

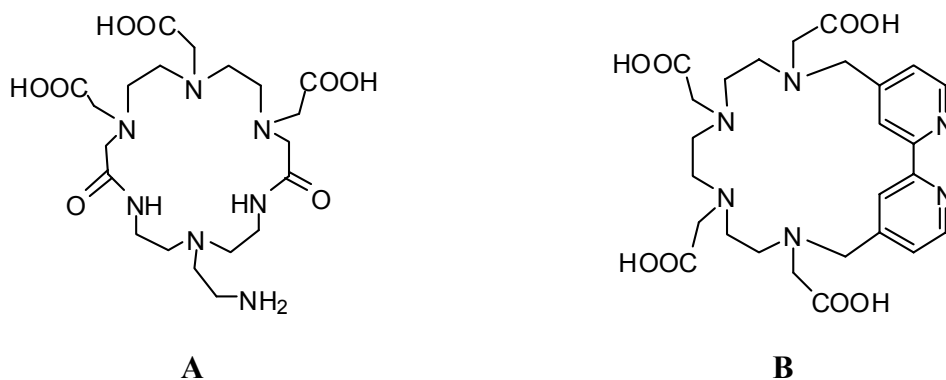
La tematica “Indagini chimico-fisiche su complessi metallici con potenziali applicazioni tecnologiche” grazie anche alla collaborazione con la Basell poliolefine S.p.A., le università di Salerno e Firenze è stata finora sviluppata seguendo due filoni di ricerca:

*(1) Studio dei sistemi catalitici di tipo Ziegler-Natta.*

I catalizzatori Ziegler-Natta supportati  $MgCl_2/TiCl_4$  di ultime generazioni, usati nella sintesi del polipropene sono sistemi complessi, eterogenei che consentono un efficace controllo morfologico delle particelle di polimero prodotte e richiedono basse quantità di  $AlEt_3$  e  $TiCl_4$  rendendo il processo più “pulito”, economico e versatile. La presenza delle basi di Lewis (Donor Interni ed Esterni) si è rivelata fondamentale per migliorare la stereoselettività della polimerizzazione e quindi per calibrare le caratteristiche del polipropene risultante (peso molecolare, distribuzione dei pesi molecolari, microtatticità). Non essendo chiari allo stato attuale, l’esatto meccanismo attraverso il quale le basi di Lewis agiscono e i dettagli circa gli equilibri chiave presenti nei catalizzatori, è stata approfondita la conoscenza delle reazioni di complessazione acido-base esistenti in soluzione tra due dei componenti del procatalizzatore ( $TiCl_4$ -Donor Interno) e quindi valutata l’efficacia di diverse basi di Lewis come Donor Interni. La tecnica della titolazione calorimetrica ha permesso di ottenere costanti, entalpie ed entropie standard per le reazioni  $TiCl_4 + jL \rightleftharpoons TiCl_4(L)_j$   $j = 1-2$ , e di valutare la stechiometria dei complessi formati. Tramite misure dei coefficienti di diffusione (NMR DOSY) è stato possibile identificare le geometrie di complessazione in soluzione di quei sistemi  $TiCl_4$ -Donor supposti formare strutture polimeriche, altrimenti difficilmente evidenziabili con la sola calorimetria. Queste misure sono state poi affiancate da tecniche spettroscopiche quali UV-Visibile, FTIR ed NMR per determinare con precisione i valori delle costanti o confermare i modi d’interazione legante-metallo. I risultati sperimentali ottenuti sono stati implementati con quelli computazionali DFT svolti in collaborazione con l’Università di Salerno. Sono stati testati alcuni dei più conosciuti approcci computazionali (PBE/def2-TZVPP, B3LYP/def2-TZVPP, TPSSh/def2-TZVPP e MP2/QZVPP). Da un punto di vista teorico, il confronto critico fra i risultati sperimentali e quelli di calcolo ha consentito di delineare quale approccio teorico sia il migliore nel descrivere questo tipo di sistemi. L’insieme dei dati acquisiti, sommati ai dati di produzione forniti dalla Basell S.p.A., ha inoltre permesso di valutare alcuni requisiti indispensabili al fine di progettare efficaci Donor Interni per un buon successo catalitico. Un’interessante correlazione è stata trovata tra più alti valori di entalpia e una migliore efficienza catalitica, suggerendo che una più alta affinità del Donor per il  $TiCl_4$  potrebbe essere considerato un requisito fondamentale per garantire alte performance catalitiche.

(2) Sintesi di nuovi leganti ciclici da impiegarsi nella realizzazione di metallo recettori per l'MRI contenenti Gd(III).

La maggior parte degli agenti di contrasto approvati per uso umano sono complessi di Gd<sup>III</sup> con leganti poliamminocarbossilici (PAC) che possiedono alta stabilità termodinamica, inerzia cinetica e producono un adeguato aumento della velocità di rilassamento nucleare dei protoni dell'acqua e quindi un aumento dell'efficienza dell'agente di contrasto. Hanno inoltre una buona selettività nei confronti del lantanide piuttosto che dei metalli endogeni risultando conseguentemente meno tossici. I leganti macrociclici rispetto a quelli aciclici, hanno l'ulteriore vantaggio di essere già conformazionalmente preorganizzati. Dopo un'accurata ricerca bibliografica sono state percorse due vie di sintesi che hanno consentito di ottenere i due leganti macrociclici carbossilati di tipo A e B.



La peculiarità del legante A rispetto a chelanti simili, sta nel possedere un braccio alchilico libero terminante con una funzione basica che ha il compito da un lato di rendere la rilassività (aumento del rilassamento protonico per mmole di Gd) dipendente dal pH, dall'altro di aumentare la selettività del complesso nei confronti di un particolare substrato endogeno. Il legante B invece alle caratteristiche dei PAC associa la possibilità di dare "effetti antenna" per aumentare interessanti in studi di luminescenza. Non essendo presente in letteratura la specifica ricetta per la reazione in esame, è stato necessario un grosso impegno che si è tradotto nel valutare di volta in volta, per ogni singolo passaggio, i parametri ottimali di reazione. La caratterizzazione del composto, ottenuto con un buon grado di purezza, è stata eseguita con tecniche <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR e ESI-MS.