

Riassunto

Nell'introduzione si riporta una panoramica sulla sintesi di supramolecole mediata da metalli e, in particolare, si focalizza l'attenzione sui sistemi contenenti porfirine.

Il Capitolo 1 descrive l'inattesa formazione, per assemblaggio di frammenti lineari ed angolari a 90°, di un semplice metallaciclo trinucleare neutro avente ai vertici frammenti ottaedrici di Ru(II) e, ai lati, molecole di pirazina (pyz). Il triangolo molecolare $[\{trans,cis-RuCl_2(dmsO-S)_2(\mu-pyz)\}_3]$, ottenuto per reazione tra il precursore *cis* bis-accettore $[trans-RuCl_2(dmsO-S)_4]$ e la pirazina, il più corto e rigido dei leganti aromatici lineari, è stato caratterizzato sia in soluzione che allo stato solido. L'atteso quadrato molecolare è stato osservato soltanto come specie transiente. La caratterizzazione strutturale ai raggi X del triangolo molecolare e successivi calcoli teorici hanno permesso di avanzare alcune ipotesi sulle ragioni per le quali l'addotto triangolare risulta favorito rispetto al quadrato.

In seguito a questi risultati inattesi, è stata svolta una approfondita ricerca bibliografica sulla letteratura pertinente. Il Capitolo 2 contiene, oltre ad una classificazione dei numerosi tipi di metallacicli trinucleari riportati in letteratura, un'esauriente descrizione di quelli strutturalmente simili al caso riportato nel Capitolo 1, cioè aventi frammenti metallici *cis*-protetti ai vertici e leganti ditopici lineari ai lati.

Nel Capitolo 3 sono riportate la sintesi e la caratterizzazione di due semplici esempi di *pinze molecolari*. I due sistemi, aventi rispettivamente formula $[t,c,e-RuCl_2(CO)_2(Zn-4'MPyP)_2]$ e $[fac-Re(CO)_3Br(Zn-4'MPyP)_2]$, sono entrambi composti da frammenti metallici neutri, Ru(II) o Re(I), con due zinco-monopiridilporfirine coordinate in posizione *cis*. Dal momento che lo ione zinco predilige la pentacoordinazione, la sua inserzione nelle due porfirine adiacenti introduce nel sistema due nuovi siti di coordinazione assiali sfruttabili per ulteriori reazioni. Questi complessi possono quindi essere considerati come *pinze molecolari* capaci di coordinare appropriati *guest* azotati, tramite due legami assiali N–Zn, con la conseguente formazione di sistemi ciclici di porfirine. I due complessi studiati si sono dimostrati capaci di coordinare una molecola di *cis*-dipiridilporfirina (4'-*cis*DPyP) con buona affinità, formando metallacicli *tris*-porfirinici stabili.

Nel Capitolo 4 vengono riportate la sintesi e la caratterizzazione di nuovi sistemi piridilporfirina-Re(I)-bipy, nei quali le piridilporfirine possiedono uno o quattro frammenti luminescenti Re(I)-bipy coordinati perifericamente. È inoltre riportata una breve descrizione

della loro caratterizzazione fotofisica (effettuata presso il gruppo di ricerca del Prof. Franco Scandola dell'Università di Ferrara). Il nostro interesse nei confronti di questi sistemi è stato stimolato dalle recenti pubblicazioni di Perutz e collaboratori nelle quali vengono descritti diadi di formula generale $[fac-Re(CO)_3(3-pic)(bipy-M\ porph)]^+$ (3-pic = 3-picolina, M = Zn o Mg): in tali composti la metallo-porfirina è connessa, tramite un legame ammidico, ad un frammento bipy che si coordina al renio. In questi sistemi l'irradiazione del cromoforo porfirinico induce un rapido trasferimento elettronico dalla porfirina al frammento Re(I)-bipy. I complessi da noi preparati e caratterizzati, sia in soluzione che allo stato solido, sono il dimero $[fac-Re(CO)_3(bipy)(4'MPyP)](CF_3SO_3)$, il pentamero $[fac-\{Re(CO)_3(bipy)_4(\mu-4'TPyP)\}(CF_3SO_3)_4$ e i corrispettivi isomeri geometrici, $[fac-Re(CO)_3(bipy)(3'MPyP)](CF_3SO_3)$ e $[fac-\{Re(CO)_3(bipy)\}_4(\mu-3'TPyP)](CF_3SO_3)_4$, ottenuti utilizzando le 3' invece delle 4'-piridilporfirine. In tutti i casi la porfirina è direttamente coordinata ai frammenti metallici Re-bipy tramite i gruppi piridilici. Studi preliminari dimostrano che, malgrado le analogie strutturali tra i due tipi di composti, che sono costituiti essenzialmente dagli stessi cromofori seppure assemblati in modo differente, il loro comportamento fotofisico è differente.

Nel quinto ed ultimo Capitolo di questa tesi vengono descritte la sintesi mediata da metalli e la caratterizzazione, sia in soluzione che allo stato solido, di una nuova *gabbia molecolare* di porfirine di forma cilindrica. Il cilindro molecolare ottenuto, del quale è riportata anche la struttura ai raggi X, è composto da tre metallacikli di zinco-porfirine di formula $[t,t',c'-RuCl_2(CO)_2(Zn-4'-cisDPyP)]_2$ connessi assialmente a due molecole di legante tritopico azotato 1,3,5-piridil-2,4,7-triazina (TPT) tramite la formazione di sei legami Zn-N(piridile). Questo sistema supramolecolare è un ulteriore esempio, dopo i *molecular sandwich* di porfirine descritti dal nostro gruppo in precedenti pubblicazioni, di come i metallacikli di zinco-porfirine siano degli ottimi componenti per la facile costruzione modulare di elaborati sistemi supramolecolari contenenti numerosi cromofori porfirinici. Inoltre, in questo capitolo è riportato uno studio preliminare sulla sintesi di nuovi sandwich di porfirine aventi geometria "sfalsata". Questa nuova tipologia di addotti è formata da metallacikli di zinco-porfirine con geometria a scalino, anziché planare, coordinati assialmente tramite connettori lineari.