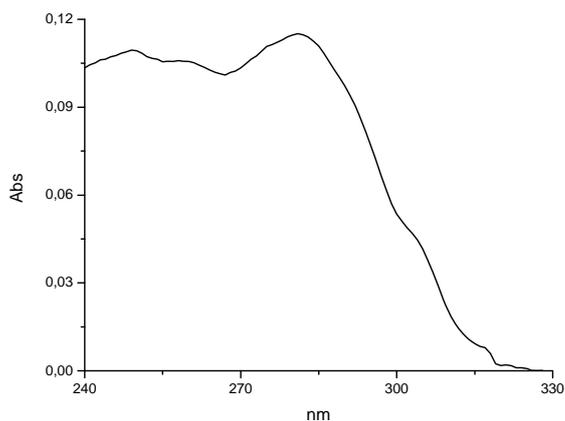


Fig.II.30 Spettro di assorbimento del complesso 7 in etanolo

Lo spettro di emissione è stato registrato eccitando a 281 nm (figura II.31) ed è evidente una banda di emissione centrata a 319 nm e quindi nel violetto con un leggero shift rispetto al legante L_1 .

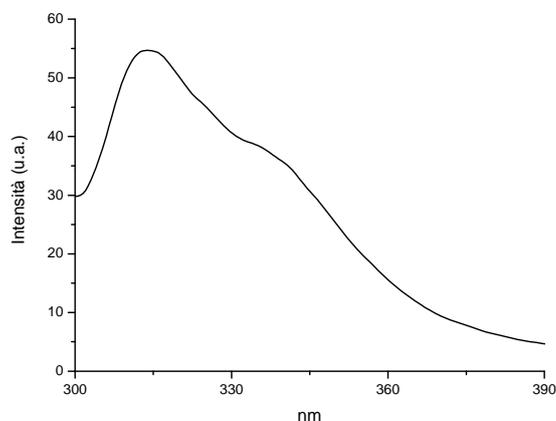


Fig.II.31 Spettro di emissione del complesso 7 in etanolo

Il complesso 7 presenta una resa di emissione dello 0.2% ed è stata calcolata utilizzando come standard la 2-amminopiridina.

Mediante UV-vis è stata misurata la stabilità del complesso 7 in condizioni fisiologiche in modo analogo ai complessi precedenti. Sono stati quindi registrati gli spettri di assorbimento dopo 24, 48 e 96 h. (figura II.32)

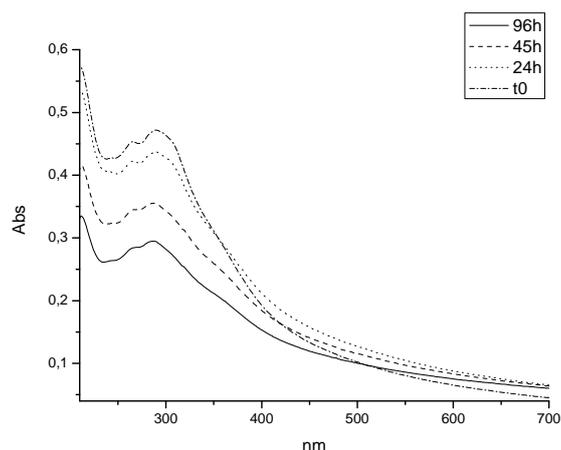


Fig.II.32 Spettri di assorbimento del complesso 7 a pH 7.4

Come si osserva dalle curve registrate gli spettri di assorbimento presentano gli stessi picchi massimi per cui possiamo affermare che il complesso è stabile a pH 7.4.

II.1.7.2 Caratterizzazione biologica del complesso $[(L_1)Zn(Q_w)_2]$, 7

L'attività antiproliferativa del complesso 7 è stata investigata *in vitro* nei confronti delle linee cellulari DU145, LNCaP e PC-3. I risultati ottenuti hanno confermato che il complesso non è attivo sulle linee DU145 ed LNCaP ($IC_{50} > 100 \mu M$). (figura II.33)

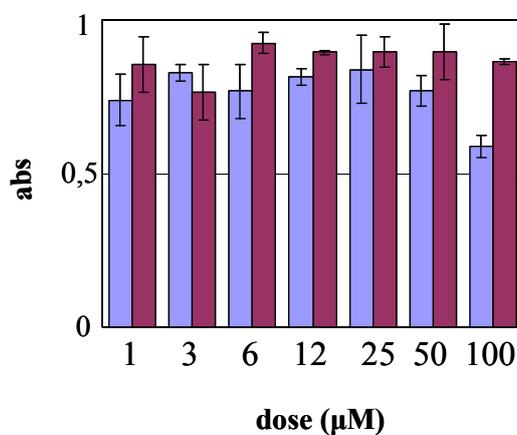


Fig.II.33 Istogramma di citotossicità del complesso 7

Invece i test effettuati sulla linea cellulare PC-3 hanno dimostrato che il complesso **7**, dopo 96 h, alla concentrazione di 10^{-5} M inibisce il 50% della proliferazione cellulare, alla concentrazione di 10^{-6} M inibisce il 40 % della proliferazione, mentre non ha attività citotossica alla concentrazione di 10^{-7} M. (figura II.34)

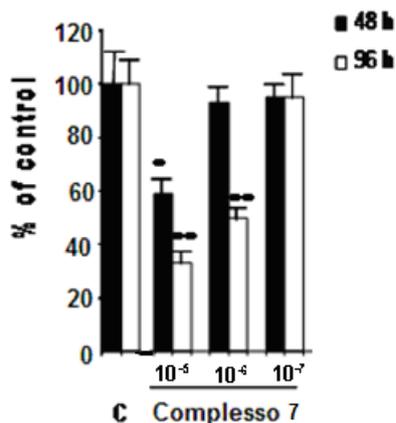
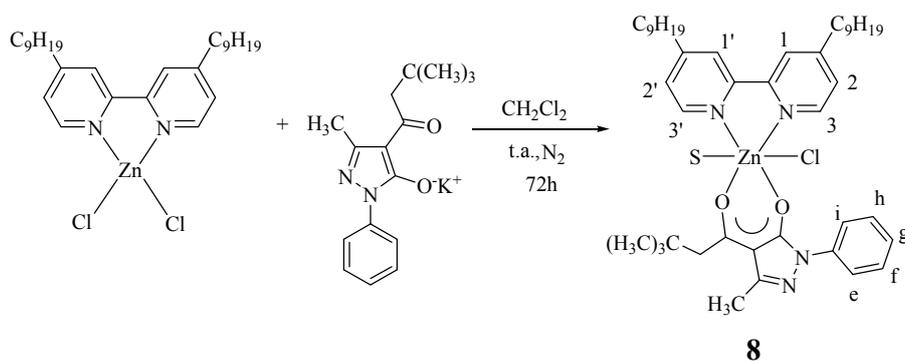


Fig. II.34 Effetto antiproliferativo del complesso **7** sulle cellule PC-3

II.1.8 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[(L_1)Zn(Q_T)(Cl)(S)]$, **8**

La sintesi del complesso **8** è stata eseguita analogamente al complesso **6**, facendo reagire il complesso **1** ed il sale di potassio del legante HQ_T in rapporto stechiometrico 1:1, in diclorometano. Il complesso, riportato nello schema II.10, è stato ottenuto come un solido di colore marrone chiaro con una resa del 70% ed è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, ¹H-NMR, UV-vis ed analisi elementare.



Schema II.10

Nello spettro IR è evidente lo spostamento, rispetto al legante libero HQ_T, a frequenze più basse della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1624 cm⁻¹ a 1612 cm⁻¹, in più è evidente una larga banda a 2700 cm⁻¹ che indica la presenza di acqua. Lo spettro ¹H-NMR del complesso **8** mostra tutti i segnali caratteristici del legante HQ_T e della bi piridina; si osserva lo spostamento a campi più bassi di 0.4 ppm del segnale relativo ai protoni aromatici H_{3,3'}; lo spostamento a campi più bassi del segnale relativo ai protoni He_i del legante HQ_T, mentre tutti gli altri segnali aromatici del legante sono spostati a campi più alti. Infine la molteplicità dei segnali del legante O,O-chelante conferma che il metallo centrale coordina una sola unità di legante HQ_T.

I risultati dell'analisi elementare essendo in accordo con la stechiometria proposta per il complesso **8** confermano l'avvenuta formazione del complesso.

La natura neutra del complesso è stato evidenziata da misure di conducibilità condotte in diclorometano, per cui, supponendo una geometria ottaedrica intorno al metallo, probabilmente una molecola d'acqua completa la sfera di coordinazione.

II.1.8.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso [(L₁)Zn(Q_T)(Cl)(S)], **8**

La caratterizzazione fotofisica mediante spettroscopia UV-vis del complesso **8** è stata effettuata in soluzione di etanolo ed è stata anche determinata la resa quantica di luminescenza. Lo spettro di assorbimento del complesso **7** riportato in figura II.34 mostra 4 massimi di assorbimento rispettivamente a 256 nm, 273 nm, 291 nm e 303 nm attribuiti al sistema bipyridinico e al legante HQ_T, ma spostati nel rosso.

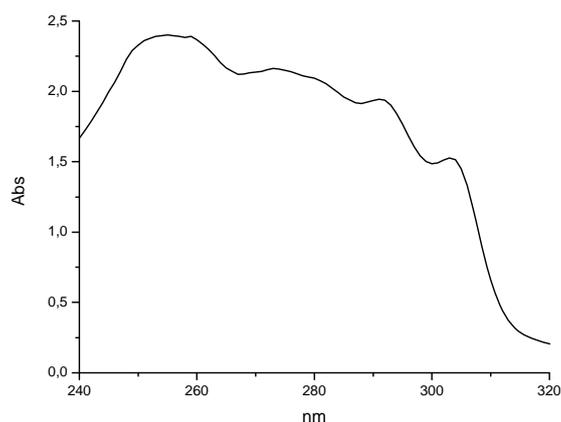


Fig.II.35 Spettro di assorbimento del complesso **8** in etanolo

Lo spettro di emissione è stato registrato eccitando a 255 nm (figura II.36): è evidente una banda di emissione centrata a 330 nm e quindi nel violetto, con un leggero shift nel rosso rispetto al precursore.

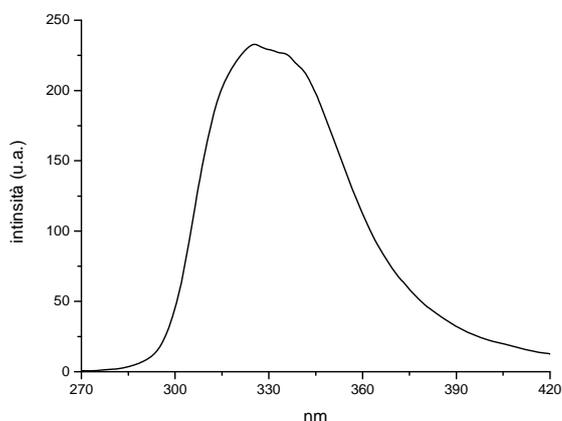


Fig.II.36 Spettro di emissione del complesso **8** in etanolo

Il complesso **8** presenta una resa di emissione del 1% ed è stata calcolata utilizzando come standard la 2-amminopiridina.

In più gli studi fotofisici hanno anche confermato che, a differenza del complesso finale **8**, il legante HQ_T non emette per cui sono un ulteriore conferma dell'avvenuta complessazione del legante al metallo.

Mediante spettroscopia UV-vis è stata misurata anche la stabilità del complesso **8** in condizioni fisiologiche in modo analogo ai complessi precedenti. Sono stati quindi registrati gli spettri di assorbimento dopo 24, 48 e 96 h. (figura II.37)

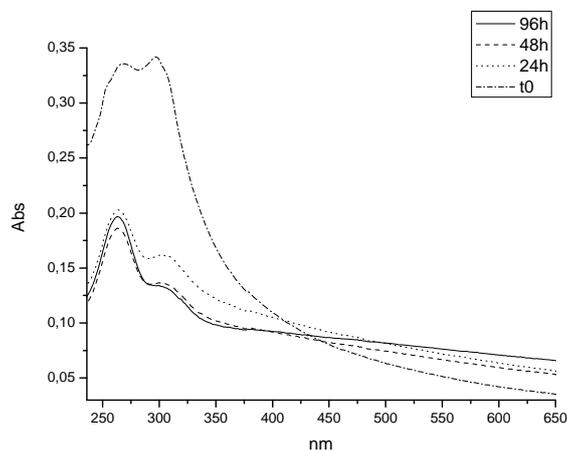


Fig.II.37 Spettri di assorbimento del complesso **8** a pH 7.4

Come si osserva dalle curve registrate gli spettri di assorbimento presentano gli stessi picchi massimi per cui possiamo affermare che il complesso **8** a pH 7.4, è abbastanza stabile.

II.1.8.2 Caratterizzazione biologica del complesso $[(L_1)Zn(Q_T)(Cl)(S)]$, **8**

L'attività antiproliferativa del complesso **8** è stata investigata *in vitro* nei confronti delle linee cellulari DU145, LNCaP e PC-3. I risultati ottenuti hanno confermato che il complesso è molto attivo nei confronti della linea DU145 ($IC_{50} = 4.8 \mu M$) mentre presenta una citotossicità moderata nei confronti della linea LNCaP ($IC_{50} = 20 \mu M$). (figura II.38)

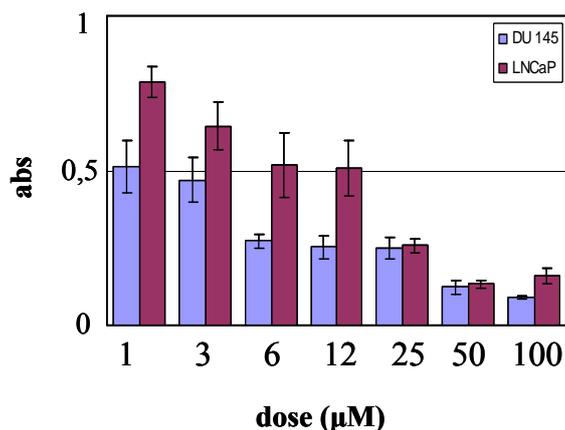


Fig.II.38 Istogramma di citotossicità del complesso 8

Sulla linea PC-3 il complesso 8 alla concentrazione di 10^{-5} M dopo 96 h inibisce l'80% della proliferazione cellulare, in più mostra attività citotossica anche a concentrazioni più basse, infatti alla concentrazione di 10^{-6} M già dopo 48 h inibisce il 40% della proliferazione cellulare e la stessa percentuale di inibizione si ha alla concentrazione di 10^{-7} M dopo 96 h. (figura II.39)

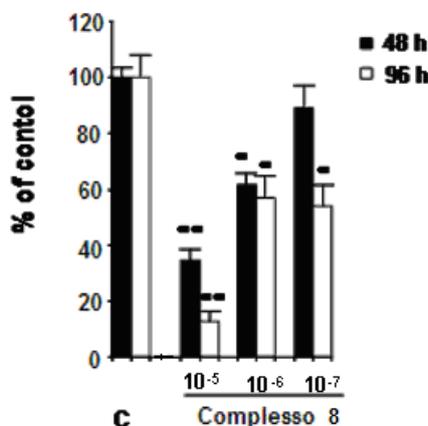
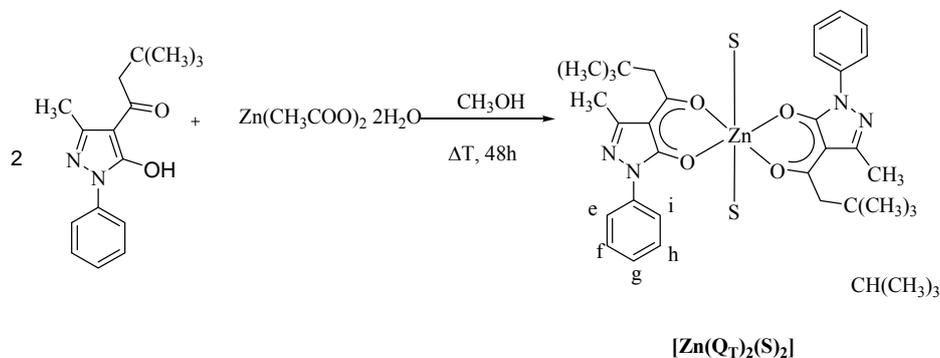


Fig.II.39 Effetto antiproliferativo del complesso 8 sulle cellule PC-3

II.1.9 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[(L_1)Zn(Q_T)_2]$, 9

Il complesso 9 è stato sintetizzato in due stadi, in modo analogo al complesso 7.

Nel primo stadio viene sintetizzato il complesso omolettico $[\text{Zn}(\text{Q}_T)_2(\text{S})_2]$ facendo reagire acetato di Zinco biidrato ed il legante HQ_T (1-fenil-3-metil-4-*t*-butilacetil-5-pirazolone) in metanolo a refluxo. (Schema II.11)



Schema II.11

Il prodotto si presenta come un solido bianco, ottenuto con una resa del 86%, è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, $^1\text{H-NMR}$, analisi elementare. Nello spettro IR si nota lo spostamento della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ rispetto al legante di partenza da 1624 cm^{-1} a 1614 cm^{-1} in più è evidente la banda a 3080 cm^{-1} che conferma la presenza del metanolo. Nello spettro $^1\text{H-NMR}$ si nota, rispetto al legante libero HQ_T , uno spostamento a campi più alti di tutti i protoni dell'anello aromatico e in più è evidente il picco del metanolo che conferma l'avvenuta coordinazione. I risultati dell'analisi elementare sono in accordo con la stechiometria proposta per il complesso $[\text{Zn}(\text{Q}_T)_2(\text{S})_2]$.

Nel secondo stadio, ad una soluzione del legante 4,4'-dinonil-2,2'-bipiridina (L_1) in cloroformio è stato aggiunto un equivalente del complesso omolettico $[\text{Zn}(\text{Q}_T)_2(\text{S})_2]$. La reazione è stata condotta a temperatura ambiente per cinque giorni. (Schema II.12)

II.1.9.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[(L_1)Zn(Q_T)_2]$, **9**

La caratterizzazione fotofisica mediante spettroscopia UV-vis del complesso **9** è stata effettuata in etanolo ed è stata anche determinata la resa quantica di luminescenza. Lo spettro di assorbimento del complesso **9** riportato in figura II.40 mostra 2 massimi di assorbimento a 262 nm e 303 nm, leggermente spostati nel rosso rispetto al legante HQ_T ed al legante L₁.

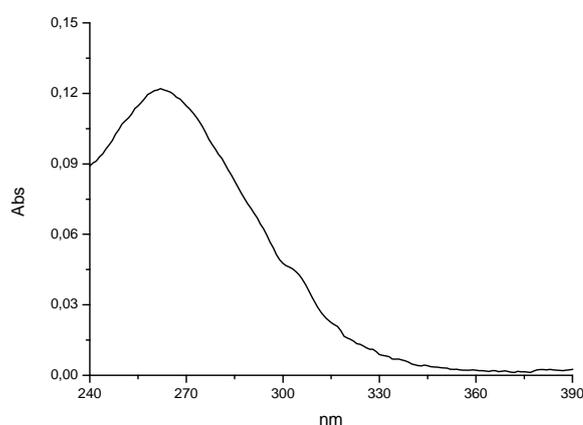


Fig.II.40 Spettro di assorbimento del complesso **9** in etanolo

Lo spettro di emissione è stato registrato eccitando a 262 nm (Figura II.41) ed è evidente una banda di emissione centrata a 306 nm, spostata rispetto al legante L₁.

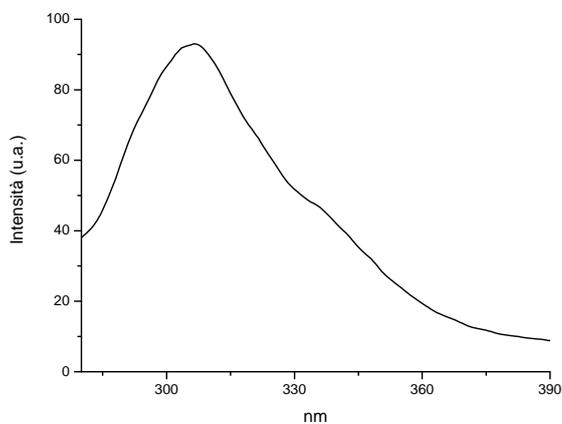


Fig.II.41 Spettro di emissione del complesso **9** in etanolo

Il complesso **9** presenta una resa di emissione dello 0.4%, calcolata utilizzando come standard la 2-amminopiridina.

Mediante UV-vis è stata anche verificata la stabilità del complesso **9** in condizioni fisiologiche e sono stati quindi registrati gli spettri di assorbimento dopo 24, 48 e 96 h. (figura II.42)

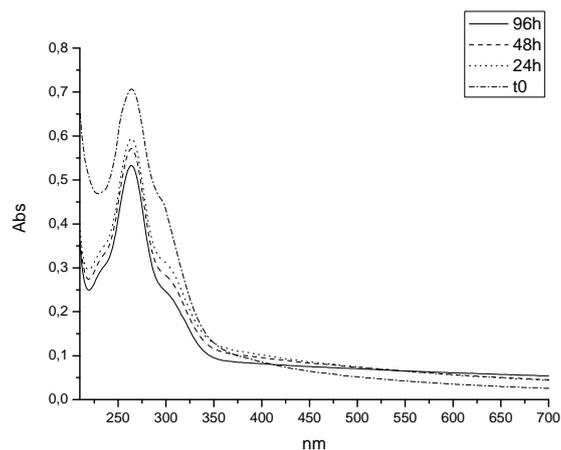


Fig.II.42 Spettri di assorbimento del complesso **9** a pH 7.4

Come si osserva dalle curve registrate gli spettri di assorbimento presentano gli stessi picchi massimi per cui possiamo affermare che il complesso **9** è stabile a pH 7.4.

II.1.9.2 Caratterizzazione biologica del complesso $[(L_1)Zn(Q_T)_2]$, **9**

L'attività antiproliferativa del complesso **9** è stata investigata *in vitro* nei confronti delle linee cellulari DU145, LNCaP e PC-3. I risultati ottenuti hanno confermato che il complesso è molto attivo sulla linea cellulare DU145 ($IC_{50} = 10 \mu M$) mentre non presenta alcuna attività citotossica sulla linea LNCaP ($IC_{50} = >100 \mu M$). (figura II.43)

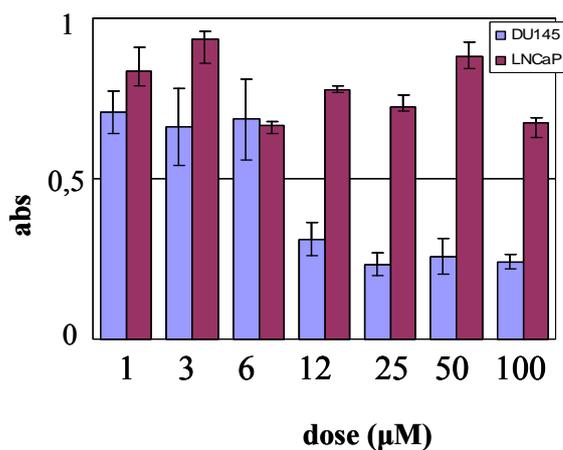


Fig.II.43 Istogramma di citotossicità del complesso 9

I test effettuati sulle linee cellulari PC-3 hanno dimostrato che il complesso 9 inibisce il 60% della proliferazione cellulare alla concentrazione di 10^{-5} M, in più mostra attività citotossica anche a concentrazioni più basse. Infatti alla concentrazione di 10^{-6} M si ha un'inibizione del 50% dopo 96 h, mentre alla concentrazione di 10^{-7} M si ha un'inibizione della crescita cellulare di circa il 20 % sempre dopo 96h.(figura II.44)

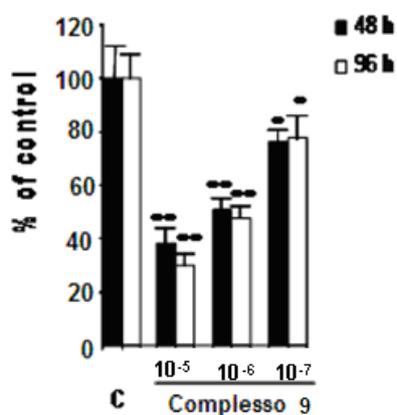
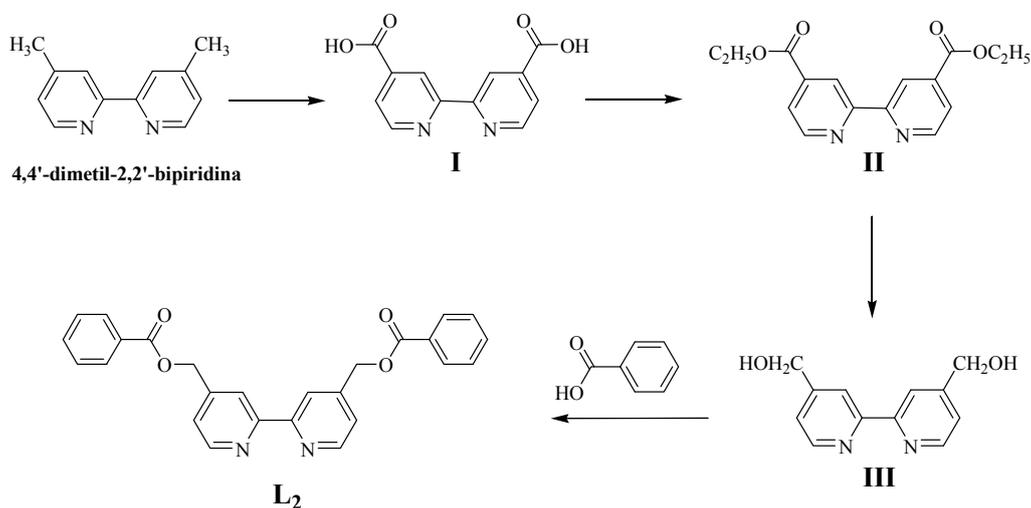


Fig. II.44 Effetto antiproliferativo del complesso 9 sulle cellule PC-3

II.1.10 Sintesi e caratterizzazione del legante 4,4'-bis(benzoilossimetil)-2,2'-bipiridina, L₂

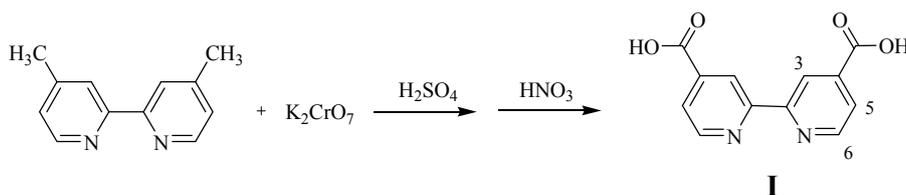
Allo scopo di utilizzare un modello per effettuare la determinazione strutturale allo stato solido dei complessi, mediante diffrazione a raggi X, è stato sintetizzato il legante L₂, privo di catene periferiche.

La sintesi del legante L₂ è stata effettuata secondo il seguente schema, facendo reagire l'acido benzoico, prodotto commerciale, con la 4,4'-diidrossimetil-2,2'-bipiridina (III) a sua volta sintetizzata a partire dalla 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, in tre diversi stadi.



Schema II.13

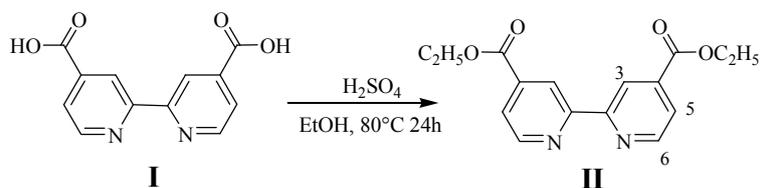
Nel primo stadio viene realizzata l'ossidazione della 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina al corrispondente acido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarbossilico (I), tramite l'utilizzo, come agente ossidante, del bicromato di potassio in acido solforico e a riflusso con acido nitrico. (Schema II.14)



Schema II.14

Il prodotto desiderato **I**, che si presenta come un solido di colore bianco, è stato ottenuto con una resa del 90% ed è stato caratterizzato tramite spettroscopia IR, $^1\text{H-NMR}$ ed analisi elementare. Lo spettro IR del prodotto presenta il tipico segnale dello stretching ossidrilico a circa 3100 cm^{-1} e quello del gruppo carbonilico a circa 1730 cm^{-1} , mentre non sono presenti gli stretching del gruppo metilico che, invece, caratterizzano lo spettro del precursore. Nello spettro $^1\text{H-NMR}$ sono presenti: un singoletto a 13.77 ppm attribuibile ai due protoni dei gruppi carbossilici e, due doppietti, rispettivamente a 8.91 ppm e 7.91 ppm, ed un singoletto a 8.83 ppm, relativi ai tre protoni dell'anello benzenico. I risultati dell'analisi elementare sono in accordo con la stechiometria proposta per il legante **L₂**.

Nel secondo stadio **I** è stato convertito nel corrispondente diestere dietil-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarbossilico (**II**) ad $80\text{ }^\circ\text{C}$ in presenza di acido solforico, utilizzando etanolo come solvente. (Schema II.15).

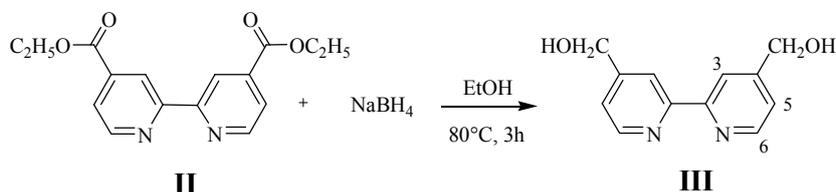


Schema II.15

Il composto è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, $^1\text{H-NMR}$ ed analisi elementare. Lo spettro IR non mostra il caratteristico segnale dello stretching ossidrilico del precursore, mentre sono presenti gli stretching alifatici nella regione tra $2990\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$. Nello spettro $^1\text{H-NMR}$, oltre ai segnali dei protoni aromatici, si nota la presenza di un tripletto dovuto ai gruppi metilici e di un quadrupletto, dovuto ai gruppi metilenici. L'analisi elementare conferma la stechiometria proposta per il prodotto **II**.

Il prodotto **II** così ottenuto, è stato dunque ulteriormente trasformato, nel terzo stadio di reazione, nel corrispondente dialcol, mediante reazione di riduzione con NaBH_4 che è un forte agente riducente. Tramite il processo di esterificazione di Fischer, realizzato in presenza di etanolo, contemporaneamente reagente e

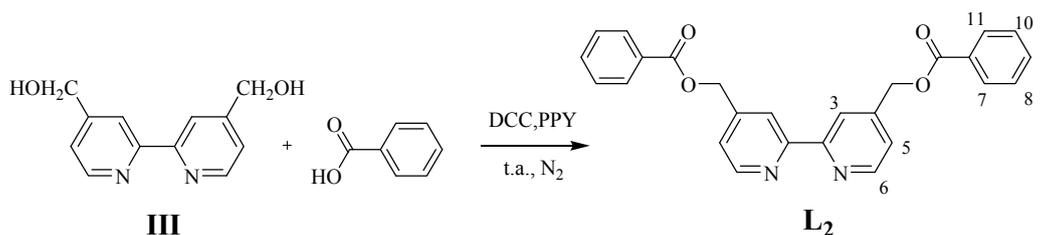
solvente, è stata sintetizzata la 2,2'-bipiridina-4,4'-dimetilalcol (**III**). (Schema II.16)



Schema II.16

Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, $^1\text{H-NMR}$ ed analisi elementare. Dallo spettro IR mostra l'assenza degli stretching carbonilici e la presenza di quelli a 3400 cm^{-1} (stretching ossidrilici) indicano l'avvenuta reazione. Dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ la presenza dei segnali caratteristici dei protoni aromatici a campi bassi si ha conferma dell'avvenuta reazione, poiché presenta un singoletto a 4.85 ppm dovuto ai protoni CH_2OH in α al gruppo ossidrilico, e rispettivamente due doppietti (7.37 ppm ed a 8.66 ppm) ed un singoletto (8.39 ppm) relativi ai protoni aromatici. L'analisi elementare è in accordo con la stechiometria proposta per il prodotto.

La 2,2'-bipiridina-4,4'-dimetilalcol (**III**) viene fatta reagire con l'acido benzoico in diclorometano, in presenza della N,N' -dicicloesilcarbodiimmide (DCC) e della 4-pirrolidino-piridina (PPY) ed in corrente di azoto per tre giorni. (schema II.17)



Schema II.17

Il prodotto finale è un solido bianco ed è stato ottenuto con una buona resa dell'80%.

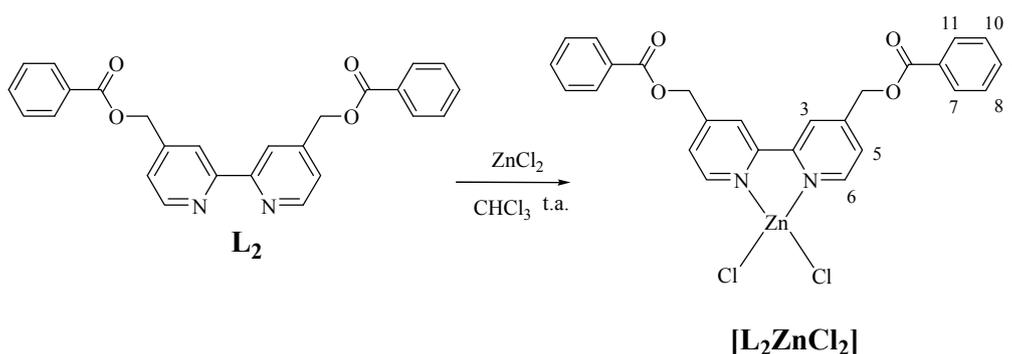
Lo spettro IR, presenta il segnale relativo al gruppo carbonilico che cade a circa 1723 cm^{-1} . In tale spettro è evidente inoltre l'assenza del tipico segnale del gruppo

ossidrilico a circa 3400 cm^{-1} , caratteristico della 4,4'-diidrossimetil-2,2'-bipiridina a conferma dell'avvenuta reazione.

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$, mostra un unico set di segnali ed il conteggio dei protoni risulta in accordo con il numero di protoni presenti nel legante, a dimostrazione del fatto che il prodotto ottenuto è pulito. I segnali dei protoni aromatici sono spostati a campi più bassi rispetto a quelli del precursore **III**. Anche le analisi elementari confermano la stechiometria proposta per il legante **L₂**.

II.1.11 Sintesi e caratterizzazione del complesso precursore $[\text{L}_2\text{ZnCl}_2]$, **10**

Il complesso **10** è stato sintetizzato aggiungendo il legante 4,4'-bis(benzoilossimetil)-2,2'-bipiridina (**L₂**) ad una sospensione di ZnCl_2 in cloroformio, come mostrato nello schema II.18.



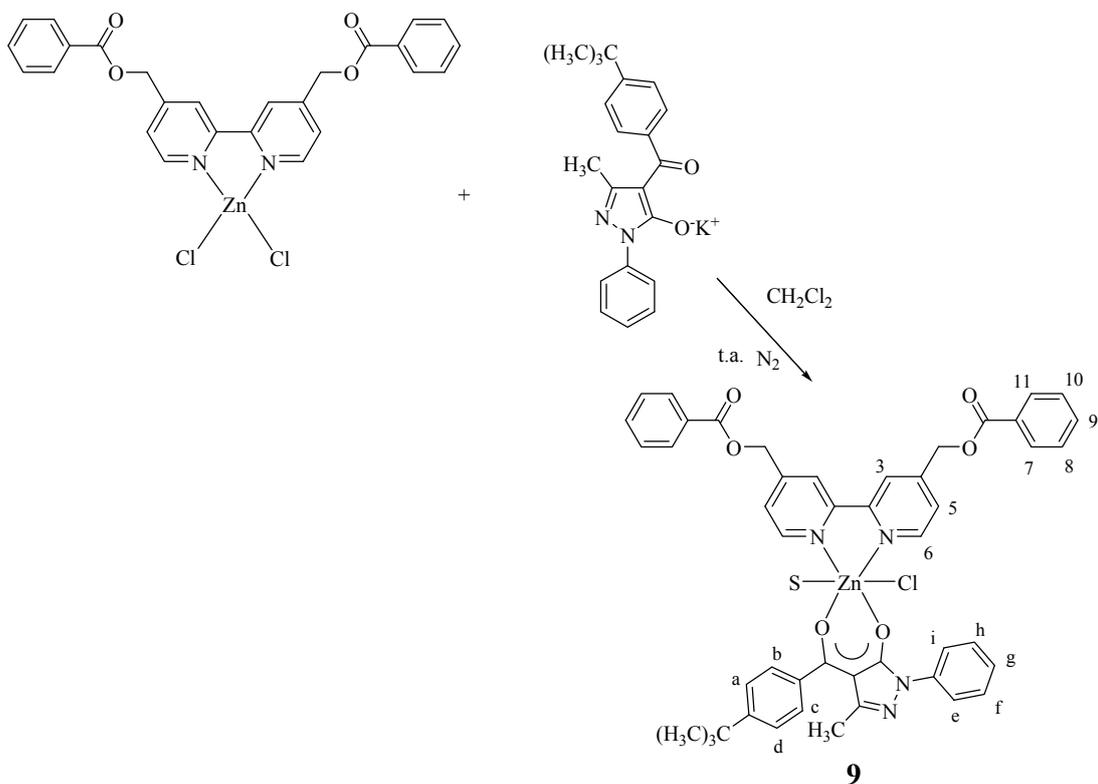
Schema II.18

Il precipitato bianco, ottenuto con una resa del 70%, è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, $^1\text{H-NMR}$, UV-vis ed analisi elementare.

Nello spettro IR si osserva lo spostamento, rispetto al legante **L₂**, del segnale relativo allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1723 cm^{-1} a 1720 cm^{-1} . L'analisi dello spettro $^1\text{H-NMR}$ rivela lo spostamento ($\Delta\delta = 0.4\text{ ppm}$) dei protoni aromatici $\text{H}_{6,6'}$ verso campi più alti rispetto al legante libero **L₂**, mentre il protone $\text{H}_{3,3'}$ si sposta ($\Delta\delta = 0.2\text{ ppm}$) verso campi più bassi, confermando l'avvenuta formazione del complesso $[\text{L}_2\text{ZnCl}_2]$. Infine, i risultati dell'analisi elementare rappresentano un ulteriore dato che confermano la formazione del complesso desiderato.

II.1.12 Sintesi e caratterizzazione del complesso [(L₂)Zn(Q_w)(Cl)(S)], **11**

Il complesso **11** è stato sintetizzato facendo reagire in rapporto equimolare il complesso precursore **10** con KQ_w. (Schema II.20)



Schema II.20

Il prodotto è stato ottenuto con una resa del 50% come un solido di colore giallo ed è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, ¹H-NMR, UV-vis ed analisi elementare.

Nello spettro IR è evidente la presenza dei segnali caratteristici degli stretching alifatici tra 2925 e 2854 cm⁻¹ e di una larga banda a 2700 cm⁻¹ che indica la presenza di acqua, in più è evidente lo spostamento, rispetto al legante anionico libero KQ_w, a frequenze più alte della banda relativa allo stretching ν(C=O) da 1606 cm⁻¹ a 1613 cm⁻¹ e lo spostamento sempre a frequenze più alte della banda relativa allo stretching ν(C=O) del complesso precursore **10** da 1720 cm⁻¹ a 1723 cm⁻¹ confermando l'avvenuta coordinazione del legante al centro metallico.

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso **11** mostra tutti i segnali propri del legante HQ_w e della biperidina e l'integrazione dei segnali è in accordo con la struttura proposta. Anche in questo caso, si osserva lo spostamento a campi più bassi di 0.36 ppm del segnale relativo ai protoni aromatici $\text{H}_{6,6'}$ del legante biperidinico e dei protoni aromatici $\text{H}_{e,i}$ del legante KQ_w , mentre tutti gli altri segnali aromatici del legante KQ_w sono spostati a campi più alti di circa 0.15 ppm.

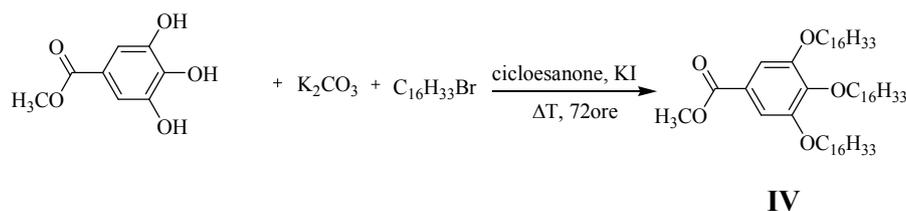
I risultati dell'analisi elementare, essendo in accordo con la stechiometria proposta per il complesso **9**, confermano l'avvenuta formazione del complesso.

La natura neutra del complesso è stata evidenziata da misure di conducibilità condotte in diclorometano e quindi supponendo una geometria ottaedrica intorno al metallo è sicuramente una molecola di solvente che completa la sfera di coordinazione.

II.1.13 Sintesi e caratterizzazione del legante 4,4'-bis[3,4,5-(tridecilossi)benzoilossimetil]-2,2'-biperidina, L_3

La sintesi del legante L_3 è stata effettuata in modo analogo al legante L_2 , facendo reagire la 4,4'-diidrossimetil-2,2'-biperidina (**III**) (preparata come descritto nel paragrafo II.1.10) con l'acido 3,4,5-tri(esadecilossi)benzoico che è stato sintetizzato, a sua volta, a partire dal prodotto commerciale metil-3,4,5-triidrossibenzoato, in due diversi stadi.

Nel primo stadio, ad una soluzione incolore di metil-3,4,5-triidrossibenzoato in cicloesano, si aggiunge un forte eccesso di K_2CO_3 , un leggero eccesso di 1-bromo-esadecano ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$) ed una minima quantità di KI che agisce da catalizzatore. La risultante sospensione beige-marrone viene lasciata a riflusso, alla temperatura costante di circa 110°C . Dopo 72 ore si filtra la sospensione ottenuta e le acque madri, di colore giallo intenso, sono evaporate a pressione ridotta. Il residuo ricristallizzato da cloroformio/metanolo è il prodotto finale cioè il metil-3,4,5-tri(esadecilossi)benzoato **IV** che si forma mediante una reazione di sostituzione nucleofila, come riportata nello schema II.21

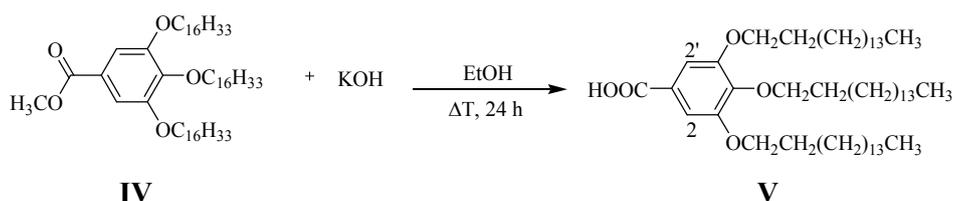


Schema II.21

Il prodotto, ottenuto con una resa del 80%, si presenta come solido bianco ed è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR.

Lo spettro IR mostra la scomparsa dei tipici segnali degli stretching ossidrilici, a circa 3400 cm^{-1} , la presenza degli stretching alifatici tra $2953\text{-}2849\text{ cm}^{-1}$, lo stretching del gruppo carbonilico a 1717 cm^{-1} .

Nel secondo stadio della reazione, l'intermedio **IV** viene convertito nell'acido 3,4,5-tri(esadecilossi)benzoico **V**. (Schema II.22)



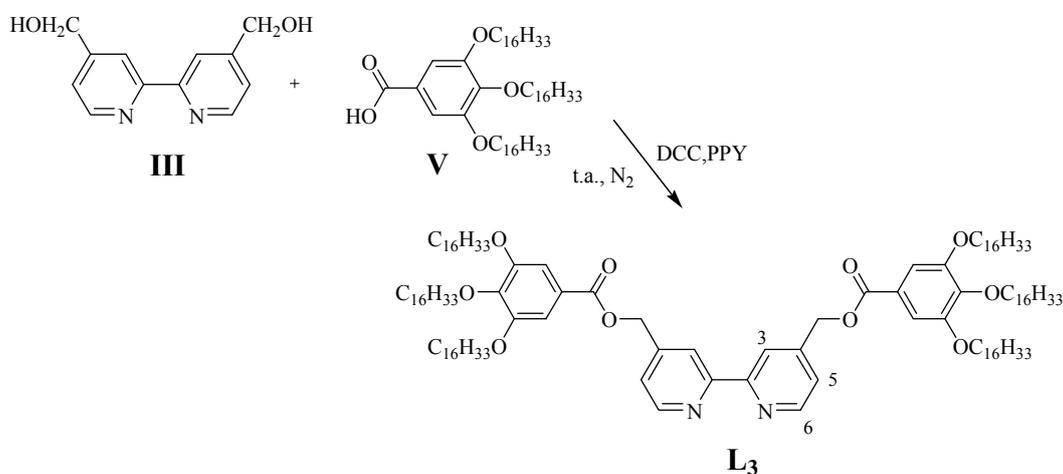
Schema II.22

Ad una soluzione incolore di KOH in etanolo si aggiunge il composto **IV**, si lascia sotto agitazione magnetica, a refluxo. Dopo 24 ore la soluzione risultante viene posta a temperatura ambiente e si osserva la formazione di un solido bianco. A questo punto, si aggiunge una soluzione acquosa di H_2O e HCl , in modo tale da acidificare l'ambiente di reazione ($\text{pH} = 1$). Il prodotto desiderato si ottiene come un solido bianco con una resa del 87 %.

Lo spettro IR è caratterizzato dal segnale riconducibile agli stretching tra $2918\text{-}2849\text{ cm}^{-1}$ relativi ai C-H alifatici ed inoltre si osserva lo spostamento, rispetto al precursore **IV**, del segnale relativo allo stretching C=O da 1717 cm^{-1} a 1684 cm^{-1} . Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ mostra i segnali caratteristici dei protoni aromatici a campi bassi. In particolare, a 7.32 ppm il singoletto relativo a $\text{H}_{2,2'}$, a 4.03 ppm relativo al multipletto OCH_2 . A campi più alti, $\delta = 1.77\text{ ppm}$, si osserva il multipletto

corrispondente ai 12 protoni del gruppo $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$, a 1.45 ppm il multipletto relativo ai 78 protoni del gruppo $-(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ ed infine si osserva a 0.88 ppm il tripletto corrispondente ai protoni dei gruppi metilici terminali. L'analisi elementare del prodotto ottenuto conferma la stechiometria ipotizzata e la purezza del composto.

Inseguito l'acido **V** viene fatto reagire con la 2,2'-bipiridina-4,4'-dimetilalcol **III** in diclorometano in presenza della N,N'-dicicloesilcarbodiimmide (DCC) e della 4-pirrolidino-piridina (PPY) ed in corrente di azoto per sette giorni. (Schema II.23)



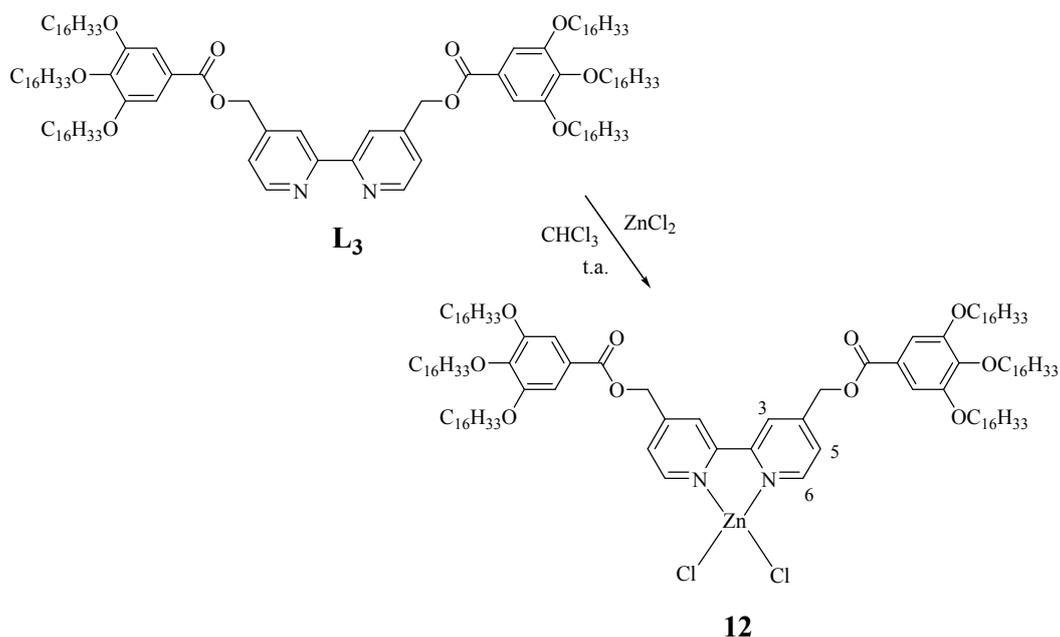
Schema II.23

La sospensione ottenuta viene filtrata e il solido ottenuto viene ricristallizzato da cloroformio/metanolo. Il prodotto desiderato **L₃**, è stato ottenuto con una resa del 82% e si presenta come un solido bianco. Tale legante è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, ¹H-NMR ed analisi elementare. Dallo spettro IR si osserva la presenza della banda compresa tra 2919-2852 cm⁻¹ relativa allo stretching dei legami C-H alifatici ed il segnale a 1704 cm⁻¹ tipico del gruppo carbonilico C=O. Per quanto riguarda lo spettro ¹H-NMR si osservano i segnali caratteristici dei protoni aromatici a campi bassi. In particolare: a 8.68 ppm il doppietto relativo ai protoni H_{6,6'}, a 8.49 ppm il singoletto relativo H_{3,3'}, a 7.37 ppm il doppietto corrispondente ai protoni H_{5,5'} ed il segnale di singoletto a δ = 7.33 ppm corrispondente ai 4 protoni del gruppo C-H. A campi più alti si osservano i segnali caratterizzati da: δ = 5.44 ppm segnale di singoletto relativo ai

4 protoni $-\text{CH}_2$, $\delta = 4.02$ ppm segnale di multipletto relativo ai protoni del gruppo $-\text{OCH}_2$. A campi ancora più alti si osservano i segnali di multipletto relativi ai 12 protoni $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ caratterizzati da $\delta = 1.77$ ppm, inoltre si osserva il segnale di multipletto relativo ai protoni del gruppo $-(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ a 1.25 ppm ed infine si osserva il segnale di tripletto a 0.83 ppm corrispondente ai 18 protoni dei gruppi metilici terminali $-\text{CH}_3$. Inoltre si riscontra che è assente la peculiare banda del gruppo ossidrilico caratteristico del dialcol di partenza. Infine è stata eseguita l'analisi elementare del prodotto sintetizzato, i cui risultati hanno confermato la stechiometria e la purezza del prodotto ottenuto.

II.1.14 Sintesi e caratterizzazione del complesso precursore $[\text{L}_3\text{ZnCl}_2]$, 12

Ad una sospensione di ZnCl_2 in cloroformio è stato aggiunto il legante L_3 . La reazione è stata condotta a temperatura ambiente per 6 giorni. (Schema II.24)



Schema II.24

Il precipitato bianco ottenuto con una resa del 84%, è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, $^1\text{H-NMR}$, UV-vis ed analisi elementare.

Lo spettro IR del composto mostra, i segnali caratteristici degli stretching alifatici tra 2919 e 2851 cm^{-1} ed inoltre si osserva lo spostamento, rispetto al legante L_3 ,

del segnale relativo allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1704 cm^{-1} a 1720 cm^{-1} . L'analisi dello spettro $^1\text{H-NMR}$ rivela lo spostamento ($\Delta\delta = 0.4\text{ ppm}$) dei segnali protonici aromatici a campi bassi, cioè risultano essere più deschermati per effetto della coordinazione della biperidina al metallo. Infine, i risultati dell'analisi elementare rappresentano un ulteriore dato che conferma la formazione del complesso desiderato.

II.1.14.1 Caratterizzazione termica del complesso precursore $[\text{L}_3\text{ZnCl}_2]$, **12**

Il comportamento termico del complesso è stato analizzato mediante microscopia ottica a luce polarizzata, da cui si osserva che il composto presenta proprietà liquido-cristalline. In seguito l'analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC) ha confermato il comportamento termico di **12**. Allo scopo di determinare univocamente la simmetria della mesofase è stata effettuata un'indagine strutturale tramite diffrazione a raggi X su polveri, a temperatura variabile, da cui emerge che la natura della mesofase del complesso **12** risulta essere colonnare esagonale, confermando quanto riportato in letteratura.³

II.1.14.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso precursore $[\text{L}_3\text{ZnCl}_2]$, **12**

La caratterizzazione fotofisica mediante spettroscopia UV-vis del complesso precursore **12** è stata effettuata in soluzione di diclorometano, allo stato solido ed in mesofase su film. In soluzione alla concentrazione di 10^{-5} M , il complesso è risultato instabile e questo potrebbe essere dovuto al fatto che le proprietà elettroniche dei sostituenti sul legante azotato ne diminuiscono la basicità, rendendo quindi il legame N-Zn molto labile. In seguito il complesso è stato caratterizzato allo stato solido ed in mesofase su film. Gli spettri di emissione sono stati registrati eccitando a 320 nm e sono risultati sovrapponibili. Negli spettri è evidente una larga banda di emissione centrata a 512 nm e quindi nel verde. (figura II.45)

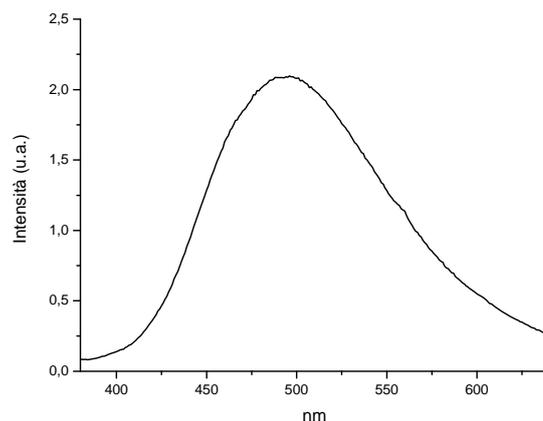
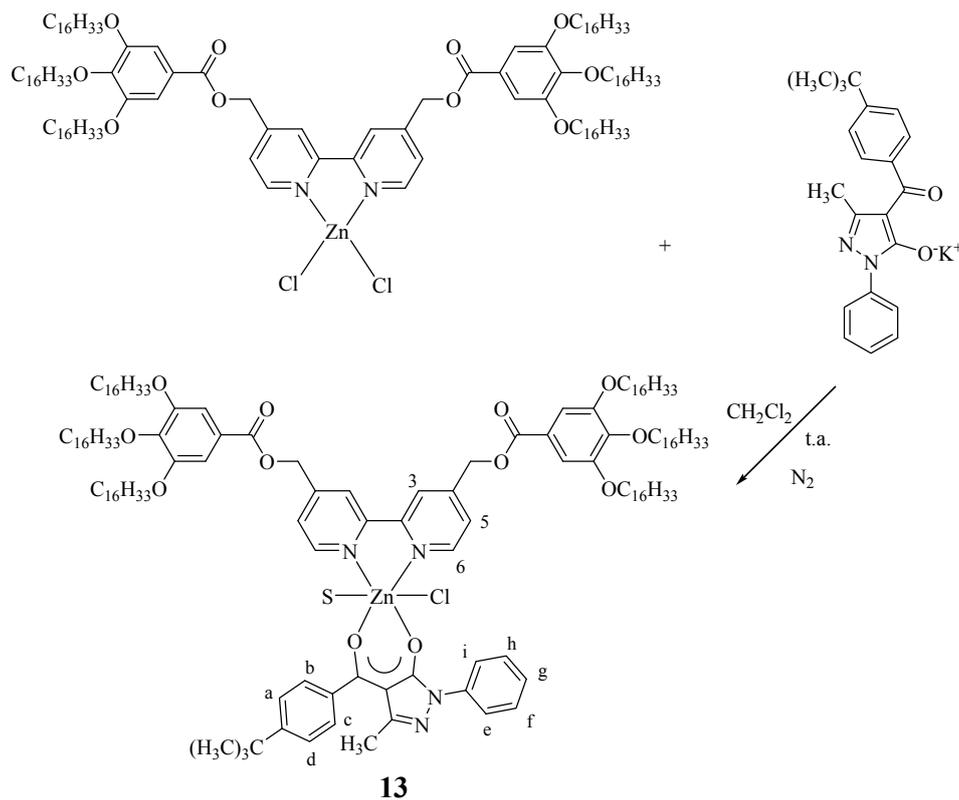


Fig.II.45 Spettro di emissione del complesso **12** in solido ed in mesofase

In seguito è stata anche misurata la resa quantica di emissione ed è risultata al limite della rilevabilità sperimentale ($< 10^{-4}$) sia in solido che in mesofase.

II.1.15 Sintesi e caratterizzazione del complesso [(L₃)Zn(Q_w)(Cl)(S)], **13**

Il complesso **13** è stato sintetizzato facendo reagire un equivalente del complesso precursore **12** con un equivalente del sale di potassio del legante HQ_w, in diclorometano a temperatura ambiente. (Schema II.25)



Schema II.25

Il prodotto è stato ottenuto, dopo ricristallizzazione da cloroformio/metanolo come un solido giallino con una resa del 87%.

Il complesso è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, $^1\text{H-NMR}$, UV-vis ed analisi elementare.

Nello spettro IR è evidente la presenza dei segnali caratteristici degli stretching alifatici tra 2921 e 2852 cm^{-1} e lo spostamento, rispetto al legante KQ_w , a frequenze più alte della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1606 cm^{-1} a 1617 cm^{-1} e lo spostamento a frequenze più basse della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ del complesso precursore **12** da 1720 cm^{-1} a 1717 cm^{-1} , confermando l'avvenuta coordinazione del legante dichetonico al centro metallico.

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso **13** mostra tutti i segnali propri del legante KQ_w e della bipyridina e l'integrazione dei segnali è in accordo con la struttura proposta. Anche in questo caso, si osserva lo spostamento a ampi più bassi di 0.36 ppm del segnale relativo ai protoni aromatici $\text{H}_{6,6'}$ del legante bipyridinico e dei

protoni aromatici $H_{e,i}$ del legante HQ_W , mentre tutti gli altri segnali aromatici del legante HQ_W sono spostati a campi più alti di circa 0.15 ppm.

I risultati dell'analisi elementare, essendo in accordo con la stechiometria proposta per il complesso **13**, confermano l'avvenuta formazione del complesso.

La natura neutra del complesso è stata evidenziata da misure di conducibilità condotte in diclorometano, e assumendo una geometria ottaedrica nel complesso, la sfera di coordinazione è completata da una molecola di solvente, molto probabilmente acqua.

II.1.15.1 Caratterizzazione termica del complesso $[(L_3)Zn(Q_W)(Cl)(S)]$, **13**

Il comportamento termico del complesso **13** è stato esaminato attraverso una combinazione di diverse tecniche come la microscopia ottica, la calorimetria a scansione differenziale (DSC) e la diffrattometria a raggi X su polveri (PXRD) per verificare se e come l'introduzione di un legante complementare come HQ_W , al posto dei due atomi di cloro, potesse modificare il mesomorfismo del complesso precursore **13**.

Dall'analisi al microscopio si evidenzia che il complesso presenta proprietà liquido cristalline enantiotropiche. Nel primo ciclo di riscaldamento, otticamente presenta una testura di tipo schlieren non indicativa in maniera univoca di una particolare mesofase. (figura II.46)

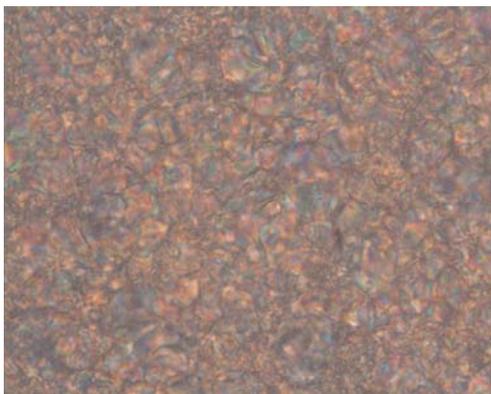


Figura II.46

Nel ciclo di raffreddamento dal liquido isotropo ricompare la stessa testura che si mantiene stabile fino a temperatura ambiente.

In seguito è stata effettuata un'analisi delle transizioni di fase mediante analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC) in cui è evidente che il complesso presenta una prima transizione dal solido cristallino alla mesofase a 35.3°C (14.94KJ/mol) che permane fino a 81.9 °C (3.78 KJ/mol), temperatura alla quale fonde a liquido isotropo. Per raffreddamento, a 79.6°C (3.08 KJ/mol) si osserva la transizione dal liquido isotropo alla mesofase mentre non si osserva la transizione a solido cristallino. Inoltre la stabilità termica del complesso è stata verificata attraverso tre cicli di riscaldamento/raffreddamento che sono sovrapponibili. Infine, allo scopo di determinare univocamente la simmetria della mesofase, è stata effettuata un'indagine tramite diffrazione a raggi X su polveri, a temperatura variabile, da cui emerge che si tratta di una mesofase colonnare esagonale. (figura II.47)

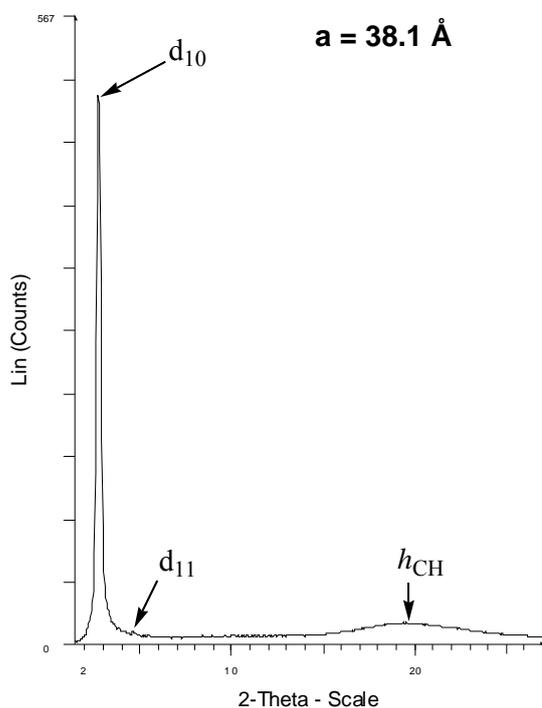


Fig. II.47 Pattern di diffrazione del complesso 13 alla temperatura di 70°C

II.1.15.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[(L_3)Zn(Q_w)(Cl)(S)]$, **13**

La caratterizzazione fotofisica mediante spettroscopia UV-vis del complesso **13** è stata effettuata in soluzione di diclorometano alla concentrazione di $10^{-5}M$ ed il complesso è risultato instabile. In seguito lo studio fotofisico del complesso **13** è proseguito allo stato solido a temperatura ambiente ed in mesofase su film. Sono stati registrati gli spettri di emissione eccitando a 340 nm. (figura II.48) Entrambi gli spettri di emissione sono sovrapponibili ed è evidente una larga banda di emissione centrata a 525 nm e quindi nel verde, con un red shift rispetto al complesso precursore **12**. Anche in questo caso è stata misurata la resa quantica di emissione ed è risultata al limite della rilevabilità sperimentale sia allo stato solido che in mesofase.

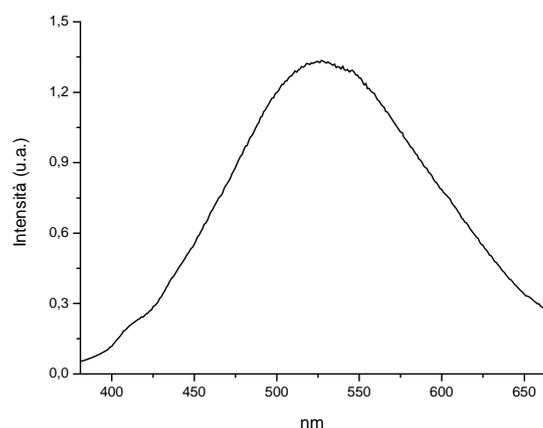
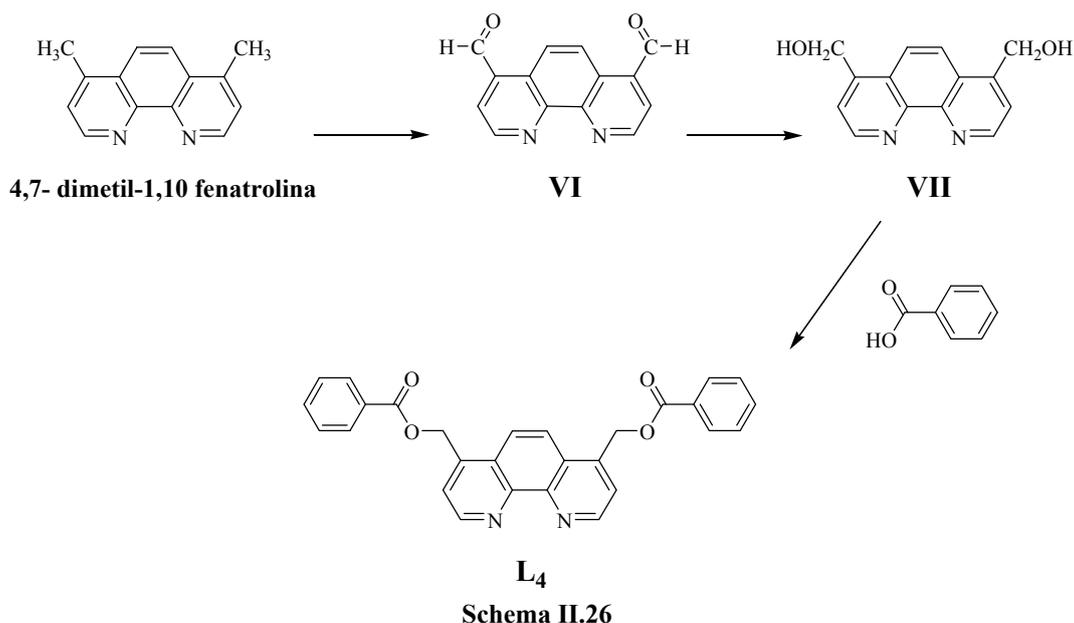


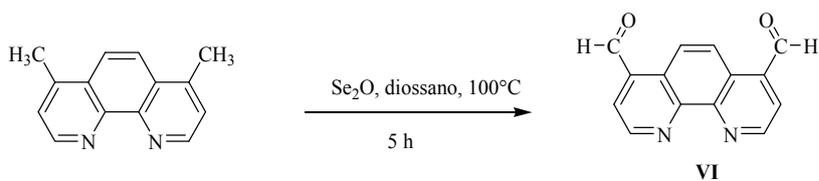
Fig.II.48 Spettro di emissione del complesso **13** in solido ed in mesofase

II.1.16 Sintesi e caratterizzazione del legante 4,7-bis(benzoilossimetil)-1,10-fenantrolina, **L₄**

La sintesi del legante **L₄** è stata effettuata in un processo a più stadi a partire dal prodotto commerciale, 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina, seguendo il metodo riportato in letteratura usato per leganti simili ma sostituiti in posizione 2,9.⁴ (Schema II.26)



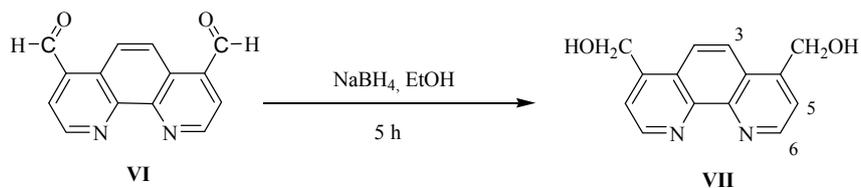
Nel primo stadio, viene realizzata l'ossidazione della 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina, con formazione della corrispondente aldeide (**VI**), tramite l'utilizzo, come agente ossidante, del biossido di selenio. La reazione è stata condotta a riflusso per cinque ore a 100 °C, sotto costante controllo della temperatura e con estrema cautela a causa della formazione di selenio metallico come prodotto secondario dell'ossidazione. (Schema II.27)



Schema II.27

L'aldeide **VI** così ottenuta, è stata dunque ulteriormente trasformata, nel secondo stadio di reazione, nel corrispondente dialcol, mediante reazione di riduzione con NaBH_4 che è un forte agente riducente. L'aldeide è stata sciolta in etanolo ed alla soluzione risultante viene aggiunto un forte eccesso di sodio tetraborato. Tramite il processo di esterificazione di Fischer, realizzato in presenza di etanolo, contemporaneamente reagente e solvente, è stata sintetizzata la 4,7-diidrossimetil-1,10-fenantrolina (**VII**). La sospensione risultante viene lasciata a riflusso fino a

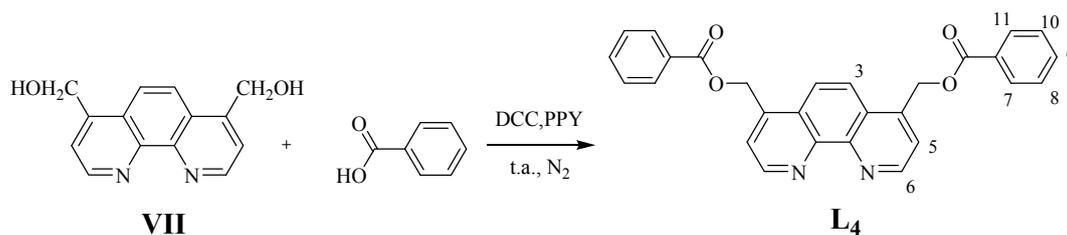
quando si forma una soluzione (circa 5 ore), che è stata quindi concentrata a pressione ridotta con formazione di un precipitato rosso-arancio che viene ricristallizzato da etanolo/etere etilico. Il prodotto desiderato, **VII**, si presenta come un solido di colore giallo ed è stato ottenuto con una resa del 65%. (Schema II.28)



Schema II.28

Il composto **VII** viene caratterizzato mediante analisi elementare, spettroscopia IR, spettroscopia $^1\text{H-NMR}$. I risultati ottenuti dall'analisi elementare del prodotto confermano la purezza e la stechiometria ipotizzata. Lo spettro IR è caratterizzato dalla banda $3290\text{-}3234\text{ cm}^{-1}$ relativa allo stretching OH, dalla banda a 1618 cm^{-1} caratteristica dello stretching $\nu(\text{C}=\text{C})$, inoltre si osserva la presenza della banda a 1423 cm^{-1} relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{N})$. Dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ si osservano i segnali caratteristici dei protoni aromatici a campi bassi, in particolare a 9.07 ppm il doppietto relativo a $\text{H}_{6,6'}$, a 8.10 ppm il singoletto relativo a $\text{H}_{3,3'}$ ed infine a 7.82 ppm il doppietto corrispondente ai due protoni $\text{H}_{5,5'}$. A campi alti si osservano i segnali riguardanti il singoletto O-H a 5.72 ppm ed il singoletto CH_2OH a 5.13 ppm.

Una volta sintetizzato il composto **VII** è stato preparato il legante **L₄** facendo reagire una soluzione contenente un eccesso di acido benzoico in CH_2Cl_2 dry con una soluzione, sempre in CH_2Cl_2 dry, contenente un equivalente del composto **VII**. In seguito si aggiunge una quantità equimolare di 4-pirrolidino-piridina (PPY). Si lascia sotto agitazione magnetica per cinque minuti, trascorsi i quali, si aggiunge, goccia a goccia una quantità stechiometrica di diciclocarbosidimmina (DCC), a 0°C . La sospensione risultante viene lasciata sotto agitazione magnetica, in atmosfera inerte, a temperatura ambiente per tre giorni. La sospensione viene filtrata e il solido ottenuto viene ricristallizzato da cloroformio/metanolo. (schema II.29)



Schema II.29

Il precipitato bianco ottenuto con una resa del 74%, è stato caratterizzato mediante analisi elementare, spettroscopia IR, ¹H-NMR ed UV-vis.

I risultati dell'analisi elementare sono in accordo con la stechiometria proposta per il complesso ed inoltre confermano la purezza del composto ottenuto. Dallo spettro IR si osserva la presenza della banda a 2946 cm⁻¹ relativa allo stretching dei legami C-H alifatici, la banda relativa allo stretching ν(C=C) a 1450 cm⁻¹ ed infine il segnale a 1729 cm⁻¹ tipico del gruppo carbonilico ν(C=O). Per quanto riguarda lo spettro ¹H-NMR si osservano, i segnali caratteristici dei protoni aromatici a campi bassi, in particolare: a 9.25 ppm il doppietto relativo ai protoni H_{6,6'}, a 8.13 ppm il singoletto corrispondente ai protoni H_{3,3'}, H_{7,7'} e H_{11,11'}, a 7.81 ppm il doppietto riconducibile ai protoni H_{5,5'}. Si osservano inoltre i segnali caratterizzati da: δ = 7.60 il tripletto relativo ai protoni H_{9,9'}, δ = 7.47 ppm il tripletto relativo ai protoni H_{8,8'}, H_{10,10'}. A campi ancora più alti, δ = 5.93 ppm, si osserva il segnale di singoletto relativo ai 4H del gruppo -CH₂.

II.1.16.1 Caratterizzazione fotofisica del legante 4,7-bis(benzyloxy)-1,10-fenantrolina, L₄

La caratterizzazione fotofisica mediante spettroscopia UV-vis del legante L₄ è stata effettuata preparando una soluzione in diclorometano del legante ad una concentrazione di 1 x 10⁻⁵ M.

Lo spettro di assorbimento riportato in figura II.49 mostra tre picchi rispettivamente centrati a 272 nm, 302 nm e 324 nm.

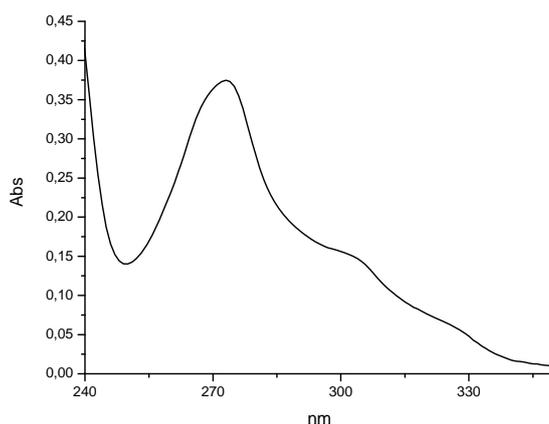


Fig. II.49 Spettro di assorbimento del legante L₄ in CH₂Cl₂

Dopo eccitazione a 302 nm è stato registrato lo spettro di emissione in cui è evidente una banda centrata a 367 nm. (figura II.50)

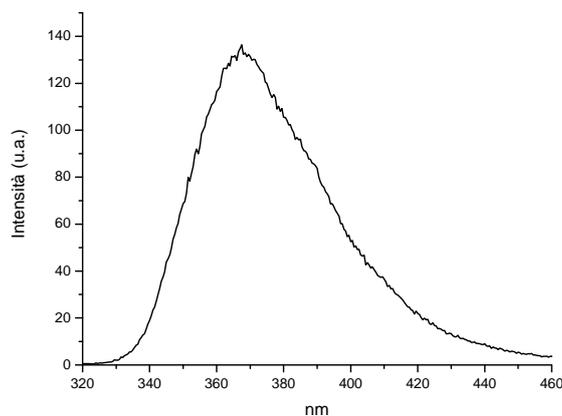
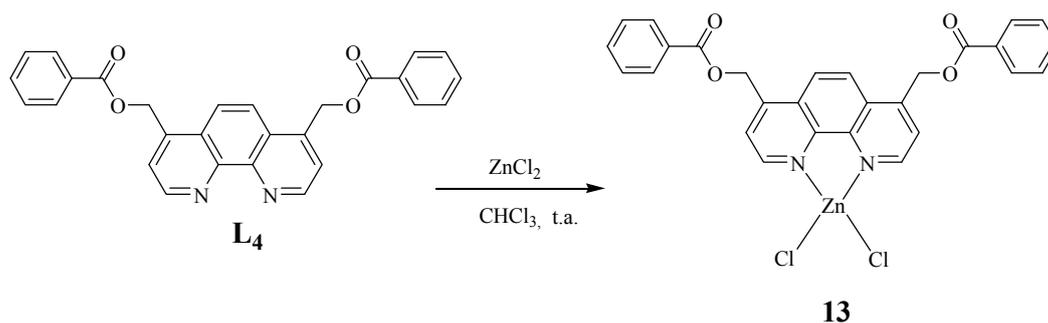


Fig. II.50 Spettro di emissione del legante L₄ in CH₂Cl₂

II.1.17 Sintesi e caratterizzazione del complesso precursore [L₄ZnCl₂], 14

Ad una soluzione del legante L₄ in cloroformio, a temperatura ambiente, è stato aggiunto un leggero eccesso ZnCl₂. (Schema II.30)



Schema II.30

Si forma subito una sospensione bianca che dopo tre giorni viene filtrata. Il precipitato bianco, ottenuto con una resa del 90%, è risultato insolubile per cui è stato caratterizzato solo mediante spettroscopia IR ed analisi elementare.

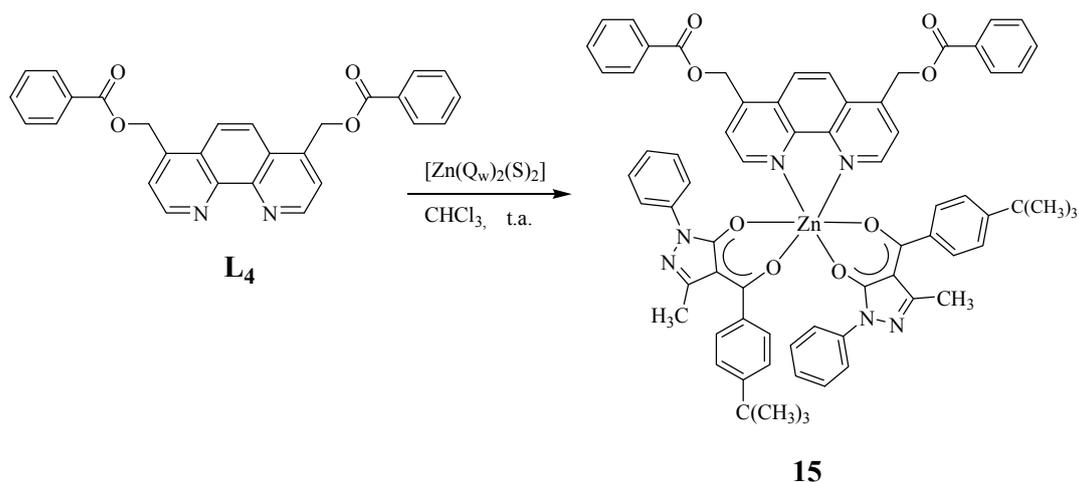
Nello spettro IR si osserva lo spostamento, rispetto al legante **L₄**, del segnale relativo allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1729 cm^{-1} a 1723 cm^{-1} confermando la coordinazione del metallo al legante **L₄**. Anche i risultati delle analisi elementari rappresentano un ulteriore dato che confermano la formazione del complesso desiderato.

Visto che il complesso è risultato insolubile in tutti i solventi non è stato possibile effettuare la reazione per introdurre, al posto dei due atomi di cloro, un'unità del legante dichetonico complementare HQ_w .

II.1.18 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[\text{L}_4\text{Zn}(\text{Q}_w)_2]$, **15**

Il complesso **15** è stato sintetizzato in modo analogo al complesso **7**, facendo reagire in cloroformio il legante **L₄** con un leggero eccesso del complesso omolettico $[\text{Zn}(\text{Q}_w)_2(\text{S})_2]$, preparato come descritto nel paragrafo II.1.7.

Si forma subito una sospensione che viene lasciata a temperatura ambiente per 3 giorni. Dopo filtrazione è stato ottenuto un solido giallino con una resa del 70% che è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR ed analisi elementare. (Schema II.31)



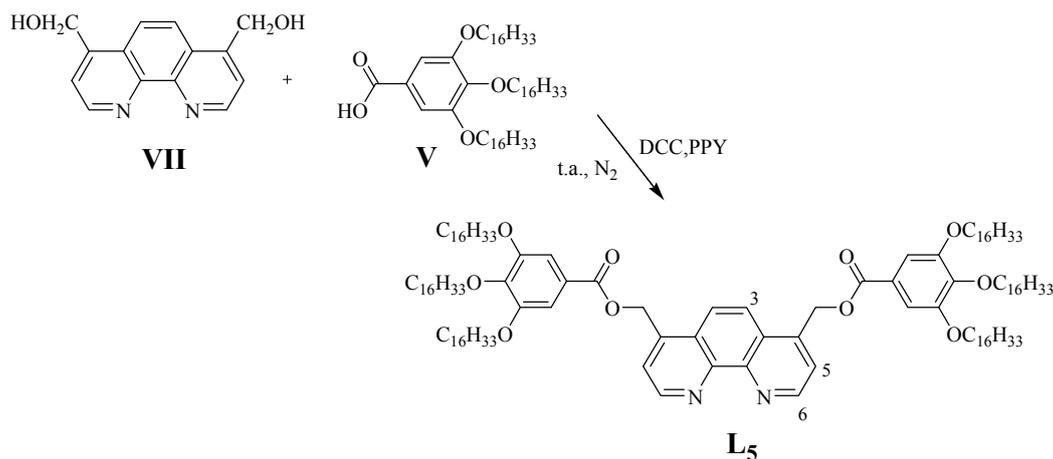
Schema II.31

Nello spettro IR si osserva lo spostamento, rispetto al legante **L₄**, del segnale relativo allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1729 cm^{-1} a 1720 cm^{-1} , lo spostamento, rispetto al legante libero HQ_w , a frequenze più alte della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1606 cm^{-1} a 1619 cm^{-1} , confermando l'avvenuta coordinazione del legante HQ_w . Anche i risultati delle analisi elementari rappresentano un ulteriore dato che confermano la formazione del complesso desiderato.

Il complesso è risultato insolubile in tutti i solventi per cui non è stato possibile effettuare le caratterizzazioni in soluzione.

II.1.19 Sintesi e caratterizzazione del legante 4,7-bis[3,4,5-(tridecilossi)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina, **L₅**

La sintesi del legante **L₅** è stata eseguita a partire dall'acido 3,4,5-tri(esadecilossi)benzoico (**V**) e dalla 4,7-diidrossimetil-1,10-fenantrolina (**VII**), secondo lo schema II.32.



Schema II.32

Il prodotto sintetizzato ottenuto come un solido bianco con una resa del 60% è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, ¹H-NMR analisi elementari ed UV-vis. Dallo spettro IR si osserva la presenza della banda compresa tra 2919-2852 cm⁻¹ relativa allo stretching dei legami C-H alifatici, la banda relativa allo stretching ν(C=C) a 1587-1431cm⁻¹ ed infine il segnale a 1720 cm⁻¹ tipico del gruppo carbonile ν(C=O). Per quanto riguarda lo spettro ¹H-NMR si osservano, i segnali caratteristici dei protoni aromatici a campi bassi, in particolare: a 9.24 ppm il doppietto relativo ai protoni H_{6,6'}, a 8.12 ppm il singoletto relativo H_{3,3'}, a 7.76 ppm il doppietto corrispondente ai protoni H_{5,5'} ed il segnale di singoletto a δ = 7.33 ppm corrispondente ai 4 protoni del gruppo C-H. A campi più alti si osservano i segnali caratterizzati da: δ = 5.92 ppm segnale di singoletto relativo ai 4 protoni -CH₂, δ = 4.02 ppm si osserva un segnale di multipletto relativo ai protoni del gruppo -OCH₂. A campi ancora più alti si osservano i segnali di multipletto multipletto relativi ai 12 protoni -CH₂(CH₂)₁₃CH₃ caratterizzati da δ = 1.77 ppm, inoltre si osserva il segnale di multipletto relativo ai protoni del gruppo -(CH₂)₁₃CH₃ a 1.36 ppm ed infine si osserva il segnale di tripetto a 0.83 ppm corrispondente ai 18 protoni dei gruppi metilici terminali -CH₃. Inoltre si riscontra che è assente la peculiare banda dell'ossidrilico caratteristico del dialcol di partenza. Infine è stata eseguita l'analisi elementare del prodotto sintetizzato, i cui risultati hanno confermato la stechiometria e la purezza del prodotto ottenuto.

II.1.19.1 Caratterizzazione termica del legante 4,7-bis[3,4,5-(tridecilosso)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina, L₅

Il comportamento termico del legante L₅ è stato analizzato innanzitutto mediante microscopia ottica, da cui si osserva che il composto L₅ presenta proprietà liquido-cristalline in maniera enantiotropica. Infatti per riscaldamento si osserva una testura schlieren che non permette un'univoca attribuzione della fase e rimane presente fino alla fusione. La stessa testura si osserva per raffreddamento dal liquido isotropo che si mantiene fino a 84 °C dove appare la fase solida cristallina. In seguito è stata effettuata un'analisi delle transizioni di fase mediante analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC) in cui è evidente che il complesso presenta una prima transizione dal solido cristallino alla mesofase a 46.3°C (13.74KJ/mol) che permane fino a 100.4 °C (40.78 KJ/mol) temperatura alla quale fonde a liquido isotropo. Per raffreddamento, a 79.8°C (42.22 KJ/mol) si osserva la transizione dal liquido isotropo alla mesofase che permane fino 54.7°C (14.30 KJ/mol) dove avviene la cristallizzazione. Inoltre la stabilità termica di L₅ è stata verificata attraverso tre cicli di riscaldamento/raffreddamento che sono sovrapponibili.

Allo scopo di determinare univocamente la simmetria della mesofase è stata effettuata un'indagine strutturale tramite diffrazione a raggi X su polveri, a temperatura variabile, da cui emerge che si tratta di una mesofase colonnare esagonale. (figura II.51)

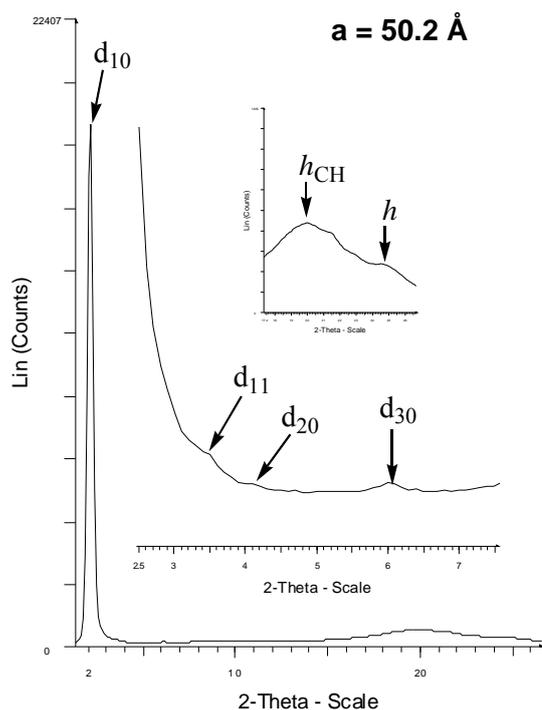


Fig.II.51 Pattern di diffrazione del legante L₅ alla temperatura di 70°C

II.1.19.2 Caratterizzazione fotofisica del legante 4,7-bis[3,4,5-(tridecilossi)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina, L₅

La caratterizzazione fotofisica mediante spettroscopia UV-vis del legante L₅ è stata effettuata preparando una soluzione in diclorometano del legante ad una concentrazione di 1×10^{-5} M.

Lo spettro di assorbimento riportato in figura II.52 mostra 2 picchi rispettivamente centrati a 270 nm, 300.

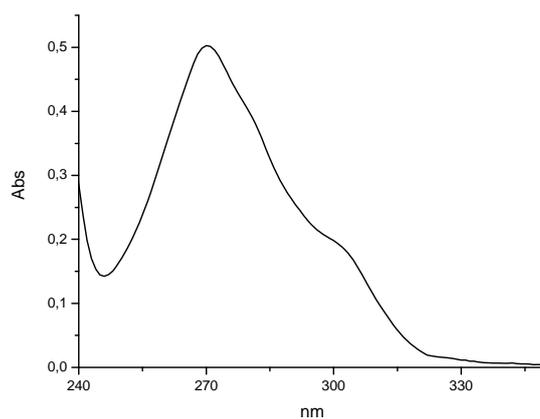


Fig. II.52 Spettro di assorbimento del legante L₅ in CH₂Cl₂

Dopo eccitazione a 300 nm è stato registrato lo spettro di emissione in cui è evidente una banda centrata a 348 nm. (figura II.53)

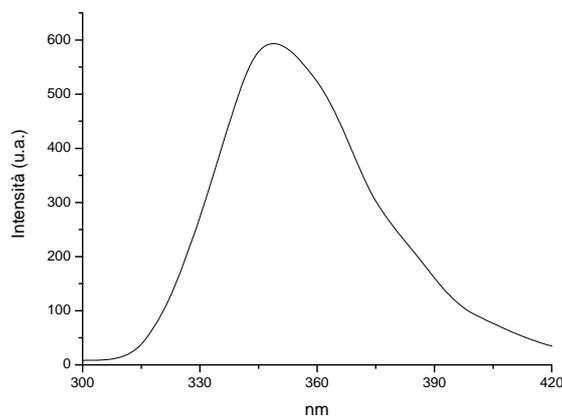
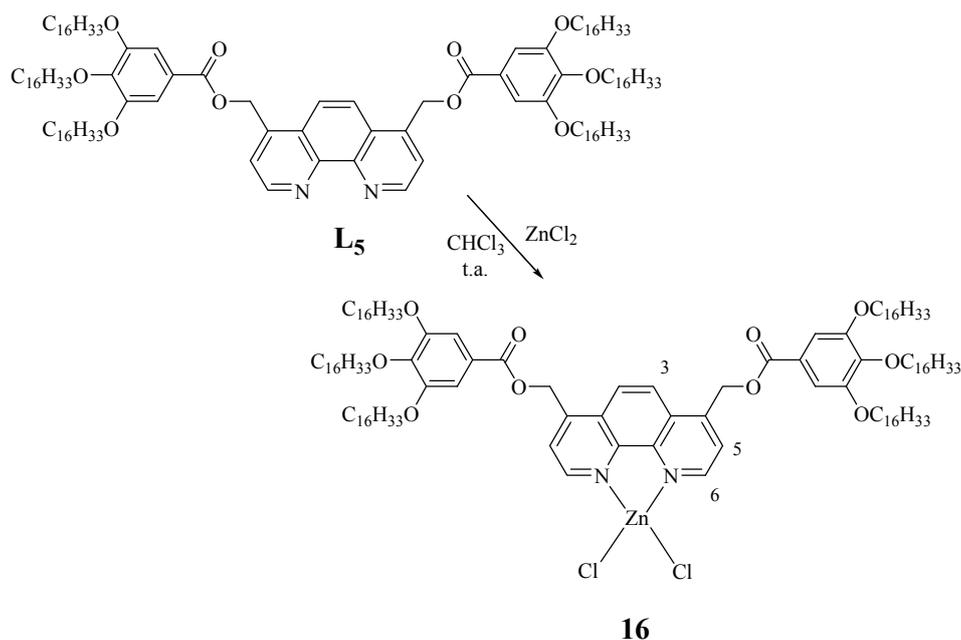


Fig. II.53 Spettro di emissione del legante L₅ in CH₂Cl₂

II.1.20 Sintesi e caratterizzazione del complesso precursore [L₅ZnCl₂], 16

Ad una soluzione del legante L₅ è stato aggiunto un leggero eccesso di ZnCl₂ in cloroformio. Dopo ricristallizzazione da cloroformio/esano si ottiene un precipitato bianco con una resa del 92%. (Schema II.33)



Schema II.33

Il complesso è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, $^1\text{H-NMR}$, UV-vis ed analisi elementare. Nello spettro IR si nota uno spostamento, rispetto al legante **L₅**, del segnale relativo allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1720 cm^{-1} a 1718 cm^{-1} . Nello spettro $^1\text{H-NMR}$ si nota lo spostamento ($\Delta\delta = 0.2\text{ ppm}$) dei protoni aromatici $\text{H}_{3,3'}$, verso campi più bassi e lo spostamento ($\Delta\delta = 0.3\text{ ppm}$) dei protoni aromatici $\text{H}_{5,5'}$, sempre verso campi più bassi, confermando l'avvenuta formazione del complesso. I risultati dell'analisi elementare sono in accordo con la stechiometria proposta per cui confermano la formazione del complesso desiderato.

II.1.20.1 Caratterizzazione termica del complesso precursore $[\text{L}_5\text{ZnCl}_2]$, **16**

Il comportamento termico del complesso **16** è stato analizzato mediante microscopia ottica a luce polarizzata, da cui si osserva la presenza di una fase liquido-cristallina enantiotropica. Sia per riscaldamento che per raffreddamento si osserva una fase colonnare esagonale caratterizzata da una testura fan-shaped e coniche focali con ampie zone omeotropiche. (figura II.54)



Figura II.54

In seguito è stata effettuata un'analisi delle transizioni di fase mediante analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC) in cui è evidente che il complesso presenta una mesofase a 34.8°C (22.04 KJ/mol) che permane fino a 172.1 °C (2.07 KJ/mol) temperatura alla quale fonde a liquido isotropo. Per raffreddamento a 172.8°C (1.99 KJ/mol) si osserva la formazione di una mesofase che persiste fino a temperatura ambiente. Anche in questo caso la stabilità termica del complesso è stata verificata attraverso tre cicli di riscaldamento/raffreddamento che sono sovrapponibili.

Allo scopo di determinare univocamente la simmetria della mesofase è stata effettuata un'indagine tramite diffrattometria a raggi X su polveri, a temperatura variabile, da cui emerge che si tratta di una mesofase colonnare esagonale. (figura II.55)

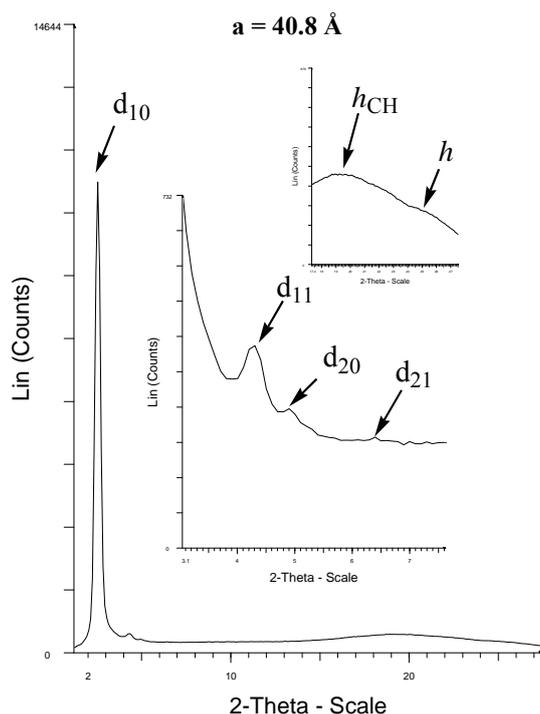


Fig. II.55 Pattern di diffrazione del complesso 16 alla temperatura di 160°C

II.1.20.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso precursore $[L_5ZnCl_2]$, 16

La caratterizzazione fotofisica mediante spettroscopia UV-vis del complesso **16** è stata effettuata sia in soluzione di diclorometano che allo stato solido a temperatura ambiente ed in mesofase su film. Come i complessi con il legante biperidinico L_3 , in soluzione il complesso è instabile. Invece sia allo stato solido che in mesofase sono stati registrati due spettri di emissione sovrapponibili, eccitando a 340 nm. (figura II.56)

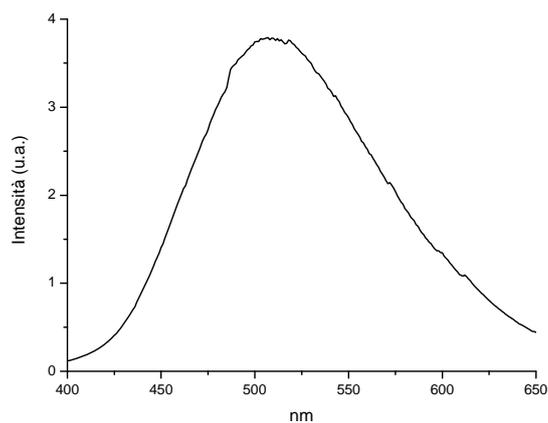
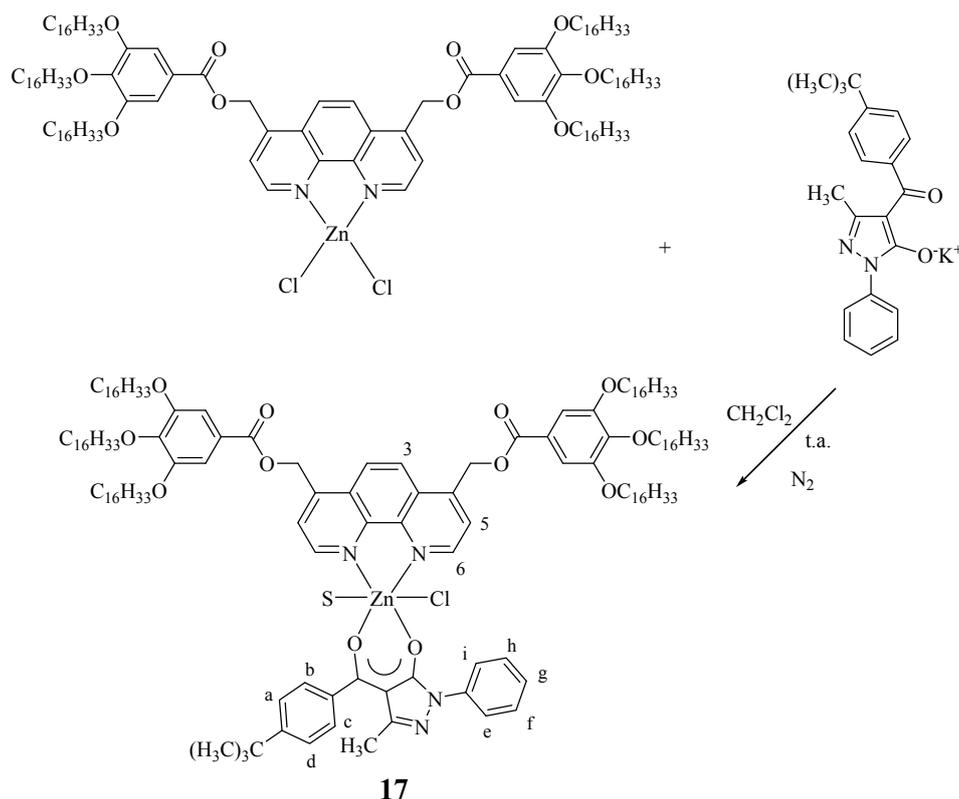


Fig.II.56 Spettro di emissione del complesso precursore **16** in solido ed in mesofase

Negli spettri è evidente una larga banda di emissione a 512 nm e quindi nel verde. Anche in questo caso è stata misurata la resa quantica di emissione ed è risultata al limite della rilevabilità sperimentale sia allo stato solido che in mesofase.

II.1.21 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[L_5Zn(Q_w)(Cl)(S)]$, **17**

Il complesso **17** è stato ottenuto facendo reagire il complesso precursore **16** con KQ_w in rapporto 1:1 in diclorometano. (Schema II.34)



Schema II.34

Il prodotto è stato ottenuto con una resa del 74 % come un solido di colore giallo ed è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, $^1\text{H-NMR}$, UV-vis ed analisi elementare.

Nello spettro IR è evidente la presenza dei segnali caratteristici degli stretching alifatici tra 2925 e 2854 cm^{-1} , un larga banda a 2700 cm^{-1} che indicata presenza di acqua, lo spostamento, rispetto al legante libero HQ_w , a frequenze più alte della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1606 cm^{-1} a 1608 cm^{-1} e lo spostamento sempre a frequenze più alte della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ del complesso precursore **16** da 1720 cm^{-1} a 1724 cm^{-1} , confermando l'avvenuta coordinazione del legante al centro metallico.

Nello spettro $^1\text{H-NMR}$ si osserva lo spostamento di 0.36 ppm del segnale relativo ai protoni aromatici $\text{H}_{6,6'}$ del legante bipyridinico e dei protoni aromatici $\text{H}_{e,i}$ del legante KQ_w a campi più bassi, mentre tutti gli altri segnali aromatici del legante KQ_w sono spostati a campi più alti, confermando l'avvenuta complessazione di una sola molecola del legante KQ_w . I risultati dell'analisi elementare essendo in

accordo con la stechiometria proposta per il complesso **17** confermano l'avvenuta formazione del complesso.

La natura neutra del complesso è stata evidenziata da misure di conducibilità condotte in diclorometano, per cui ancora una volta supponendo una geometria ottaedrica intorno al metallo è una molecola di solvente che completa la sfera di coordinazione.

II.1.21.1 Caratterizzazione termica del complesso $[L_5Zn(Q_w)(Cl)(S)]$, **17**

Il comportamento termico del complesso **17** è stato analizzato mediante microscopia ottica, da cui si osserva che il complesso presenta proprietà liquido cristalline enantiotropiche. Nel primo ciclo di riscaldamento si manifesta una testura di tipo schlieren non indicativa in maniera univoca di una particolare mesofase. (figura II.57)

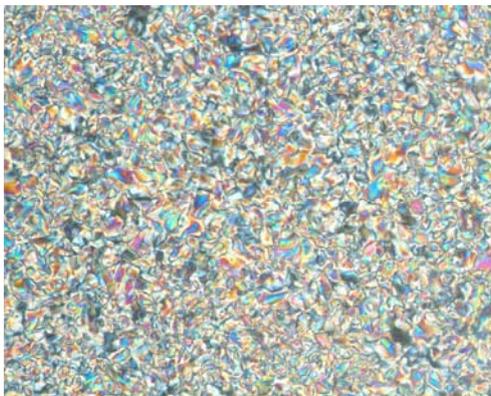


Figura II.57

Nel ciclo di raffreddamento dal liquido isotropo ricompare la stessa testura che si mantiene stabile fino a temperatura ambiente.

In seguito è stata effettuata un'analisi delle transizioni di fase mediante analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC) in cui è evidente che il complesso presenta una prima transizione dal solido cristallino alla mesofase a 42.7°C (74.58 KJ/mol) che permane fino a 126.1 °C (6.10 KJ/mol) temperatura alla quale fonde a liquido isotropo. Per raffreddamento a 125.1°C (3.09 KJ/mol) si osserva la

transizione dal liquido isotropo alla mesofase mentre non si osserva la transizione a solido cristallino. Inoltre la stabilità termica del complesso è stata verificata attraverso tre cicli di riscaldamento/raffreddamento che sono sovrapponibili. Infine, allo scopo di determinare univocamente la simmetria della mesofase, è stata effettuata un'indagine tramite diffrazione a raggi X su polveri, a temperatura variabile, da cui emerge che si tratta di una mesofase colonnare esagonale. (figura II.58)

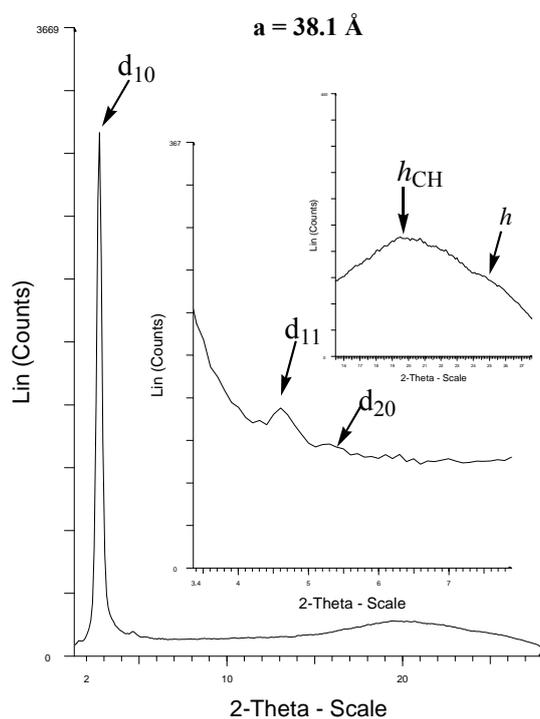


Fig. II.58 Pattern di diffrazione del complesso 17 alla temperatura 115°C

II.1.21.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[L_5Zn(Q_w)(Cl)(S)]$, 17

La caratterizzazione fotofisica mediante spettroscopia UV-vis del complesso 17 è stata effettuata in soluzione alla concentrazione di 10^{-5} M e il complesso è risultato instabile. La caratterizzazione fotofisica del complesso 17 è proseguita allo stato solido ed in mesofase su film e sono stati registrati gli spettri di emissione, perfettamente sovrapponibili, eccitando a 340 nm. (figura II.59)

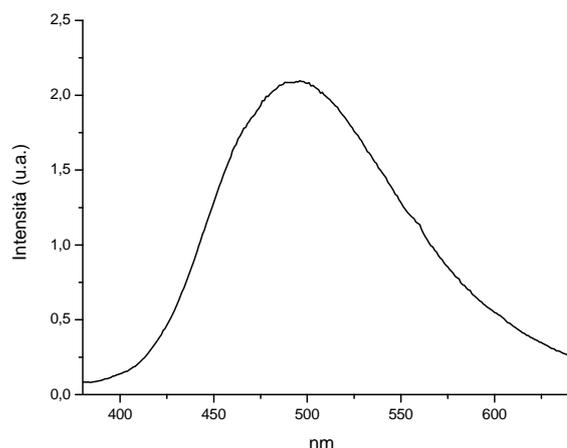
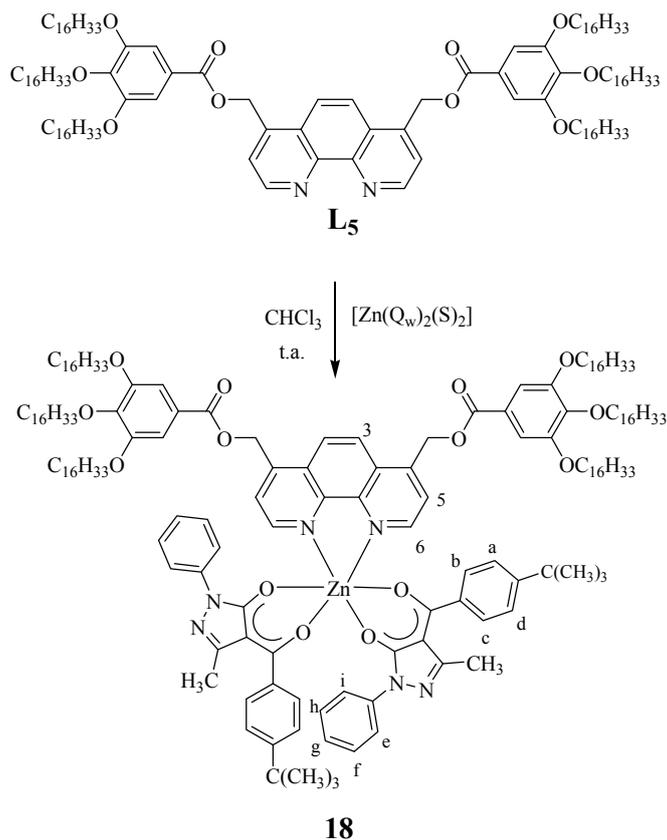


Fig.II.59 Spettro di emissione del complesso **17** in solido ed in mesofase

Negli spettri è evidente una larga banda di emissione a 495 nm e quindi nel blu, con un blue shift rispetto al complesso precursore **16**. Anche in questo caso è stata misurata la resa quantica di emissione ed è risultata al limite della rilevabilità sperimentale sia allo stato solido che in mesofase

II.1.22 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[L_5Zn(Q_w)_2]$, **18**

Il complesso **18** è stato sintetizzato facendo reagire il legante 4,7-bis[3,4,5-(tridecilossi)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina (L_5) con un leggero eccesso del complesso omolettico $[Zn(Q_w)_2(S)_2]$. (schema II.35) La reazione è stata condotta in cloroformio a temperatura ambiente per 8 giorni.



Schema II.35

Dopo ricristallizzazione da etere etilico/etanolo è stato isolato un precipitato giallino con una resa del 82%.

Il complesso **18** è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, ¹H-NMR, UV-vis, ed analisi elementare.

Nello spettro IR si nota lo spostamento a frequenze più alte del segnale relativo allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1606 cm^{-1} a 1619 cm^{-1} . Nello spettro ¹H-NMR si osserva lo spostamento a campi più bassi di 0.5 ppm del segnale relativo ai protoni aromatici H_{6,6'}, così come anche il segnale dei protoni aromatici H_{e,i} del legante HQ_w è leggermente spostato a campi più bassi, mentre tutti gli altri segnali aromatici dello stesso legante sono spostati a campi più alti di circa 0.30 ppm. Inoltre la molteplicità dei segnali aromatici del legante HQ_w indica che lo Zn(II) coordina due molecole di HQ_w. I risultati dell'analisi elementare sono in accordo con i valori teorici calcolati per la stechiometria del complesso **18**.

II.1.22.1 Caratterizzazione termica del complesso $[L_5Zn(Q_w)_2]$, **18**

Il comportamento termico del complesso **18** è stato analizzato mediante microscopia ottica a luce polarizzata, da cui si osserva che il composto presenta proprietà liquido cristalline enantiotropiche. In particolare si osserva una testura blu caratterizzata da piccole coniche focali che cambia colore per riscaldamento o per stress meccanico. (Figura II.60)

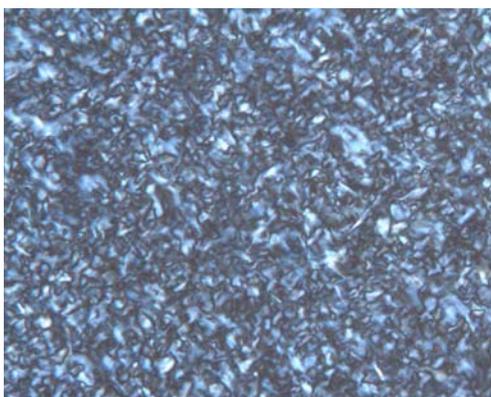


Figura II.60

In seguito è stata effettuata un'analisi delle transizioni di fase mediante analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC) in cui è evidente che il complesso presenta una mesofase a 33.6°C (25.75 KJ/mol) che permane fino a 122.6°C (8.89 KJ/mol) temperatura alla quale fonde a liquido isotropo. Per raffreddamento, a 112.0°C (10.39 KJ/mol) si osserva la formazione di una mesofase che persiste fino a 38.27°C (24.41 KJ/mol) dove avviene la cristallizzazione.

Infine allo scopo di determinare univocamente la simmetria della mesofase è stata effettuata un'indagine tramite diffrazione a raggi X su polveri, a temperatura variabile, da cui emerge che si tratta di una mesofase colonnare rettangolare. (figura II. 61)

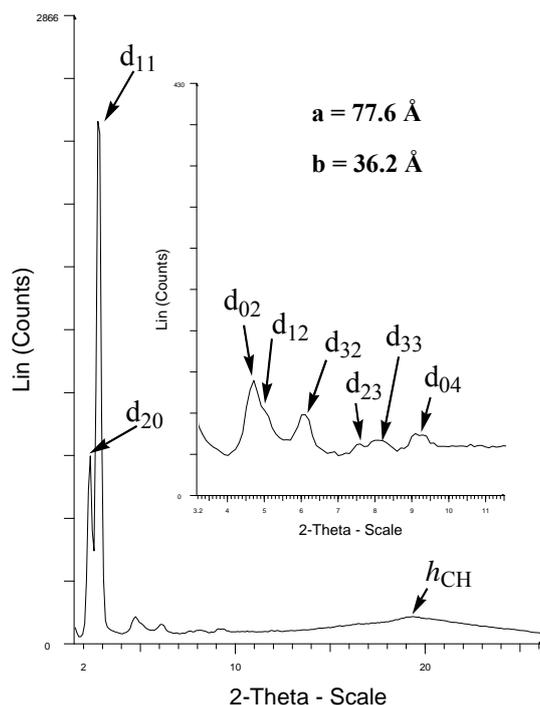


Fig. II.61 Pattern di diffrazione del complesso 18 alla temperatura di 100°C

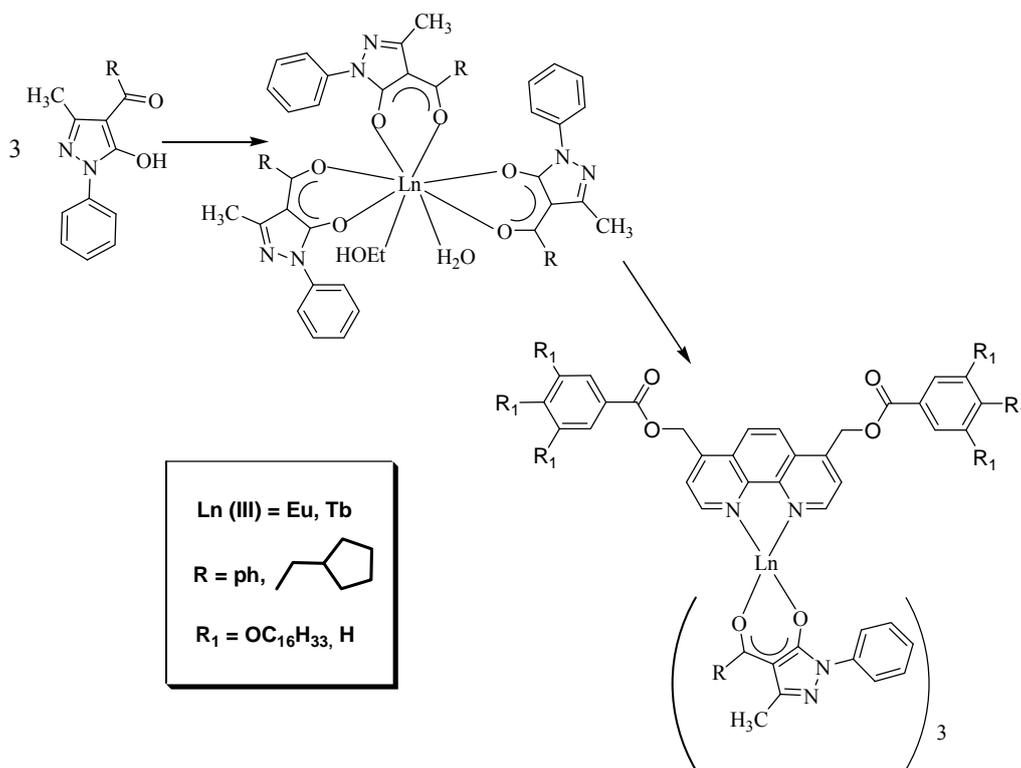
II.1.22.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[L_5Zn(Q_W)_2]$, 18

La caratterizzazione fotofisica mediante spettroscopia UV-vis del complesso **18** è stata effettuata in soluzione di diclorometano alla concentrazione di $10^{-5}M$, allo stato solido ed in mesofase su film. In soluzione il complesso è risultato instabile; allo stato solido ed in mesofase il complesso, al contrario del complesso monodichetonico, non emette e questo potrebbe essere dovuto al fatto che la presenza di due leganti dichetonici, aumenta l'ingombro sterico intorno al metallo e spegne l'emissione, a causa delle forti interazioni intermolecolari.

II.2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI COMPLESSI ETEROLETTICI DI Eu(III) e Tb(III)

I complessi eterolettici di Eu(II) e Tb(III) sono stati preparati seguendo un'unica strategia sintetica a partire dai leganti fenantrolinici L_4 ed L_5 . La sintesi dei complessi avviene in due stadi differenti: nel primo stadio si ha la formazione del complesso omolettico tris-dichetonici che nel secondo stadio interagisce con i leganti fenantrolinici per dare il complesso finale eterolettico. (Schema II. 36)

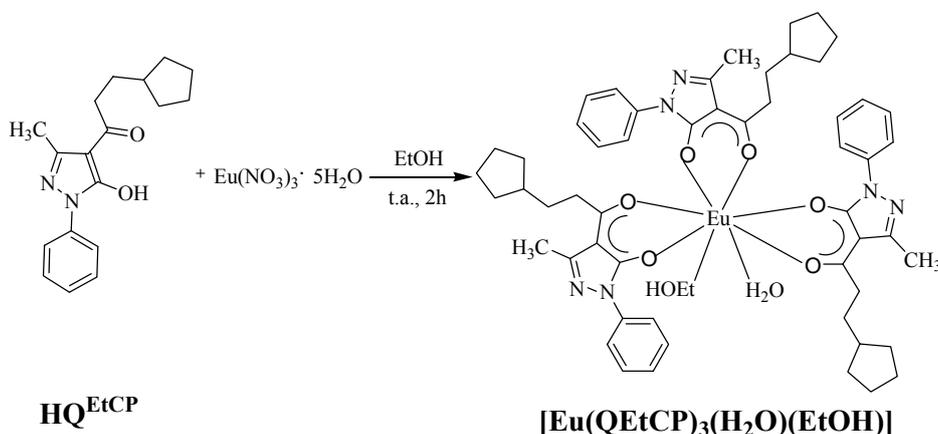
In questo caso come legante O,O-chelante sono stati utilizzati due leganti acilpirazolonici diversamente sostituiti (HQ^{EtCP} ed HQ^{Ph}) per valutare l'attività dei sostituenti sulle proprietà fotofisiche e termiche.



Schema II. 36

II.2.1 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{L}_4)]$, **19**

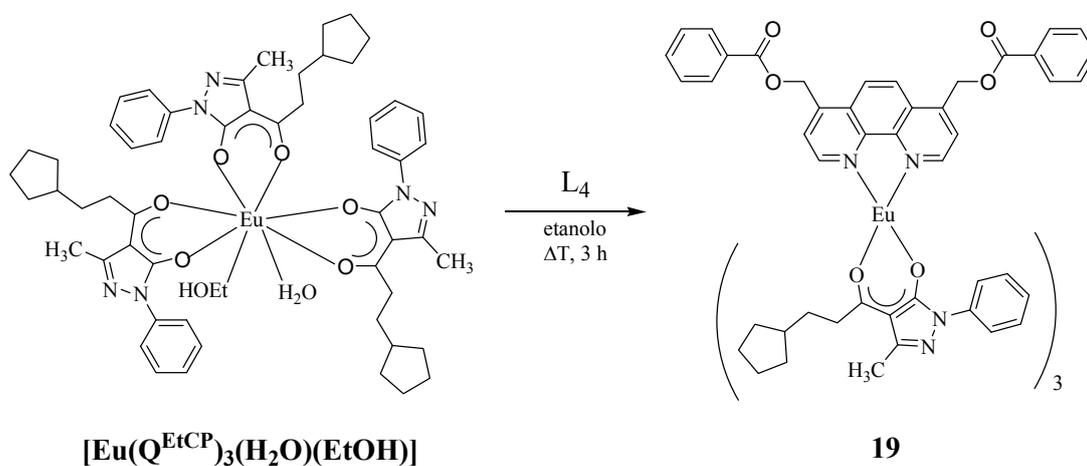
Il complesso **19** è stato sintetizzato in due stadi. Nel primo stadio è stato sintetizzato il complesso omolettico $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ seguendo il metodo riportato in letteratura, ⁵ facendo reagire una soluzione incolore del legante HQ^{EtCP} in etanolo con un equivalente di $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ed un forte eccesso di idrossido di potassio. La risultante soluzione si lascia sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente, dopo due ore si evapora a pressione ridotta il solvente ed il residuo viene ricristallizzato da cloroformio/etere di petrolio. (Schema II.37)



Il complesso $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ si presenta sotto forma di solido giallo, ed è stato ottenuto con una resa del 70%. Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, UV-vis ed analisi elementare. Dall'osservazione dello spettro IR si osserva lo spostamento rispetto al legante libero HQ^{EtCP} a frequenze più basse, della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ (da 1635 cm^{-1} a 1623 cm^{-1}) e a frequenze più alte lo spostamento della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{N})$ (da 1556 cm^{-1} a 1594 cm^{-1}). Si osserva anche lo spostamento della banda riconducibile allo stretching $\nu(\text{C}=\text{C})$, rispetto al legante libero, da 1501 cm^{-1} a 1442 cm^{-1} , e lo spostamento della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}-\text{H}$ ciclopentile) da 1463 cm^{-1} a 1489 cm^{-1} . I risultati dell'analisi elementare confermano la purezza del composto ottenuto e sono in accordo con la

stechiometria proposta, da cui si evince la coordinazione dello ione lantanidico ad una molecola di acqua ed una molecola di etanolo.

Nel secondo stadio un equivalente del complesso $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ viene aggiunto ad una sospensione in etanolo caldo contenente il legante L_4 . Quando si aggiunge la soluzione del complesso $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ alla sospensione del legante, si osserva da subito la formazione di una soluzione limpida ed incolore. La reazione viene condotta a riflusso per tre ore, ed in seguito dopo lenta evaporazione del solvente a temperatura ambiente, si ottiene un solido giallo chiaro con una resa del 92%. (Schema II.38)



Schema II.38

Il complesso è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, UV-vis ed analisi elementare.

Dallo spettro IR si osserva lo spostamento, rispetto al legante libero, a frequenze più basse della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1729 cm^{-1} a 1725 cm^{-1} , a frequenze più basse della banda relativa agli stretching $\nu(\text{C}-\text{H}$ alifatici) da 2946 cm^{-1} a $2948-2862 \text{ cm}^{-1}$. Si osserva inoltre, rispetto al complesso precursore omolettico, lo spostamento a frequenze più basse della banda riconducibile allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1623 cm^{-1} a 1610 cm^{-1} , lo spostamento a frequenze più alte della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}-\text{H}$ ciclopentile) da 1488 cm^{-1} a 1498 cm^{-1} e lo shift a frequenze più basse della banda relativa allo stretching $(\text{C}=\text{C})$ da 1440 cm^{-1} a 1437 cm^{-1} confermano l'avvenuta complessazione. I risultati dell'analisi

elementare sono in accordo con la stechiometria proposta per il complesso **19**, che prevede la coordinazione dell'Eu(III) contemporaneamente ad una molecola del legante **L₄** e a tre unità β-dichetoniche.

II.2.1.1 Caratterizzazione fotofisica del complesso [Eu(Q^{EtCP})₃(L₄)], **19**

La caratterizzazione fotofisica del complesso precursore omolettico [Eu(Q^{EtCP})(H₂O)(EtOH)], mediante spettroscopia UV-vis, è stata eseguita a temperatura ambiente, in soluzione, utilizzando come solvente il diclorometano.

Dallo spettro di assorbimento del complesso precursore omolettico, riportato nella figura II.62 in sovrapposizione con lo spettro di assorbimento del legante libero HQ^{EtCP}, si può osservare che l'assorbimento da parte del complesso omolettico è riconducibile alla presenza del legante e mostra un massimo di assorbimento a 275 nm.

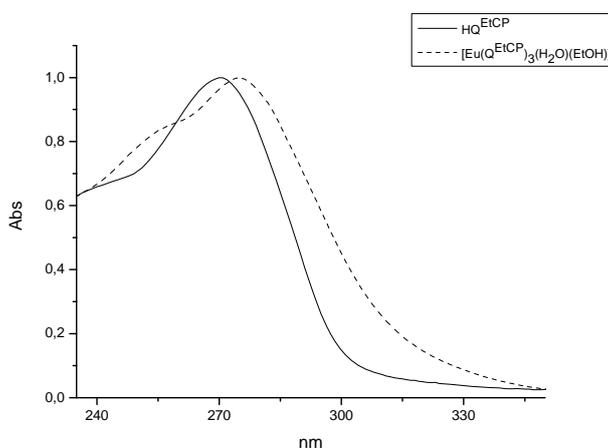


Fig. II.62 Spettro di assorbimento del complesso [Eu(Q^{EtCP})(H₂O)(EtOH)] in CH₂Cl₂.

Lo studio fotofisico del complesso omolettico è proseguito con l'acquisizione dello spettro di emissione effettuato a temperatura ambiente in soluzione, utilizzando come solvente il diclorometano. Il complesso omolettico precursore di Eu(III) non presenta emissione nello spettro UV-vis a causa della presenza di una molecola di acqua nella sfera di coordinazione del metallo che spegne la luminescenza del composto

Lo studio fotofisico del complesso eterolettico **19** è stato effettuato a temperatura ambiente sia in soluzione di diclorometano che allo stato solido. Dallo spettro di assorbimento, registrato in diclorometano, si osserva un massimo di assorbimento compreso tra 270-275 nm riconducibile ad una transizione di tipo $\pi\text{-}\pi^*$ tipica del legante dichetonico. Dal confronto diretto dello spettro di assorbimento del legante HQ^{EtCP} con quello del complesso di Eu(III) **19**, riportato nella figura II.63, si può osservare che l'assorbimento di energia di questo complesso è dovuto unicamente al legante.

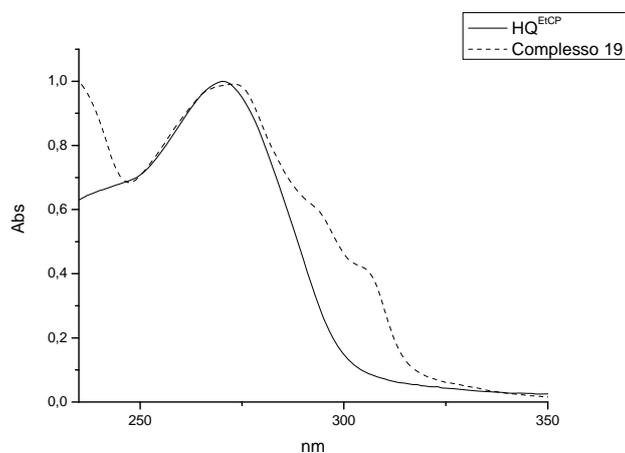


Fig. II.63 Spettro di assorbimento del complesso **19** a temperatura ambiente in CH_2Cl_2 .

Dallo studio fotofisico in soluzione di diclorometano a temperatura ambiente del complesso di Eu(III) **19**, si ottiene lo spettro di emissione riportato in figura II.64 dal quale si osserva una luminescenza centrata sul metallo. Si osserva infatti una serie di picchi di emissione nella regione compresa tra 592-701 nm che corrispondono alle transizioni relative al passaggio dallo stato eccitato $^5\text{D}_0$ verso i livelli $^7\text{F}_J$ ($J=0-4$) dell'Europio. In particolare si osserva una transizione molto intensa a 615 nm che corrisponde alla transizione $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_J$ tipica dell' Eu(III). Questa transizione è denominata transizione “ipersensitiva” responsabile del colore rosso di emissione di questo complesso. ⁶

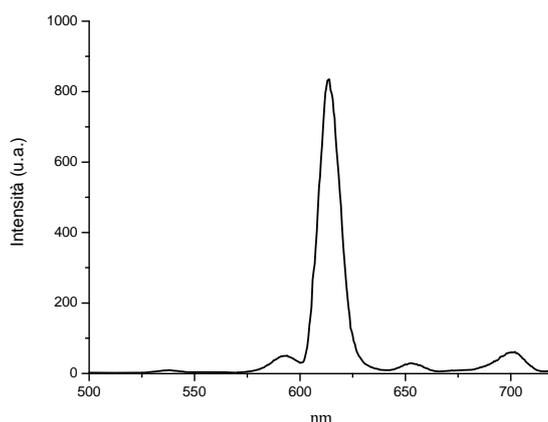
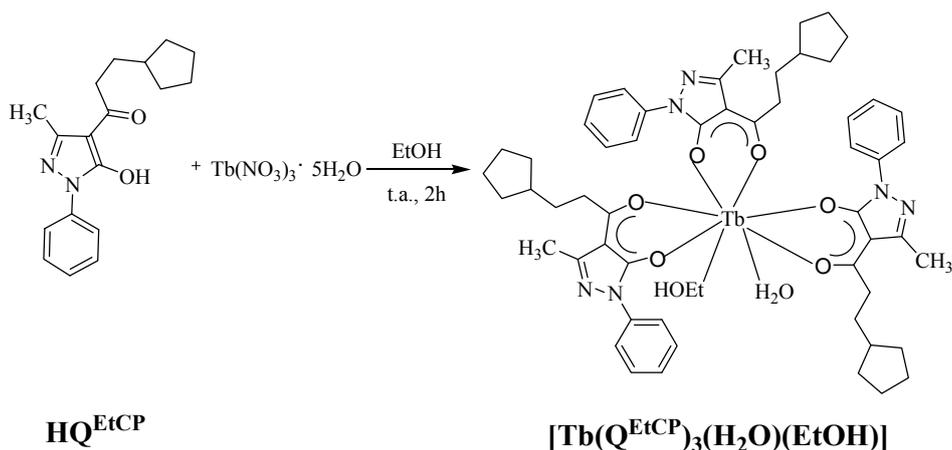


Fig. II.64 Spettro di emissione del complesso 19

La resa quantica di emissione in soluzione, è stata calcolata utilizzando come standard il complesso $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ ed eccitando a 294 nm, risulta essere pari allo 0.02%. La caratterizzazione del complesso mediante spettroscopia UV-vis è proseguita effettuando le misure in solido a temperatura ambiente eccitando ad una lunghezza d'onda pari a 380 nm, di cui non si riporta lo spettro di emissione perché sovrapponibile con quello ottenuto in soluzione riportato in figura II.64 e si ottiene una resa di emissione pari a 1.5 %.

II.2.2 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{L}_4)]$, 20

Il complesso **20** è stato sintetizzato in due stadi. Nel primo stadio si ha la formazione del complesso omolettico $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ il quale è stato sintetizzato facendo reagire una soluzione incolore del legante HQ^{EtCP} in etanolo con un equivalente di $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ed un forte eccesso di KOH. La risultante soluzione si lascia sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per due ore. (Schema II.39)

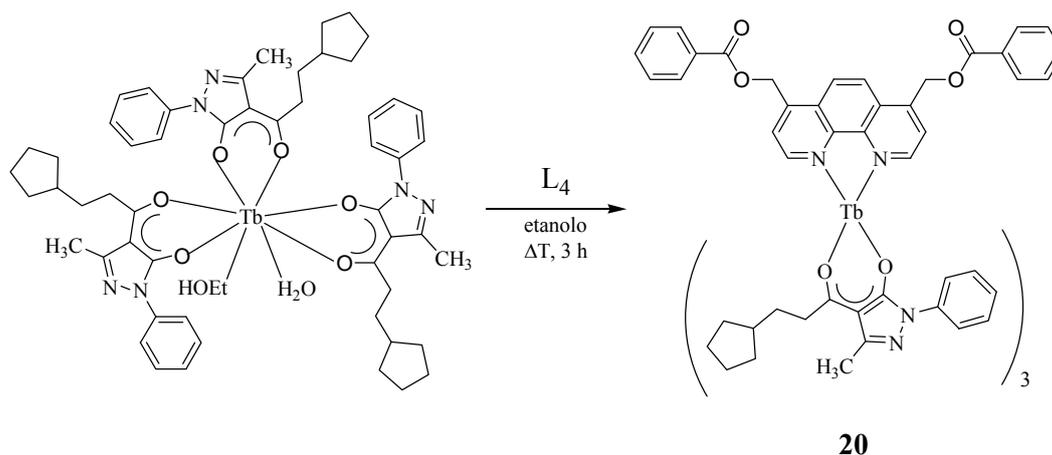


Schema II.39

Il complesso si presenta sotto forma di solido giallo, ed è stato ottenuto con una resa del 68%. Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, UV-vis ed analisi elementare.

Dall'osservazione dello spettro IR si osserva lo spostamento, a frequenza più basse della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ rispetto al legante libero HQ^{EtCP} da 1635cm^{-1} a 1624cm^{-1} , a frequenze più alte della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{N})$ da 1556cm^{-1} caratteristica del legante libero HQ^{EtCP} a 1594cm^{-1} tipica del complesso. Si osserva anche lo spostamento della banda riconducibile allo stretching $\nu(\text{C}=\text{C})$, rispetto al legante libero, da 1501cm^{-1} a 1440cm^{-1} , e lo spostamento della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}-\text{H}$ ciclopentile) da 1463cm^{-1} a 1488cm^{-1} . I risultati delle analisi elementari confermano la purezza del composto ottenuto e sono in accordo con la stechiometria proposta, da cui si evince la coordinazione dello ione lantanidico da parte di una molecola di acqua ed una molecola di etanolo.

Il secondo stadio è stato eseguito in maniera analoga a quello relativo al complesso **19**. (Schema II.40)



Schema II.40

Il complesso risultante è stato ottenuto con una resa del 97 % come solido di colore bianco ed è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, UV-vis ed analisi elementare. Dallo spettro IR si osserva lo spostamento, rispetto al legante libero, a frequenze più basse della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1729 cm^{-1} a 1727 cm^{-1} , a frequenze più alte della banda relativa agli stretching $\nu(\text{C}-\text{H}$ alifatici) da 2946 cm^{-1} a $2950\text{-}2866\text{ cm}^{-1}$. Si osserva inoltre, rispetto al complesso precursore $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, lo spostamento a frequenze più alte della banda riconducibile allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1624 cm^{-1} a 1638 cm^{-1} , lo spostamento a frequenze più alte della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}-\text{H}$ ciclopentile) da 1488 cm^{-1} a 1499 cm^{-1} e lo shift a frequenze più basse della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{C})$ da 1440 cm^{-1} a 1399 cm^{-1} . L'analisi elementare conferma la purezza e la stechiometria proposta per il composto in esame.

II.2.2.1 Caratterizzazione strutturale del complesso $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{L}_4)]_3$, **20**

La struttura molecolare del complesso **20** è stata ottenuta tramite risoluzione strutturale mediante raggi X su cristallo singolo. I cristalli adatti per l'analisi sono stati ottenuti tramite diffusione di etanolo in una soluzione del complesso in acetone.

L'analisi strutturale ha confermato la stechiometria proposta dai dati analitici, secondo cui lo ione Tb^{3+} è legato a tre unità acilpirazoloniche e risulta coordinato

ad una molecola del legante azotato fenantrolinico **L**₄. L'analisi strutturale ha anche evidenziato che nessuna molecola di solvente è presente nella prima sfera di coordinazione dello ione lantanidico, né tanto meno come solvente di cristallizzazione.

Come illustrato in figura II.65(a, b) lo ione lantanidico presenta numero di coordinazione pari ad otto, essendo coordinato a due atomi di azoto dell'unità aromatica ed a sei atomi di ossigeno delle tre unità bis-chelanti acilpirazoliche. Le distanze di legame Tb-N nonché il valore medio della distanza Tb-O di 2.39(3) Å [range 2.296(3)- 2.344(3) Å], risultano essere confrontabili con i valori riportati in letterature per l'unico complesso di Tb(III) fenantrolinico contenente tre unità acilpirazoloniche ad oggi noto.⁷ La geometria di coordinazione attorno allo ione Tb³⁺ è di tipo antiprismatica quadrata distorta in cui la "O-face" è formata esclusivamente dagli atomi di ossigeno [O(5), O(6), O(7) e O(8)] mentre la "N, O-face" è costituita dai due atomi di azoto del legante fenantrolinico e da due atomi di ossigeno [N(1), N(2), O(9) e O(10)]. Le due facce quadrate sono quasi parallele come dimostra il valore dell'angolo diedro tra i due piani medi pari a 1.60(8)°.

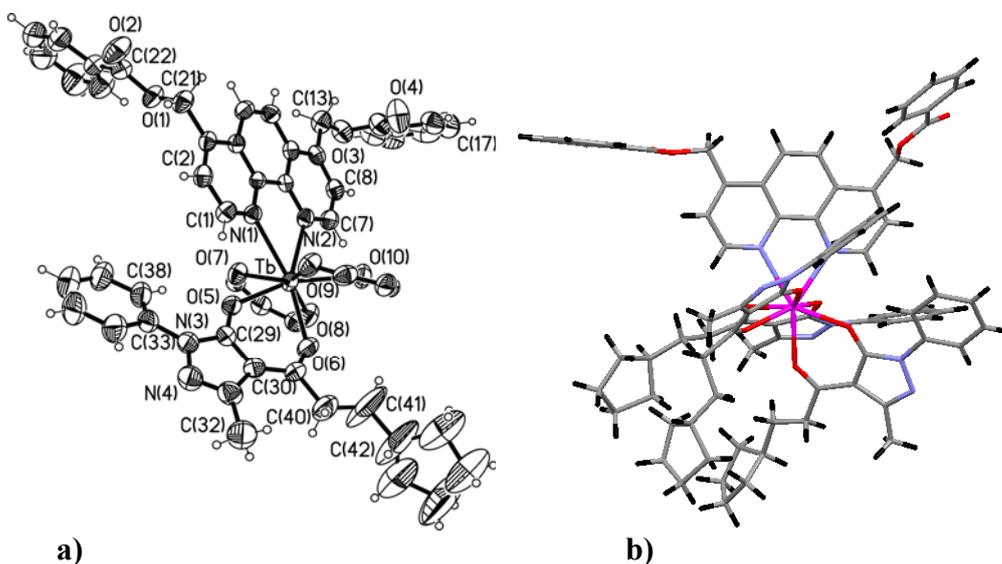


Figura II.65

Tabella II.2 Distanze [Å] ed angoli di legame [°] per il complesso 20

Tb-N(1)	2.558(3)	Tb-O(5)	2.296(3)
Tb-N(2)	2.589(3)	Tb-O(6)	2.347(3)
Tb-O(7)	2.319(3)	Tb-O(8)	2.337(3)
Tb-O(9)	2.335(3)	Tb-O(10)	2.344(3)
N(1)-Tb-N(2)	63.11(9)	N(1)-Tb-O(5)	77.25(9)
N(1)-Tb-O(6)	141.08(10)	N(1)-Tb-O(7)	74.64(9)
N(1)-Tb-O(8)	139.19(10)	N(1)-Tb-O(9)	71.86(9)
N(1)-Tb-O(10)	113.52(10)	N(2)-Tb-O(5)	134.45(9)
N(2)-Tb-O(6)	151.78(10)	N(2)-Tb-O(7)	72.69(10)
N(2)-Tb-O(8)	83.89(10)	N(2)-Tb-O(9)	105.99(10)
N(2)-Tb-O(10)	75.12(10)	O(5)-Tb-O(6)	73.63(9)
O(5)-Tb-O(7)	76.07(10)	O(5)-Tb-O(8)	117.32(10)
O(5)-Tb-O(9)	80.17(10)	O(5)-Tb-O(10)	145.52(10)
O(6)-Tb-O(7)	121.24(10)	O(6)-Tb-O(8)	78.21(11)
O(6)-Tb-O(9)	78.15(10)	O(6)-Tb-O(10)	79.68(10)
O(7)-Tb-O(8)	72.94(10)	O(7)-Tb-O(9)	142.33(9)
O(7)-Tb-O(10)	137.65(10)	O(8)-Tb-O(9)	144.66(10)
O(8)-Tb-O(10)	76.96(11)	O(9)-Tb-O(10)	73.24(10)

Alcune caratteristiche interessanti emergono dall'analisi delle interazioni intermolecolari presenti nell'impaccamento cristallino tridimensionale del composto (figura II.66). Come illustrato in figura II.66a, due molecole di complesso si associano nella formazione di una specie dimerica, tramite interazione intermolecolare di legame a ponte d'idrogeno tra un ossigeno carbossilico del sostituente sul legante fenantrolinico di una molecola ed un atomo d'idrogeno della fenantrolina della molecola centrosimmetrica. I valori geometrici e caratterizzanti dell'interazione sono: $H(2) \cdots O(4)^i = 2.49 \text{ \AA}$, $C(2) \cdots O(4)^i = 3.280(5) \text{ \AA}$, $C(2)-H(2) \cdots O(4)^i = 143.0^\circ$, $i = -x+1, -y, -z$.

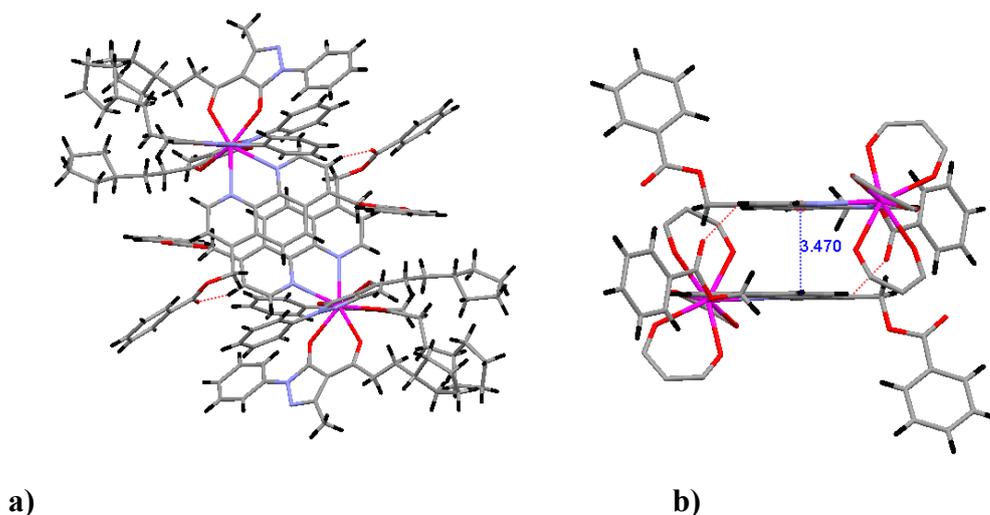


Figura II.66

L'associazione tra le due molecole è inoltre rafforzata dalla forte sovrapposizione tra gli anelli planari aromatici dei leganti fenantrolinici con la formazione di una interazione di tipo π - π tra gli anelli fenilici centrali, caratterizzata dalla distanza interplanare (distanza tra il piano medio di un anello ed il centro dell'anello interagente) pari a 3.5 Å. (figura II.66b)

II.2.2.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{L}_4)]$, 20

La caratterizzazione spettroscopica mediante UV-vis del complesso omolettico $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{EtCP}})(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ è stata eseguita a temperatura ambiente, in soluzione, utilizzando come solvente il diclorometano.

Pur cambiando il centro metallico il complesso precursore $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{EtCP}})(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, mostra lo stesso spettro di assorbimento dell'analogo complesso di Europio descritto precedentemente perché anche in questo caso, l'assorbimento da parte del complesso omolettico è riconducibile alla presenza del legante HQ^{EtCP} . (figura II.67)

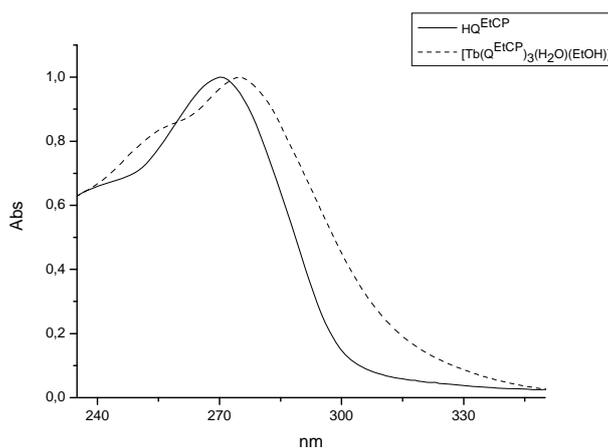


Fig. II.67 Spettro di assorbimento del complesso $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{EtCP}})(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ in CH_2Cl_2 .

Per quanto riguarda il comportamento emissivo del complesso omolettico, registrato a temperatura ambiente in soluzione di diclorometano, nello spettro di emissione si osservano le tipiche bande riconducibili al metallo. L'eccitazione sulla banda di assorbimento a 294 nm risulta in una luminescenza centrata sul metallo; l'assorbimento da parte del legante, che agisce da antenna, produce uno stato di singoletto eccitato localizzato sul legante, seguito da un intersystem crossing verso lo stato di tripletto a più bassa energia ed un trasferimento energetico verso lo stato eccitato del Tb(III) $^5\text{D}_4$. Le transizioni osservate nel range 475-700 nm sono dovute alla disattivazione dello stato di $^5\text{D}_4$ verso i livelli $^7\text{F}_j$ ($J=2-5$). (figura II.68)

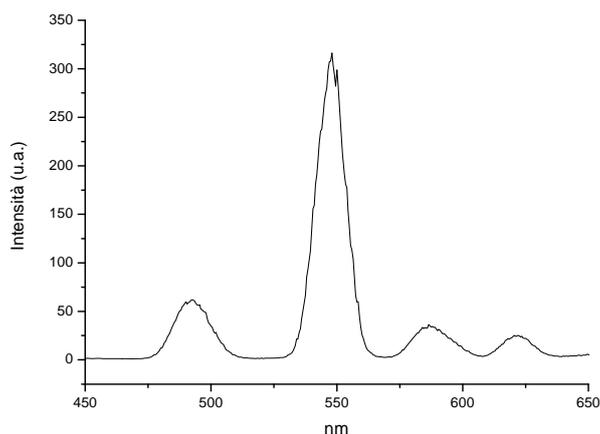


Fig. II.68 Spettro di emissione del complesso $[Tb(Q^{EtCP})(H_2O)(EtOH)]$ in CH_2Cl_2

Il complesso precursore omolettico presenta una resa di emissione pari all' 1,7%, calcolata utilizzando come standard di riferimento il complesso $[Ru(bpy)_3]Cl_2$.

Il complesso **20** è stato caratterizzato mediante spettroscopia UV-vis sia in soluzione di diclorometano che allo stato solido. Lo spettro di assorbimento registrato in soluzione è molto simile a quello del complesso di Eu(III) corrispondente (**19**) e quindi al legante HQ^{EtCP} , per cui anche in questo caso si osserva un massimo di assorbimento compreso tra 270-275 nm riconducibile ad una transizione di tipo $\pi-\pi^*$ tipica del legante dichetonico. (figura II.69).

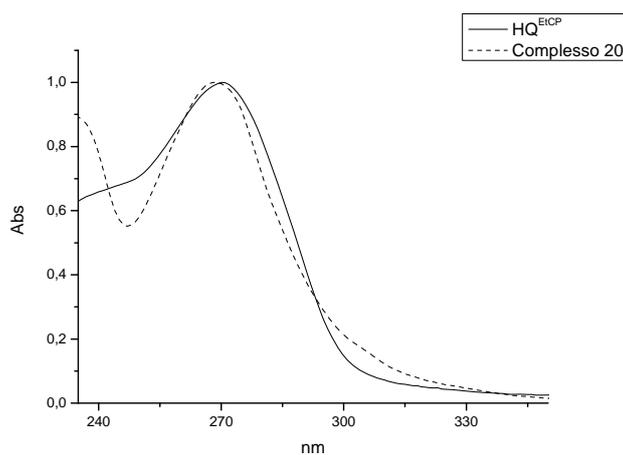


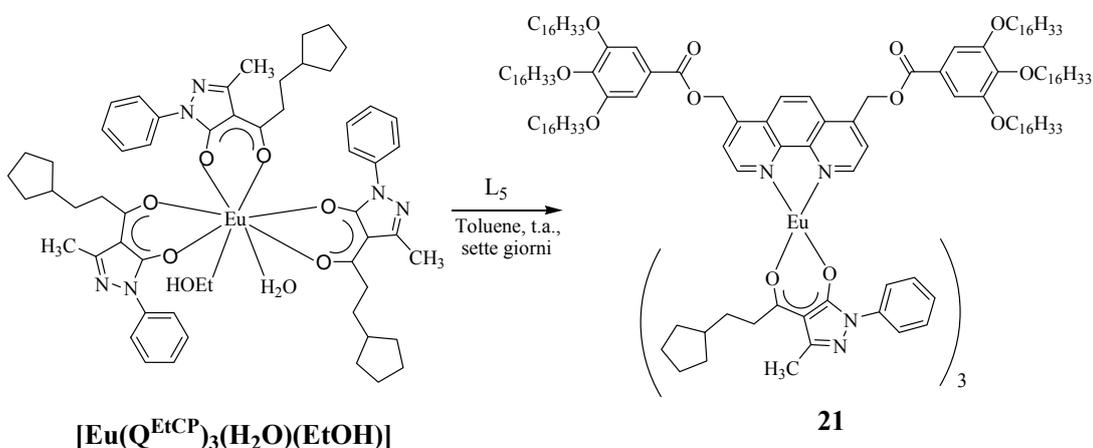
Fig.II.69 Spettro di assorbimento del complesso **20** in CH_2Cl_2 .

Per quanto riguarda l'emissione, gli spettri sono stati registrati sia in soluzione che in solido a temperatura ambiente, e mostrano, come ci si aspettava, i massimi di emissione caratteristici del metallo coordinato per cui lo spettro è identico a quello riportato per il complesso precursore $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$.

La resa di emissione del complesso **20** è stata calcolata sia in soluzione che in solido. In soluzione è 0.04% mentre in solido è 0.9%. In soluzione la resa di emissione è stata calcolata utilizzando come standard di riferimento il complesso $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$.

II.2.3 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{L}_5)]$, **21**

Il complesso **21** è stato ottenuto facendo reagire una quantità equimolare del complesso $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ con il legante L_5 in toluene. La soluzione risultante, di colore giallo pallido è lasciata, sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente, al buio per 7 giorni. (Schema II.41)



Schema II.41

Il complesso risultante è stato ottenuto come solido giallino con una resa del 50 % ed è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, UV-vis ed analisi elementare. Dall'osservazione dello spettro IR si osserva lo spostamento a frequenze più alte, rispetto al legante libero L_5 , della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1720 cm^{-1} a 1725 cm^{-1} . Si osserva inoltre, rispetto al complesso precursore

$[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, lo spostamento a frequenze più basse della banda riconducibile allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1623 cm^{-1} a 1613 cm^{-1} , lo spostamento a frequenze più alte della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}-\text{H}$ ciclopentile) da 1489 cm^{-1} a 1499 cm^{-1} e lo shift a frequenze più basse della banda relativa allo stretching $(\text{C}=\text{C})$ da 1440 cm^{-1} a 1431 cm^{-1} . L'analisi elementare conferma la purezza e la stechiometria proposta per il composto **21**.

II.2.3.1 Caratterizzazione termica del complesso $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{L}_5)]$, **21**

Il comportamento termico del complesso **21** è stato analizzato mediante microscopia ottica a luce polarizzata. A temperatura ambiente il complesso è cristallino e transisce verso una fase molto fluida a circa $50 \text{ }^\circ\text{C}$, assumendo una testura di tipo schlieren (figura II.70), che permane fino alla fusione che avviene a circa $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Per raffreddamento la stessa testura si osserva fino alla ricomparsa dello stato cristallino a temperatura ambiente.



Figura II.70

L'indagine del comportamento termico del complesso **21** è proseguita effettuando un'analisi delle transizioni di fase mediante analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC). Dai risultati ottenuti si conferma la presenza per riscaldamento di una transizione dallo stato solido a quello liquido-cristallino a 42.9°C (56.89 KJ/mol) e per raffreddamento una transizione dalla mesofase allo stato cristallino a 30.6°C (60.85 KJ/mol). La natura esatta della mesofase dovrà essere confermata da misure di diffrazione a raggi X su polveri a temperatura variabile.

II.2.3.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{L}_5)]$, 21

La caratterizzazione fotofisica del complesso **21** è stata effettuata in soluzione di diclorometano, in solido e in mesofase.

Come per i complessi precedenti, lo spettro di assorbimento in soluzione, è simile a quello del legante HQ^{EtCP} e quindi è riconducibile ad una transizione di tipo π - π^* tipica del legante dichetonico. (Figura II.65).

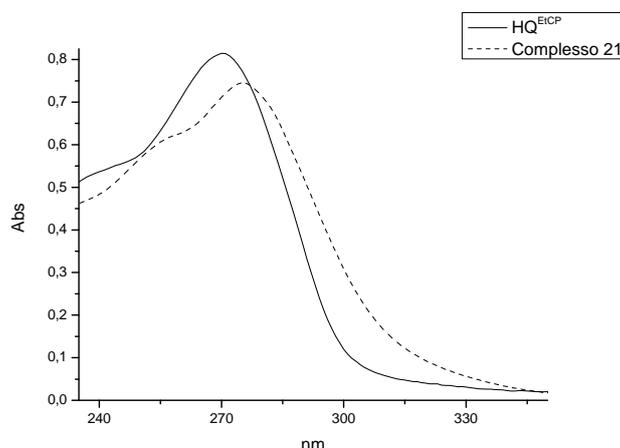


Fig. II.71 Spettro di assorbimento del complesso 21 in CH_2Cl_2 .

In seguito è stato registrato lo spettro di emissione in soluzione, in solido ed in mesofase in cui si osserva, anche in questo caso, una luminescenza centrata sul metallo. Infatti si osservano una serie di picchi di emissione nella regione compresa tra 592-701 nm che corrispondono alle transizioni relative al passaggio dallo stato eccitato $^5\text{D}_0$ verso i livelli $^7\text{F}_J$ ($J=0-4$) dell'Europio. (figura II.72)

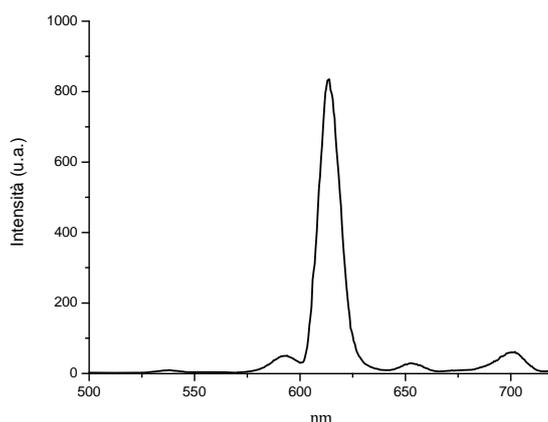
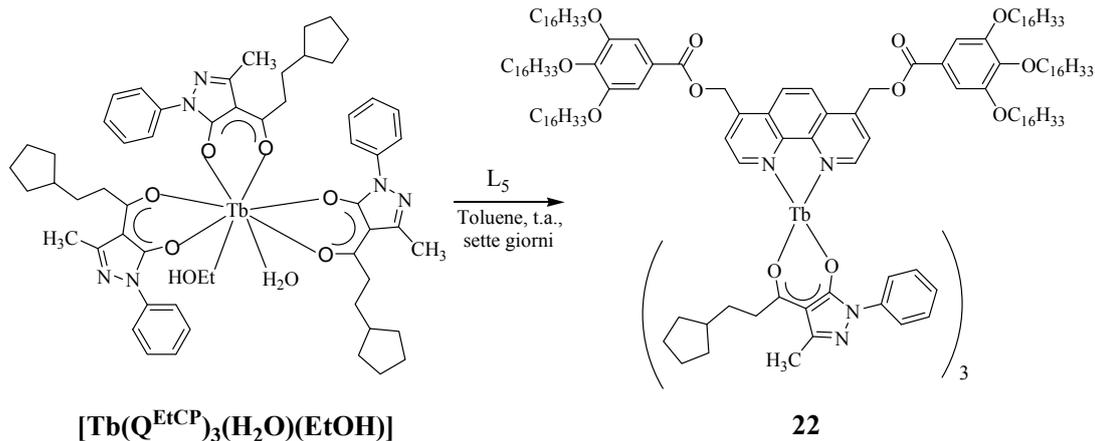


Fig.II.72 Spettro di emissione del complesso **21**

La resa di emissione del complesso **21** ottenuto eccitando a 294 nm, risulta essere pari allo 0.6% in soluzione ed è stata calcolata utilizzando come standard il complesso $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$. Eccitando a 380 nm si ottiene una resa di emissione pari a 2.5 % per il campione in solido ed a 0.9% nella mesofase alla temperatura di 50 °C.

II.2.4 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{L}_5)]$, **22**

Ad una soluzione in toluene del legante L_5 si aggiunge una quantità equimolare del complesso precursore $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$. Lasciamo la soluzione risultante di colore giallo pallido sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente al buio per sette giorni. (Schema II.42)



Schema II.42

Il complesso risultante è stato ottenuto come solido giallino con una resa del 97%. Il complesso è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, UV-vis ed analisi elementare.

Dall'osservazione dello spettro IR si osserva lo spostamento, rispetto al legante libero L_1 , a frequenze più alte della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1720 cm^{-1} a 1724 cm^{-1} . Si osserva inoltre, rispetto al complesso precursore $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, lo spostamento a frequenze più basse della banda riconducibile allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1624 cm^{-1} a 1614 cm^{-1} , lo spostamento a frequenze più alte della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}-\text{H}$ ciclopentile) da 1488 cm^{-1} a 1498 cm^{-1} e lo shift a frequenze più basse della banda relativa allo stretching $(\text{C}=\text{C})$ da 1440 cm^{-1} a 1436 cm^{-1} . Dalla caratterizzazione mediante analisi elementare viene confermata la purezza e la stechiometria proposta del complesso ottenuto.

II.2.4.1 Caratterizzazione termica del complesso $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{L}_5)]$, 22

Il comportamento termico del complesso **22** è stato analizzato mediante microscopia ottica a scansione differenziale. A temperatura ambiente il complesso ha una natura non cristallina, a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ circa si osserva la formazione di una testura tipica di una fase N, con una grande fluidità del campione che fonde a circa $60 \text{ }^\circ\text{C}$ a liquido isotropo. (figura II.73) Per raffreddamento, non si osserva la formazione

di alcuna mesofase ma solo di uno stato amorfo che vetrifica a temperatura ambiente.



Figura II.73

L'indagine del comportamento termico del complesso **22** è proseguita effettuando un'analisi delle transizioni di fase mediante analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC). Dai risultati ottenuti si conferma la presenza per riscaldamento di una transizione dallo stato solido a quello liquido-cristallino a 39.2°C (46.88 KJ/mol) e per raffreddamento una transizione a 27.3°C (59.08 KJ/mol) dove avviene la cristallizzazione. Le osservazioni ottiche e l'assenza della transizione a liquido isotropo nella DSC ci inducono ad ipotizzare che si tratti di una mesofase di tipo nematico ma la sua esatta natura dovrà essere confermata da misure di diffrazione a raggi X su polveri a temperatura variabile.

II.2.4.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso [Tb(Q^{EtCP})₃(L₅)], **22**

Il complesso **22** è stato caratterizzato mediante spettroscopia UV-vis sia in soluzione di diclorometano che allo stato solido ed in mesofase.

Lo spettro di assorbimento registrato in soluzione è simile a quello dell'analogo complesso di Eu(III) (**21**) e quindi al legante HQ^{EtCP}. Anche in questo caso si osserva un massimo di assorbimento compreso tra 270-275 nm, riconducibile ad una transizione di tipo π - π^* tipica del legante dichetonico. (figura II.74)

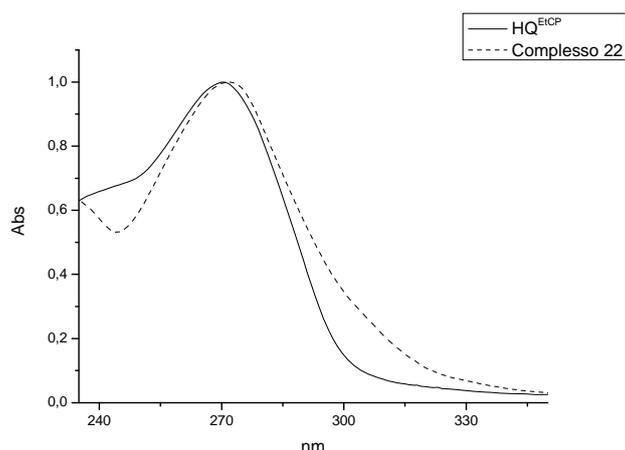


Fig.II.74 Spettro di assorbimento del complesso 22 in CH₂Cl₂.

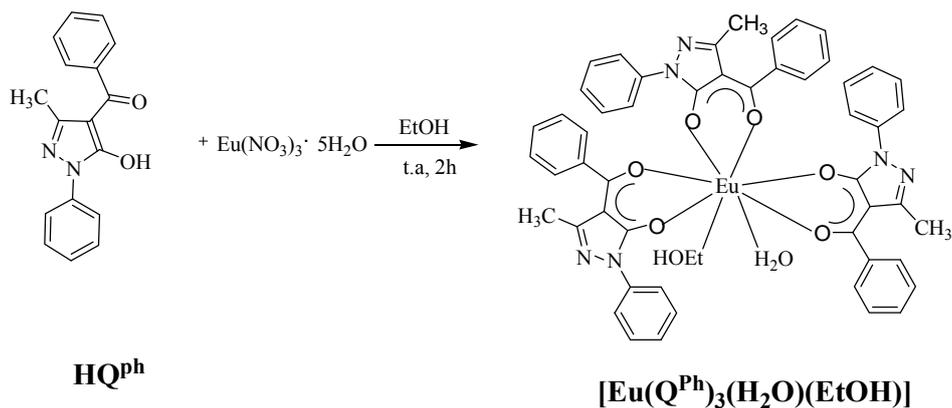
Per quanto riguarda gli spettri di emissione, registrati in soluzione, in solido ed in mesofase, mostrano, come ci si aspettava, i massimi di emissione caratteristici del metallo per cui lo spettro è identico a quello del complesso omolettico precursore [Tb(Q^{EtCP})₃(H₂O)(EtOH)].

La differenza sostanziale è rappresentata dalla resa di emissione del complesso in esame, che risulta essere pari a 0.4% in soluzione, a 2.4% in solido e risulta 1.7% in mesofase, che rispetto al precursore omolettico è molto maggiore.

II.2.5 Sintesi e caratterizzazione del complesso [Eu(Q^{Ph})₃(L₅), 23

In analogia ai complessi precedenti la sintesi del complesso 23 è avvenuta in due differenti stadi.

Nel primo stadio è stato sintetizzato il complesso omolettico [Eu(Q^{Ph})₃(H₂O)(EtOH)] facendo reagire in etanolo il legante HQ^{Ph}, il complesso Eu(NO₃)₃·5H₂O e l'idrossido di potassio in rapporto 3:1:3. La reazione è stata condotta a temperatura ambiente per 2 h. (Schema II.43)

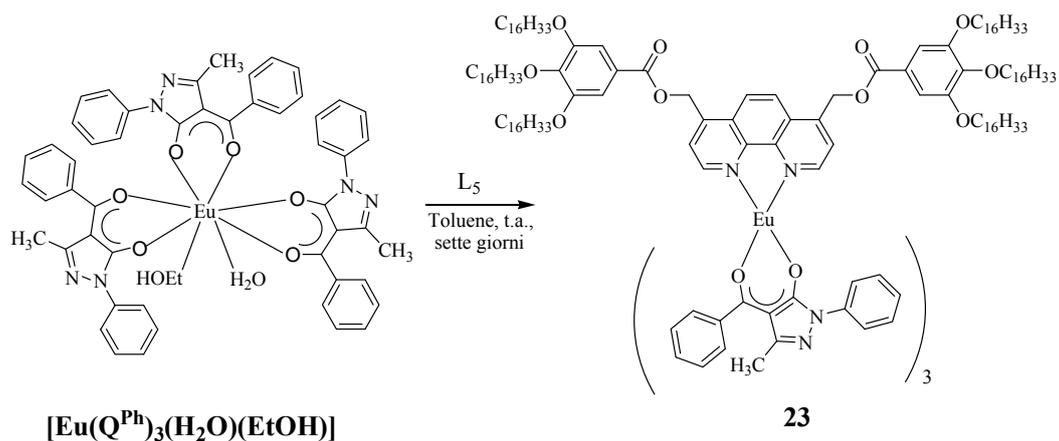


Schema II.43

Dopo evaporazione del solvente a pressione ridotta il complesso è stato ricristallizzato da cloroformio/etere di petrolio ottenendo un precipitato giallino con una resa del 68%.

Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, UV-vis ed analisi elementare. Dall'osservazione dello spettro IR del complesso $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{Ph}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ si osserva lo spostamento rispetto al legante libero HQ^{Ph} a frequenze più basse, della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ (da 1643 cm^{-1} a 1610 cm^{-1}), e della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{N})$ (da 1598 cm^{-1} a 1595 cm^{-1}). Si osserva anche lo spostamento della banda riconducibile allo stretching $\nu(\text{C}=\text{C})$, rispetto al legante libero, da 1497 cm^{-1} a 1480 cm^{-1} . I risultati dell'analisi elementare sono in accordo con la stechiometria proposta per il complesso precursore.

Nel secondo stadio un equivalente del complesso $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{Ph}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ è stato aggiunto ad una soluzione in toluene contenente il legante L_5 e la soluzione risultante, di colore giallo pallido è lasciata, sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente, al buio per 7 giorni. (Schema II.44)



Schema II.45

Il complesso risultante è stato ottenuto come solido giallino con una resa del 66 % ed è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, UV-vis ed analisi elementare. Dall'osservazione dello spettro IR si osserva lo spostamento, rispetto al legante libero L_5 , a frequenze più alte della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1720 cm^{-1} a 1723 cm^{-1} , si osserva inoltre, rispetto al complesso precursore $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{Ph}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$, lo spostamento a frequenze più basse della banda riconducibile allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1610 cm^{-1} a 1608 cm^{-1} . In presenza di composti chelanti N-donatori, come il legante L_5 , i siti di coordinazione al metallo occupati dalle molecole di solvente, che vengono sostituiti dagli atomi donatori dal legante chelante, per cui la stechiometria proposta per il complesso **23** è stata confermata dall'analisi elementare.

II.2.5.1 Caratterizzazione termica del complesso $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{Ph}})_3(\text{L}_5)]$, **23**

Il comportamento termico del complesso **23** è stato analizzato mediante microscopia ottica. A temperatura ambiente il complesso è cristallino e transisce verso una fase molto fluida a circa $50 \text{ }^\circ\text{C}$ assumendo una testura tipica di una mesofase nematica. Inoltre una minima pressione sul campione induce cambiamenti di pressione nella testura. (figura II.75)

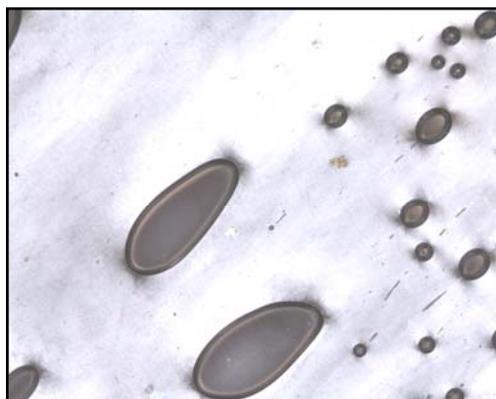


Figura II.75

L'indagine del comportamento termico del complesso **23** è proseguita effettuando un'analisi delle transizioni di fase mediante analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC). Dai risultati ottenuti si conferma la presenza per riscaldamento di una transizione dallo stato solido a quello liquido-cristallino a 34.0°C (23.83 KJ/mol) e per raffreddamento una transizione a 24.7°C (8.01 KJ/mol) dove avviene la cristallizzazione. Come per i complessi precedenti, le osservazioni ottiche e l'assenza della transizione a liquido isotropo nella DSC ci inducono ad ipotizzare che si tratti di una mesofase di tipo nematico ma la sua esatta natura dovrà essere confermata da misure di diffrazione a raggi X su polveri a temperatura variabile.

II.2.5.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso [Eu(Q^{Ph})₃(L₅)], **23**

La caratterizzazione del complesso precursore omolettico [Eu(Q^{Ph})(H₂O)(EtOH)] mediante spettroscopia UV-vis è stata eseguita a temperatura ambiente, in soluzione, utilizzando come solvente il diclorometano.

Dallo spettro di assorbimento, riportato nella figura II.76 in sovrapposizione con lo spettro di assorbimento del legante libero HQ^{Ph}, si può osservare che l'assorbimento da parte del complesso omolettico è riconducibile alla presenza del legante e mostra un massimo di assorbimento a 275 nm.

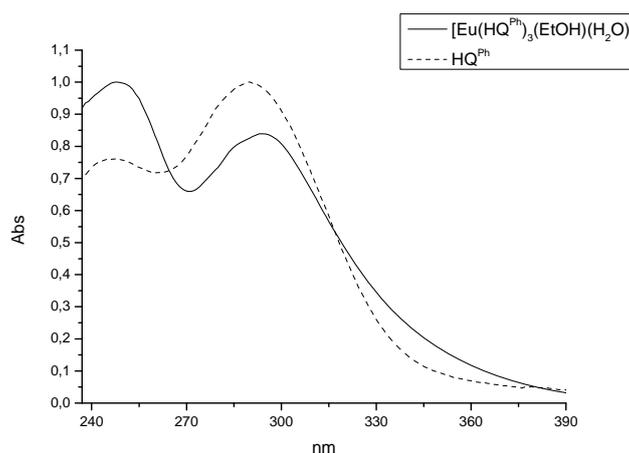


Fig.II.76 Spettro di assorbimento del complesso $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{Ph}})(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ in CH_2Cl_2 .

Lo studio fotofisico del complesso omolettico è proseguito con l'acquisizione dello spettro di emissione effettuato a temperatura ambiente in soluzione, utilizzando come solvente il diclorometano. Il complesso omolettico precursore di Eu(III) non presenta emissione nello spettro UV-vis a causa della presenza di una molecola di acqua nella sfera di coordinazione del metallo che spegne la luminescenza del composto.

Lo studio fotofisico del complesso eterolettico **23** è stato effettuato a temperatura ambiente in soluzione di diclorometano, allo stato solido ed in mesofase su film. Dallo spettro di assorbimento, registrato in diclorometano, si osserva un massimo di assorbimento compreso a 275 nm riconducibile ad una transizione di tipo $\pi-\pi^*$ tipica del legante dichetonico. Dal confronto diretto dello spettro di assorbimento del legante HQ^{EtCP} con quello del complesso di Eu(III) **23**, riportato nella figura II.77, si può osservare che l'assorbimento di energia di questo complesso è dovuto unicamente al legante, con un leggero shift nel blu, da ricondurre alla perturbazione indotta dalla coordinazione del metallo.

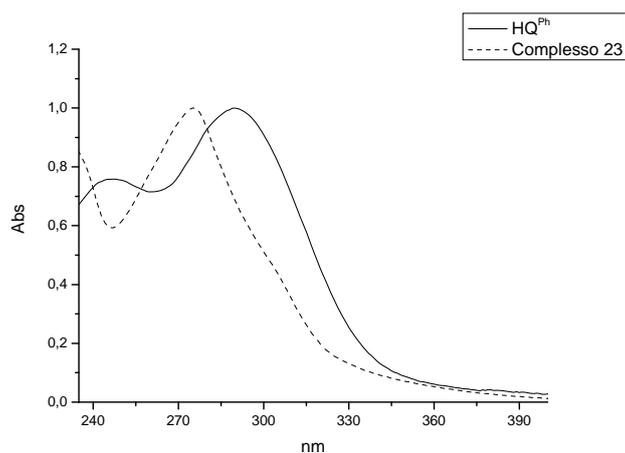


Fig. II.77 Spettro di assorbimento del complesso 23 in CH₂Cl₂.

Dallo studio fotofisico in soluzione di diclorometano a temperatura ambiente del complesso di Eu(III) **23**, è evidente che il complesso non presenta emissione nello spettro UV-vis e questo potrebbe essere dovuto al fatto che non si ha, da parte di questo legante acilpirazolonico, un trasferimento di energia tale da consentire il passaggio dello stato di tripletto a più bassa energia e quindi un trasferimento energetico verso il metallo.

La caratterizzazione del complesso mediante spettroscopia UV-vis è proseguita effettuando le misure in solido a temperatura ambiente e poi in mesofase eccitando ad una lunghezza d'onda pari a 340 nm. Nello spettro di emissione riportato in figura II.78 si osserva una luminescenza centrata sul metallo, caratterizzato da una serie di picchi di emissione nella regione compresa tra 592-701 nm che corrispondono alle transizioni relative al passaggio dallo stato eccitato ⁵D₀ verso i livelli ⁷F_J (J=0-4) dell'Europio. In particolare si osserva una transizione molto intensa a 614 nm che corrisponde alla transizione ⁵D₀ - ⁷F_J.

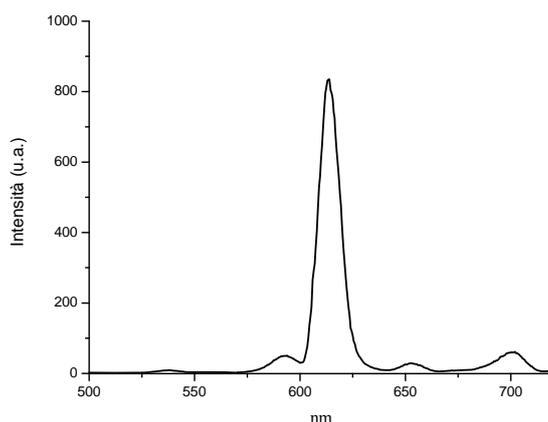


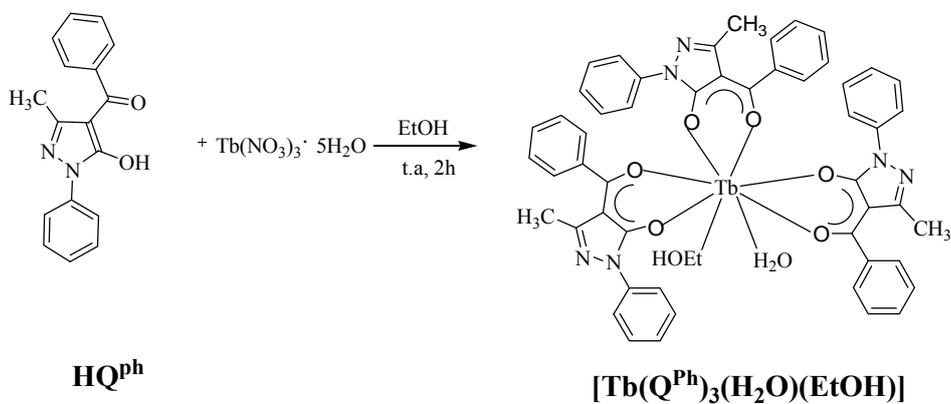
Fig.II.78 Spettro di emissione del complesso 23

La resa di emissione di questo complesso risulta essere pari a 0,1 % per il campione in solido mentre nella mesofase risulta essere pari a 0.06%.

II.2.6 Sintesi e caratterizzazione del complesso $[Tb(Q^{Ph})_3(L_5)]$, 24

Il complesso 24 è stato sintetizzato in due stadi in analogia al complesso 23.

Nel primo stadio è stato sintetizzato il complesso omolettico $[Tb(Q^{Ph})_3(H_2O)(EtOH)]$ facendo reagire in etanolo il legante HQ^{Ph} , $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ e KOH in rapporto 3:1:3. La reazione è stata condotta a t.a. per 2 h. (Schema II.45)

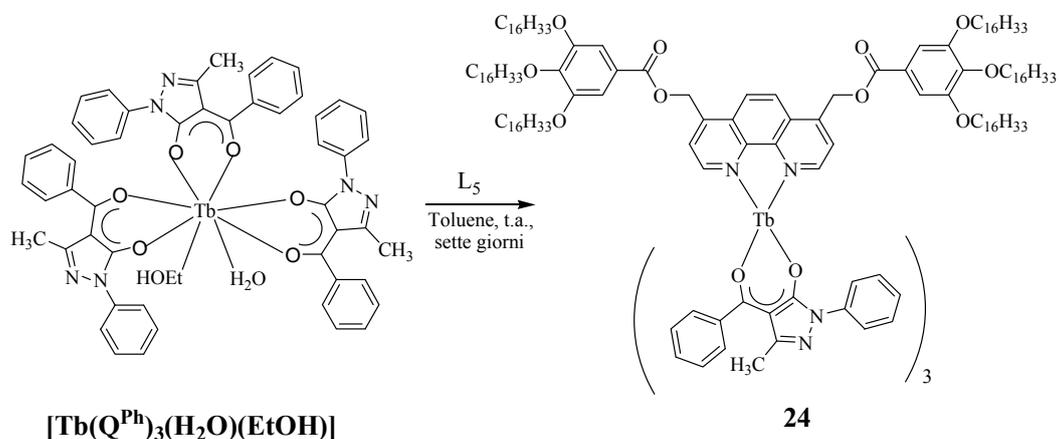


Schema II.45

Il complesso è stato ottenuto come un precipitato giallino con una resa del 84% ed è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, UV-vis ed analisi elementare.

Nello spettro IR si osserva lo spostamento rispetto al legante libero HQ^{Ph} a frequenze più basse, della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ (da 1643 cm^{-1} a 1609 cm^{-1}), e della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{N})$ (da 1598 cm^{-1} a 1595 cm^{-1}). Si osserva anche lo spostamento della banda riconducibile allo stretching $\nu(\text{C}=\text{C})$, rispetto al legante libero, da 1497 cm^{-1} a 1479 cm^{-1} . La reazione del terbio nitrato in presenza di una quantità in eccesso di KOH ha portato alla formazione del complesso tris-dichetonico contenente le molecole di solvente H₂O ed EtOH coordinate al metallo a completare la sfera di coordinazione ottaedrica, come confermato dall'analisi elementare che confermano anche la purezza del composto ottenuto.

Nel secondo stadio un equivalente del complesso $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{Ph}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ è stato aggiunto ad una soluzione in toluene contenenti del legante L₅ e la soluzione risultante, di colore giallo pallido è lasciata, sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente, al buio per 15 giorni. (Schema II.46)



Schema II.46

Il complesso risultante è stato ottenuto come solido giallino con una resa del 60 % ed è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, UV-vis ed analisi elementare. Dall'osservazione dello spettro IR si osserva lo spostamento, rispetto al legante libero L₅, a frequenze più alte della banda relativa allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1720 cm^{-1} a 1725 cm^{-1} , si osserva inoltre, rispetto al complesso precursore

[Tb(Q^{Ph})₃(H₂O)(EtOH)], lo spostamento a frequenze più basse della banda riconducibile allo stretching $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 1643 cm⁻¹ a 1631 cm⁻¹. Dalla caratterizzazione mediante analisi elementare viene confermata la purezza e la stechiometria proposta del complesso ottenuto.

II.2.6.1 Caratterizzazione termica del complesso [Tb(Q^{Ph})₃(L₅)], **24**

Il comportamento termico del complesso **24** è stato analizzato mediante microscopia ottica. A temperatura ambiente il complesso è cristallino e transisce verso una fase molto fluida a circa 50 °C assumendo una testura tipica di una mesofase Nematica fino alla sua fusione.

L'indagine del comportamento termico del complesso **24** è proseguita effettuando un'analisi delle transizioni di fase mediante analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC). Dai risultati ottenuti si conferma la presenza per riscaldamento di una transizione dallo stato solido a quello liquido-cristallino a 31.8°C (16.46 KJ/mol) e per raffreddamento una transizione a 24.0°C (26.74 KJ/mol) dove avviene la cristallizzazione. Come per i complessi precedenti, le osservazioni ottiche e l'assenza della transizione a liquido isotropo nella DSC ci inducono ad ipotizzare che si tratti di una mesofase di tipo Nematico ma la sua esatta natura dovrà essere confermata da misure di diffrazione a raggi X su polveri a temperatura variabile.

II.2.6.2 Caratterizzazione fotofisica del complesso [Tb(Q^{Ph})₃(L₅)], **24**

La caratterizzazione mediante spettroscopia UV-vis del complesso precursore omolettico [Tb(Q^{Ph})₃(H₂O)(EtOH)] è stata eseguita a temperatura ambiente, in soluzione, utilizzando come solvente il diclorometano.

Dallo spettro di assorbimento, riportato nella figura II.79 in sovrapposizione con lo spettro di assorbimento del legante libero HQ^{Ph}, si può osservare che l'assorbimento da parte del complesso omolettico è riconducibile alla presenza del legante e mostra due massimi di assorbimento rispettivamente a 245 nm e a 285 nm.

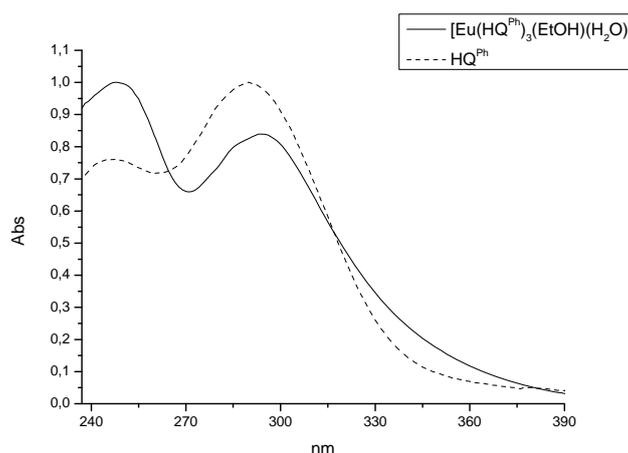


Fig.II.79 Spettro di assorbimento del complesso [Tb(Q^{Ph})(H₂O)(EtOH)] in CH₂Cl₂

Lo studio fotofisico del complesso omolettico è proseguito con l'acquisizione dello spettro di emissione effettuato a temperatura ambiente in soluzione, utilizzando come solvente il diclorometano. Il complesso omolettico precursore di Tb(III) non presenta emissione nello spettro UV-vis a causa della presenza di una molecola di acqua nella sfera di coordinazione del metallo che spegne la luminescenza del composto.

Lo studio fotofisico del complesso eterolettico **24** è stato effettuato a temperatura ambiente in soluzione di diclorometano, allo stato solido ed in mesofase. Dallo spettro di assorbimento, registrato in diclorometano, si osserva un massimo di assorbimento compreso tra 270-275 nm riconducibile ad una transizione di tipo π - π^* tipica del leganti dichetonico. Dal confronto diretto dello spettro di assorbimento del legante HQ^{Ph} con quello del complesso di Tb(III) **24**, riportato nella figura II.80, si può osservare che l'assorbimento di energia di questo complesso è dovuto unicamente al legante con un leggero shift nel blu, da ricondurre alla perturbazione indotta dalla coordinazione del metallo.

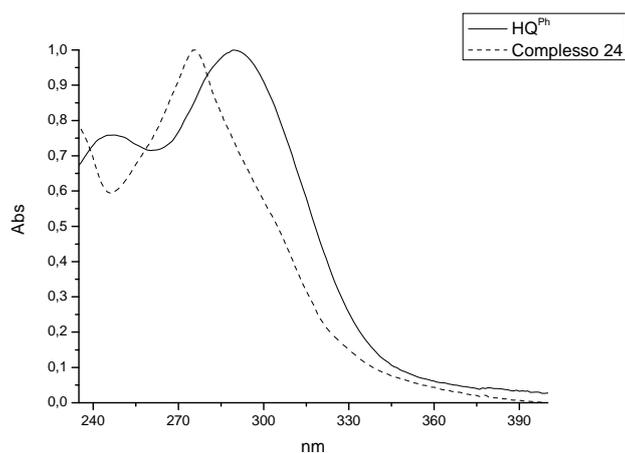


Fig.II.80 Spettro di assorbimento del complesso 24 in CH₂Cl₂.

Dallo studio fotofisico in soluzione di diclorometano a temperatura ambiente del complesso di Tb(III) **24**, in analogia al complesso **23**, è evidente che il complesso non presenta emissione nello spettro UV-vis e questo potrebbe essere dovuto al fatto che non si ha, da parte del legante acilpirazolonico, un trasferimento di energia tale da consentire il passaggio dello stato di tripletto a più bassa energia e quindi un trasferimento energetico verso il metallo.

La caratterizzazione del complesso mediante spettroscopia UV-vis è proseguita effettuando le misure in solido a temperatura ambiente e poi in mesofase eccitando ad una lunghezza d'onda pari a 340 nm. (figura II.82)

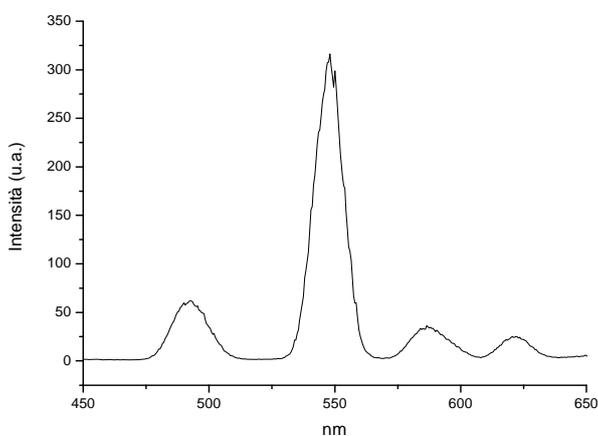


Fig.II.82 Spettro di emissione del complesso 24

Nello spettro di emissione si osservano le tipiche bande riconducibili al metallo. L'eccitazione sulla banda di assorbimento a 340 nm risulta in una luminescenza centrata sul metallo; l'assorbimento da parte del legante, che agisce da antenna, produce uno stato di singoletto eccitato localizzato sul legante, seguito da un intersystem crossing verso lo stato di tripletto a più bassa energia ed un trasferimento energetico verso lo stato eccitato del Tb(III) 5D_4 . Le transizioni osservate nel range 475-700 nm sono dovute alla disattivazione dello stato di 5D_4 verso i livelli 7F_J ($J=2-5$). Inoltre la resa di emissione del complesso eterolettico **24** risulta essere pari a 0,3% per il campione in solido mentre nella mesofase risulta essere pari a 0,08%.

II.3 CONCLUSIONI

Nel corso del capitolo II sono stati illustrati i percorsi sintetici che hanno portato ai singoli complessi e la loro caratterizzazione spettroscopica e termica, in maniera puntuale.

In generale l'obiettivo che ci si era proposti, cioè di mettere a punto una strategia sintetica per ottenere nuovi complessi metallici eterolettici dichetonici multifunzionali, è stato raggiunto.

Vediamo ora di fare alcune considerazioni sull'andamento generale delle loro proprietà. Per quanto riguarda i complessi di Zn(II), sono stati sintetizzati complessi contenenti sia una che due unità dichetoniche e tutti hanno, a seconda dei sostituenti sul legante N,N o su quello O,O-chelante, proprietà biologiche, emissive e liquido cristalline, in maniera variamente combinata. Infatti quando sul legante azotato sono presenti sostituenti alifatici la coordinazione di tutti i leganti dichetonici intorno al centro metallico induce un effetto sinergico nei corrispondenti complessi che induce rilevante attività citotossica, nonostante i corrispondenti leganti organici di partenza non mostrassero alcuna attività biologica. L'attività antiproliferativa dei complessi è stata misurata, *in vitro*, su due linee cellulari prostatiche tumorali, DU145 ed LNCaP, in termini di IC50 (concentrazione di un farmaco necessaria per inibire il 50% della proliferazione cellulare). In particolare, tutti i complessi contenenti un solo legante dichetonico (**2**, **4**, **6** e **8**), sia tropolonici che acilpirazolonici, inducono un efficiente effetto apoptotico su entrambe le linee cellulari ed i più attivi si sono dimostrati il complesso del legante tropolonico **2** ed il complesso del legante HQ_T **8**, sulla linea cellulare ormone-resistente DU145.

Al contrario, la presenza di un ulteriore legante dichetonico nei complessi **3**, **5**, **7**, e **9**, causa una notevole differenza nella valutazione biologica dei complessi e non si può generalizzare il comportamento in relazione alla loro struttura. Infatti, su entrambe le linee cellulari, il complesso contenente due leganti tropolonici, **3**, mostra un'alta attività citotossica, comparabile con quella del complesso contenente una sola unità tropolonica **2**, mentre l'attività citotossica dei complessi

contenente il legante inochitiolo (**5**) o il legante HQ_w (**7**) decresce notevolmente rispetto ai corrispondenti complessi mono-dichetonici **4** e **6**, presentando un valore di IC₅₀>60 μM. (tabella II.3)

Tab. II.3. IC₅₀ valutata dei complessi **2-9** sulle cellule DU145 ed LNCaP

Complessi	IC50 (μM) ± SD	IC50 (μM) ± SD
	DU145	LNCaP
[(L ₁)Zn(trop)(Cl)(S)], 2	4.5±0.1	17±1.0
[(L ₁)Zn(hkt)(Cl)(S)], 4	38±5.0	23±2.0
[(L ₁)Zn(Q _w)(Cl)(S)], 6	20±5.0	25±5.0
[(L ₁)Zn(Q _T)(Cl)(S)], 8	4.8±0.2	20±0.2
[(L ₁)Zn(trop) ₂], 3	3.3±0.1	18±0.6
[(L ₁)Zn(hkt) ₂], 5	80±100	70±10
[(L ₁)Zn(Q _w) ₂], 7	> 100	> 100
[(L ₁)Zn(Q _T) ₂], 9	10±0.6	> 100

Il complesso **9**, contenente due leganti HQ_T, invece mostra un'attività selettiva nei confronti della linea cellulare ormone-resistente DU145, per cui mantiene la stessa attività del corrispondente complesso mono-dichetonico (**8**), mentre la perde nei confronti della linea ormone-dipendente LNCaP. Dopo aver valutato la selettività cellulare dei complessi, e visto che la maggior parte dei complessi sono risultati essere attivi nel range 1-10 μM, con attività citotossica dipendente dal tempo e dalle linee cellulari, i complessi **2-9** sono stati testati su un'altra linea prostatica tumorale ormone-dipendente, PC-3, intermedia tra le linee cellulari DU145 ed LNCaP, nello stesso range di concentrazione in cui i complessi sono più attivi nelle altre linee cellulari. Per cui tutti i composti sono stati testati a tre diverse concentrazioni (10⁻⁵, 10⁻⁶, 10⁻⁷) dopo 48 e 96 h di incubazione. (figura II.83)

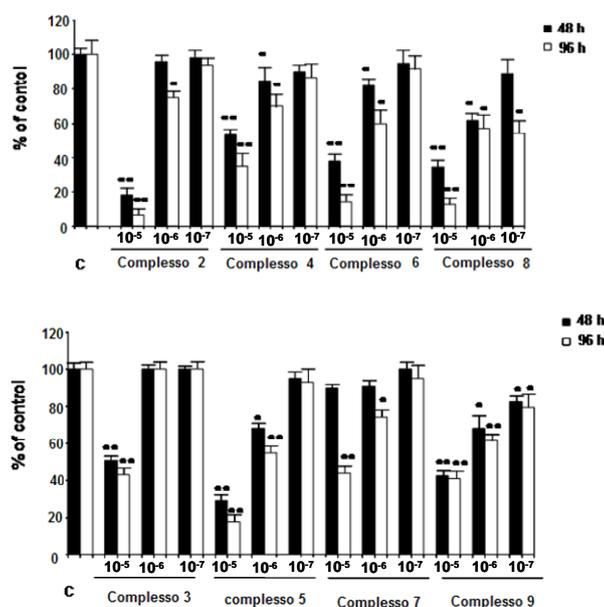


Figura II.83

In questo caso l'attività citotossica viene definita in termini di percentuali di inibizione della crescita cellulare. Tutti i complessi di Zn(II) hanno attività citotossica in modo dipendente dalla concentrazione e hanno mostrato attività già dopo 48 h, aumentando dopo 96 h. Alla più alta concentrazione usata, 1×10^{-5} M, per quanto riguarda i complessi mono-dichetonici, il complesso del legante tropolonico (2) è quello più attivo mentre il complesso HQ_T derivato (8) mostra una moderata attività anche a basse concentrazioni (1×10^{-7} M).

Per quanto riguarda i complessi bis-dichetonici, tutti, alla concentrazione di 1×10^{-5} M, riducono circa il 50% della crescita cellulare già dopo 48h e ancora di più, dopo 96h. Il risultato più sorprendente è dato dall'attività citotossica del complesso 5 che era inattivo sulle linee DU145 ed LNCaP. Come per il complesso mono-dichetonico, del legante HQ_T (8), il corrispondente bis-dichetonico (9), presenta attività anche alla più bassa concentrazione usata (1×10^{-7} M).

Dopo aver studiato l'effetto antiproliferativo si è pensato di indagare l'effetto dei complessi sui segnali di sopravvivenza e/o su molecole che regolano negativamente l'attività mitotica sulle cellule PC-3. L'espressione di tali proteine è stata determinata tramite Western blotting. Dopo corsa elettroforetica, è stato osservato che i complessi, e soprattutto il derivato tropolonico mono-dichetonico 2 e, il derivato inochitoliolico bis-dichetonico 5, inducono la soppressione della

proteina fosfo-Akt, mentre attivano i segnali d'arresto proliferativo come evidenziato dall'aumento della proteina p21. (figura II.84)

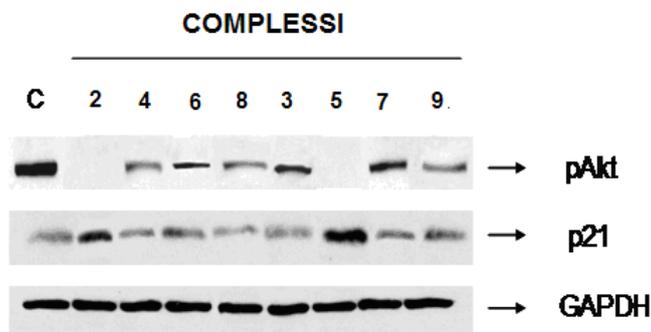


Fig.II.84 Immunoblot di pAkt e p21 estratti dalla linea cellulare PC-3 trattate per 48h con i complessi 2-9. GAPDH è usata come proteina di controllo. La lastra fotografica è rappresentativa di tre esperimenti indipendenti.

Quindi da questi studi preliminari è possibile affermare che i complessi presentano un effetto antiproliferativo andando ad agire proprio su alcune proteine, come p21, che è uno degli inibitori del ciclo cellulare.

Questi risultati confermano che la contemporanea presenza di un agente intercalante come la biperidina e un legante chelante dichetonico, intorno al centro metallico induce un effetto sinergico che comporta una notevole attività citotossica *in vitro*.

Inoltre per questa serie di complessi di Zn(II) la multifunzionalità si esplica grazie alla presenza di centri cromofori. Infatti tutti i complessi sono stati studiati dal punto di vista fotofisico in soluzione. Tutti i complessi sintetizzati mostrano interessanti proprietà emissive. (tabella II.4)

Tab. II.4 Dati Fotofisici dei complessi in soluzione di etanolo

Complessi	Abs, λ_{\max} (nm)	Em, λ_{\max} (nm)	Φ_{em} (%)
$[L_1ZnCl_2]$, 1	249, 294, 305	328	20
$[(L_1)Zn(trop)(Cl)(S)]$, 2	260, 294, 305, 326, 386	418	1.33
$[(L_1)Zn(trop)_2]$, 3	294, 305, 353, 368, 389	417	0.57
$[(L_1)Zn(hkt)(Cl)(S)]$, 4	243, 294, 305, 328, 383.	418	0.23
$[(L_1)Zn(hkt)_2]$, 5	246, 289, 304, 379	418	0.60
$[(L_1)Zn(Q_w)(Cl)(S)]$, 6	252, 283, 291, 303	326	3.10
$[(L_1)Zn(Q_w)_2]$, 7	249, 281, 303	319	0.20
$[(L_1)Zn(Q_T)(Cl)(S)]$, 8	256, 273, 291, 303	327	0.96
$[(L_1)Zn(Q_T)_2]$, 9	262, 303	306	0.40

In particolare i complessi dei leganti tropolonici (**2-5**) emettono nel blu mentre i complessi dei leganti acilpirazolonici (**6-9**) emettono nel violetto come il complesso precursore di-cloro, il quale presenta la migliore resa quantica di emissione, resa che diminuisce notevolmente quando i due atomi di cloro vengono sostituiti con i leganti dichetonici. La resa più elevata del precursore molto probabilmente è dovuta alla diversa geometria di coordinazione intorno allo ione Zn(II), che è tetraedrica a differenza dei complessi dichetonici che presentano una geometria ottaedrica sia in presenza di una che di due unità dichetoniche. Confrontando invece le rese di emissione dei complessi dichetonici i migliori risultati si sono ottenuti con i complessi mono-dichetonici del legante tropolone (**2**) e quello del legante HQ_w (**6**).

Modificando opportunamente i sostituenti sul legante azotato, introducendo per esempio unità policatenari promesogeniche all'interno della struttura molecolare del complesso risultante, è stato possibile sintetizzare complessi di Zn(II) analoghi a quelli discussi, ma con proprietà termiche particolari, cioè liquido cristalline.

Mantenendo la stessa tipologia di sostituenti terminale, ma introducendo una ulteriore modifica strutturale a carico del legante azotato, si è effettuata la sintesi, per la prima volta, di leganti fenantrolinici liquido cristallini.

Mentre il legante policatenario 4,4'-bis[3,4,5-(tridecilossi)benzoilossimetil]-2,2'-bipiridina (**L₃**) non presenta proprietà liquido cristalline, l'allargamento della porzione aromatica nel legante fenantrolinico, ed il suo irrigidimento strutturale, induce nel legante 4,7-bis[3,4,5-(tridecilossi)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina (**L₅**) analogo la formazione di mesomorfismo colonnare esagonale.

Comunque la complessazione con lo ione Zn(II) induce, mesomorfismo in tutti i corrispondenti complessi, indipendentemente dall'intorno coordinativo dello ione metallico. Infatti entrambi i complessi di-cloro precursori (**12** e **16**) presentano mesomorfismo enantiotropico colonnare, in particolare con simmetria esagonale. (tabella II.5)

Tab. II.5 Mesomorfismo dei leganti e dei complessi

Composto	Transizioni ^a	T/°C ^b	ΔH/kJ·mol ⁻¹
L₃	Cr - I	90°C	-
[L₃ ZnCl ₂], 12	Cr - Cr'	58.5	73.7
	Cr' - Col _h	90.6	37.7
	Col _h - I	111.4	8.0
	I - Col _h	111.1	1.3
	Col _h - Cr'	59.3	24.7
[(L₃)Zn(Q _w)(Cl)(S)], 13	Cr - Col _h	35.3	14.9
	Col _h - I	81.9	3.8
	I - Col _h	79.6	3.1
L₅	Cr - Col _h	46.3	13.7
	Col _h - I	100.4	40.8
	I - Col _h	79.7	42.2
	Col _h - Cr	54.8	14.3
[L₅ ZnCl ₂], 16	Cr - Col _h	34.8	22.0
	Col _h - I	172.1	2.1
	I - Col _h	172.0	2.0
[L₅ Zn(Q _w)(Cl)(S)], 17	Cr - Col _h	42.7	74.6
	Col _h - I	126.2	6.1
	I - Col _h	125.2	3.1
[L₅ Zn(Q _w) ₂], 18	Cr - Col _r	33.6	25.8
	Col _r - I	122.6	8.9
	I - Col _r	112.0	10.4
	Col _r - Cr	38.3	24.4

^aCr, Cr' - fasi cristalline; Col_h - mesofasi colonnare esagonale; Col_r - mesofasi colonnare rettangolare; I - liquido isotropo; ^bDSC onset peak, secondo ciclo.

Comparando, invece tutti i complessi mono-dichetonici del legante HQ_w (**13** e **17**), per entrambi si osserva la stessa fase colonnare esagonale. Il complesso

fenantrolinico (**17**) presenta un range di esistenza della mesofase più ampio a discapito però della temperatura di fusione che è più alta. (figura II.85)

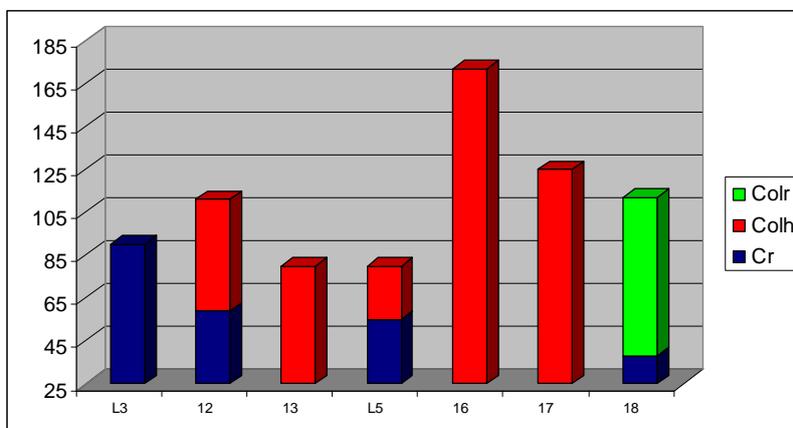


Fig.II 85 Comportamento mesomorfo dei leganti L_3 ed L_5 e i rispettivi complessi di Zn(II)

Per quanto riguarda il legante bipyridinico è stato impossibile isolare il complesso con due unità dichetoniche, mentre nel caso del legante fenantrolinico, il carattere più basico ha permesso di ottenere un complesso mesomorfo di Zn(II) con coordinazione saturata (**18**). Il complesso bis-dichetonico del legante fenantrolinico (**18**) mostra un mesomorfismo colonnare rettangolare con temperatura di fusione simile a quello mono-dichetonico. Per cui introducendo due leganti dichetonici nel complesso **18**, cambia la simmetria della mesofase, come mostrato in tabella II.6, e questo potrebbe essere dovuto al fatto che si ha un maggiore ingombro sterico intorno al metallo.

Tab. II.6 Dati di diffrazione dei raggi X dei leganti e dei complessi di Zn(II)

Composto	T/°C	Mesofasi	$d_{\text{exp}}(\text{Å})/d_{\text{calc}}(\text{Å})$	[hk]	Parametri
[L ₃ ZnCl ₂], 12	100°C	Col _h	37.0/37.0	10	$a = 42.7$
			21.5/21.4	11	
			18.4/18.5	20	
			17.5/17.6	30	
			4.6	h_{CH}	
[(L ₃)Zn(Q _w)(Cl)(S)], 13	70°C (I ritorno)	Col _h	33.0/33.0	10	$a = 38.1$
			19.1/19.1	11	
			4.5	h_{CH}	
L ₅	70°C (I ritorno)	Col _h	43.5/43.5	10	$a = 50.2$
			25.2/25.1	11	
			21.9/21.8	20	
			14.6/14.5	30	
			4.4	h_{CH}	
3.6	h				
[L ₅ ZnCl ₂], 16	160°C (I ritorno)	Col _h	35.3/35.3	10	$a = 40.8$
			20.6/20.4	11	
			17.7/17.7	20	
			13.8/13.3	21	
			4.4	h_{CH}	
3.6	h				
[L ₅ Zn(Q _w)(Cl)(S)], 17	115°C (I ritorno)	Col _h	33.0/33.0	10	$a = 38.1$
			19.2/19.1	11	
			16.7/16.5	20	
			4.4	h_{CH}	
			3.5	h	
[L ₅ Zn(Q _w) ₂], 18	100°C (I ritorno)	Col _r ($p2gg$)	38.8/38.8	20	$a = 77.6$ $b = 36.2$
			32.8/32.8	11	
			18.3/18.1	02	
			17.6/17.6	12	
			14.6/14.8	32	
			11.6/11.5	23	
			10.9/10.9	33	
			9.2/9.1	04	
4.4	h_{CH}				

Visto che i complessi presentano temperature di fusione non molto alte è stato anche possibile effettuare gli studi delle proprietà fotofisiche, oltre che in soluzione anche allo stato solido a temperatura ambiente e, in mesofase su film. In soluzione i complessi sono risultati instabili e questo potrebbe essere dovuto al fatto che le proprietà elettroniche dei sostituenti policatenari sul legante azotato ne diminuiscono la basicità, rispetto a quelli con la sola catena alifatica, rendendo il legame N-Zn molto labile. In Tabella II.7 sono stati riportati i dati ottenuti allo stato solido ed in mesofase che mostrano che i complessi di-cloro precursori

presentano lo stesso massimo di emissione ed emettono nel verde, indipendentemente dal legante azotato utilizzato. Il complesso monodichetonico del legante HQ_w (**13**) del legante biperidinico presenta un massimo di emissione sempre nel verde, mentre l'analogo complesso fenantrolinico (**17**) emette nel blu. Il complesso bis-dichetonico (**18**) invece non emette e questo potrebbe essere dovuto al fatto che la presenza di due leganti dichetonici, aumenta l'ingombro sterico intorno al metallo e spegne l'emissione a causa delle forti interazioni intermolecolari.

Tab. II.7 Dati Fotofisici dei complessi allo stato solido ed in mesofase

Complessi	Em, λ_{\max} (nm) ^a
[L ₃ ZnCl ₂], 12	512
[(L ₃)Zn(Q _w)(Cl)(S)], 13	525
[L ₅ ZnCl ₂], 16	512
[L ₅ Zn(Q _w)(Cl)(S)], 17	495
[L ₅ Zn(Q _w) ₂], 18	-

La resa quantica di emissione sia allo stato solido che in mesofase per tutti i complessi è risultata però al limite della rilevabilità sperimentale ($< 10^{-4}$).

L'uso degli stessi leganti sia azotati che O,O chelanti, permette, utilizzando come metallo centrale uno ione lantanidico, di realizzare anche la sintesi di complessi ad alto numero di coordinazione, caratterizzati dalla presenza, intorno al centro metallico, di tre unità dichetoniche e di un legante azotato privo di catene o policatene promesogenico. Tutti i complessi sintetizzati, con il legante promesogenico, presentano mesomorfismo di tipo nematico e poiché presentano mesomorfismo già a basse temperature, è stato possibile condurre anche lo studio fotofisico mediante spettroscopia UV-vis non solo in soluzione e allo stato solido ma anche in mesofase.

Dallo studio fotofisico effettuato, sia sui complessi mesomorfici che su quelli non mesomorfici, è emerso, come riportato in tabella II.8, che tutti i complessi sono luminescenti.

Tab. II.8 Dati Fotofisici dei complessi di Eu(III) e Tb(III)

Complessi	Soluzione, t.a, in CH ₂ Cl ₂			solido t.a / mesofase	
	Abs, λ_{\max} (nm)	Em, λ_{\max} (nm)	$\Phi_{em}(\%)$	$\Phi_{em}(\%)$ solido	$\Phi_{em}(\%)$ mesofase
[Eu(Q ^{EtCP}) ₃ (L ₄)], 19	273, 293, 305	592, 614, 652, 701	0.02	1.5	-
[Tb(Q ^{EtCP}) ₃ (L ₄)], 20	268	492, 548, 586, 621	0.04	0.9	-
[Eu(Q ^{EtCP}) ₃ (L ₅)], 21	258, 276	592, 614, 652, 701	0.6	2.5	0.9
[Tb(Q ^{EtCP}) ₃ (L ₅)], 22	244, 272	492, 548, 586, 621	0.4	2.4	1.7
[Eu(Q ^{Ph}) ₃ (L ₅)], 23	276, 305	592, 614, 652, 701	-	0.1	0.06
[Tb(Q ^{Ph}) ₃ (L ₅)], 24	275	492, 548, 586, 621	-	0.3	0.08

Dai dati ottenuti è stato osservato che la resa di emissione dei complessi mesomorfici contenenti il sostituyente policatenario sull'anello aromatico (**21**, **22**) è di circa un ordine di grandezza superiore rispetto ai complessi modello analoghi privi di catene terminali (**19**, **20**). Questa differenza è correlata ad una migliore efficienza del trasferimento energetico dal legante al metallo ad opera del legante 4,7-bis[3,4,5-(tridecilossi)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina (**L**₅). Inoltre i complessi contenenti il legante HQ^{EtCP} (**19-22**) sono più luminescenti rispetto ai complessi contenenti il legante HQ^{Ph} (**23** e **24**) e questo potrebbe essere dovuto al fatto che, al contrario del legante HQ^{EtCP}, non si ha, da parte del legante HQ^{Ph}, un trasferimento di energia tale da consentire il passaggio dello stato di tripletto a più bassa energia e quindi un trasferimento energetico verso il metallo.

In più si evince che i complessi con proprietà liquido cristalline presentano, in mesofase, delle rese di emissione comparabili, nel caso dei complessi **21** e **22**, a quelle che si registrano in soluzione, mentre nel caso dei complessi **23** e **24**, a quelle che si registrano in solido, per cui si pongono come validi candidati per le

moderne tecnologie in quanto le loro caratteristiche di ordine bidimensionale si coniugano con le proprietà fotofisiche.

Quindi, da tutto ciò, si può evincere che, non solo, è stato possibile sintetizzare nuovi complessi eterolettici con leganti dichetonici, ma anche raggiungere l'obiettivo desiderato, e cioè, quello di ottenere dei complessi che presentano diverse proprietà: biologiche e allo stesso tempo luminescenti; luminescenti e/o mesomorfe, che ne suggellano la loro multifunzionalità.

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITOLO II

- [1] G. Accorsi, A. Listorti, K. Yoosaf, N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.*, 38, **2009**, 1690.
- [2] F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, D. Arriva, S. Troyanov, A. Drozdov, *Inorganica Chimica Acta*, 307, **2000**, 97.
- [3] G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, A. Golemme, P. Prus, D. Pucci, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 181.
- [4] P. Kus, G. Knerr, L. Czuchajowski, *J. Heterocyclic Chem.*, **1990**, 27, 1161.
- [5] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. Drozdov, I. Timokhin, S. I. Troyanov, V. Tsaryuk, V. Zolin, *Inorg. Chim. Acta*, 357, **2004**, 418.
- [6] G. Accorsi, A. Listorti, K. Yoosaf, N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.*, 38, **2009**, 1690.
- [7] H. Xin, M. Shi, X. C. Gao, Y. Y. Huang, Z. L. Gong, D. B. Nie, H. Cao, Z. Q. Bian, F. Y. Li, C. H. Huang, *J. Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 10796.

Capitolo III

III.1 MATERIALI E METODI

Informazioni Generali. I leganti HQ sono stati sintetizzati presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Camerino dal gruppo del Prof. Claudio Pettinari, secondo il metodo riportato in letteratura.¹

La caratterizzazione dei prodotti è stata effettuata mediante analisi elementare e spettroscopiche IR e ¹H-NMR.

Le analisi elementari sono state eseguite con uno strumento Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400.

Gli spettri IR sono stati registrati da 4000 a 400 cm⁻¹ con uno spettrometro Perkin Elmer FT 2000, in pasticche di KBr.

Gli spettri ¹H-NMR sono stati registrati con uno spettrometro Bruker W-M 300, usando TMS come standard interno e cloroformio deuterato come solvente.

Sono state effettuate delle misure di conducibilità, per dimostrare la natura neutra dei complessi. Tali misure sono state condotte in diclorometano, con un conduttimetro Inolab Cond Level 1-720 equipaggiato con una cella ad immersione LR 325/001.

Mesomorfismo. Le proprietà liquido-cristalline dei complessi sono state indagate attraverso una combinazione di microscopia ottica polarizzata, calorimetria a scansione differenziale (DSC) e raggi X su polveri (PXR) a temperatura variabile.

Le texture delle mesofasi sono state esaminate con un microscopio polarizzato Leica DMLP equipaggiato con una camera Leica DFC280 ed un elemento riscaldante del tipo CalCTec (Italy). Le temperature di transizione e la entalpie sono state misurate con un Calorimetro a Scansione Differenziale Perkin-Elmer Pyris 1 con una velocità di riscaldamento e di raffreddamento di 10°C/min. L'apparato è stato calibrato con indio. Su ogni campione sono stati effettuati tre cicli. Il pattern di diffrazione ai Raggi-X su polvere è ottenuto usando un Bruker AXS General Area Detector Diffraction System (D8 Discover con GADDS) con una radiazione Cu-K α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) e per tali misure si ringrazia la Dr.ssa Elisabeta I. Szerb.

L'area altamente sensibile del detector è posta ad una distanza di 20 cm dal campione ad un angolo ($2\theta_D$) di 14° . Un CalCTec (Italy) heating stage si usa per riscaldare il campione ad una velocità di $5^\circ\text{C}/\text{min}$ alla temperatura appropriata. Le misure sono effettuate ponendo il campione in un tubo capillare Lindemann con un diametro interno di 5 mm.

Fotofisica. La caratterizzazione fotofisica dei composti sintetizzati e' stata eseguita, sia in soluzione che in solido. La caratterizzazione in soluzione è stata effettuata adoperando solventi per spettrofluorimetria (Carlo Erba) ed utilizzando uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 900 UV/Vis/NIR, munito di lampade al deuterio ed al tungsteno, tramite il quale sono stati registrati gli spettri di assorbimento; tali spettri sono stati raccolti a temperatura ambiente. Gli spettri di emissione invece, sono stati ottenuti a temperatura ambiente, con uno spettrometro a luminescenza Perkin Elmer LS-50B. La selezione delle lunghezze d'onda sia di assorbimento che di emissione è stata fatta utilizzando monocromatori o filtri ottici. L'errore associato alle lunghezze d'onda degli spettri di assorbimento e di emissione è rispettivamente di 1 e 2 nm. L'incertezza sui coefficienti di estinzione molare è del 10%. Per le determinazioni in solido è stato utilizzato lo spettrofluorimetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3.

Le rese quantiche e di fluorescenza sono state misurate in soluzione utilizzando come standard la 2-amminopiridina ($\Phi_{PL} = 0,37$ in etanolo).e la 9,10-difenilantracene ($\Phi_{PL} = 0,78$ in cicloesano), mentre in solido direttamente con il metodo della sfera integratrice. La formula utilizzata per il calcolo della resa quantica di fluorescenza è la seguente:

$$\Phi_X = \frac{A_{STD}}{A_X} \cdot \frac{I_X}{I_{STD}} \cdot \Phi_{STD}$$

dove

Φ_X e Φ_{STD} sono le rese quantiche di fluorescenza del campione e dello standard;

A_X ed A_{STD} sono l'assorbanza del campione e l'assorbanza dello standard;

I_X ed I_{STD} sono il valore degli integrali delle curve di emissione del campione e dello standard.

Citotossicità e inibizione della crescita cellulare. Le prove di citotossite sulle linee cellulari prostatiche DU145 ed LNCaP sono state eseguite presso il Dipartimento di Medicina Interna e il Dipartimento di Medicina di Laboratorio Policlinico, Università

degli Studi di Roma “Tor Vergata”, e si ringrazia la Dr.ssa Alessandra Valentini per il contributo dato.

Le linee cellulari prostatiche tumorali DU145 e LNCaP, sono state mantenute in coltura con il mezzo RPMI-1640 (Gibco) addizionato con FBS (Fetal Bovine Serum) (10%), L-Glutammina (5%) (GIBCO) e antibiotici, ad una temperatura di 37 °C, contenente il 5% di CO₂ in atmosfera umidificata. Per il saggio citotossico (MTS) e la valutazione di IC₅₀, le cellule sono state piastrate in ciascun pozzetto di una piastra a 96-pozzetti nel loro mezzo di coltura (100 µl). In seguito sia i precursori che i complessi sono stati diluiti nel mezzo di coltura e un uguale volume di questa soluzione (100 µl/pozzetto) è stato aggiunto alle cellule piastrate. Dopo l’aggiunta dei composti, le cellule sono state incubate per 72 h (questo trattamento è stato eseguito per tre volte in tre diversi esperimenti). Dopo 72h è stata valutata mediante saggio colorimetrico la sopravvivenza cellulare. In particolare, sono stati aggiunti 15 µl/pozzetto di una soluzione commerciale (Promega) contenente 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-5-(3-carbossimetossifenil)-2-(4-sulfofenil)-2H-tetrazolio (MTS). Le piastre sono state poi incubate per 2 h a 37 °C e la bioriduzione del colorante è stata quantificata mediante assorbimento a 490 nm. La citotossicità dei farmaci è stata espressa come percentuale del valore dell'assorbanza dei campioni rispetto ai controlli. Il valore della IC₅₀ di ciascun inibitore è stato espresso come la concentrazione in cui si misurerà una riduzione della vitalità cellulare del 50% rispetto ai controlli. Il valore è stato espresso come la media ± SD di tre esperimenti. Infine l’IC₅₀ valutata è stata calcolata utilizzando il programma GraFit32.

Ulteriori prove di citotossicità sono state effettuate su un’altra linea cellulare prostatica, la PC-3, presso il dipartimento di Biologia Cellulare Università della Calabria, e si ringrazia la Prof.ssa Maria Luisa Panno e la Dr.ssa Mariagrazia Palma per la loro collaborazione.

La linea cellulare PC-3, è stata mantenuta in coltura con il mezzo RPMI 1640 addizionato con FBS (Fetal Bovine Serum) (10%), L-Glutammina (1%) (GIBCO) e penicillina/streptomicina (1%). Le linee cellulari sono state mantenute in coltura ad una temperatura di 37 °C, contenente il 5% di CO₂ in atmosfera umidificata. Dopo 24 h il mezzo è stato sostituito con rosso-fenolo e siero (PRF-SFM-DMEM), al fine di sincronizzare la popolazione in fase di quiescenza proliferativa (G₀). La vitalità delle

cellule è stata valutata con il saggio MTT ([3-(4,5-dimetiltiazolol-2-il) 2,5-dipeniltetrazolio bromuro]) (agente ossidante cromogeno). In seguito le cellule sono state piastrate ad una concentrazione di 80000 cellule in una piastra contenente 12-pozzetti nel mezzo di coltura. Il secondo giorno il mezzo è stato rimosso ed è stato aggiunto 1ml di nuovo mezzo privo di siero contenente i composti. Dopo 48h e 96h è stata valutata la sopravvivenza cellulare aggiungendo 50 µl di MTT. Dopodiché l'MTT viene metabolizzato a livello mitocondriale con formazione di un precipitato cristallino blu. Successivamente si aspira l'MTT e i cristalli sono stati sciolti con isopropanolo/HCl 0.04N. Infine si pipetta e si effettua il saggio colorimetrico utilizzando lo spettrofotometro e leggendo alla lunghezza d'onda di 570 nm.

Western blotting. Per la tecnica del western blot o immunofissazione le cellule PC-3 sono state incubate nel mezzo privo di siero per 24h. Dopo 24 h, le cellule sono state trattate con i complessi ad una concentrazione di 1×10^{-5} M per 48h.

La tecnica è stata eseguita in tre fasi:

1. Lisi cellulare e dosaggio proteico:

Le cellule sono state lavate con PBS e successivamente lisate con 500 µl di buffer di lisi (HEPES 50mM, NaCl 150mM, MgCl₂ 1.5mM, EGTA pH 7.5 10mM, 10% Glicerolo, 1% Triton X-100 e inibitori di proteasi (Na₃VO₄ 0.2mM, 1% PMSF, 20 µg/ml apoprotinina). Il lisato ottenuto viene centrifugato a 13000 rpm per 10 minuti alla temperatura di 4°C, in modo da separare la frazione proteica(sovranatante) da quella contenente le membrane cellulari(pellet). Su un'aliquota di lisato viene eseguito il dosaggio delle proteine totali, tramite valutazione colorimetrica(Bradford protein assay). Per risalire alla concentrazione dei campioni si effettua la costruzione di una curva standard. La lettura si effettua allo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 595 nm.

2. Elettroforesi:

In base ai risultati della curva proteica sono stati prelevati 30 µg di lisato e si aggiunge la stessa quantità di Laemmly e β-mercaptoetanololo in una eppendorf, la quale viene bollita per 5 minuti in modo da rompere i legami disolfuro, quindi rizzare le proteine per facilitare la corsa elettroforetica. Dopo una breve centrifuga i campioni sono stati caricati su un gel SDS-poliacrilammide immerso in un buffer di corsa (Glicine buffer: Tris, SDS, Glicina), con un marker di peso

molecolare noto per l'identificazione delle proteine di nostro interesse. La corsa elettroforetica è stata effettuata a 40mA in una camera elettroforetica verticale; le proteine dotate di carica negativa, per interazione con SDS, migreranno verso l'elettrodo positivo e si separano in base al loro peso molecolare.

La corsa elettroforetica può essere monitorata nel tempo in quanto all'interno del buffer Laemmly è contenuto un colorante, il blu di bromo fenolo, che consente di osservare l'andamento della corsa e di bloccarla al momento opportuno.

3. Trasferimento:

Le proteine separate dal gel vengono trasferite su un foglio di nitrocellulosa mediante elettrotrasferimento con camera trans-blot, in un buffer di trasferimento a basso contenuto salino (Tris, SDS, Glicina, Metanolo). Il trasferimento è stato eseguito, sempre all'interno di una camera, a 350 mA, in camera fredda a 4°C per 2 h. le proteine fissate sul filtro potranno essere visualizzate selettivamente per immunorilevazione.

4. Immunorivelazione

Il filtro viene posto in "blocking solution" (TBST 1X + BSA) in modo da bloccare tutti i siti aspecifici di interazione idrofobica, per una notte a 4°C in agitazione. In seguito vengono effettuati tre lavaggi da 10 minuti ciascuno con TBST 1X (Tris HCl, NaCl, Tween 20). A questo punto il blot è stato incubato per una notte con l'anticorpo primario specifico per individuare la proteina di nostro interesse. Dopo questa incubazione il filtro viene lavato con TBST 1X per tre volte per eliminare l'anticorpo non legato. Per poter visualizzare l'interazione tra anticorpo primario e proteina si prosegue con una seconda incubazione con anticorpi secondari (anti-rabbit) che riconoscono la porzione costante della molecola IgG utilizzata come anticorpo primario. Infine le bande relative alle proteine sono state visualizzate, esponendo il filtro trattato ad una lastra fotografica, usando un sistema di rilevazione chemiluminescente (ECL system).

Cristallografia a raggi X. L'analisi diffrattometrica è stata eseguita presso il Laboratorio di DIFFrattometria a RAggi X del Centro di Eccellenza dell'Università della Calabria.

Si ringrazia la Prof.ssa Alessandra Crispini per la risoluzione delle strutture che ha effettuato utilizzando un diffrattometro a raggi X per cristallo singolo Bruker R3m/V, di

un diffrattometro a raggi X per cristallo singolo Bruker-Nonius X8 Apex e di un diffrattometro a raggi X per polveri Bruker D8 Discover Gadds.

III.2 SINTESI DEI COMPLESSI ETEROLETTICI DI Zn(II)

III. 2.1. Sintesi di $[L_1ZnCl_2]$, **1**

1.5 equivalenti di $ZnCl_2$ (250 mg, 1.83 mmol) sono stati aggiunti ad una soluzione di 4,4'-dionil-2,2'-bipiridina (L_1) (500 mg, 1.22 mmol) in 20 ml di diclorometano. La risultante soluzione è stata agitata per 6 giorni a temperatura ambiente, dopodiché filtrata su celite. Il solvente di reazione è stato rimosso sotto pressione ridotta e il prodotto è stato ricristallizzato da $CHCl_3/Et_2O$. Il complesso, un solido bianco, è stato ottenuto con una resa del 78% (523 mg). M.p. 150 °C. IR (ν_{max}/cm^{-1}): 2921, 2852 (CH), 1617, 1556 (C=C, C=N). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H , 8.68 (2H, d, $J_{(H,H)} = 5.3$ Hz, $H_{3,3'}$), 8.01 (2H, s, $H_{1,1'}$), 7.51 (2H, d, $J_{(H,H)} = 5.3$ Hz, $H_{2,2'}$), 2.83 (4H, m, $CH_2(CH_2)_7CH_3$), 1.71 (4H, m, CH_2CH_3), 1.27 (24H, m, $(CH_2)_6CH_2CH_3$), 0.88 (6H, t, $J_{(H,H)} = 6.6$ Hz, CH_3) ppm. Anal. Calc per $C_{28}H_{44}N_2ZnCl_2$ (544,96 g mol $^{-1}$): C, 61.71; H, 8.14; N, 5.14; sperimentale C, 61.31; H, 8.31; N, 5.31. UV/Vis (etanolo): λ_{abs} (ϵ , mol $^{-1}$ dm 3 cm $^{-1}$): 305 nm (18629), 294 nm (21458), 249 nm (11679); λ_{em} : 328 nm.

III.2.2 Sintesi di $[(L_1)Zn(trop)(Cl)(S)]$, **2**

Ad una soluzione di tropolonato di potassio (29.4 mg, 0.183 mmol) in 5 ml di etanolo caldo è stata aggiunta una soluzione del complesso **1** (100 mg, 0.183 mmol) in 10 ml di diclorometano. La risultante sospensione è stata mantenuta in agitazione a temperatura ambiente e sotto N_2 per 4 giorni. I solventi di reazione sono stati poi evaporati a pressione ridotta, il residuo sciolto in etanolo e filtrato su celite. Dopo aver allontanato il solvente a pressione ridotta, il prodotto è stato ricristallizzato da $CHCl_3$ /esano. Il complesso, di colore giallo scuro, è stato ottenuto con una resa del 70% (81 mg). M.p. 130 °C. IR (ν_{max}/cm^{-1}): 2921, 2852 (CH), 1609, 1595 (C=O). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 9.04 (2H, d, $J_{(H,H)} = 3.3$ Hz, $H_{3,3'}$), 7.93 (2H, s, $H_{1,1'}$), 7.48 (2H, d, $J_{(H,H)} = 4.9$ Hz, $H_{2,2'}$), 7.33 (4H, m, $H_{4,7,5,8}$), 6.82 (1H, t, $J_{(H,H)} = 8.5$ Hz, H_6), 2.78 (4H, m, $CH_2(CH_2)_7CH_3$), 1.70 (4H, m, CH_2CH_3), 1.23 (24H, m, $(CH_2)_6CH_3$), 0.88 (6H, t,

$J_{(H,H)} = 6.6$ Hz, CH₃) ppm. Anal. Calc per C₃₅H₅₁N₂O₂ZnCl (648,53 g mol⁻¹): C, 64.82; H, 7.92; N, 4.32; sperimentale C, 64.19; H, 7.71; N, 4.40. Λ_M (c = 4.0 x 10⁻⁵ mol/L in diclorometano): 0.03 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. UV/Vis (etanolo): λ_{abs} (ϵ , mol⁻¹ dm³ cm⁻¹): 260 nm (21525), 294 nm (20191), 305 nm (23126), 326 nm (17298) e 386 nm (8005); λ_{em} : 418 nm.

III.2.3 Sintesi di [(L₁)Zn(trop)₂], 3

Due equivalenti di tropolonato di potassio (58.79 mg, 0.366 mmol) sono stati sciolti in 15 mL di etanolo e un equivalente del complesso **1** (100 mg, 0.183 mmol) è stato aggiunto. La risultante miscela è stata agitata a 80 °C per 24 h. Quindi la miscela di reazione è stata filtrata e il solvente contenente il prodotto è stato evaporato a pressione ridotta. Il prodotto è stato sciolto in cloroformio, filtrato su celite, concentrato e precipitato da esano, ottenendolo con una resa del 75% (98 mg). M.p. 170 °C. IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2926-2855 (CH), 1611, 1592 (C=O). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H , 8.71 (2H, d, $J_{(H,H)} = 5.1$ Hz, H_{3,3'}), 7.87 (2H, s, H_{1,1'}), 7.23 (10H, m, H_{2,2'}, H_{4,4'}, H_{7,7'}, H_{5,5'}, H_{8,8'}), 6.68 (2H, t, $J_{(H,H)} = 8.3$ Hz, H_{6,6'}), 2.69 (4H, m, CH₂(CH₂)₇CH₃), 1.68 (4H, m, CH₂CH₃), 1.37 (24H, m, (CH₂)₆CH₂CH₃), 0.86 (6H, t, $J_{(H,H)} = 6.1$ Hz, CH₃) ppm. Anal. Calc per C₄₂H₅₄N₂O₄Zn (716,29 g mol⁻¹): C, 70.43; H, 7.60; N, 3.91; sperimentale C, 70.31; H, 8.31; N, 4.31. UV/Vis (etanolo): λ_{abs} (ϵ , mol⁻¹ dm³ cm⁻¹): 294 nm (35050), 305 nm (40399), 353 nm (14001), 368 nm (13233) e 389 nm (47967); λ_{em} : 417 nm.

III.2.4 Sintesi di [(L₁)Zn(inok)(Cl)(S)], 4

Ad una soluzione del sale di potassio dell'inochitiolo (111 mg, 0.550 mmol) in 50 ml di etanolo caldo è stata aggiunta una soluzione del complesso **1** (300 mg, 0.550 mmol) in 30 ml di diclorometano. La risultante sospensione è stata mantenuta in agitazione a temperatura ambiente e sotto N₂ per 3 giorni. I solventi di reazione sono stati poi evaporati a pressione ridotta, il residuo sciolto in etere etilico e filtrato su celite. Dopo aver allontanato il solvente a pressione ridotta, il prodotto è stato ricristallizzato da CHCl₃/etere di petrolio. Il complesso, di colore giallo, è stato ottenuto con una resa del

68% (253 mg). M.p. 128 °C. IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2921, 2852 (CH), 1610, 1590 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} , 9.05 (2H, d, $J_{(\text{H,H})} = 4.6$ Hz, $\text{H}_{3,3'}$), 7.92 (2H, s, $\text{H}_{1,1'}$), 7.45 (2H, d, $J_{(\text{H,H})} = 5.0$ Hz, $\text{H}_{2,2'}$), 7.39 (1H, s, H_4), 7.24 (s, 2H, $\text{H}_{5,7}$), 6.76 (1H, t, $J_{(\text{H,H})} = 5.0$ Hz, H_6), 2.82 (5H, m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_{2\text{hkt}}$, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$), 1.70 (4H, m, CH_2CH_3), 1.29 (30H, m, $(\text{CH}_3)_{2\text{hkt}}$, $(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.88 (6H, t, $J_{(\text{H,H})} = 6.6$ Hz, CH_3) ppm. Anal. Calc per $\text{C}_{38}\text{H}_{57}\text{N}_2\text{O}_2\text{ZnCl}$ (690,70 g mol $^{-1}$): C, 66.08; H, 8.32; N, 4.05; sperimentale C, 65.59; H, 7.85; N, 4.57. Λ_{M} ($c = 4.3 \times 10^{-5}$ mol/L in diclorometano): 0.07 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. UV/Vis (etanolo): λ_{abs} (ϵ , mol $^{-1}$ dm 3 cm $^{-1}$): 243 nm (57550), 294 nm (20430), 305 nm (23884), 328 nm (13776) e 383 nm (6760); λ_{em} : 418 nm.

III.2.5 Sintesi di $[(\text{L}_1)\text{Zn}(\text{inok})_2]$, 5

Due equivalenti di Kinok (232 mg, 1.147 mmol) sono stati sciolti in 100 mL di etanolo e un equivalente del complesso **1** (250 mg, 0.459 mmol) è stato aggiunto. La risultante miscela è stata agitata a 80 °C per 24 h. Quindi la miscela di reazione è stata filtrata e il solvente contenente il prodotto è stato evaporato a pressione ridotta. Il prodotto è stato sciolto in cloroformio, filtrato su celite, concentrato e precipitato da esano, ottenendolo con una resa del 72% (265 mg). M.p. 180 °C. IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2921, 2852 (CH), 1611, 1587 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} , 8.73 (2H, d, $J_{(\text{H,H})} = 5.2$ Hz, $\text{H}_{3,3'}$), 7.86 (2H, s, $\text{H}_{1,1'}$), 7.29 (2H, d, $J_{(\text{H,H})} = 1.3$ Hz, $\text{H}_{2,2'}$), 7.24 (2H, d, $J_{(\text{H,H})} = 6.5$ Hz, H_4), 7.14 (4H, t, $J_{(\text{H,H})} = 3.7$ Hz, $\text{H}_{5,5'}$, $\text{H}_{7,7'}$), 6.62 (2H, m, $\text{H}_{6,6'}$), 2.72 (6H, m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hkt, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$), 1.64 (4H, m, CH_2CH_3), 1.24 (24H, m, $(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.20 (12H, d, $J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, $(\text{CH}_3)_2$ hkt), 0.87 (6H, t, $J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH_3) ppm. Anal. Calc for $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$ (800,45 g mol $^{-1}$): C, 72.02; H, 8.31; N, 3.50; sperimentale C, 71.81; H, 8.00; N, 3.81. UV/Vis (etanolo): λ_{abs} (ϵ , mol $^{-1}$ dm 3 cm $^{-1}$): 246 nm (93230), 289 nm (14371), 304 nm (12430), 332 nm (32610) e 379 nm (1807); λ_{em} : 418 nm.

III.2.6 Sintesi di $[(\text{L}_1)\text{Zn}(\text{Q}_w)(\text{Cl})(\text{S})]$, 6

Ad una soluzione del complesso **1** (150 mg, 0,275 mmol) in 20 ml di diclorometano è stato aggiunto un equivalente del sale di potassio del legante HQ_w (102 mg, 0,275

mmol). La risultante soluzione gialla viene lasciata per tre giorni, sotto azoto, a temperatura ambiente. Trascorsi tre giorni, la soluzione è stata filtrata su celite, evaporata a pressione ridotta, il residuo è stato poi sciolto in etere etilico, filtrato nuovamente su celite e dopo evaporazione del solvente si ottiene un solido giallo-oro con una resa del 55% (128 mg). M.p. 170°C. IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2921-2852 (CH), 1610 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} , 9.03 (2H, d, $J_{(\text{H,H})} = 5.13$ Hz, $\text{H}_{3,3'}$), 7.99 (2H, d, $J_{(\text{H,H})} = 8.08$ Hz, $\text{H}_{\text{e,i}}$), 7.95 (2H, s, $\text{H}_{1,1'}$), 7.54 (2H, d, $J_{(\text{H,H})} = 8.43$ Hz, $\text{H}_{\text{a,d}}$), 7.46 (6H, m, $\text{H}_{2,2'}$, $\text{H}_{\text{c,d}}$, $\text{H}_{\text{h,f}}$), 7.18 (1H, t, $J_{(\text{H,H})} = 7.34$ Hz, H_{g}), 2.75 (4H, t, $J_{(\text{H,H})} = 7.45$ Hz, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$), 1.85 (3H, s, CH_3QW), 1.66 (4H, m, CH_2CH_3), 1.37 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{QW}$), 1.29 (24H, m, $(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.87 (6H, t, $J_{(\text{H,H})} = 6.6$ Hz, CH_3) ppm. Anal. Calc per $\text{C}_{49}\text{H}_{67}\text{N}_4\text{O}_2\text{ZnCl}$ (860,92 g mol $^{-1}$): C, 68.36; H, 7.84; N, 6.50; sperimentale C, 68.22; H, 8.12; N, 6.26. Λ_{M} ($c = 3.4 \times 10^{-5}$ mol/L in diclorometano): 0.09 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. UV/Vis (etanolo): λ_{abs} (ϵ , mol $^{-1}$ dm 3 cm $^{-1}$): 252 nm (20073), 283 nm (19514), 291 nm (21184), 303 nm (16257); λ_{em} : 326 nm.

III.2.7 Sintesi di $[(\text{L}_1)\text{Zn}(\text{Q}_w)_2]$, **7**

La sintesi del complesso **7** è stata eseguita in 2 stadi, seguendo il metodo riportato in letteratura che si riferisce a leganti biperidinici non sostituiti.²

I stadio

Un equivalente di $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,100 g, 0.455 mmol) viene fatto reagire con due equivalenti del legante HQ_w (305 mg, 0.911 mmol) in 100 ml di metanolo a refluxo. Dopo 48 h la risultante soluzione gialla è stata evaporata a pressione ridotta e il residuo è stato ricristallizzato CHCl_3 /esano. Il complesso, un solido di colore giallo è stato ottenuto con una resa del 90% (916 mg). M.p. 300°C. IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2905-2869 (CH), 1609 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} , 7.84 (4H, d, $J_{(\text{H,H})} = 7.71$ Hz, $\text{H}_{\text{e,e'}}$; $\text{H}_{\text{i,i'}}$), 7.44 (8H, m, $\text{H}_{\text{a,a'}}$; $\text{H}_{\text{b,b'}}$; $\text{H}_{\text{c,c'}}$; $\text{H}_{\text{(d,d')}}$), 7.32 (4H, t, $J_{(\text{H,H})} = 7.71$ Hz $\text{H}_{\text{f,f'}}$; $\text{H}_{\text{h,h'}}$), 7.16 (2H, t, $J_{(\text{H,H})} = 7.52$ Hz, $\text{H}_{\text{g,g'}}$), 1.84 (6H, s, CH_3), 1.33 (18H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. Anal. Calc. per $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_6\text{Zn}$ (793,31 g mol $^{-1}$): C, 66.72; H, 6.35; N, 7.06. Sperimentale: C, 67.12; H, 6.10; N, 7.26.

II stadio

Ad una soluzione del complesso $[\text{Zn}(\text{Q}_w)_2(\text{solv})_2]$ (400 mg, 0.542 mmol) in 30 ml di CHCl_3 è stato aggiunto un equivalente di bipy-9 (222 mg, 0.542 mmol). La risultante soluzione gialla è stata lasciata a temperatura ambiente per 5 giorni. Dopo 5 giorni la soluzione è stata evaporata a pressione ridotta ed al risultante residuo è stato aggiunto esano (20 ml). Per lenta evaporazione dopo 12 h si ha la formazione di un precipitato giallo, che è stato filtrato e asciugato a pressione ridotta (451mg, resa 73%). M.p. 180°C. IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2926-2854 (C-H), 1617 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} , 8.92 (2H, d, $J_{(H,H)} = 5.15$ Hz, $\text{H}_{3,3'}$), 7.90 (4H, d, $J_{(H,H)} = 1.21$ Hz, $\text{H}_{e,e'}$; $\text{H}_{i,i'}$), 7.88 (2H, d, $J_{(H,H)} = 0.85$ Hz, $\text{H}_{1,1'}$), 7.34 (4H, m, $\text{H}_{a,a'}$, $\text{H}_{d,d'}$), 7.31 (2H, s, $\text{H}_{2,2'}$), 7.25 (4H, d, $J_{(H,H)} = 8.43$ Hz, $\text{H}_{b,b'}$, $\text{H}_{c,c'}$), 7.16 (4H, t, $J_{(H,H)} = 8.01$ Hz, $\text{H}_{f,f'}$; $\text{H}_{h,h'}$), 6.99 (2H, t, $J_{(H,H)} = 6.86$ Hz, $\text{H}_{g,g'}$), 2.75 (4H, t, $J_{(H,H)} = 7.68$, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$), 1.63 (10H, m, CH_3Q_w , CH_2CH_3), 1.32 (42H, m, $(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_3$), 0.87 (6H, t, $J_{(H,H)} = 6.67$ Hz, CH_3L_1) ppm. Anal. Calc. per $\text{C}_{70}\text{H}_{86}\text{N}_6\text{O}_4\text{Zn}$ (1140,88 g mol $^{-1}$): C, 73.69; H, 7.60; N, 7.37 Sperimentale: C, 73.44; H, 7.35; N, 7.42. UV/Vis (etanolo): λ_{abs} (ϵ , mol $^{-1}$ dm 3 cm $^{-1}$): 249 nm (10943), 281 nm (11493), 303 nm (4649); λ_{em} : 319 nm.

III.2.8 Sintesi di $[(\text{L}_1)\text{Zn}(\text{Q}_T)(\text{Cl})(\text{S})]$, 8

Ad una soluzione del complesso **1** (100mg, 0,183 mmol) in 20 ml di diclorometano è stato aggiunto un equivalente del sale di potassio del legante HQ_T (57 mg, 0,275 mmol). La risultante soluzione marrone viene lasciata per tre giorni, sotto azoto, a temperatura ambiente. Trascorsi tre giorni, la soluzione è stata filtrata su celite, evaporata a pressione ridotta, il residuo è stato poi sciolto in etere etilico, filtrato nuovamente su celite e dopo evaporazione del solvente si ottiene un solido marrone con una resa del 70% (100 mg). M.p. 200°C. IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2926-2855 (CH), 1612 (C=O) $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} , 9.05 (2H, d, $J_{(H,H)} = 5.48$ Hz, $\text{H}_{3,3'}$), 7.98 (2H, s, $\text{H}_{1,1'}$), 7.95 (2H, s, $\text{H}_{e,i}$), 7.40 (4H, m, $\text{H}_{h,f}$, $\text{H}_{2,2'}$), 7.18 (1H, t, $J_{(H,H)} = 7.14$ Hz, $\text{H}_{g,g'}$), 2.80 (4H, t, $J_{(H,H)} = 7.68$ Hz, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$), 2.67 (2H, s, CH_2), 2.49 (3H, s, CH_3Q_T), 1.72 (4H, m, CH_2CH_3), 1,32 (24H, m, $(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.15 (9H,

s, C(CH₃)₃ Q_T), 0.87 (6H, t, $J_{(H,H)} = 6.6$ Hz, CH₃) ppm. Anal.Calc per C₄₄H₆₅N₄O₂ZnCl (798,41 g mol⁻¹): C, 66.19; H, 8.20; N, 7.05; sperimentale C, 66.90; H, 8.50; N, 6.95. Λ_M (c = 3.7 x 10⁻⁵ mol/L in diclorometano): 0.10 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. UV/Vis (etanolo): λ_{abs} (ϵ , mol⁻¹ dm³ cm⁻¹): 256 nm (23980), 273 nm (21608), 291 nm (19416) e 303 nm (15240); λ_{em} : 327 nm.

III.2.9 Sintesi di [(L₁)Zn(Q_T)₂], **9**

Il complesso **9** è stato sintetizzato in due stadi in modo analogo al complesso **7**.

I stadio

Il complesso [Zn(Q_T)₂(Solv)₂] è stato sintetizzato facendo reagire un equivalente di Zn(COOCH₃)₂·2H₂O (300 mg, 1.367 mmol) con due equivalenti del legante HQ_T (744 mg, 2.734 mmol) in 50 ml di metanolo a riflusso. Dopo qualche minuto si forma una sospensione che viene lasciata a riflusso per 48 h. Dopo 48 h la risultante sospensione è stata filtrata, e il precipitato è stato lavato in diversi tempi con metanolo, etere etilico e asciugato a pressione ridotta, ottenendo un solido bianco (919 mg, resa 86%) M.p. 180 °C. IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3079-3130 (MeOH); 1614 (C=O). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H , 7.78 (4H, d, $J_{(H,H)} = 8.31$ Hz, H_{e,e'}; H_{i,i'}), 7.31 (4H, d, $J_{(H,H)} = 8.00$ Hz H_{f,f'}; H_{h,h'}), 7.13 (2H, t, $J_{(H,H)} = 7.4$ Hz, H_{g,g'}), 3.49 (6H, s, CH₃OH), 2.61 (4H, s, CH₂C(CH₃)₃), 2.48 (6H, s, CH₃), 1.10 (18H, s, C(CH₃)₃) ppm. Anal. Calc. per C₃₄H₄₆N₄O₆Zn (672,15 g mol⁻¹): C, 60.76; H, 6.90; N, 8.34. Sperimentale: C, 60.06; H, 6.73; N, 8.16.

II Stadio

Ad una soluzione del complesso [Zn(Q_T)₂(solv)₂] (150 mg, 0.223 mmol) in 30 ml di CHCl₃ è stato aggiunto un equivalente di added an bipy-9 (91 mg, 0.223 mmol). La risultante soluzione è stata lasciata a temperatura ambiente per 5 giorni. Dopo 5 giorni la soluzione è stata evaporata a pressione ridotta ed al risultante residuo è stato aggiunto esano (20 ml). Per lenta evaporazione dopo 12 h si ha la formazione di un precipitato cristallino (227 mg, resa 50%). M.p. 121°C. IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2926-2856 (CH), 1635 (C=O). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H , 8.78 (2H, d $J_{(H,H)} = 5.28$ Hz H_{3,3'}), 7.93 (6H, d, $J_{(H,H)} = 8.41$ Hz, H_{1,1'}; H_{e,e'}; H_{i,i'}), 7.30 (2H, d, $J_{(H,H)}$

= 5.28 Hz, H_{2,2'}), 7.19 (4H, t, $J(\text{H,H}) = 7.92 \text{ Hz}$; H_{f,f'}; H_{h,h'}), 7.00 (2H, t, $J(\text{H,H}) = 7.14 \text{ Hz}$; H_{g,g'}), 2.76 (4H, t, $J(\text{H,H}) = 7.53 \text{ Hz}$, CH₂(CH₂)₇CH₃), 2.42 (4H, s, CH₂C(CH₃)₃), 2.38 (6H, s, -CH₃QT), 1.70 (4H, m, CH₂CH₃), 1.28 (24H, m, (CH₂)₆CH₂CH₃), 0.87 (24H, m, CH₃bipy; (CH₃)₃). Anal. Calc. per C₆₀H₈₂N₆O₄Zn (1016,73 g mol⁻¹): C, 70.88; H, 8.13; N, 8.26. Sperimentale: C, 70.76; H, 8.13; N, 8.28. UV/Vis (etanolo): λ_{abs} (ϵ , mol⁻¹ dm³ cm⁻¹): 262 nm (11070), 303 nm (3389); λ_{em} : 306 nm.

III.2.10 Sintesi della 4,4'-diidrossimetil-2,2'-bipiridina, III

La sintesi del legante precursore 4,4'-diidrossimetil-2,2'-bipiridina (**III**), effettuata in tre stadi, è stata realizzata seguendo il metodo riportato in letteratura.³

I stadio

3.00 g (16.00 mmol) di 4,4'-dimetile-2,2'-bipiridina sono stati solubilizzati in 105 ml di acido solforico. La reazione è stata condotta sotto agitazione e riscaldando alla temperatura di circa 70 °C. Alla soluzione risultante, viene aggiunto poco per volta il bicromato di potassio (65.00 mmol, 19.00 g), controllando con un termometro che la temperatura non superi gli 80 °C. Quando tutto il dicromato è stato aggiunto, si aspetta che questo passi totalmente in soluzione e di seguito, si lascia raffreddare la miscela fino a temperatura ambiente, mantenendo l'agitazione. Si precipita il prodotto versandolo lentamente in un beaker contenente 480 ml di acqua ghiacciata, ed il precipitato ottenuto viene filtrato, lavato con acqua distillata ed asciugato. Il risultante solido giallino è stato poi purificato a riflusso in 105 ml di acido nitrico al 65%, per 6 ore sotto agitazione magnetica. Dopo sei ore, la soluzione giallina viene nuovamente versata in un beaker contenente acqua ghiacciata ottenendo una sospensione. Il precipitato, è stato filtrato, lavato con acqua e acetone, in diversi tempi, e asciugato a pressione ridotta. Il prodotto (**I**) è stato ottenuto come un solido bianco con una resa del 95% (3.72 g). M.p. > 350°C. IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3113 (OH), 1732 (C=O), 1600-1450 (C-C). ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ_{H} , δ 13.77 (2H, s, OH), 8.91 (2H, d, H₅), 8.83 (2H, s, H₃), 7.91 (2H, d, H₆) ppm. Anal. Calc. per C₁₂H₈O₄N₂ (244,20 g mol⁻¹): C, 59.02; H, 3.30; N, 11.47. Sperimentale: C, 59.20; H, 3.17; N, 11.58

II stadio

Una sospensione del solido **I** (2.00 g, 8.19 mmol), isolato nel primo step, in 85 ml di etanolo e 5 ml di acido solforico è stata condotta per 24 ore ad una temperatura di 80 °C. Dopo 24 h il solvente viene allontanato mediante evaporazione a pressione ridotta. Il residuo ottenuto è stato estratto da cloroformio ed una soluzione satura di bicarbonato di sodio. Si estrae la fase organica per 4 volte, si anidrifca con solfato di sodio anidro e si filtra. Dopo aver allontanato il solvente per evaporazione il residuo si ricristallizza da cloroformio/metanolo. Il prodotto (**II**), un solido bianco, è stato ottenuto con una resa dell'81% (2.46 g). M.p. 150°C. IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2990-2908 (CH), 1726 (C=O), 1595-1450 (C-C). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} , 8.96 (s, 2H, H₃), 8.87 (d, 2H, $J_{(\text{H,H})} = 4.89$ Hz, H₆), 7.92 (d, 2H, J (H,H) = 4.89 Hz, H₅), 4.46 (q, 4H, -OCH₂CH₃), 1.45 (t, 6H, J (H,H) = 7.21 Hz, -CH₃). Anal. Calc. per C₁₆H₁₆O₄N₂ (300,31 g mol⁻¹): C, 63.99; H, 5.37; N, 9.33. Sperimentale: C, 63.45; H, 5.11; N, 9.37.

III stadio

Una soluzione del solido **II** (310 mg, 1.00 mmol) e un forte eccesso di sodio boro idruro (830 mg, 22.00 mmol) in 25 ml di etanolo, è stata lasciata a riflusso per 3 h. Successivamente, la soluzione viene portata a temperatura ambiente e vengono aggiunti 25 ml di una soluzione acquosa satura di cloruro di ammonio, sotto agitazione. Dalla soluzione risultante è stato allontanato l'etanolo a pressione ridotta. Il risultante residuo è stato, poi, estratto con acetato di etile (5 X 20 ml). Dopo aver anidrificato con solfato di sodio anidro la fase organica, la soluzione è stata seccata a pressione ridotta ed il prodotto ricristallizzato da etanolo/esano. Il prodotto, un solido bianco, è stato ottenuto con una resa del 73 % (230 mg). M.p. 192 °C. IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3369 (OH), 2886-2832 (CH), 1601-1458 (C-C). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} , 8.59 (d, 2H, J (H,H) = 4.87 Hz, H_{5,5'}), 8.27 (s, 2H, H_{3,3'}), 7.44 (d, 2H, J (H,H) = 5.14 Hz, H_{6,6'}), 4.75 (s, 4H, -CH₂). Anal. Calc. per C₁₆H₁₆O₄N₂ (300,31 g mol⁻¹): C, 66.65; H, 5.59; N, 12.96. Sperimentale: C, 66.55; H, 5.34; N, 12.70.

III.2.11 Sintesi del legante 4,4'-bis(benzoilossimetil)-2,2'-bipiridina, L₂

La sintesi del legante **L₂** è stata eseguita seguendo il metodo riportato in letteratura.⁴ Ad una sospensione di 4,4'-diidrossimetil-2,2'-bipiridina (**III**) (400 mg, 1.85 mmol) ed acido benzoico (500 mg, 4.07 mmol) in diclorometano dry (20 ml), sono stati aggiunti 111 mg (0.730 mmol) di 4-pirrolidino-piridina (PPY). Dopo cinque minuti è stata aggiunta, goccia a goccia, una soluzione di N,N'-dicioesilcarbodiimmide (DCC) (850 mg, 4.07 mmol), in diclorometano dry (3 ml). La reazione è stata condotta a temperatura ambiente sotto azoto per 3 giorni. Il precipitato incolore è stato rimosso per filtrazione e la soluzione è stata evaporata. Il prodotto è stato ricristallizzato da cloroformio/metanolo, ottenendo un solido bianco con una resa del 80 % (625 mg). M.p. 179 °C. IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1723 (C=O). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} , 8.71 (2H, d, $J_{(H,H)} = 4.4\text{Hz}$, H_{6,6'}), 8.69 (2H, s, H_{3,3'}), 8.12 (4H, d, $J_{(H,H)} = 6.97\text{Hz}$, H_{7,7'}, H_{11,11'}), 7.6 (2H, m, H_{9,9'}), 7.48 (4H, m, H_{8,8'}, H_{10,10'}), 7.4 (2H, m, H_{5,5'}), 5.47 (2H, s, CH₂) ppm. Anal. Calc. per C₂₆H₂₀N₂O₄ (424.46 g mol⁻¹): C, 73.57; H, 4.57; N, 6.60. Sperimentale C, 73.44; H, 4.62; N, 6.76.

III.2.12 Sintesi di [L₂ZnCl₂], 10

Una sospensione di ZnCl₂ (96 mg, 0,706 mmol) e 4,4'-bis(benzoilossimetil)-2,2'-bipiridina, (**L₂**) (200 mg, 0,471 mmol) in CHCl₃ (50 ml) è stata lasciata a temperatura ambiente, sotto agitazione magnetica, per 6 giorni. Mediante filtrazione su celite ed evaporazione a pressione ridotta, il prodotto finale è stato ottenuto come un solido bianco dopo ricristallizzazione da metanolo (resa 70%, 185 mg). M.p. 260 °C. IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1720 (C=O). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} , 8.87 (2H, d, $J_{(H,H)} = 5.1\text{ Hz}$, H_{6,6'}), 8.27 (2H, s, H_{3,3'}), 8.10 (4H, d, $J_{(H,H)} = 7.7\text{ Hz}$, H_{7,7'}, H_{11,11'}), 7.80 (2H, d, $J_{(H,H)} = 5.5\text{ Hz}$, H_{5,5'}), 7.64 (2H, t, $J_{(H,H)} = 7.3\text{ Hz}$, H_{9,9'}), 7.50 (4H, t, $J_{(H,H)} = 7.7\text{ Hz}$, H_{8,8'}, H_{10,10'}), 5.56 (s, 4H, CH₂) ppm. Anal. Calc. per C₂₆H₂₀N₂O₄ZnCl₂ (560.74 g mol⁻¹): C, 55.69; H, 3.60; N, 5.00. Sperimentale C, 55.48; H, 3.58; N, 4.74.

III.2.13 Sintesi di [(L₂)Zn(Q_w)(Cl)(S)], 11

Ad una soluzione di [L₂ZnCl₂] (80 mg, 0,143 mmol) in 20 ml di diclorometano caldo, è stato aggiunto un equivalente del sale di potassio del legante HQ_w (53 mg, 0,143

mmol). La risultante soluzione, opaca, gialla viene lasciata per tre giorni, sotto azoto, a temperatura ambiente. Trascorsi tre giorni, la soluzione è stata filtrata su celite, evaporata a pressione ridotta ed il residuo è stato ricristallizzato da CHCl_3 /esano. Il complesso giallino, è stato ottenuto con una resa del 60% (86 mg). M.p. 210 °C IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2966-2868 (CH_2), 1723 ($\text{C}=\text{O}$ bpy), 1614 ($\text{C}=\text{O}$ Q_W). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} , 9.22 (2H, d, $J_{(\text{H,H})} = 5.5$ Hz, $\text{H}_{6,6'}$), 8.20 (2H, s, $\text{H}_{3,3'}$), 8.10 (4H, d, $J_{(\text{H,H})} = 7.7$ Hz, $\text{H}_{7,7'}$, $\text{H}_{11,11'}$), 7.97 (2H, d, $J_{(\text{H,H})} = 8.1$ Hz, $\text{H}_{e,i}$), 7.64 (4H, m, $\text{H}_{5,5'}$, $\text{H}_{9,9'}$), 7.46 (10H, m, $\text{H}_{a,b}$, $\text{H}_{c,d}$, $\text{H}_{h,f}$, $\text{H}_{8,8'}$, $\text{H}_{10,10'}$), 7.41 (1H, t, $J_{(\text{H,H})} = 7.5$ Hz, H_g), 1.84 (3H, s, CH_3Q_W), 1.36 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Q}_W$) ppm. Anal. Calc per $\text{C}_{47}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_9\text{ZnCl}$ (876,70 g mol^{-1}): C, 64.39; H, 4.94; N, 6.39; sperimentale C, 64.30; H, 4.54; N, 6.04. Λ_M ($c = 3.6 \times 10^{-5}$ mol/L in diclorometano): $0.11 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

III.2.14 Sintesi dell'acido 3,4,5-tri(esadecilossi)benzoico, V

La sintesi dell'acido trisadecilossi benzoico è stata eseguita in 2 stadi, modificando leggermente il metodo riportato in letteratura.⁵

I stadio

Ad una soluzione incolore di acido 3,4,5 triidrossi benzoico (3 g, 16.29 mmol) in 90 ml di cicloesano, viene aggiunto un forte eccesso di K_2CO_3 (13.50 g, 97.75 mmol). Si osserva la formazione di una sospensione bianca alla quale viene aggiunto un leggero eccesso di $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ (16.4 g, 53.76 mmol) ed una piccola quantità di KI. La sospensione beige-marrone risultante viene lasciata a riflusso per 72 ore, sotto agitazione magnetica, alla temperatura costante di circa 110 °C. Si isola un precipitato beige ed alle acque madri, giallo intenso, si aggiunge acqua e si evaporano a pressione ridotta, il residuo viene sciolto in cloroformio e precipitato da metanolo. Il solido bianco viene filtrato e asciugato e si ottiene una resa del 80%. M.p. 60 °C. IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2953-2849 (CH), 1717 ($\text{C}=\text{O}$)

II stadio

Ad una soluzione incolore di KOH (14.47 g, 25.80 mmol) in 150 ml di etanolo viene aggiunto il solido bianco ottenuto nel primo step (11.06 g, 12.90 mmol) sotto agitazione

magnetica, a riflusso. La sospensione risultante diventa, dopo qualche minuto, una soluzione gialla che viene lasciata a riflusso per 24 ore. In seguito la soluzione è stata portata a temperatura ambiente osservando in seguito la formazione di un solido bianco. Sono stati aggiunti 100 ml di H₂O e 18 ml di HCl per acidificare la soluzione fino a pH 1, si ha la formazione di una sospensione bianca che viene lasciata sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per circa due ore. In seguito il precipitato bianco ottenuto viene filtrato e lavato abbondantemente con acqua, etanolo ed etere di petrolio. Il prodotto bianco è stato ottenuto con una resa del 87 %. M.p. 85 °C. IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2818-2849 (CH), 1684 (C=O). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} , 7.32 (2H, s, H_{2,2'}), 4.03 (6H, m, -OCH₂), 1.77 (6H, m, -CH₂(CH₂)₁₃CH₃), 1.45 (78H, m, -(CH₂)₁₃CH₃), 0.88 (9H, t, J (H,H) = 6.50 Hz, -CH₃). Anal. Calc. per C₅₅O₅H₁₀₂ (843,41 g mol⁻¹): C, 78.30; H, 12.20. Sperimentale: C, 78.70; H, 12.20.

III.2.15 Sintesi del legante 4,4'-bis[3,4,5-(tridesilossi)benzoilossimetil]-2,2'-bipiridina, L₃

Ad una sospensione di 4,4'-diidrossimetil-2,2'-bipiridina (**III**) (64 mg, 0,296 mmol) ed acido 3,4,5-tri(esadecilossi)benzoico (500 mg, 0,593 mmol) in diclorometano dry (20 ml), sono stati aggiunti 9 mg (0,059 mmol) di 4-pirrolidino-piridina (PPY). Dopo cinque minuti è stata aggiunta, goccia a goccia, una soluzione di N,N'-dicicloesilcarbodiimmide (DCC) (134 mg, 0,652 mmol), in diclorometano dry (3 ml). La reazione è stata condotta a temperatura ambiente sotto azoto per 7 giorni. Il precipitato incolore è stato rimosso per filtrazione e la soluzione è stata evaporata. Il prodotto è stato ricristallizzato da cloroformio/metanolo, ottenendo un solido bianco con una resa del 63 % (349 mg). M.p. 90 °C. IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2917-2851 (CH), 1704 (C=O). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} , 8.68 (d, 2H, J (H,H) = 5.0 Hz, H_{6,6'}), 8.49 (s, 2H, H_{3,3'}), 7.37 (d, 2H, J (H,H) = 5.0 Hz, H_{5,5'}), 7.33 (s, 4H, -CH), 5.44 (s, 4H, CH₂), 4.02 (m, 12H, OCH₂), 1.77 (m, 12H, -CH₂(CH₂)₅CH₃), 1.25 (m, 156H, -(CH₂)₅CH₃), 0.87 (t, 18 H, J (H,H) = 6.6 Hz, -CH₃), ppm. Anal. Calc. per C₁₂₂H₂₁₂N₂O₁₀ (1867,02 g mol⁻¹): C, 78.48; H, 11.44; N, 1.50. Sperimentale C, 78.55; H, 11.50; N, 1.70.

III.2.16 Sintesi di $[L_3ZnCl_2]$, 12

Una sospensione di $ZnCl_2$ (28 mg, 0,197 mmol) e 4,4'-bis[3,4,5-(tridecilosso)benzoilossimetil]-2,2'-bipiridina (L_3) (245 mg, 0,131 mmol) in $CHCl_3$ (50 ml) è stata lasciata a temperatura ambiente, sotto agitazione magnetica, per 6 giorni. Mediante filtrazione su celite ed evaporazione a pressione ridotta, il prodotto finale è stato ottenuto come un solido bianco dopo ricristallizzazione da metanolo (resa 84%, 221 mg). M.p. C 91 °C Col_h 111 °C I. IR (ν_{max}/cm^{-1}): 2919-2851(CH), 1720 (C=O). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H , 8.86 (2H, d, $J_{(H,H)} = 5.1$ Hz, $H_{6,6'}$), 8.24 (2H, s, $H_{3,3'}$), 7.77 (2H, d, $J_{(H,H)} = 5.1$ Hz, $H_{5,5'}$), 7.28 (4H, s, CH), 5.52 (4H, s, CH_2), 4.03 (12H, m, OCH_2), 1.80 (12H, m, $CH_2(CH_2)_{13}CH_3$), 1.25 (156H, m, $(CH_2)_{13}CH_3$), 0.87 (18H, t, CH_3) ppm. Anal. Calc. per $C_{122}H_{212}N_2O_{10}ZnCl_2$ (2003.32 $gmol^{-1}$): C, 73.15; H, 10.67; N, 1.40 Sperimentale C, 73.38; H, 10.90; N, 1.48. UV/Vis (stato solido): λ_{em} : 512 nm.

III.2.17 Sintesi di $[L_3Zn(Q_w)(Cl)(S)]$, 13

Ad una soluzione di $[L_3ZnCl_2]$ (200 mg, 0,100 mmol) in 20 ml di diclorometano è stato aggiunto un equivalente del sale di potassio del legante HQ_w (37 mg, 0,100 mmol). La risultante soluzione gialla viene lasciata per tre giorni, sotto azoto, a temperatura ambiente. Trascorsi tre giorni, la soluzione è stata filtrata su celite, evaporata a pressione ridotta ed il residuo è stato ricristallizzato da $CHCl_3/MeOH$. Il complesso, di colore giallino, è stato ottenuto con una resa del 87% (200 mg). M.p. C 35 °C Col_h 82 °C I. IR (ν_{max}/cm^{-1}): 2919-2851 (CH), 1717 (C=O bpy), 1610 (C=O Q_w). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H , 9.22 (2H, d, $J_{(H,H)} = 5.2$ Hz, $H_{6,6'}$), 8.16 (2H, s, $H_{3,3'}$), 7.97 (2H, d, $J_{(H,H)} = 7.8$ Hz, $H_{e,i}$), 7.66 (2H, d, $J_{(H,H)} = 5.2$ Hz, $H_{5,5'}$), 7.46 (6H, m, $H_{a,b}$, $H_{c,d}$, $H_{h,f}$), 7.29 (4H, d, $J_{(H,H)} = 5.2$ Hz, CH), 7.20 (1H, t, $J_{(H,H)} = 7.4$ Hz, H_g), 5.48 (4H, s, CH_2), 4.02 (12H, m, OCH_2), 1.77 (15H, m, CH_{3Q_w} , $CH_2(CH_2)_{13}CH_3$), 1.41 (165H, m, $C(CH_3)_{3Q_w}$, $(CH_2)_{13}CH_3$), 0.87 (18H, t, $J_{(H,H)} = 6.7$ CH_3) ppm. Anal. Calc per $C_{143}H_{235}N_4O_{13}ZnCl$ (2301,27 $gmol^{-1}$): C, 74.06; H, 10.21; N, 2.41; sperimentale C, 74.30; H, 10.70; N, 2.43. Λ_M ($c = 1.3 \times 10^{-5}$ mol/L in diclorometano): $1.02 \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$. UV/Vis (stato solido): λ_{em} : 525 nm.

III.2.18 Sintesi della 4,7-diidrossimetil-1,10-fenantrolina, VII

La sintesi del legante precursore 4,7-diidrossimetil-1,10-fenantrolina (**VII**), effettuata in due stadi, è stata realizzata seguendo il metodo riportato in letteratura,⁶ per leganti simili ma sostituiti in posizione 2,9 a partire dalla 4,7-dimetil-fenantrolina.

I stadio

Ad una soluzione di Se₂O (2.92 g, 26.52 mmol) in 40 ml di diossano contenente il 4% di H₂O, viene aggiunta, goccia a goccia, mediante un imbuto gocciolatore, una soluzione del legante 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina (2 g, 8.84 mmol) in 140 ml dello stesso solvente. La sospensione rosso-viola risultante viene lasciata a riflusso per cinque ore. Trascorse le cinque ore la sospensione viene filtrata a caldo. Si evaporano a pressione ridotta le acque madri, gialle, ed il residuo viene ricristallizzato da cloroformio/esano. Si filtra il precipitato di colore rosso-mattone che viene ottenuto con una resa del 60%. M.p. > 300°C. IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1700-1684 (C=O), 1615-1445 (C-C), 1385 (CHO). ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ_{H} , 10.71 (2H, s, -CHO), 9.48 (2H, d, J (H,H) = 4.78 Hz, H_{1,1'}), 9.14 (2H, s, H_{3,3'}), 8.30 (2H, d, J (H,H) = 4.43 Hz, H_{2,2'}). Anal. Calc. per C₁₄H₈O₂N₂ (236,23 g mol⁻¹): C, 71.10; H, 3.40; N, 11.80. Sperimentale: C, 71.60; H, 3.50; N, 11.90.

6

II stadio

Il solido **VI** isolato (2 g, 8.47 mmol) dal I step viene sciolto in 200 ml di etanolo ed a tale soluzione giallina si aggiunge un forte eccesso di NaBH₄ (4.8 g, 126.9 mmol). La sospensione risultante viene lasciata a riflusso fino a quando si forma una soluzione (circa 5 ore). Dopo cinque ore la soluzione è stata concentrata a pressione ridotta con formazione di un precipitato rosso-arancio. Dopo filtrazione il solido ottenuto viene ricristallizzato da etanolo/etere etilico. Si ottiene un solido di colore giallo con una resa del 65%. M.p. > 300°C. IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3290-3234 (OH), 2898-2878 (CH), 1618-1423 (C=C). ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ_{H} , 9.07 (2H, d, J (H,H) = 4.43 Hz H_{1,1'}), 8.10 (2H, s, H_{3,3'}), 7.82 (2H, d, J (H,H) = 4.43 Hz, H_{2,2'}), 5.72 (2H, s, OH), 5.13 (4H, s, -

CH₂OH). Anal. Calc. per C₁₄O₂H₁₂N₂ (240,2g mol⁻¹): C, 70.00; H, 5.03; N, 11.66. Sperimentale: C, 70.10; H, 5.20; N, 12.10

III.2.19 Sintesi del legante 4,7-bis(benzoilossimetil)-1,10-fenantrolina, L₄

Ad una soluzione in 20 ml di CH₂Cl₂ dry di acido 3,4,5-triidrossi benzoico (167 mg, 1.14 mmol), è stato aggiunto, sotto azoto, un equivalente di 4,7-diidrossimetil-1,10-fenantrolina **VII** (150 mg, 0.62 mmol), e una soluzione di 4-pirrolidino-piridina (PPY) (203 mg, 1.37 mmol) in 5 ml di CH₂Cl₂ dry, si lascia sotto agitazione magnetica per cinque minuti a temperatura ambiente. Alla sospensione giallina risultante, posta in un bagno di acqua e ghiaccio, viene aggiunta una soluzione di N,N'-dicicloesilcarbodiimide (DCC) (282 mg, 1.37 mmol) in 3 ml di CH₂Cl₂ dry, goccia a goccia. Dopo venti minuti, la sospensione viene portata a temperatura ambiente e si lascia reagire per 72 ore. Si filtra il precipitato ottenuto che viene ricristallizzato da CHCl₃/ CH₃OH. Il solido bianco risultante è stato ottenuto con una resa del 74% (551 mg). M.p. 247 °C. IR (ν_{max}/cm⁻¹): 2946 (CH), 1729 (C=O), 1450 (C=C). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H, 9.25 (2H, d, J_(H,H) = 4.77 Hz, H_{6,6'}), 8.13 (6H, t, J_(H,H) = 7.52 Hz, H_{3,3'}, H_{a,a'}, H_{e,e'}), 7.81 (2H, d, J_(H,H) = 4.40 Hz, H_{5,5'}), 7.60 (2H, t, J_(H,H) = 7.53 Hz, H_{c,c'}), 7.47 (4H, t, J_(H,H) = 7.52 Hz, H_{b,b'}, H_{d,d'}), 5.93 (4H, s, CH₂) ppm. Anal. Calc. per C₂₈H₂₀N₂O₄ (448,45 g mol⁻¹): C, 75.00; H, 4.50; N, 6.20 Sperimentale C, 74.76; H, 6.19; N, 6.70.

III.2.20 Sintesi di [L₄ZnCl₂], 14

Ad una soluzione il legante L₄ (150 mg, 0,334 mmol) (30 ml) in CHCl₃ è stato aggiunto un leggero eccesso di ZnCl₂ (68 mg, 0,501 mmol). Si forma subito una sospensione bianca che è stata lasciata a temperatura ambiente, sotto agitazione magnetica, per 3 giorni. Dopo 3 giorni la sospensione è stata filtrata ed il prodotto finale è stato ottenuto come un solido bianco con una resa del 90% (175 mg). M.p. > 300°C. IR (ν_{max}/cm⁻¹): 1723(C=O). Anal. Calc. per C₂₈H₂₀N₂O₄ZnCl₂ (583.85 g mol⁻¹): C, 57.60; H, 3.45; N, 4.80 Sperimentale C, 57.20; H, 3.80; N, 4.20.

III.2.21 Sintesi di [(L₄)Zn(Q_w)₂], 15

Ad una soluzione del legante **L₄** (150 mg, 0.079 mmol) in 30 ml di CHCl₃, è stato aggiunto un leggero eccesso di [Zn(Q_W)₂(solv)₂] (87 mg, 0.119 mmol), si ha la formazione di una sospensione gialla, che è stata condotta a temperatura ambiente per 3 giorni. Dopo filtrazione il precipitato è stato lavato con CHCl₃ e asciugato a pressione ridotta. Il prodotto isolato di colore giallo è stato ottenuto con una resa del 70 % (50 mg). M.p. > 300°C IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1720 (C=O phen), 1620 (C=O Q_W). Anal. Calc per C₇₀H₆₂N₆O₈Zn (1600,91 g mol⁻¹): C, 52.51; H, 3.90; N, 5.24; sperimentale C, 52.80; H, 3.20; N, 5.10.

III.2.22 Sintesi del legante 4,7-bis[3,4,5-(tridesilossi)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina, **L₅**

Ad una soluzione dell'acido 3,4,5-tri(esadecilossi)benzoico (1000 mg, 1.186 mmol) in 20 ml di CH₂Cl₂ dry, è stato aggiunto, sotto azoto, un equivalente di 4,7-diidrossimetil-1,10-fenantrolina **VII** (129 mg, 0.54 mmol), e una soluzione di 4-pirrolidino-piridina (PPY) (176 mg, 1.186 mmol) in 5 ml di CH₂Cl₂ dry, si lascia sotto agitazione magnetica per cinque minuti a temperatura ambiente. Alla sospensione giallina risultante, posta in un bagno di acqua e ghiaccio, viene aggiunta una soluzione di N,N'-dicicloesilcarbodiimmide (DCC) (245 mg, 1.186 mmol) in 3 ml di CH₂Cl₂ dry, goccia a goccia. Dopo venti minuti, la sospensione è stata portata a temperatura ambiente e viene condotta per 72 ore. La sospensione viene filtrata e il precipitato viene sospeso in cloroformio. La sospensione così ottenuta viene filtrata su celite, il filtrato viene evaporato a pressione ridotta e il residuo è stato ricristallizzato da cloroformio/metanolo. Il solido bianco, separato mediante filtrazione, viene lavato con acetone caldo e asciugato. Il solido bianco risultante è stato ottenuto con una resa del 60% (611 mg). M.p. 100 °C. IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2919-2851 (CH), 1720 (C=O), 1587-1431 (C=C). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} , 9.24 (2H, d, $J_{(H,H)} = 4.38$ Hz, H_{6,6'}), 8.12 (2H, s, H_{3,3'}), 7.76 (2H, d, $J_{(H,H)} = 4.38$ Hz, H_{5,5'}), 7.33 (4H, s, -CH), 5.92 (4H, s, -CH₂), 4.02 (12H, m, -OCH₂), 1.77 (12H, m, -CH₂(CH₂)₁₃CH₃), 1.36 (156H, m, -(CH₂)₁₃CH₃), 0.87 (18H, t, $J_{(H,H)} = 6.58$, -CH₃) ppm. Anal. Calc. per C₁₂₄H₂₁₂N₂O₁₀ (1891,17 g mol⁻¹): C, 78.70; H, 11.30; N, 1.50. Sperimentale C, 77.10; H, 11.50; N, 1.60.

III.2.23 Sintesi di $[L_5ZnCl_2]$, 16

Una sospensione di $ZnCl_2$ (27 mg, 0,198 mmol) e 4,7-bis[3,4,5-(tridecilosso)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina (L_5) (250 mg, 0,132 mmol) in $CHCl_3$ (50 ml) è stata lasciata a temperatura ambiente, sotto agitazione magnetica, per 6 giorni. Mediante filtrazione su celite ed evaporazione a pressione ridotta, il prodotto finale è stato ottenuto come un solido giallino dopo ricristallizzazione da esano (resa 92%, 221 mg). M.p. C 31 °C Col_h 172 °C I. IR (ν_{max}/cm^{-1}): 2919-2851 (CH), 1707 (C=O). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H , 9.22 (2H, d, $J_{(H,H)} = 4.94$ Hz, $H_{6,6'}$), 8.31 (2H, s, $H_{3,3'}$), 8.11 (2H, d, $J_{(H,H)} = 4.94$ Hz, $H_{5,5'}$), 7.30 (4H, s, CH), 5.98 (4H, s, CH_2), 4.04 (12H, m, OCH_2), 1.78 (12H, m, $CH_2(CH_2)_{13}CH_3$), 1.36 (156H, m, $(CH_2)_{13}CH_3$), 0.87 (18H, t, CH_3) ppm. Anal. Calc. per $C_{124}H_{212}N_2O_{10}ZnCl_2$ (2027.33 $g\ mol^{-1}$): C, 73.46; H, 10.54; N, 1.38 Sperimentale C, 72.84; H, 10.22; N, 1.22. UV/Vis (stato solido): λ_{em} : 512 nm.

III.2.24 Sintesi di $[L_5Zn(Q_w)]Cl$, 17

Ad una soluzione di $[L_5ZnCl_2]$ (100 mg, 0,049 mmol) in 20 ml di diclorometano è stato aggiunto un equivalente del sale di potassio del legante HQ_w (18 mg, 0,049 mmol). La risultante soluzione gialla viene lasciata per tre giorni, sotto azoto, a temperatura ambiente. Trascorsi tre giorni, la soluzione è stata filtrata su celite, evaporata a pressione ridotta ed il residuo è stato ricristallizzato da $CHCl_3/MeOH$. Il complesso incolore, è stato ottenuto con una resa del 74% (84 mg). M.p. Col_h 126 °C I. IR (ν_{max}/cm^{-1}): 2919-2851 (CH), 1724 (C=O phen), 1608 (C=O Q_w). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H , 9.50 (2H, d, $J_{(H,H)} = 5.2$ Hz, $H_{6,6'}$), 8.25 (2H, s, $H_{3,3'}$), 8.01 (4H, t, $J_{(H,H)} = 6.6$ Hz, $H_{e,i}$, $H_{5,5'}$), 7.56 (2H, d, $J_{(H,H)} = 7.9$ Hz, $H_{a,d}$), 7.44 (4H, m, $H_{c,d}$, $H_{h,f}$), 7.29 (4H, CH), 7.20 (1H, t, $J_{(H,H)} = 7.7$ Hz, H_g), 5.93 (4H, s, CH_2), 4.01 (12H, m, OCH_2), 1.79 (15H, m, CH_3Q_w , $CH_2(CH_2)_{13}CH_3$), 1.24 (165H, m, $C(CH_3)_{3Q_w}$, $(CH_2)_{13}CH_3$), 0.87 (18H, t, $J_{(H,H)} = 6.6$ CH_3) ppm. Anal. Calc per

$C_{145}H_{235}N_4O_{13}ZnCl$ (2343,30 $g\text{mol}^{-1}$): C, 72.91; H, 10.54; N, 2.04; sperimentale C, 73.30; H, 10.20; N, 1.90. Λ_M ($c = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ in diclorometano): $2.8 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. UV/Vis (stato solido): λ_{em} : 495 nm.

III.2.25 Sintesi di $[(L_5)Zn(Q_W)_2]$, **18**

Ad una soluzione di 4,7-bis[3,4,5-(tridecilossi)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina (L_5) (150 mg, 0.079 mmol) in 30 ml di $CHCl_3$, è stato aggiunto un leggero eccesso di $[Zn(Q_W)_2(\text{solv})_2]$ (87 mg, 0.119 mmol), si ha la formazione di una soluzione gialla, che è stata condotta a temperatura ambiente per 8 giorni. Dopo la soluzione evaporazione del solvente, il residuo è stato sciolto con Et_2O , filtrato su celite, evaporato e ricristallizzato da ETOH. Il prodotto isolato (giallo) mediante filtrazione, è stato ottenuto con una resa del 82 % (170 mg). M.p. C 34 °C Col_r 123 °C I. IR (ν_{max}/cm^{-1}): 2920-2851 (CH), 1719 (C=O phen), 1619 (C=O Q_W). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H , 9.40 (2H, d, $J_{(H,H)} = 4.8$ Hz, $H_{6,6'}$), 8.19 (2H, s, $H_{3,3'}$), 7.93 (6H, t, $J_{(H,H)} = 6.7$ Hz, $H_{e,i}$, $H_{5,5'}$), 7.31 (10H, m, $H_{a,b,c,d}$, CH), 7.16 (4H, t, $J_{(H,H)} = 7.8$ Hz, $H_{h,h'}$, $H_{f,f'}$), 7.00 (2H, t, $J_{(H,H)} = 7.5$ Hz, $H_{g,g'}$), 5.91 (4H, s, CH_2), 3.99 (12H, m, OCH_2), 1.70 (18H, m, CH_3Q_W , $CH_2(CH_2)_{13}CH_3$), 1.35 (174H, m, $C(CH_3)_3Q_W$, $(CH_2)_{13}CH_3$), 0.87 (18H, t, $J_{(H,H)} = 6.6$ CH₃) ppm. Anal.Calc per $C_{166}H_{254}N_6O_{14}Zn$ (2623,26 $g\text{mol}^{-1}$): C, 76.00; H, 9.76; N, 3.20; sperimentale C, 75.80; H, 9.22; N, 2.94.

III.3 SINTESI DEI COMPLESSI ETEROLETTICI DI Eu(III) E Tb(III)

III.3.1 Sintesi del complesso $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{L}_4)]$, **19**

La sintesi del complesso **19** è stata eseguita in 2 stadi.

Nel primo stadio è stato sintetizzato il complesso omlettico $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{ETOH})]$ seguendo il metodo riportato in letteratura.⁷

Ad una soluzione incolore del legante HQ^{EtCP} (500 mg, 1.76 mmol) in 15 ml di etanolo è stata aggiunta una soluzione di $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (250.88 mg, 0.59 mmol) in 5 ml di etanolo e un eccesso di KOH (98.736 mg, 1.76 mmol). La risultante soluzione è stata lasciata sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per due ore. Si osserva la formazione di un precipitato giallino che viene filtrato e lavato con acqua. Dopo ricristallizzazione da cloroformio/etere di petrolio è stato ottenuto un solido giallino con una resa del 70% (454 mg). M.p. 228 °C IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3200-2800 (OH), 2948-2865 (CH) 1623 (C=O). Anal.Calc per $\text{C}_{53}\text{H}_{65}\text{O}_8\text{N}_6\text{Eu}$ (1066,09 g mol^{-1}): C, 59.72; H, 6.10; N, 7.80. Sperimentale C, 60.30; H, 5.60; N, 8.30. UV-vis (diclorometano): λ_{abs} (ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$): 256 nm (143940), 275 nm (107090).

Nel secondo stadio ad una sospensione del legante (4,7-bis(benzoilossimetil)-1,10-fenantrolina) (L_5) (48.43 mg, 0.108 mmol) in 5 ml di ETOH caldo è stata aggiunta una soluzione del complesso precursore $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{ETOH})]$ (115.14 mg, 0.108 mmol) in 10 ml dello stesso solvente a caldo. Si osserva subito la formazione di una soluzione limpida ed incolore. La reazione viene condotta a riflusso per tre ore. Trascorse le tre ore, la soluzione viene lasciata raffreddare a temperatura ambiente, si osserva la formazione di un solido bianco che viene filtrato e lavato abbondantemente con metanolo ed etere di petrolio caldo. Il solido bianco è stato ottenuto con una resa del 92 % (143 mg). M. p. 247 °C. IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2948-2962 (CH_2), 1725 (C=O), 1637 (C=O Q^{EtCP}). Anal.Calc per $\text{C}_{79}\text{H}_{77}\text{O}_{10}\text{N}_8\text{Eu}$ (1450,47 g mol^{-1}): C, 65.40; H, 5.30; N, 7.70. Sperimentale C, 65.70; H, 5.55; N, 8.10. UV-vis: λ_{abs} (ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$): 273 nm (99684), 293 nm (60607) 305 nm (42231); λ_{em} : 592 nm, 614 nm, 652 nm, 701 nm.

III.3.2 Sintesi di $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{L}_4)]$, **20**

In analogia al complesso **19** la sintesi del complesso **20** è stata eseguita in 2 stadi.

I Stadio

Ad una soluzione incolore del legante HQ^{EtCP} (500 mg, 1,76 mmol) in 15 ml di etanolo è stata aggiunta una soluzione di $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (254.92 mg, 0.59 mmol) in 5 ml di etanolo e un eccesso di KOH (98.74 mg, 1,76 mmol). La risultante soluzione è stata lasciata sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per due ore. Si osserva la formazione di un precipitato giallino che viene filtrato e lavato con acqua. Dopo ricristallizzazione da cloroformio/etere di petrolio è stato ottenuto un solido giallino con una resa del 68% (430 mg). M.p. 240 °C IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3200-2800 (OH), 2948-2865 (CH), 1624 (C=O). Anal.Calc per $\text{C}_{53}\text{H}_{65}\text{O}_8\text{N}_6\text{Tb}$ (1073,08 g mol^{-1}): C, 59.32; H, 6.13; N, 7.80. Sperimentale C, 59.70; H, 5.70; N, 7.70. UV-vis (diclorometano): $\lambda_{\text{abs}}(\epsilon, \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1})$: 257 nm (61664), 275 nm (74573); λ_{em} : 492 nm, 547 nm, 587 nm, 622 nm.

II Stadio

Ad una soluzione del legante (4,7-bis(benzoilossimetil)-1,10-fenantrolina) (**L**₄) (60 mg, 0.134 mmol) in 5 ml di ETOH caldo è stata aggiunta una soluzione del complesso precursore $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{ETOH})]$ (143mg, 0.134 mmol) in 10 ml dello stesso solvente a caldo. Si osserva subito la formazione di una soluzione limpida ed incolore, che dopo circa 1 ora diventa una sospensione bianca. La reazione viene condotta a riflusso per tre ore. La sospensione risultante viene lasciata raffreddare a temperatura ambiente, il solido bianco che viene filtrato e lavato abbondantemente con metanolo ed etere di petrolio caldo. Il composto desiderato è stato ottenuto con una resa del 97 % (190 mg). M.p. 215 °C. IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2948-2962 (CH₂), 1725 (C=O), 1639 (C=O Q^{EtCP}). Anal.Calc per $\text{C}_{79}\text{H}_{77}\text{O}_{10}\text{N}_8\text{Tb}$ (1456,96 g mol^{-1}): C, 65.12; H, 5.30; N, 7.72. Sperimentale C, 64.90; H, 5.55; N, 7.60. UV-vis: $\lambda_{\text{abs}}(\epsilon, \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1})$: 268 nm (126170); λ_{em} : 492 nm, 548 nm, 586, 621 nm.

III.3.3 Sintesi di $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{L}_5)]$, 21

Ad una soluzione del legante 4,7-bis[3,4,5-(tridecilosso)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina (L_3) (50 mg, 0.026 mmol) in 5 ml di toluene caldo è stata aggiunta una soluzione del complesso precursore $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ (27.71 mg, 0.026 mmol) in 6 ml di toluene caldo. La soluzione risultante di colore giallo pallido è stata lasciata sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente, al buio, per 7 giorni. Dopo sette giorni la soluzione è portata a secco, ed il residuo è stato sciolto in CHCl_3 e filtrato su celite. Dopo evaporazione a pressione ridotta, il prodotto è stato ricristallizzato da CHCl_3 /acetone. Il prodotto è stato ottenuto come un solido giallo con una resa del 50 % (45 mg). IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2918-2850 (CH), 1725 (C=O), 1613 (C=O Q^{EtCP}). Anal.Calc per $\text{C}_{175}\text{O}_{16}\text{H}_{254}\text{N}_8\text{Eu}$ (2887,95 g mol^{-1}): C, 72.71; H, 8.92; N, 3.94. Sperimentale C, 72.90; H, 8.80; N, 3.90. UV-vis: λ_{abs} (ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$): 258 nm (61922), 276 nm (74496); λ_{em} : 592 nm, 614 nm, 652 nm, 701 nm.

III.3.4 Sintesi del complesso $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{L}_5)]$, 22

Ad una soluzione del legante 4,7-bis[3,4,5-(tridecilosso)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina (L_3) (40 mg, 0.021 mmol) in 5 ml di toluene a caldo è stata aggiunta una soluzione del complesso precursore $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{EtCP}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$ (22,53 mg, 0.021 mmol) in 6 ml di toluene caldo. La soluzione risultante di colore giallo pallido è stata lasciata sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente, al buio, per 7 giorni. Dopo sette giorni la soluzione è portata a secco, ed il residuo è stato sciolto in CHCl_3 e filtrato su celite. Dopo evaporazione a pressione ridotta, il prodotto è stato ricristallizzato da CHCl_3 /EtOH. Il prodotto è stato ottenuto come un solido giallo con una resa del 97 % (59 mg). IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2920-2851 (CH), 1724 (C=O), 1614 (C=O Q^{EtCP}). Anal.Calc per $\text{C}_{175}\text{O}_{16}\text{H}_{254}\text{N}_8\text{Tb}$ (2884,89 g mol^{-1}): C, 72.50; H, 9.30; N, 3.92. Sperimentale C, 73.00; H, 9.50; N, 4.02. UV-vis: λ_{abs} (ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$): 244 nm (72201), 272 nm (135680); λ_{em} : 492 nm, 548 nm, 586, 621 nm.

III.3.5 Sintesi del complesso $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{Ph}})_3(\text{L}_5)]$, **23**

La sintesi del complesso **23** è stata eseguita in 2 stadi.

I Stadio

Ad una soluzione gialla del legante HQ^{Ph} (300 mg, 1,078 mmol) in 15 ml di etanolo è stata aggiunta una soluzione di $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (154 mg, 0.359 mmol) in 5 ml di etanolo e un eccesso di KOH (60 mg, 1,086 mmol). La risultante soluzione è stata lasciata sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per due ore. Si osserva la formazione di un precipitato giallino che viene filtrato e lavato con acqua. Dopo ricristallizzazione da cloroformio/etere di petrolio è stato ottenuto un solido giallino con una resa del 68% (256 mg). M.p. 270 °C IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3200-2800 (OH), 2960-2927 (CH), 1609 (C=O). Anal.Calc per $\text{C}_{53}\text{H}_{47}\text{O}_8\text{N}_6\text{Eu}$ (1047,95 g mol^{-1}): C,60.74; H, 4.52; N, 8.02. Sperimentale C, 61.09; H, 4.32; N, 8.42. UV-vis (diclorometano): λ_{abs} (ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$): 248 nm (22480), 294 nm (188600).

II Stadio

Ad una soluzione del legante 4,7-bis[3,4,5-(tridecilossi)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina (L_3) (100 mg, 0.053 mmol) in 10 ml di toluene caldo è stata aggiunta una soluzione del complesso precursore $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{Ph}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{ETOH})]$ (55 mg, 0.053 mmol) in 10 ml di toluene caldo. La soluzione risultante di colore giallo pallido è stata lasciata sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente, al buio, per 9 giorni. Dopo 9 giorni la soluzione è portata a secco, ed il residuo è stato sciolto in CHCl_3 e filtrato su celite. Dopo evaporazione a pressione ridotta, il prodotto è stato ricristallizzato da CHCl_3 /acetone. Il prodotto è stato ottenuto come un solido giallo con una resa del 66 % (100 mg). IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2921-2852 (CH), 1724 (C=O), 1608 (C=O Q^{Ph}). Anal.Calc per $\text{C}_{175}\text{H}_{251}\text{O}_{16}\text{N}_8\text{Eu}$ (2874,91 g mol^{-1}): C,73.11; H, 8.80; N, 3.90. Sperimentale C, 73.90; H, 9.05; N, 3.35. UV-vis: λ_{abs} (ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$): 276 nm (125170), 305 nm (62211); λ_{em} : 592 nm, 614 nm, 652 nm, 701 nm.

III.3.6 Sintesi del complesso $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{Ph}})_3(\text{L}_5)]$, 24**I Stadio**

Ad una soluzione gialla del legante HQ^{Ph} (300 mg, 1,078 mmol) in 15 ml di etanolo è stata aggiunta una soluzione di $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (156 mg, 0.359 mmol) in 5 ml di etanolo e un eccesso di KOH (61 mg, 1,078 mmol). La risultante soluzione è stata lasciata sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per due ore. Si osserva la formazione di un precipitato giallino che viene filtrato e lavato con acqua. Dopo ricristallizzazione da cloroformio/etere di petrolio è stato ottenuto un solido giallino con una resa del 84% (318 mg). M.p. 270 °C IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3200-2800 (OH), 2971-2927 (CH), 1609 (C=O). Anal.Calc per $\text{C}_{53}\text{H}_{47}\text{O}_8\text{N}_6\text{Tb}$ (1054,91 g mol^{-1}): C,60.34; H, 4.49; N, 7.98. Sperimentale C, 59.80; H, 4.23; N, 7.71. UV-vis (diclorometano): λ_{abs} (ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$): 250 nm (32480), 296 nm (23600).

II stadio

Ad una soluzione del legante 4,7-bis[3,4,5-(tridecilossi)benzoilossimetil]-1,10-fenantrolina (L_3) (100 mg, 0.053 mmol) in 10 ml di toluene caldo è stata aggiunta una soluzione del complesso precursore $[\text{Tb}(\text{Q}^{\text{Ph}})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{ETOH})]$ (84 mg, 0.079 mmol) in 10 ml di toluene caldo. La soluzione risultante di colore giallo pallido è stata lasciata sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente, al buio, per 20 giorni. Dopo 20 giorni la soluzione è portata a secco, ed il residuo è stato sciolto in CHCl_3 e filtrato su celite. Dopo evaporazione a pressione ridotta, il prodotto è stato ricristallizzato da CHCl_3 /acetone. Il prodotto è stato ottenuto come un solido giallo con una resa del 59 % (90 mg). IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2920-2851 (CH), 1725 (C=O), 1609 (C=O Q^{Ph}). Anal.Calc per $\text{C}_{175}\text{H}_{251}\text{O}_{16}\text{N}_8\text{Tb}$ (2881,88 g mol^{-1}): C,72.93; H, 8.78; N, 3.89. Sperimentale C, 73.30; H, 9.48; N, 3.09. UV-vis: λ_{abs} (ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$): 275 nm (31780), λ_{em} : 492 nm, 548 nm, 586, 621 nm.

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITOLO III

- [1] B.S. Jensen, *Acta Chem. Scand.*, 13, **1959**, 1668.
- [2] F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, D. Arriva, S. Troyanov and A. Drozdov, *Inorg. Chim. Acta*, 307, **2000**, 97.
- [3] G. Will, G. Boschloo, S. Nagaraja Rao, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B*, 103, **1999**, 8067.
- [4] G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, A. Golemme, P. Prus, D. Pucci, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 181.
- [5] K.E. Rowe, D.W. Bruce, *J. Mater. Chem.*, 8, **1998**, 331.
- [6] P. Kus, G. Knerr, L. Czuchajowski, *J. Heterocyclic Chem.*, 27, **1990**, 1161.
- [7] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. Drozdov, I. Timokhin, S. I. Troyanov, V. Tsaryuk, V. Zolin, *Inorg. Chim. Acta*, 357, **2004**, 418.