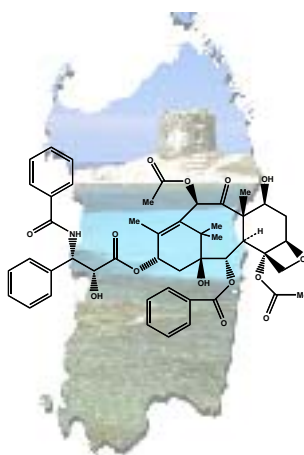




# SardiniaChem2004

GIORNATA DI STUDIO DEDICATA ALLA CHIMICA ORGANICA  
DELLE MOLECOLE BIOLOGICAMENTE ATTIVE

31 Maggio 2004, Aula Magna della Facoltà di Scienze - Sassari



## *COMITATO ORGANIZZATORE:*

Giampaolo Giacomelli, *Univ. Sassari*; Giovanna Delogu *CNR Sassari*;  
Salvatore Cabiddu, *Univ. Cagliari*; PierPaolo Piras, *Univ. Cagliari*

## *HANNO CONTRIBUITO ALLA REALIZZAZIONE DEL CONVEGNO:*

*UNIVERSITA' di Sassari-Dipartimento di Chimica; CNR-Istituto di Chimica  
Biomolecolare, sez. Sassari; UNIVERSITA' di Cagliari; AGILENT TECHNOLOGIES,  
ITALIA, S.p.A. - Agenzia Sardegna; DEPECO s.r.l.; Apparecchiature Scientifiche;  
DIAGEN s.a.s.; JASCO s.r.l.; SIGMA-ALDRICH s.r.l.*

## PREPARAZIONE DI BIFENOLI NATURALI FUNZIONALIZZATI CON UNITÀ FOTOSENSIBILI REVERSIBILI

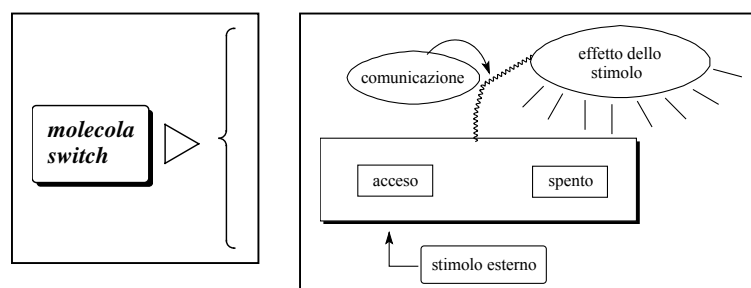
Giovanna Delogu,<sup>a</sup> Marcello Bella,<sup>a</sup>

Gaetano Di Marco,<sup>b</sup> Giuseppe Calogero,<sup>b</sup> Nicola Angelici,<sup>b</sup>

<sup>a</sup>CNR-Istituto di Chimica Biomolecolare, Sez. di Sassari, trav. La Crucca 3, 07040 Sassari

<sup>b</sup>CNR-Istituto per i Processi Chimico-Fisici, via La Farina, 237, 98123 Messina

Il lavoro di ricerca, che è stato oggetto di una Tesi di laurea in Chimica, ha voluto investigare la funzionalizzazione di bifenili naturali al fine di una loro applicazione nel campo dei materiali organici fotosensibili reversibili, appartenenti alla classe delle molecole *switches*. Questi materiali sono di estremo interesse nella nano-tecnologia in quanto permettono di sviluppare nuovi sistemi capaci di controllare processi nella chimica dei materiali e recentemente, nella chimica bioinorganica e nella biologia cellulare.<sup>1,2</sup> Tali *switches* sono sistemi molecolari, strutturalmente più o meno semplici, con funzioni di interruttore, capaci di interconversione reversibile tra due conformazioni o forme isomere mediante uno stimolo esterno (es. un cambio di pH, una variazione del potenziale redox o della luminescenza). Ciascuno stato interagisce in un ambiente sintetico o biologico in modo da evidenziare, a seconda dello stimolo e del tipo di molecola nel quale questo stimolo è prodotto, preferenze stereochimiche, differente magnetismo, definiti trasferimenti elettronici o differenti affinità di legame verso uno ione o una molecola.

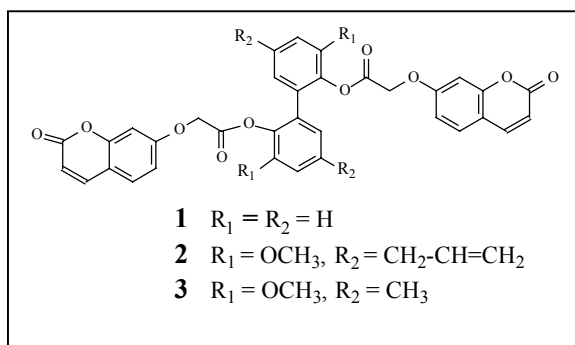


Sono stati preparati i primi derivati bifenilici idrossilati naturali funzionalizzati con unità cumariniche. Le strategie adottate hanno coinvolto prodotti di partenza commerciali a basso prezzo e condizioni di reazione non troppo rigorose al fine di ottenere il bifenile in buone rese. Tre elementi caratterizzano i bifenili preparati:

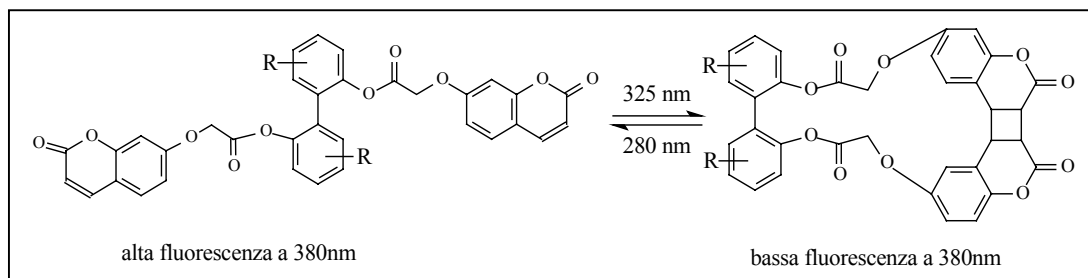
1. presenza di funzioni idrossilate (gruppi idrossilici e gruppi metossilici) che, come osservato nei bifenili estratti da piante, impartiscono biocompatibilità alla molecola.

- due funzioni idrossilate sono sempre presenti alle posizioni orto-orto' del bifenile e, queste, sono funzionalizzate con unità elettrofotosensibili di tipo cumarinico.
- presenza di un asse di simmetria  $C_2$  necessario per la preparazione del bifenile legato alle due unità elettroattive.

I composti **1**, **2** e **3** sono stati preparati a partire, rispettivamente, dal 2,2'-bifenolo, dal deidrodieugenolo e dal deidrodicrosolo, questi ultimi due, di origine naturale.



I composti **2** e **3**, in soluzione di MeOH o  $CH_2Cl_2$ , sottoposti a reazione di fotoaddizione [2+2] che porta alla dimerizzazione delle unità cumariniche con conseguente variazione dello spettro di assorbimento e fluorescenza, hanno mostrato reversibilità per diversi giorni. Essi si comportano come sensori fotosensibili reversibili con sovrapponibili spettri di fluorescenza dopo irraggiamento a 325nm (dimerizzazione) e 280nm (formazione monomero).



Il presente lavoro ha contribuito ad indagare la chimica dei bifenili di origine naturale e a sviluppare strategie di sintesi per l'ancoraggio di unità fotosensibili alla struttura bifenilica al fine di una loro applicazione in campo farmaceutico e nei materiali. Le prospettive future che emergono dai risultati ottenuti portano allo studio di strategie di sintesi per la preparazione di derivati dei bifenili **2** e **3** in forma chirale non racema al fine di studiare l'influenza della chiralità con le capacità fotochimiche reversibili.