

Studente : Matteoandrea Lucherelli

e-mail: ma.lucherelli@gmail.com

Relatore : Andrea Bencini

e-mail: andrea.bencini@unifi.it

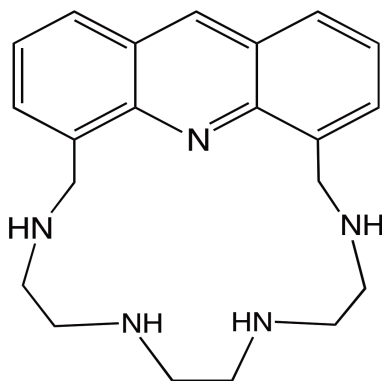
Correlatore : Cristina Gellini

e-mail: cristina.gellini@unifi.it

Titolo tesi : Sintesi di un chemosensore contenente unità acridina. Proprietà acido-base e interazione con lo ione fluoruro.

(Synthesis of an acridine-containing chemosensor. Acid-base properties and interaction with fluoride anion)

Questo lavoro di tesi si inserisce in una più ampia linea di ricerca rivolta alla messa a punto di nuovi sensori fluorimetrici per specie anioniche. Da questo punto di vista sistemi poliamminici contenenti una unità fluorescente possono rivelarsi degli ottimi chemosensori luminescenti. Infatti possono dare specie protonate in soluzione acquosa capaci di coordinare specie anioniche via interazioni carica-carica e legame idrogeno. Queste interazioni possono influenzare l'emissione dell'unità fluorogena, segnalando l'avvenuta coordinazione. In quest'ambito, nel corso di questo lavoro di tesi abbiamo sintetizzato e caratterizzato un sistema poliamminico macrociclico, costituito da una unità acridina, legata in posizione 4 e 5 ad una catena tetraamminica. L'atomo di azoto eteroaromatico è perciò posizionato all'interno della cavità macrociclica.



Acry222_{IN}

La sintesi del composto è stata effettuata mediante un'appropriata modificazione della metodologia di Richman e Atkins, spesso usata per la sintesi di poliammine macrocicliche. Come necessaria premessa ad un qualsiasi studio di coordinazione anionica in soluzione acquosa, abbiamo poi analizzato le proprietà acido-base del legante mediante misure potenziometriche e di spettroscopia di assorbimento UV-visibile e di emissione di fluorescenza. Abbiamo evidenziato come il legante presenti quattro equilibri di protonazione in soluzione acquosa, che coinvolgono i quattro atomi di azoto della catena poliamminica, ma non l'atomo di azoto del sistema eteroaromatico.

Il legante ha mostrato una forte dipendenza dell'emissione di fluorescenza dal pH della soluzione, in accordo con quanto noto per il cromoforo acridina. Tuttavia, l'andamento di tale variazione risulta opposto a quello osservato per l'acridina. Il legante infatti presenta a pH acido uno spettro con forma e massimo di emissione corrispondenti a quello dell'acridina non protonata, mentre a pH alcalino le caratteristiche spettrali sono simili a quelle dello ione acridinio. Questa apparente discrepanza è da ricondursi ad un fenomeno di trasferimento intramolecolare di protoni che avviene nel catione tetraprotonato H_4L^{4+} nel suo stato eccitato in un intervallo di pH compreso tra 3 e 10.

Abbiamo poi analizzato l'interazione con lo ione fluoruro mediante spettrofotometria di assorbimento e di emissione di fluorescenza.

I risultati, sia pure preliminari, hanno mostrato come la presenza dell'anione fluoruro porti ad un aumento dell'intensità di fluorescenza del legante in un ristretto intervallo di pH, tra 3 e 5. I dati a nostra disposizione non ci permettono di dedurre un meccanismo certo per spiegare questo effetto, anche se è ragionevole pensare a una interazione tra il sistema π elettron-povero del nucleo acridinico e l'anione.