

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

Corso di laurea magistrale in Chimica Industriale

Classe LM-71- Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

***TETRAFENILCICLOPENTADIENON-DERIVATI
ED ANALOGHI:
SINTESI, “SELF-ASSEMBLY” E
CARATTERIZZAZIONE REOLOGICA***

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentata da:

ALICE GENASI

Relatore:

DOTT.SSA LETIZIA SAMBRI

Correlatori:

PROF. MAURIZIO FIORINI

DOTT.SSA RITA MAZZONI

DOTT. ANDREA BASCHIERI

Sessione II

Anno Accademico 2011-2012

INDICE

ABSTRACT.....	3
LISTA DELLE ABBREVIAZIONI.....	5
1 INTRODUZIONE.....	7
1.1 <i>Definizione di Gel.....</i>	7
1.2 <i>“Gelators” a basso peso molecolare (LMWGs).....</i>	8
1.3 <i>Processo di gelificazione.....</i>	9
1.4 <i>Design di molecole gelificanti.....</i>	11
1.5 <i>Caratterizzazione reologica dei gel.....</i>	13
1.6 <i>Stato dell’arte</i>	15
2 SCOPO DELLA TESI.....	19
3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	20
3.1 <i>Caratterizzazione reologica del gel-1a.....</i>	20
3.1.1 <i>Prove reologiche su GAG(a) in ACN.....</i>	21
3.1.2 <i>Prove reologiche su GAG(b) in Toluene.....</i>	23
3.1.3 <i>Prove reologiche su GAG(c) in MeNO₂.....</i>	26
3.1.4 <i>Riconoscimento anionico : prove reologiche.....</i>	28
3.1.5 <i>Prove reologiche su GAG1.....</i>	30
3.1.6 <i>Prove reologiche su GAG3.....</i>	32
3.1.7 <i>Prove reologiche su GAG4.....</i>	33
3.2 <i>Analisi preliminare sui gel con diversi sali di bromuro.....</i>	35
3.3 <i>Sintesi di una nuova classe di arilciclopentadienoni funzionalizzati.....</i>	37
3.3.1 <i>Sintesi dei composti 6a-g.....</i>	38
3.3.2 <i>Sintesi dei prodotti 1a-f.....</i>	40
3.3.3 <i>Prove di gelificazione.....</i>	41
3.4 <i>Sintesi di nuovi potenziali gelator imidazolici.....</i>	42

3.4.1 Sintesi dei prodotti 8a , 8c , 8f e 8e	43
3.4.2 Sintesi preliminare del complesso 9	44
3.4.3 Sintesi del legante 10 e del complesso 10-Zn(II)	45
4 CONCLUSIONI E PROSPETTIVE.....	49
5 PARTE SPERIMENTALE.....	51
6 SCHEDE DI SICUREZZA.....	66
7 RINGRAZIAMENTI.....	75

ABSTRACT

Gels are materials that are easier to recognize than to define. For all practical purpose, a material is termed a gel if the whole volume of liquid is completely immobilized as usually tested by the ‘tube inversion’ method.

Recently, supramolecular gels obtained from low molecular weight gelators (LMWGs) have attracted considerable attention in materials science since they represent a new class of smart materials sensitive to external stimuli, such as temperature, ultrasounds, light, chemical species and so on. Accordingly, during the past years a large variety of potentialities and applications of these soft materials in optoelectronics, as electronic devices, light harvesting systems and sensors, in bio-materials and in drug delivery have been reported.

Spontaneous self-assembly of low molecular weight molecules is a powerful tool that allows complex supramolecular nanoscale structures to be built. The weak and non-covalent interactions such as hydrogen bonding, π - π stacking, coordination, electrostatic and van der Waals interactions are usually considered as the most important features for promoting sol-gel equilibria.

However, the occurrence of gelation processes is ruled by further “external” factors, among which the temperature and the nature of the solvents that are employed are of crucial importance. For example, some gelators prefer aromatic or halogenated solvents and in some cases both the gelation temperature and the type of the solvent affect the morphologies of the final aggregation.

Functionalized cyclopentadienones are fascinating systems largely employed as building blocks for the synthesis of polyphenylene derivatives. In addition, it is worth noting that structures containing π -extended conjugated chromophores with enhanced absorption properties are of current interest in the field of materials science since they can be used as “organic metals”, as semiconductors, and as emissive or absorbing layers for OLEDs or photovoltaics.

The possibility to decorate the framework of such structures prompted us to study the synthesis of new hydroxy propargyl arylcyclopentadienone derivatives. Considering the ability of such systems to give π - π stacking interactions, the introduction on a polyaromatic structure of polar substituents able to generate hydrogen bonding could

open the possibility to form gels, although any gelation properties has been never observed for these extensively studied systems.

we have synthesized a new class of 3,4-bis (4-(3-hydroxy- propynyl) phenyl) -2, 5-diphenylcyclopentadienone derivatives, one of which (**1a**) proved to be, for the first time, a powerful organogelator. The experimental results indicated that the hydroxydimethylalkynyl substituents are fundamental to guarantee the gelation properties of the tetraarylcyclopentadienone unit. Combining the results of FT-IR, ¹H NMR, UV-vis and fluorescence emission spectra, we believe that H-bonding and π - π interactions are the driving forces played for the gel formation.

The importance of soft materials lies on their ability to respond to external stimuli, that can be also of chemical nature. In particular, high attention has been recently devoted to anion responsive properties of gels.

Therefore the behaviour of organogels of **1a** in toluene, ACN and MeNO₂ towards the addition of 1 equivalent of various tetrabutylammonium salts were investigated.

The rheological properties of gels in toluene, ACN and MeNO₂ with and without the addition of Bu₄N⁺X⁻ salts were measured.

In addition a qualitative analysis on cation recognition was performed. Finally the nature of the cyclic core of the gelator was changed in order to verify how the carbonyl group was essential to gel solvents. Until now, 4,5-diarylimidazoles have been synthesized.

LISTA DELLE ABBREVIAZIONI

ACN – acetonitrile

DCM – diclorometano

DMF – dimetilformammide

DMSO – dimetilsolfossido

Et – etile

Et₃N – trietilammina

h – ora/e

LMWGs – Low Molecular Weight Gelators

Me – metile

MeNO₂ – nitrometano

MeOH – metanolo

NH₄Ac – ammonio acetato

Ph – fenile

THF – tetraidrofurano

1. INTRODUZIONE

1.1 Definizione di Gel

Recentemente i gel hanno attirato l'attenzione dei ricercatori in virtù non solo del loro interesse accademico, ma anche del loro indiscusso valore tecnologico.

Questi materiali trovano infatti diverse applicazioni pratiche non solo nella vita di tutti i giorni, come in cosmetici, farmaci e prodotti alimentari, ma anche in altri settori specifici ed altamente tecnologici,^{1,2} come l'ingegneria tessutale (per la loro similarità strutturale con i componenti macromolecolari del corpo) e la bonifica ambientale (rimozione di metalli pesanti da aree contaminate).

Possono altresì trovare possibili applicazioni come dispositivi elettronici,^{3,4} materiali intelligenti,^{2a} sistemi di raccolta della luce,⁴ mezzi di reazione limitati,⁵ materiali per la conservazione dei beni culturali e sensori.⁶

Nonostante i numerosi studi compiuti su di essi, è sempre risultato più facile riconoscerli piuttosto che definirli.

Flory⁷ ha definito un gel come una dispersione colloidale a due componenti: gelificante (“gelator”) e solvente, con una struttura continua di dimensioni macroscopiche che permane nel tempo di un esperimento ed ha un comportamento reologico simil-solido.

Il metodo più semplice e veloce per riconoscere un gel è comunque il cosiddetto “upside-down test”: tale prova consiste nel capovolgere il contenitore contenente il possibile gel e

¹ a) M. Suzuki, K. Hanabusa, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 967 and cited references. b) P. Dastidar, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 2699; c) M. George, R. G. Weiss, *Acc. Chem. Res.*, **2006**, 39, 489. d) *Molecular Gels, Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*; Weiss, R. G., Terech, P., Eds. Springer: Dordrecht, The Netherlands, **2006**.

² a) A. R. Hirst, B. Escuder, J. F. Miravet, D. K. Smith, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 8002. b) N. M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 821. e riferimenti ivi citati.

³ a) M. Shirakawa, N. Fujita, T. Tani, K. Kaneko, S. Shinkai, *Chem. Commun.*, **2005**, 4149. b) T. Suzuki, S. Shinkai, K. Sada, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 1043. c) V. K. Praveen, S. J. George, R. Varghese, C. Vijayakumar, A. Ajayaghosh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7542. d) J. Puigmarti-Luis, V. Laukhin, A. P. del Pino, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, E. Laukhina, D. B. Amabilino, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 238.

⁴ A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, C. Vijayakumar, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 109.

⁵ a) R. I. Petrova, J. A. Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1168. b) G. Wulff, B.-O. Chong, U. Kolb, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 2955. c) C. Thiot, M. Schmutz, A. Wagner, C. Mioskowski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 2868.

⁶ a) P. Mukhopadhyay, Y. Iwashita, M. Shirakawa, S.-I. Kawano, N. Fijuta, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1592. b) S. Bhuniya, B. H. Kim, *Chem. Commun.*, **2006**, 1842.

⁷ Flory, P. J. Introductory Lecture. Faraday Discuss. Chem. Soc. **1974**, 57, 7-18.

verificare che il fluire del solvente all'interno sia impedito. In questo caso, il materiale all'interno può essere considerato un gel, in caso contrario no.

1.2 “Gelators” a basso peso molecolare (LMWGs)

Oltre ai gel di natura polimerica in cui le macromolecole sono unite da legami chimici covalenti, esistono gel derivati da molecole a basso peso molecolare (LMWGs, Low Molecular Weight Gelators) capaci di gelificare solventi organici (“organogelator”) o acqua (“hydrogelator”).

I LMWGs formano gel sopramolecolari grazie ad interazioni non covalenti e hanno attirato molta attenzione nel corso degli ultimi anni in quanto rappresentano una nuova classe di materiali con diversi potenziali di applicazione, offrendo inoltre diversi vantaggi rispetto ai più comuni gel polimerici.

Ad esempio, per quel che concerne le applicazioni in campo biologico, vi è una costante sfida alla scoperta di nuovi polimeri biodegradabili da usare per il rilascio controllato di medicinali.⁸ Molecole gelificanti a basso peso molecolare possono superare questo problema, se derivate da componenti biocompatibili e, dato che sono mantenute assieme da forze non covalenti, permettono al corpo di degradarle facilmente.

In aggiunta, i LMWGs hanno catturato l'interesse scientifico da quando è stato compreso come la formazione di un gel e/o la sua reversibilità possano essere controllate dall'utilizzo di stimoli esterni, come ad esempio variazioni di temperatura,^{1,2b} di pH,⁹ luce,¹⁰ ultrasuoni,¹¹ interazioni ossido-riduttive, interazioni “host-guest”. Si è inoltre scoperto come fosse possibile rendere i gel sensibili a tali stimoli esterni tramite l'incorporazione sulle molecole “gelator” di unità recettrici o spettroscopicamente attive (foto-isomerizzabili).

⁸ A. Vintiloiu, J.-C. Leroux, *J. Control. Release*, **2008**, 125, 179.

⁹ a) Q. Chen, Y. Lv, D. Zhang, G. Zhang, C. Liu, D. Zhu, *Langmuir*, **2010**, 26, 3165. b) W. L. Leong, S. K. Batabyal, S. Kasapis, J. J. Vittal, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 8822. c) G. Palui, J. Nanda, S. Ray, A. Banerjee, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 6902. d) P. C. McCoy, F. Stomeo, S. E. Plush, T. Gunnlaugsson, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 4336.

¹⁰ J. J. D. de Jong, L. N. Lucas, R. M. Kellogg, J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Science*, **2004**, 304, 278. b) S. Yagai, T. Nakajima, K. Kishikawa, S. Kohmoto, T. Karatsu, A. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11134. c) S. Kume, K. Kuroiwa, N. Kimizuka, *Chem. Commun.*, **2006**, 2442.

¹¹ G. Cravotto, P. Cintas, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 2684.

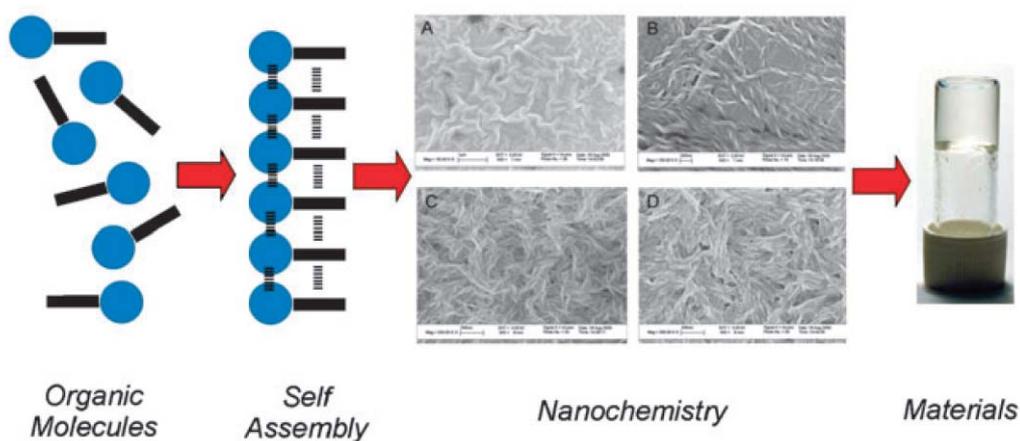
1.3 Processo di gelificazione

A livello molecolare il processo di gelificazione è dovuto all'immobilizzazione delle molecole di solvente nella rete tridimensionale (3D) da parte delle molecole del "gelator". Queste specie si auto assemblano tramite deboli interazioni non covalenti come ponti ad idrogeno, forze di Van der Waals, sovrapposizione di orbitali π - π , interazioni con metalli presenti nella struttura, ecc., e per azione di uno stimolo esterno.

Il processo inizia a livello molecolare quando le molecole appartenenti al "gelator" si identificano tra loro organizzandosi in un apparato mono-dimensionale (1D) di fibre che a loro volta si auto-assemblano in una rete di fibrille (3D) molto più grande e complessa di dimensioni nanometriche. L'intreccio ancora più complesso delle fibrille, dà origine ad una struttura visibile ad occhio nudo dall'aspetto simile ad un solido. Grazie quindi all'intricato reticolo di fibre e alle forze capillari che ne conseguono le molecole di solvente possono essere intrappolate all'interno del reticolo dando così origine al gel supramolecolare visibile a livello macroscopico (Fig. 1.1).

Quindi il solvente seppure mobile da un punto di vista molecolare, non può effettivamente spostarsi liberamente in quanto è trattenuto entro gli "spazi vuoti" della rete tridimensionale da una combinazione di forze capillari ed interazioni con la rete stessa.

Figura 1.1 Schema semplificato dei vari passaggi per la formazione di un gel¹²



¹² D. K. Smith *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 684-694

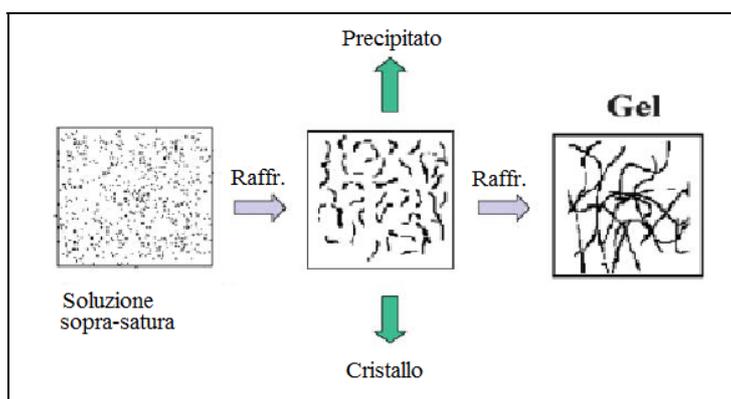
La gelificazione è un processo complesso e raramente prevedibile che avviene quando si crea un opportuno equilibrio tra i processi di cristallizzazione e solubilizzazione; quindi, per gelificare un dato solvente, una molecola deve possedere funzionalità che li permettono entrambi.

Per formare le interazioni non covalenti necessarie per formare un gel in molti “gelators” sono stati individuati diversi specifici gruppi funzionali o tipici frammenti molecolari:

- Ammidi (RCONHR') e uree (RNHCONHR) che possono dar luogo a legami ad idrogeno (C=O---H-N).
- Carboidrati, che contengono molti ossidrili (OH) capaci anch'essi di legami ad idrogeno.
- Steroidi e Sali biliari, che possiedono superfici idrofobiche.
- Basi nucleofile, che oltre a dare legami ad idrogeno possono formare interazioni di tipo π - π .
- Lunghe catene di alcani, che possono generare forze di van der Waals e interazioni solvo fobiche.

A livello pratico la formazione di un gel a partire da “gelators” a basso peso molecolare è spesso realizzata solubilizzando a caldo il gelator in un solvente appropriato e raffreddando la risultante soluzione isotropica sovrasatura a temperatura ambiente. Quando la soluzione calda si raffredda le molecole iniziano ad aggregarsi e vi sono tre possibili risultati (Fig. 1.2):

- Un'aggregazione altamente ordinata dà origine ad un cristallo.
- Un'aggregazione casuale dà origine ad un precipitato di tipo amorfo.
- Un processo di aggregazione intermedio tra quelli indicati prima dà origine alla formazione di un gel: in questo caso il completo volume del solvente risulta immobilizzato e riesce a sopportare l'intero suo peso senza collassare

Figura 1.2 Schema dei possibili esiti del raffreddamento di una soluzione sovrasatura¹³

1.4 Design di molecole gelificanti

Sebbene non siano ancora completamente delucidati i fattori chiave per il design di molecole capaci di gelificare solventi, si possono fare alcune considerazioni generali.

Innanzitutto la capacità di gelificare un determinato solvente dipende da diversi fattori. Infatti la natura del solvente (ovvero la polarità) svolge un ruolo fondamentale. Il design di un valido idrogelator implica un completo controllo delle interazioni idrofobiche, mentre i legami a idrogeno e le sovrapposizioni di orbitali π - π sono la via più comune di aggregazione quando si tratta di solventi organici.

Quindi differenze nella polarità di un solvente o nel suo comportamento protico (capacità di donare uno ione H^+) possono radicalmente modificare la morfologia della nanostruttura del gel o addirittura impedire la gelificazione del sistema.

Un altro importante aspetto che influenza il comportamento dei “gelators” è la densità elettronica: ad esempio diminuendo il numero dei suoi anelli aromatici un “gelator” può essere portato a sostanza non gelante, presumibilmente a causa della diminuzione delle sovrapposizioni di orbitali π - π .

Anche la geometria molecolare gioca un ruolo rilevante. Ingombro sterico, chiralità e la forma complessiva dei composti sono aspetti di cui tenere conto quando si progetta un nuovo organo- o idrogelificante.

La formazione dei gel è inoltre influenzata dalla concentrazione e, in generale, un’alta concentrazione del “gelator” incoraggia un alto grado di auto-assemblaggio.

¹³ N. M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem.Soc.Rev.* **2005**, 34, 821

Infine la temperatura, i gradienti di temperatura e l'eventuale presenza di co-solventi o "co-gelators", sono importanti parametri che possono influenzare o modificare il fenomeno della gelificazione. Alte temperature in genere sfavoriscono il processo di gelificazione in favore di un aumento dell'entropia.

Altri tipi di relazione possono comunque avere degli effetti sulla gelificazione, come ad esempio l'inclusione di ponti salini o la coordinazione di metalli. In quest'ultimo caso si prende in considerazione un'ulteriore classe di "gelators" ovvero i "metallo-gelators", caratterizzati dal contenere ioni metallici. Questi danno stimoli sensibili al gel che subisce una transizione solido-gel quando varia il numero di coordinazione o lo stato redox del metallo centrale.

Sostanzialmente una tipica molecola "gelator" deve :

- Essere Parzialmente solubile nel solvente (ma non completamente altrimenti vi si discioglierrebbe semplicemente).
- Essere Parzialmente insolubile nel solvente (ma neppure questa caratteristica deve essere troppo accentuata altrimenti si limiterebbe a precipitare o rimanere in fase solida).
- Avere la possibilità di formare con se stessa multipli legami non covalenti (legami a idrogeno e interazioni π - π per gli organogel (in solventi apolari) e interazioni idrofobiche per gli idrogel. I legami a idrogeno infatti perdono la loro forza in acqua a meno che molti di questi legami non si combinino in maniera cooperativa e vengano protetti dal solvente. Al contrario le interazioni idrofobiche, che mancano dell'abilità dei legami idrogeno a ordinarsi precisamente, diventano le forze più importanti in ambiente acquoso).
- Le interazioni non covalenti devono essere direzionali, volte alla formazione di fibre di dimensioni nanometriche.

Nel passato recente è stata scoperta la natura gelificante di molecole con una grande diversità strutturale, dai semplici alcani a molecole più complesse.

La scoperta di questo tipo di molecole è stata principalmente casuale (tipicamente dovuta a falliti tentativi di cristallizzazione). In ogni caso grazie alle nuove conoscenze sull'aggregazione molecolare acquisite negli ultimi anni è stato possibile iniziare la progettazione di molecole gelator attraverso l'introduzione di unità strutturali di cui si

conosce la capacità di promuovere aggregazioni mono-dimensionali, anche se non è stato ancora possibile stabilire regole generali da applicare al design molecolare.

1.5 Caratterizzazione reologica dei gel

La reologia è la scienza che studia lo scorrimento e la deformazione dei materiali.

Il termine è stato coniato dal professor Bingham del Lafayette College e questa definizione venne accettata quando venne fondata nel 1929 la Società Americana di Reologia¹⁴.

La caratterizzazione di un gel comprende tecniche spettroscopiche, quali IR, NMR, UV-vis e spettrofluorimetro e misurazioni reologiche.

Una definizione recente fatta da Burchard e Ross-Murphy¹⁵ dice che un gel mostra “un plateau nella parte reale del modulo complesso esteso oltre un apprezzabile range di frequenze cioè essi sono,[...] solidi viscoelastici”.

Una definizione successiva di Almdal¹⁶ e dei suoi collaboratori accetta, ma estende, sia la definizione precedente che quella di Flory⁷ e definisce come un gel sia un materiale tenero, solido o semisolido, che consiste in due o più componenti, uno dei quali è un liquido presente in quantità elevate.

I gel semisolidi inoltre sono caratterizzati dal “mostrare un spettro meccanico piatto osservato in un esperimento a taglio in regime oscillatorio”.

In altre parole, un gel deve mostrare un valore di G' (modulo elastico dinamico) con un plateau pronunciato che si estende a tempi dell'ordine di secondi e G'' (modulo di perdita dinamico) sensibilmente inferiore (circa 10 volte) a G' in questa regione per assicurare che sia semisolido e resiliente (ovvero capace di resistere ad urti improvvisi, le cosiddette forze impulsive, senza spezzarsi).

I materiali semisolidi possono presentare sia comportamenti di tipo liquido (viscoso) che di tipo solido (elastico): questi materiali sono detti viscoelastici e l'unica tecnica per caratterizzarne le proprietà rimane la reologia.

¹⁴ Barnes, H. A. Hutton, J. F. and Walters, K., *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam, **1989**

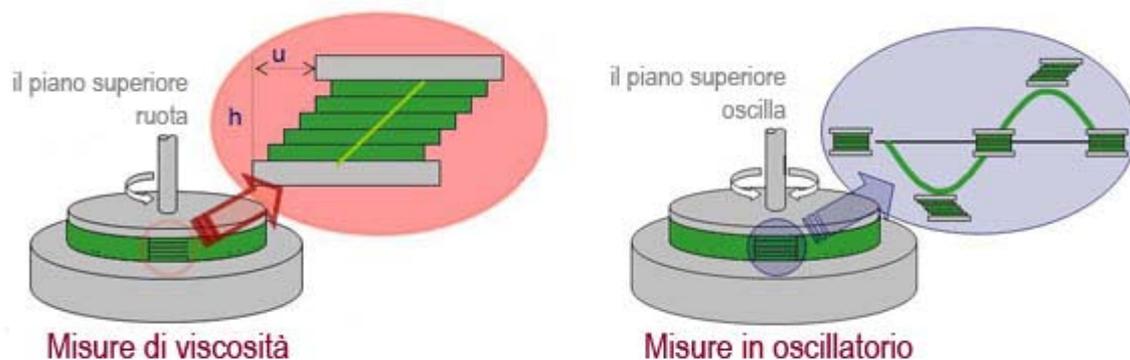
¹⁵ Burchard, W. And Ross-Murphy, S. B., in *Physical Networks: Polymers and Gels*, ed. W. Burchard and S. B Ross-Murphy. Elsevier Applied Science, Lnodon, **1990**, 1-14

¹⁶ Almdal, K., Dyre J., Hvidt, S. and Kramer, O., *Polym. Gels Netw.*, **1993**, 1, 5

Gli strumenti abili a misurare le proprietà reologiche sono i reometri (Figura 1.3). Di solito con il reometro si svolgono due classi di misure: misure di viscosità, per una valutazione delle proprietà di scorrimento, e misure in oscillatorio, per una valutazione delle proprietà di deformabilità della struttura del materiale, senza però arrivare allo scorrimento.

Sondando la struttura dei campioni si possono caratterizzare i comportamenti viscoelastici dei materiali su diverse scale temporali. Ad esempio, si può predire la stabilità di una sospensione, o quantificare l'indurimento di un materiale che polimerizza, oppure definire il valore minimo della sollecitazione esterna da applicare, lo "yield stress", in corrispondenza del quale si assiste alla transizione da un comportamento di tipo solido ad uno di tipo liquido. Per valori di sforzo inferiore allo "yield stress" il materiale si comporta essenzialmente come un solido, mentre per valori superiori inizia a fluire come un liquido. Il comportamento solido è associato all'elasticità: il materiale si deforma sotto l'applicazione di un carico e la deformazione è completamente recuperata quando la sollecitazione è rimossa. Il comportamento liquido è invece associato alla viscosità: il materiale si deforma in modo continuo quando è soggetto ad un'azione esterna, deformazione che non viene assolutamente recuperata una volta cessata la sollecitazione. Lo "yield stress" rappresenta quindi il valore dello stress in corrispondenza del quale si verifica la transizione tra il comportamento elastico dei solidi e quello viscoso dei liquidi¹⁷.

Figura 1.3 Schema della configurazione piatto-piatto di un reometro per misure di viscosità e in oscillatorio¹⁸.



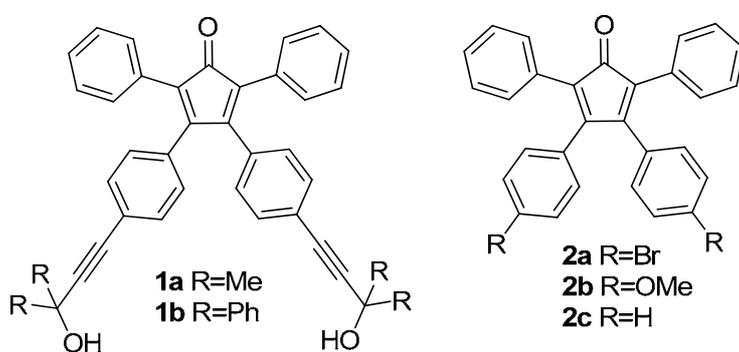
¹⁷ F. Micaelli, *Paste di cemento estrudibili: aspetti reologici*, Tesi università di Pisa, 2003, 2, 32-33

¹⁸ <http://www.alfatest.net/listing.asp?CatID=202>

1.6 Stato dell'arte

Studi pregressi¹⁹ del gruppo di ricerca dove ho svolto la tesi hanno riguardato la sintesi di una nuova classe di arilciclopentadienoni funzionalizzati **1**, (Figura 1.4), e lo studio dell'influenza dei sostituenti sugli anelli fenilici in posizione 3 e 4 sulla capacità di formazione di organogel.

Figura 1.4 Tetra-arilciclopentadienoni **1a-b** e **2a-c**



L'abilità dei ciclopentadienoni **1** e **2** di formare gel in vari solventi è stata investigata tramite il metodo standard del riscaldamento-raffreddamento.

Una quantità pesata dei composti **1** e **2** in 0,5 ml di differenti solventi sono stati scaldati con una pistola termica in fiale di vetro chiuse fino ad ottenere una soluzione liquida. I campioni sono stati lasciati raffreddare a temperatura ambiente e dopo un certo periodo di tempo la formazione degli "organogels" è stata verificata tramite il test "upside-down".

Come riportato in Tabella 1.1, solo **1a** ha dato risultati soddisfacenti gelificando il toluene e solventi polari come l'acetonitrile (ACN) e MeNO₂ (Tabella 1.1, voci 1-3), mentre gli altri derivati sono risultati essere o troppo solubili nei solventi testati, o sono precipitati dopo il raffreddamento. Pertanto, la presenza di un gruppo etinil-dimetil-idrossi in posizione *para* degli anelli fenilici in posizione 3- e 4- (come per il derivato **1a**) è necessaria per garantire l'organo-gelificazione.

¹⁹ M. Boiani, A. Baschieri, C. Cesari, R. Mazzoni, S. Stagni, S. Zacchini, L. Sambri *NewJ. Chem.*, **2012**, *36*, 1469–1478

Infatti, il composto **1b** ottenuto sostituendo i due metili con due anelli fenilici, ha dimostrato di essere molto più solubile negli idrocarburi aromatici. D'altra parte, la presenza dell'alcol alchilico risulta vincolante: l'assenza di sostituenti (**2c**) o la presenza di bromuro o del gruppo metossi (**2a** e **2b**) fa sì che il prodotto sia totalmente incapace di dare organo-gelificazione. Tutti i composti testati risultano essere solubili a temperatura ambiente in DMF, THF e DCM, e insolubili in esano.

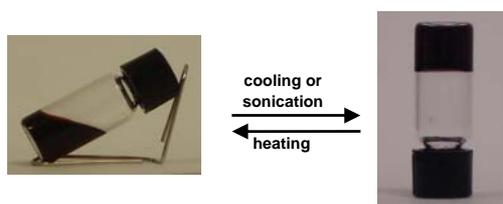
Tabella 1.1 Abilità di gelificare dei composti **1a-b** e **2a-c** in diversi solventi

Rif.	Solvente	Stato di 1a ^[a]	Stato di 1b	Stato di 2a	Stato di 2b	Stato di 2c
1	Toluene	G	S	P	S	S
2	MeNO ₂	G	S	P	P	P
3	ACN	G	S	S	P	P
4	MeOH	S	P	I	P	-

[a] G=gel; P=precipitato; S=solubile; I=insolubile

Successivamente l'abilità gelificante di **1a** è stata testata su una più ampia schiera di solventi. Come riportato in Tabella 1.2, scaldando in diversi idrocarburi aromatici e solventi polari si sono ottenute soluzioni trasparenti, che, dopo un lento raffreddamento a temperatura ambiente, hanno formato gel stabili e di un rosso scuro trasparente. Il processo sol-gel risulta essere reversibile (Figura 1.5) e i gel stabili per più di quattro mesi.

Figura 1.5 Esempio del comportamento di risposta agli stimoli di **1a** in MeNO₂



La temperatura di transizione di fase sol-gel (T_g) è stata misurata, per i diversi campioni, con il metodo dell'inversione del tubo e la concentrazione critica del gel (CGCs) è stata anch'essa misurata (Tabella 1.2). È interessante notare come CGCs diminuisca drasticamente, in quasi tutti i casi, se la soluzione calda viene direttamente sottoposta a ultrasuoni (0.78 W cm^{-2} , 37 kHz) per 2 minuti in un bagno a 25°C. La gelificazione

avviene pochi minuti dopo la sonicazione. Nel caso dell'ACN si è però ottenuto un precipitato.

E' ben noto come gli ultrasuoni possano indurre la gelificazione imponendo un certo ordine alle molecole che possono auto-assemblarsi. In questo caso il rapido raffreddamento assieme alla sonicazione hanno presumibilmente fornito a **1a** la giusta energia per aggregarsi anche a concentrazioni²⁰ più basse.

Come ci si potrebbe aspettare il valore più basso di CGCs ottenuto dopo la sonicazione porta ad una diminuzione anche nel corrispondente T_g (vedi Tabella 1.2). In ogni caso, l'irradiazione con ultrasuoni di una sospensione di **1a** eseguita a temperatura ambiente non dà luogo ad una soluzione, motivo per cui la fase di riscaldamento è essenziale.

Si può inoltre notare come **1a** possa gelare sia solventi aromatici polari che apolari, per di più l'aumentare del numero di sostituenti metilici sull'anello aromatico, dal toluene all'*m*-xilene, abbassa il CGCs. Questo comportamento si può spiegare in termini di stericità, interazioni π - π e CH- π tra **1a** e le molecole di solvente.

Tabella 1.2 Proprietà dei **1a**-gel in diversi solventi prima e dopo la sonicazione

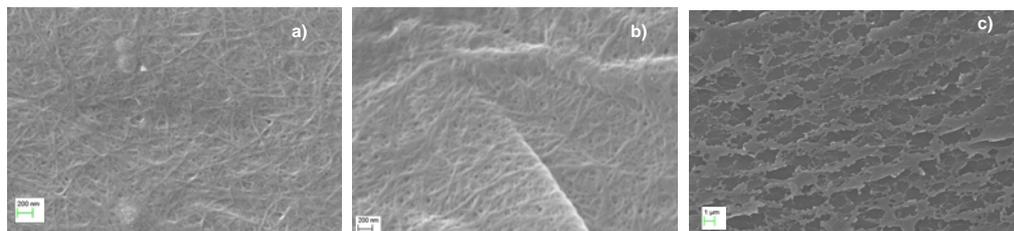
Solvente	CGC ^[a] (mM) dopo raffreddamento	T_g ^[b] (°C) dopo raffreddamento	CGC (mM) dopo sonicazione	T_g (°C) dopo sonicazione
Benzene	19.5	53	19.5	-
Toluene	12.6	50	9.90	40
<i>o</i> -xilene	14.3	59	12.2	50
<i>m</i> -xilene	8.50	56	5.80	49
MeNO ₂	8.70	48	7.00	44
ACN	23.7	48	-	-

[a] CGC = concentrazione critica del gel. [b] T_g = temperatura di gelificazione

La microscopia elettronica fornisce una via diretta per investigare la morfologia dello "scheletro" di un gel, come si può vedere in Figura 1.6 le immagini ricavate tramite *scanning electron microscopy* (SEM) offrono informazioni strutturali sull'architettura a fili del gel ricavato da **1a**.

²⁰ G. Cravotto, P. Cintas, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37,664

Figura 1.6 Immagini gel dello xerogel di **1a** in a) MeNO₂ ; b) ACN ; c) *o*-xilene



L'importanza dei materiali “soft “ dipende dalla loro abilità di rispondere a stimoli esterni, che possono essere anche di natura chimica. In particolare, è stata data molta attenzione di recente alle proprietà di risposta dei gel agli anioni^{21,22,23}.

Quindi è stato studiato il comportamento degli organogel di **1a** in toluene, ACN e MeNO₂ dopo l'aggiunta di 1 equivalente di vari sali di tetrabuttilammonio.

Solo l'aggiunta di tetrabuttilammonio fluoruro (TBAF) porta a una rapida trasformazione dei gel in una soluzione, in tutti i solventi esaminati. Infatti, i gel rimangono inalterati dopo l'aggiunta degli altri sali (Cl⁻, Br⁻, I⁻), e mantengono la loro abilità di risposta alla temperatura anche dopo diversi giorni.

Tale risultato indica chiaramente una risposta selettiva specifica del **1a**-gel alla presenza dell'anione fluoruro che comporta una transizione visibile a occhio nudo del gel a soluzione. Il collasso del gel può essere presumibilmente ascrivito alla rottura dei legami a idrogeno che stabilizzano la sovrastruttura dei gel.

In particolare, si è osservato un cambio di colore della soluzione, da rosso scuro a giallo-arancio, probabilmente dovuto all'estrazione di protoni dal gel a opera degli ioni fluoruro, che comporta la decomposizione di **1a** a una miscela complessa di natura indefinita.

²¹ H. Maeda, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11274

²² V. Lozano, R. Hernández, A. Ardà, J. Jiménez-Barbero, C. Mijangos, M. -J. Pérez-Pérez, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 8862

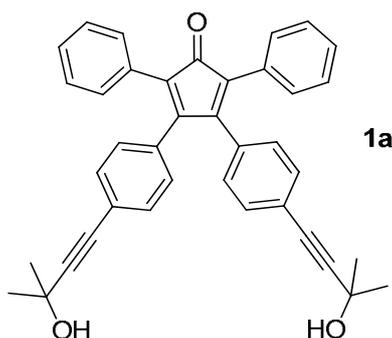
²³ G. O. Lloyd, J. W. Steed, *Soft Matter*, **2011**, 7, 75

2. SCOPO DELLA TESI

Studi pregressi del gruppo di ricerca dove ho svolto la tesi hanno verificato la capacità del tetra-arilciclopentadienone **1a** (Figura 2.1) di funzionare come gelificante di solventi organici, tra cui nitrometano, toluene e acetonitrile. I gel ottenuti sono sensibili a stimoli esterni quali la temperatura, gli ultrasuoni e anioni diversi e sono stati caratterizzati con tecniche spettroscopiche, quali IR, NMR, UV-vis e spettrofluorimetro, ma non reologiche.

Parte del mio lavoro di tesi, quindi, ha riguardato la caratterizzazione dal punto di vista reologico dei gel di **1a**, in vari solventi, con e senza l'aggiunta di diversi sali di tetrabutylammonio.

Figura 2.1



Inoltre sono state effettuate prove preliminari di riconoscimento cationico aggiungendo a gel di **1a** in MeNO₂ diversi bromuri.

Si è altresì deciso di studiare l'influenza dei sostituenti sui fenili in posizione 3 e 4 sull'abilità di dare organogel se sottoposti a opportuni stimoli provando a sintetizzare nuove molecole con diversi sostituenti.

Infine, partendo dal precursore di **1a** si è deciso di sintetizzare nuovi composti imidazolici per studiare l'influenza del gruppo carbonilico sulla capacità di organogelificare determinati solventi organici.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Caratterizzazione reologica del gel-**1a**

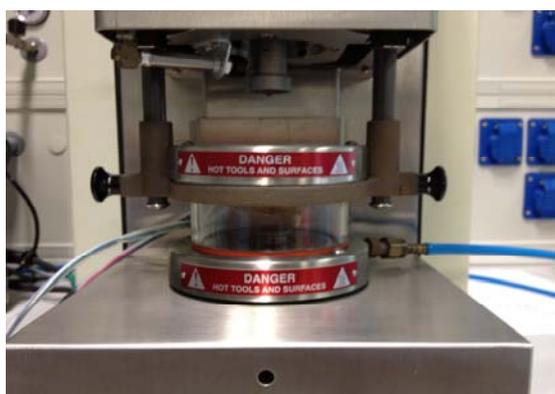
Partendo dalla definizione di gel data da Almdal¹⁶ e i suoi collaboratori sono state effettuate le misure reologiche su tre campioni di gel ottenuti dal gelator **1a** in tre solventi diversi (Tabella 3.1) per verificare se i criteri che il materiale deve soddisfare per essere classificato come gel erano rispettati.

Tabella 3.1 Creazione di gel per analisi reologiche

Rif.	GELATOR	QUANTITA'	SOLVENTE	QUANTITA'
GAG(a)	1a	0,0218 g 0,0397 mmol	ACN	1,00 ml
GAG(b)	1a	0,0108 g 0,0197 mmol	Toluene	1,00 ml
GAG(c)	1a	0,0082 g 0,015 mmol	MeNO ₂	1,25 ml

Le misure sono state effettuate con un reometro SR5 della Rheometrics Scientific (strumento a controllo di stress) con configurazione piatto-cono, diametro 25 mm e controllo della temperatura mediante resistenze elettriche (piatto inferiore riscaldato direttamente, cono superiore riscaldato indirettamente). Tutte le prove sono state condotte alla temperatura di 25 °C. Questo tipo di termoregolazione è pensato per operare a temperatura elevata (materiali polimerici in fuso); tuttavia la temperatura del laboratorio risultava essere inferiore (intorno ai 20 °C) e quindi il controllo di temperatura a 25 °C è stato mantenuto per tutte le misure così da ridurre la perdita di solvente per evaporazione, durante le misure l'anello in plastica trasparente che racchiude il piatto-cono è stato tenuto abbassato.

Figura 3.1 Immagine della testa di chiusura del reometro con anello trasparente abbassato



3.1.1 Prove reologiche su GAG(a) in ACN

Questo campione è quello che mostrava la maggiore compattezza secondo un giudizio qualitativo, a vista.

La Figura 3.2 si riferisce alla prima scansione su questo materiale effettuata in condizioni di deformazione costante pari a 1% e frequenza crescente (esperimento “stress-controlled”). I valori di G' rispetto a G'' sono in accordo con un comportamento del materiale tipo gel, almeno fino a circa 100 rad/s, mentre a 158 rad/s i valori dei due moduli sono quasi uguali. Dopo la prima misura le prove sono state ripetute altre due volte per determinare se la prima misura avesse determinato trasformazioni irreversibili nel materiale. Nella Figura 3.3 sono riportate la seconda e terza scansione in confronto alla prima (è riportato solo il valore di G'). Rispetto alla prima scansione si osserva un modesto incremento di G' , ma tra la seconda e la terza prova non ci sono sostanziali differenze, almeno fino a 100 rad/s.

Figura 3.2 Grafico scansione di frequenza per il campione GAG(a)

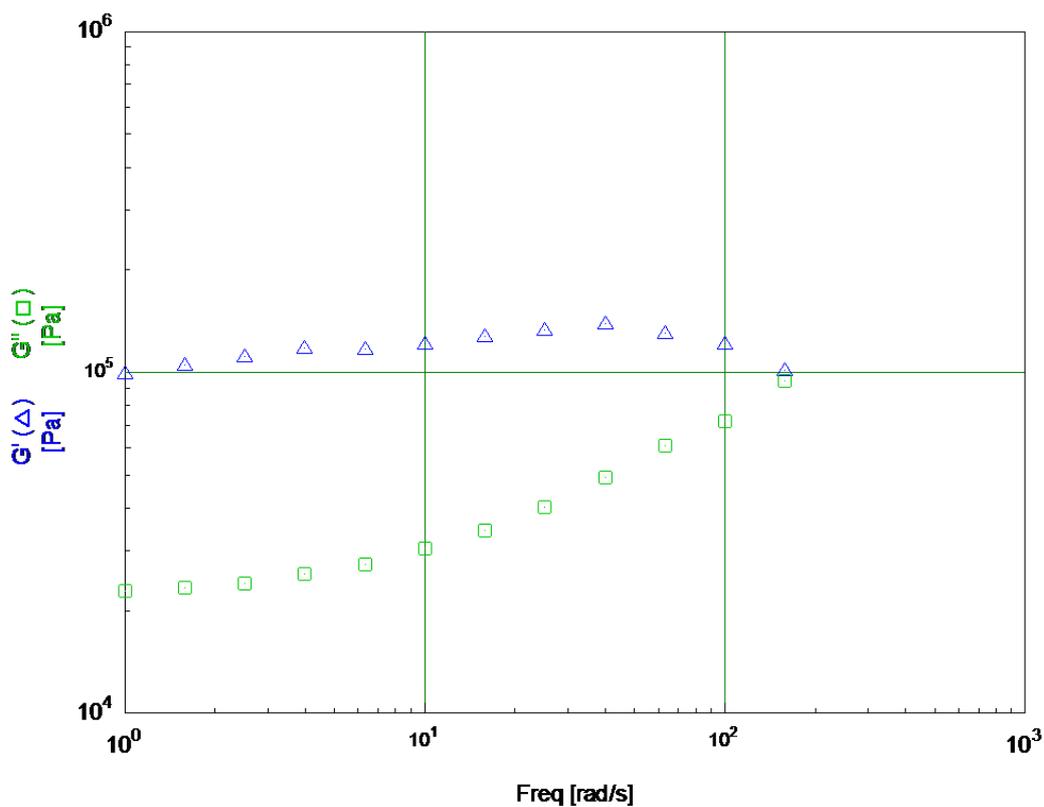
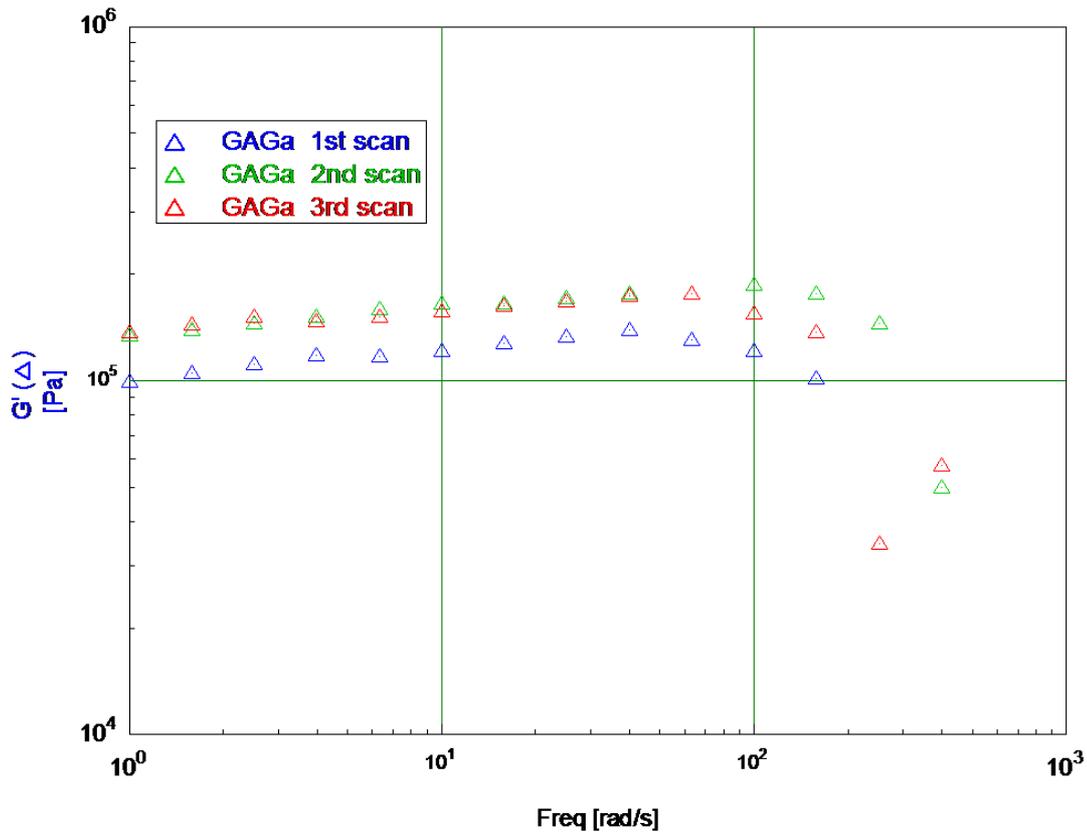


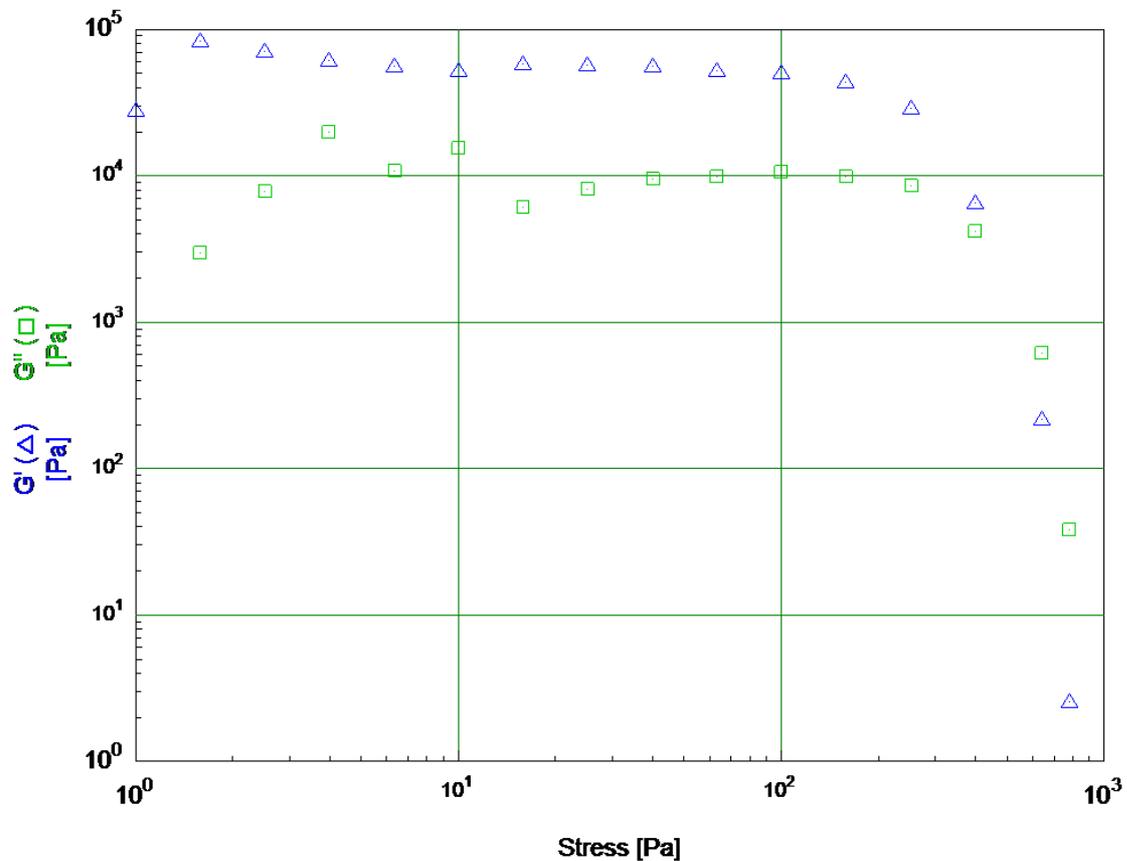
Figura 3.3 Grafico scansione di frequenza di confronto delle tre prove



Sullo stesso campione di gel è stata infine condotta una scansione di sforzo (stress sweep) a frequenza costante pari a 6.28 rad/s (in condizioni di “strain control”). Questo tipo di prova ha lo scopo di determinare la tensione di snervamento, σ_{yield} “yield stress”, per stabilire un limite superiore di comportamento viscoelastico lineare del gel e anche un limite di sforzo a cui la struttura del gel comincia a rompersi.

La Figura 3.4 riporta il risultato della prova. Si può osservare che i valori di G' restano quasi invariati fino a valori di sforzo di 250 Pa e poi iniziano a diminuire rapidamente. Scegliendo di individuare la tensione di snervamento come quel valore che determina una repentina diminuzione di due decadi del valore di G' , allora per il campione GAG(a) σ_{yield} è pari a 640 Pa.

Figura 3.4 Grafico scansione di stress di GAG(a)

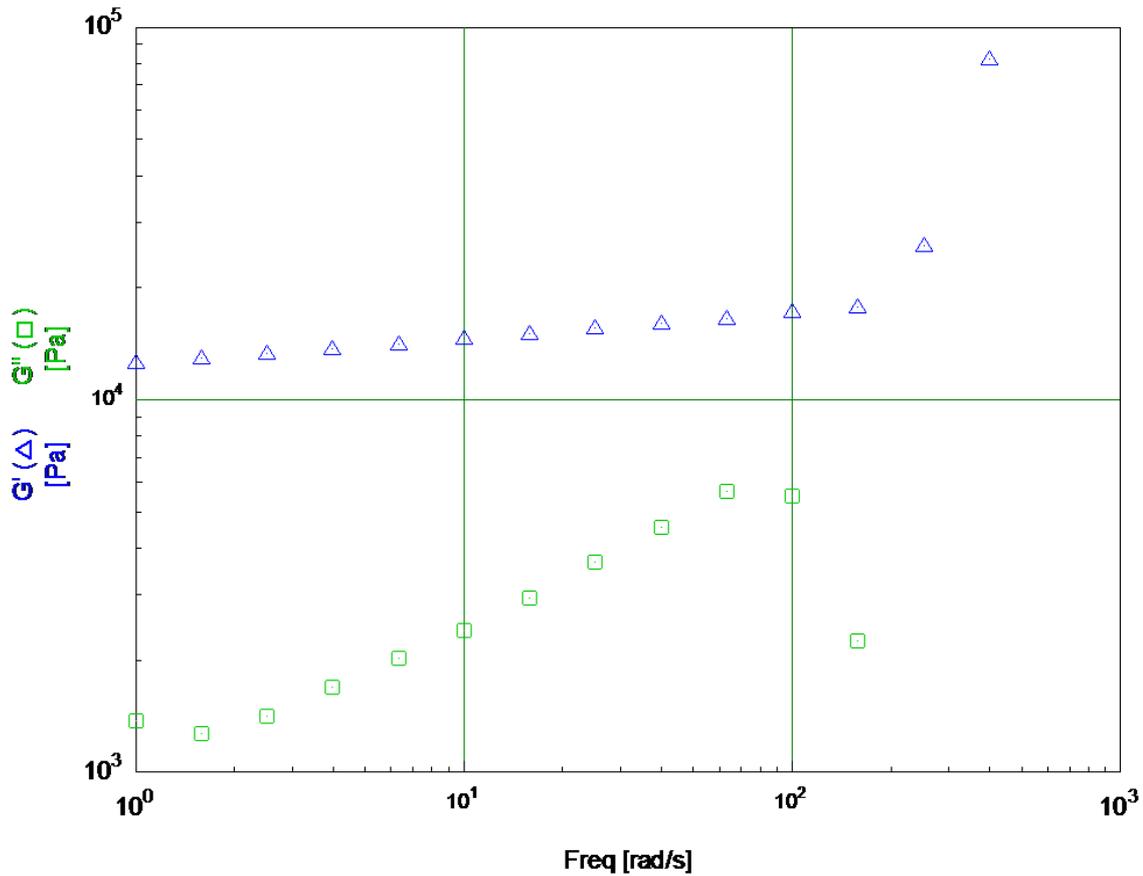


3.1.2 Prove reologiche su GAG(b) in Toluene

Le analisi effettuate sono state fatte seguendo gli stessi criteri usati per il campione precedente. La Figura 3.5 si riferisce alla prima scansione effettuata anch'essa (come nel caso precedente) in condizioni di deformazione costante pari a 1% e frequenza crescente (esperimento "stress-controlled").

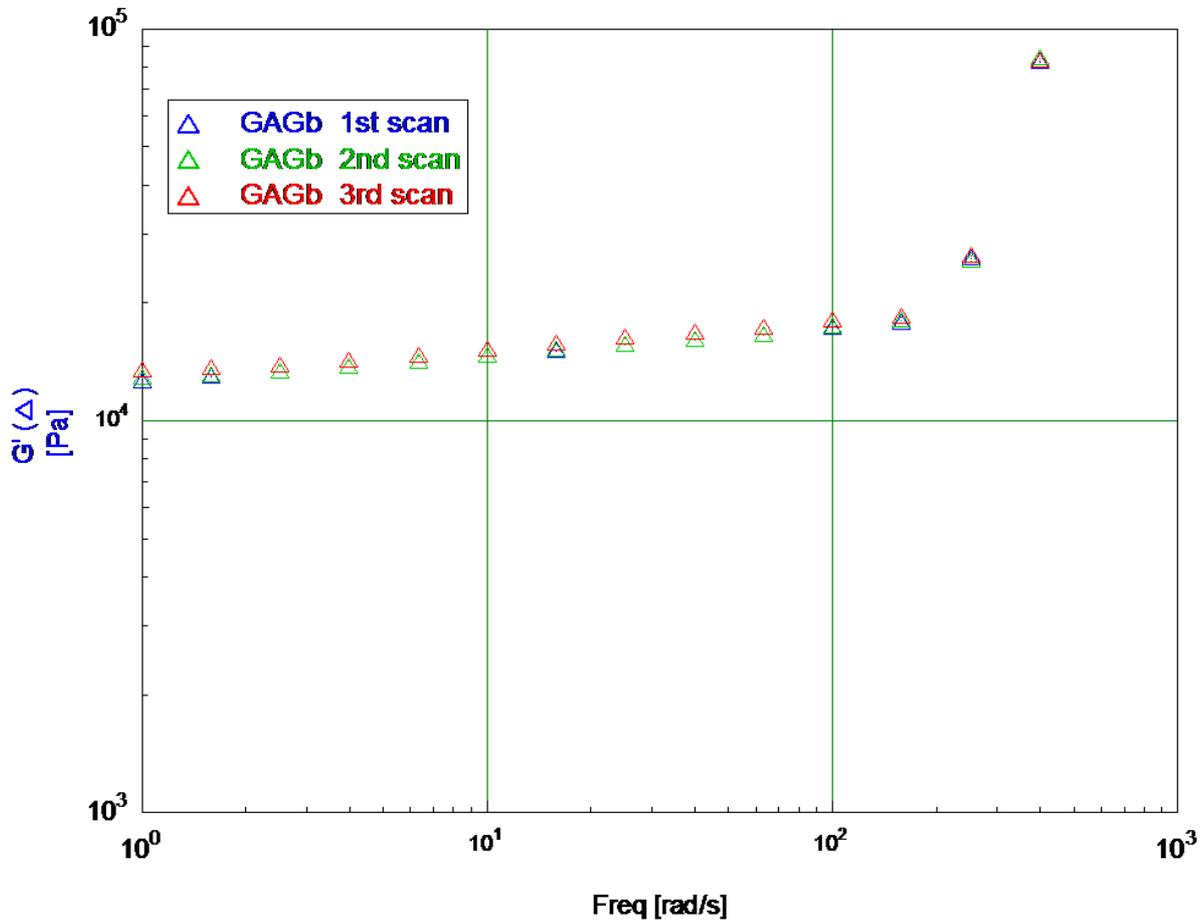
Anche in questo caso i valori di G' rispetto a G'' sono in accordo con un comportamento del materiale di tipo gel, almeno fino a 100 rad/s, dopo tale frequenza lo strumento non ha più acquisito valori accettabili.

Figura 3.5 Grafico scansione di frequenza per il campione GAG(b)



Nella Figura 3.6 sono invece riportate la seconda e la terza scansione in confronto alla prima (anche in questo caso per facilitare la lettura è riportato solo il modulo G'). Le tre scansioni mostrano valori praticamente identici non si sono quindi registrati particolari cambiamenti tra le prove.

Figura 3.6 Grafico scansione di frequenza di confronto delle tre prove

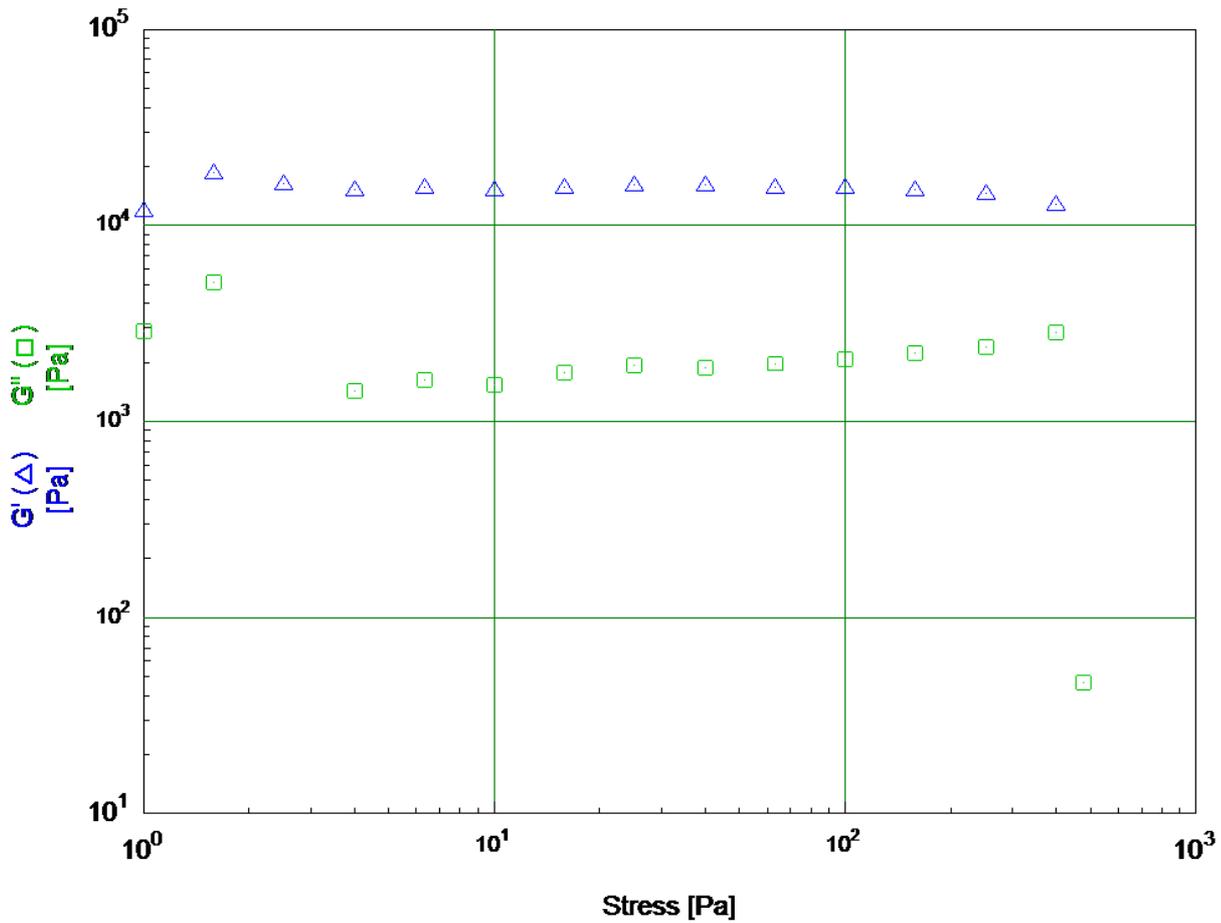


Come nel caso precedente sullo stesso campione di gel è stata infine condotta una “stress sweep” a frequenza costante pari a 6.28 rad/s in condizioni di controllo della deformazione (“strain control”).

La Figura 3.7 riporta il risultato della prova. Si può osservare che i valori di G' restano quasi invariati fino a valori di sforzo di circa 400 Pa e poi diminuiscono drasticamente.

Per il campione GAG(b) σ_{yield} è pari a circa 410 Pa.

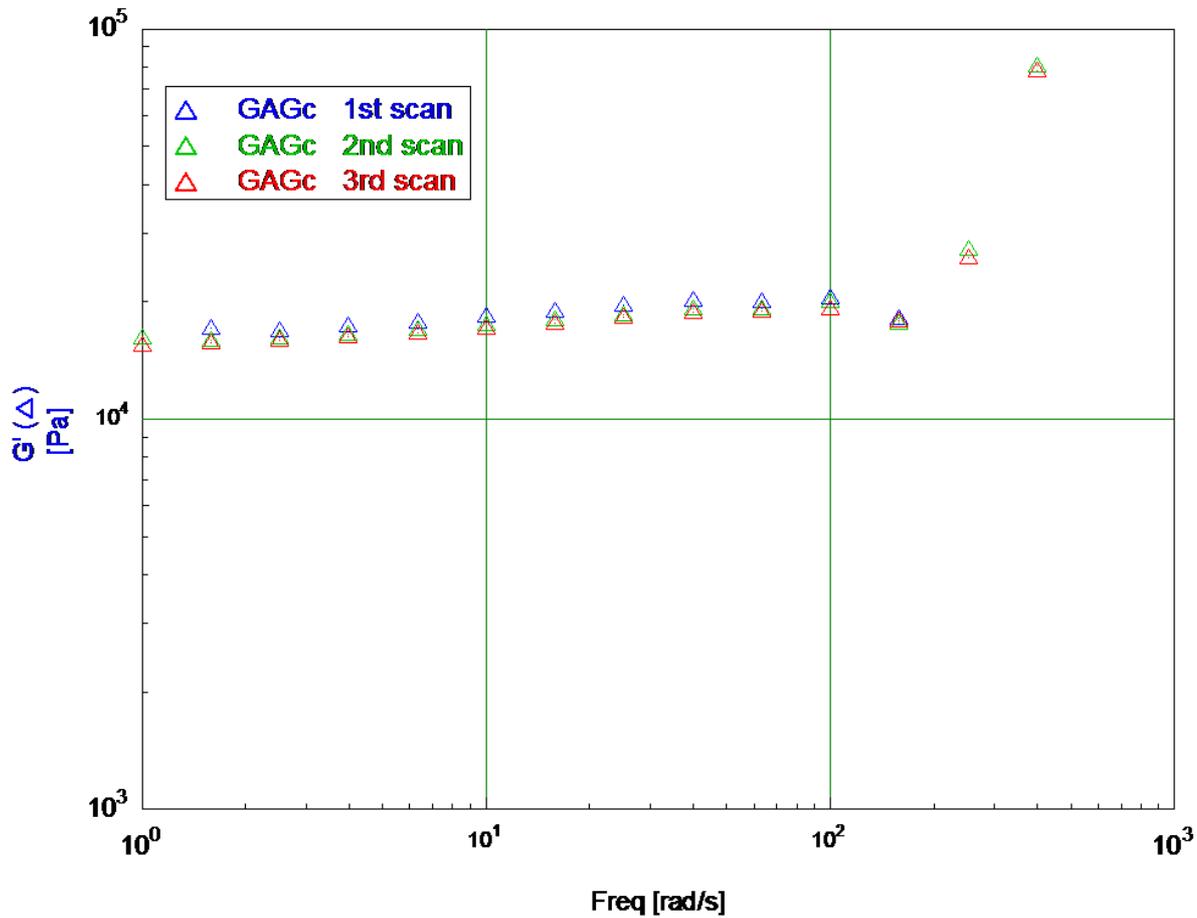
Figura 3.7 Grafico scansione di stress per il campione GAG(b)



3.1.3 Prove reologiche su GAG(c) in MeNO₂

Le misure sono state ripetute per l'ultimo campione di gel, alle stesse condizioni dei due test precedenti. In Figura 3.8 sono riportati i valori di G' per le tre scansioni in successione. Le differenze sono minime, però il modulo G' diminuisce passando dalla prima alla seconda e quindi alla terza scansione. Questo comportamento è opposto rispetto a quello osservato per i campioni di gel in ACN e in toluene.

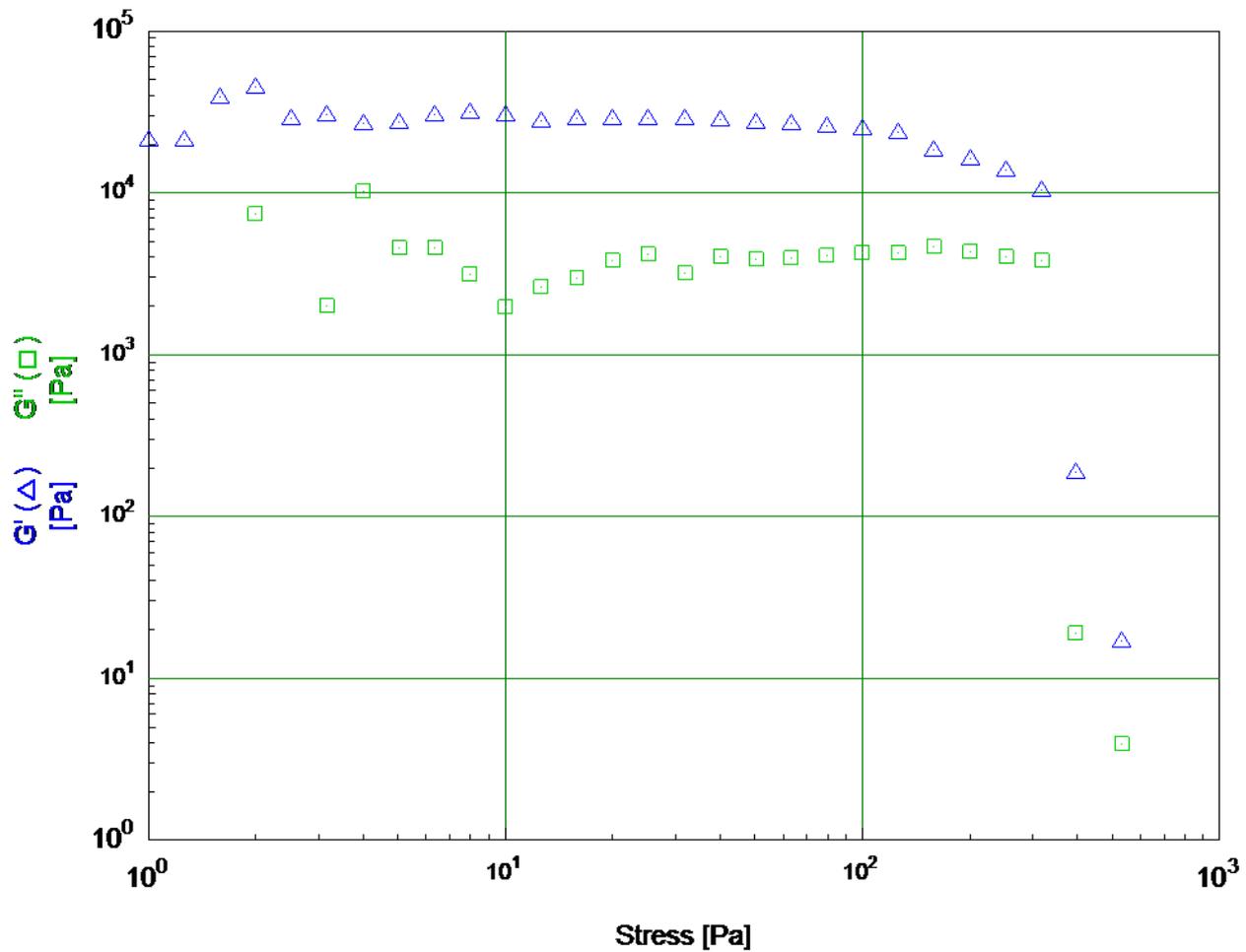
Figura 3.8 Grafico scansione di frequenza di confronto delle tre prove



La Figura 3.9 riporta infine la “stress sweep”. L’andamento risulta lineare, a parte un paio di punti a valori di stress molto bassi. Nella fase di rottura del gel, lo stress cala improvvisamente a 320 Pa, ritorna quindi a valori più bassi nonostante le condizioni della prova impongano stress crescente.

Tale valore può quindi essere considerato un buon indicatore per lo σ_{yield} .

Figura 3.9 Grafico scansione di stress per il campione GAG(c)



3.1.4 Riconoscimento anionico: prove reologiche

L'importanza dei materiali morbidi dipende dalla loro abilità di rispondere a stimoli esterni che possono essere anche di natura chimica. In particolare recentemente è stata posta molta attenzione al riconoscimento di anioni o cationi da parte dei gel.

Per questo il gruppo di ricerca dove ho svolto la mia tesi ha studiato il comportamento degli organogel di **1a** in toluene, ACN e MeNO₂ dopo l'aggiunta di 1 equivalente di sali di tetrabuttilammonio, come detto nell'introduzione. I campioni addizionati di bromuro, cloruro e ioduro hanno mostrato come i gel rimanessero inalterati mantenendo la loro abilità di risposta alla temperatura anche dopo diversi giorni (mentre il tetrabuttilammonio fluoruro veniva riconosciuto dal gel provocandone la rottura).

Si è deciso quindi di effettuare le stesse prove reologiche descritte in precedenza su questi nuovi gel per studiare eventuali variazioni del comportamento reologico.

Sono quindi stati preparati tre campioni di gel-**1a** per ogni solvente e vi si sono aggiunti tre diversi sali di tetrabutylammonio (Tabelle 3.2 e 3.3).

1 equivalente di sale solido è stato aggiunto sulla superficie superiore del gel. Le soluzioni sono state ribaltate dopo 24 h per determinare la transizione soluzione-gel, e la reversibilità della gelificazione è stata ripetuta altre tre volte.

Purtroppo, per quanto concerne i campioni in toluene e ACN è risultato impossibile realizzare le misurazioni reologiche in quanto i gel risultavano essere più morbidi e meno compatti dei precedenti, e quindi questa fragilità ha impedito ai gel di poter essere maneggiati.

Tabella 3.2 Gel in toluene e ACN con aggiunte di sali di tetrabutylammonio per analisi reologiche

Rif.	GELATOR	QUANTITA'	SOLVENTE	QUANTITA'	SALE	QUANTITA'
GAG8	1a	0,0139 g 0,0253 mmol	toluene	1,5 ml	Bu ₄ N ⁺ I ⁻	0,0094 g 0,025 mmol
GAG9	1a	0,0140 g 0,0255 mmol	toluene	1,5 ml	Bu ₄ N ⁺ Br ⁻	0,0082 g 0,025 mmol
GAG10	1a	0,0140 g 0,0255 mmol	toluene	1,5 ml	Bu ₄ N ⁺ Cl ⁻	0,0070 g 0,025 mmol
GAG11	1a	0,0263 g 0,0479 mmol	ACN	1,5 ml	Bu ₄ N ⁺ I ⁻	0,0177 g 0,0479 mmol
GAG12	1a	0,0260 g 0,0474 mmol	ACN	1,5 ml	Bu ₄ N ⁺ Br ⁻	0,0154 g 0,0477 mmol
GAG13	1a	0,0262 g 0,0477 mmol	ACN	1,5 ml	Bu ₄ N ⁺ Cl ⁻	0,0133 g 0,0480 mmol

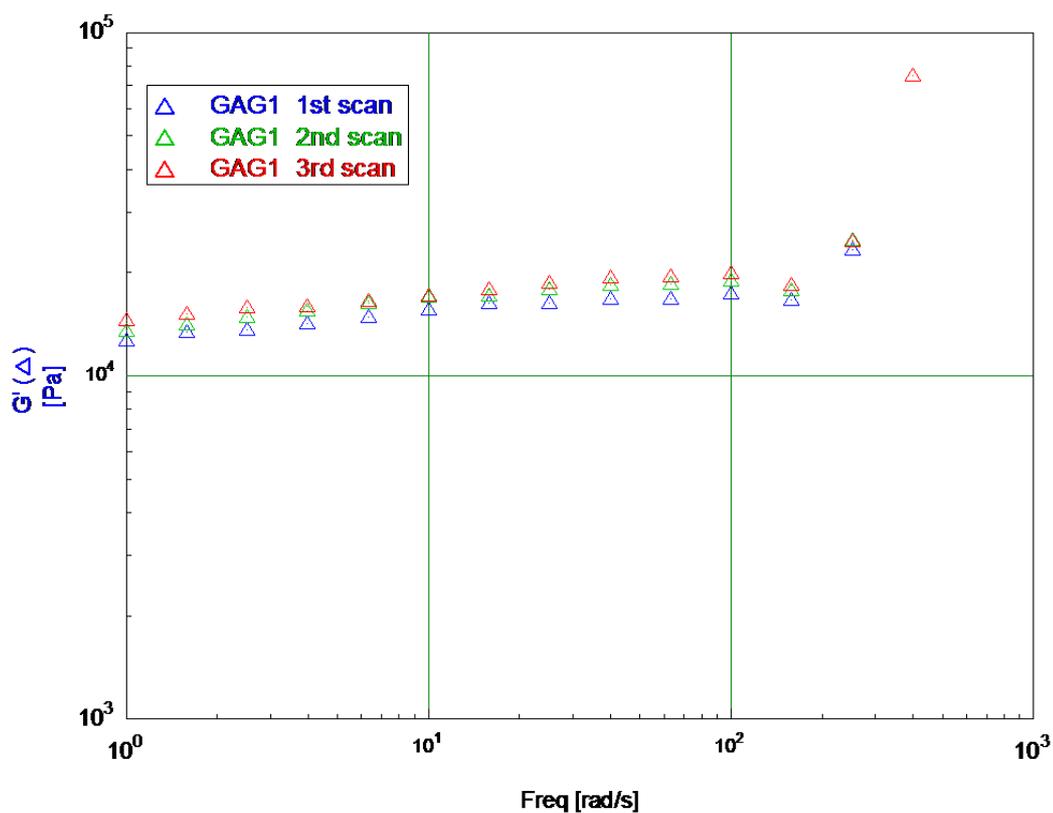
Per quanto riguarda i campioni in MeNO₂ (Tabella 3.3) l'aggiunta dei sali di tetrabutylammonio non ha comportato un aumento della fragilità dei gel sui quali si sono quindi potute effettuare le misure reologiche, con lo stesso strumento delle precedenti e nelle stesse condizioni.

Tabella 3.3 Gel con aggiunte di sali di tetrabutylammonio per analisi reologiche

Rif.	GELATOR	QUANTITA'	SOLVENTE	QUANTITA'	SALE	QUANTITA'
GAG1	1a	0,0986 g 0,0179 mmol	MeNO ₂	1,5 ml	Bu ₄ N ⁺ I ⁻	0,0066 g 0,019 mmol
GAG3	1a	0,0985 g 0,0179 mmol	MeNO ₂	1,5 ml	Bu ₄ N ⁺ Br ⁻	0,0058 g 0,018 mmol
GAG4	1a	0,0988 g 0,0180 mmol	MeNO ₂	1,5 ml	Bu ₄ N ⁺ Cl ⁻	0,0049 g 0,018 mmol

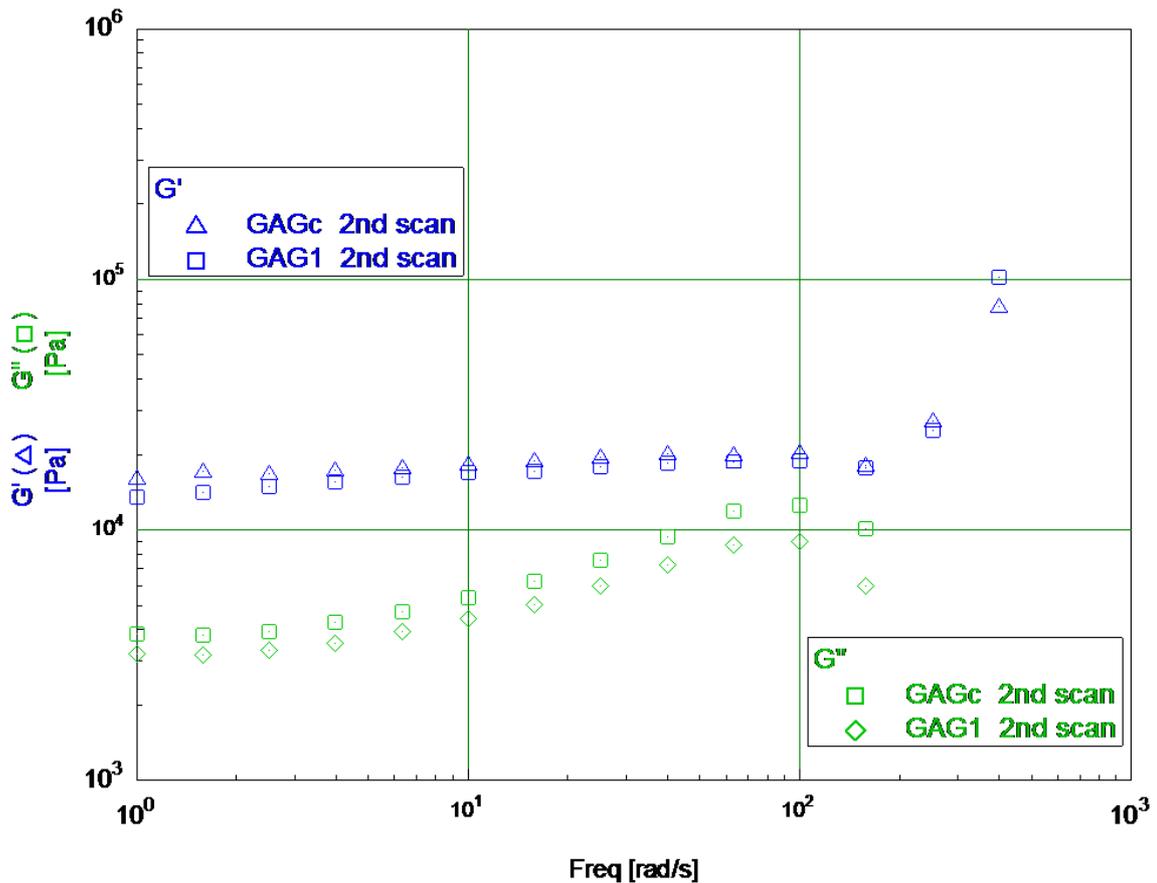
3.1.5 Prove reologiche su GAG1

In Figura 3.10 è riportato il confronto tra le tre scansioni in serie: si osserva un piccolo aumento di G' tra la prima e la seconda scansione, poi tra quest'ultima e la terza le differenze sono minime. Il comportamento è diverso da quello osservato in occasione delle misure precedenti in cui ha mostrato una diminuzione rispetto alla sequenza di scansione.

Figura 3.10 Grafico scansione di frequenza per il campione GAG1

Nella Figura 3.11 sono riportati i valori di G' e G'' per le seconde scansioni del GAG(c) rispetto al GAG1. I valori sono leggermente superiori per il primo gel, ma le differenze sono davvero minime, entro il limite degli errori sperimentali. Quindi l'aggiunta dell'anione non pare abbia avuto effetti sui moduli G' e G'' .

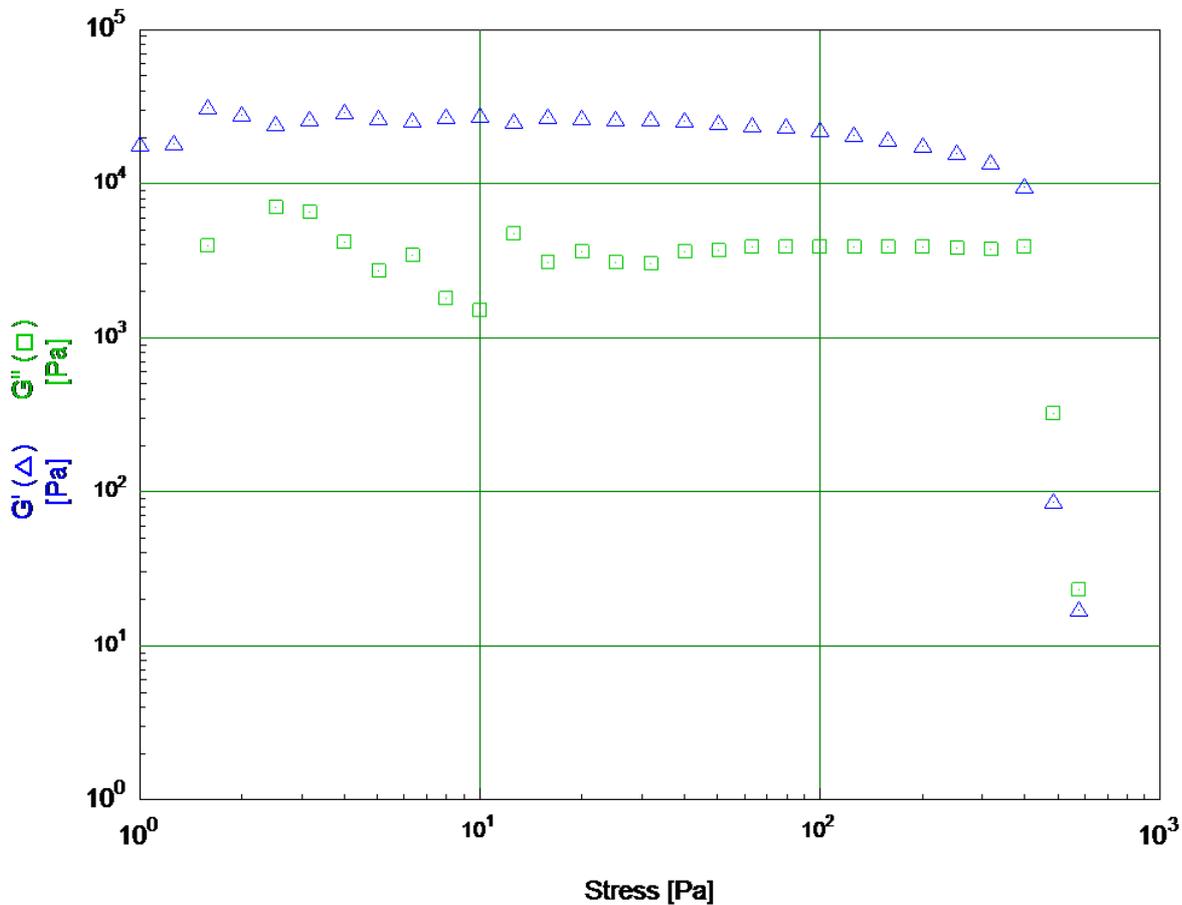
Figura 3.11 Grafico scansione di frequenza di confronto tra GAG(c) e GAG1



Si è quindi svolta la prova per determinare il limite di stress che può sopportare il gel prima di collassare (Figura 3.12).

Nella fase di rottura del gel, lo stress cala improvvisamente a circa 400 Pa, ritorna infatti a valori più bassi anche se le condizioni della prova impongono stress crescente (come era già avvenuto con GAG(c)). Il valore di σ_{yield} per questo gel, 400 Pa, è quindi superiore a quello di 320 Pa determinato per GAG(c) e questo effetto, ovvero un aumento della resistenza allo stress, potrebbe essere indotto dall'anione.

Figura 3.12 Grafico scansione di stress del campione GAG1



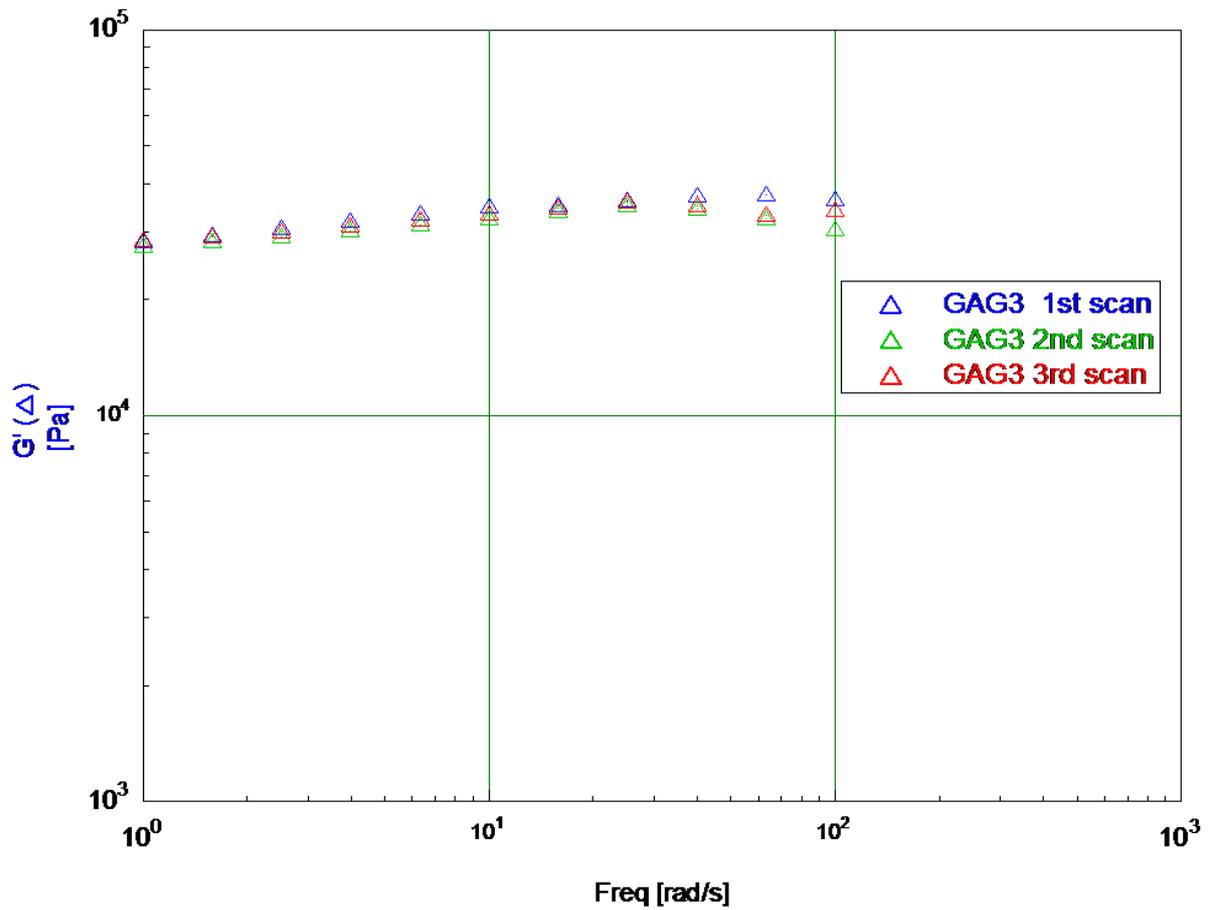
3.1.6 Prove reologiche su GAG3

Nella Figura 3.13 è riportato il confronto tra le tre scansioni di frequenza effettuate in successione per il campione GAG3. I valori di G' tra le tre scansioni sono molto vicini tra loro, si può notare come a bassa frequenza i valori siano quasi sovrapposti e presentino un andamento analogo a quello per GAG(c), ovvero una lieve diminuzione di G' dalla prima alla terza scansione (Figura 3.8). Per il campione GAG3 i valori di G' misurati sono più elevati rispetto al campione GAG(c).

Si può infatti notare come alla frequenza di 10 rad/s i valori di G' sono pari a 35000 e 18000 Pa, rispettivamente. Questi risultati indicano che il gel con Br^- ha un modulo elastico a taglio migliore.

Le tre misure si sono interrotte a 100 rad/s, frequenza oltre la quale lo strumento non ha più acquisito valori accettabili.

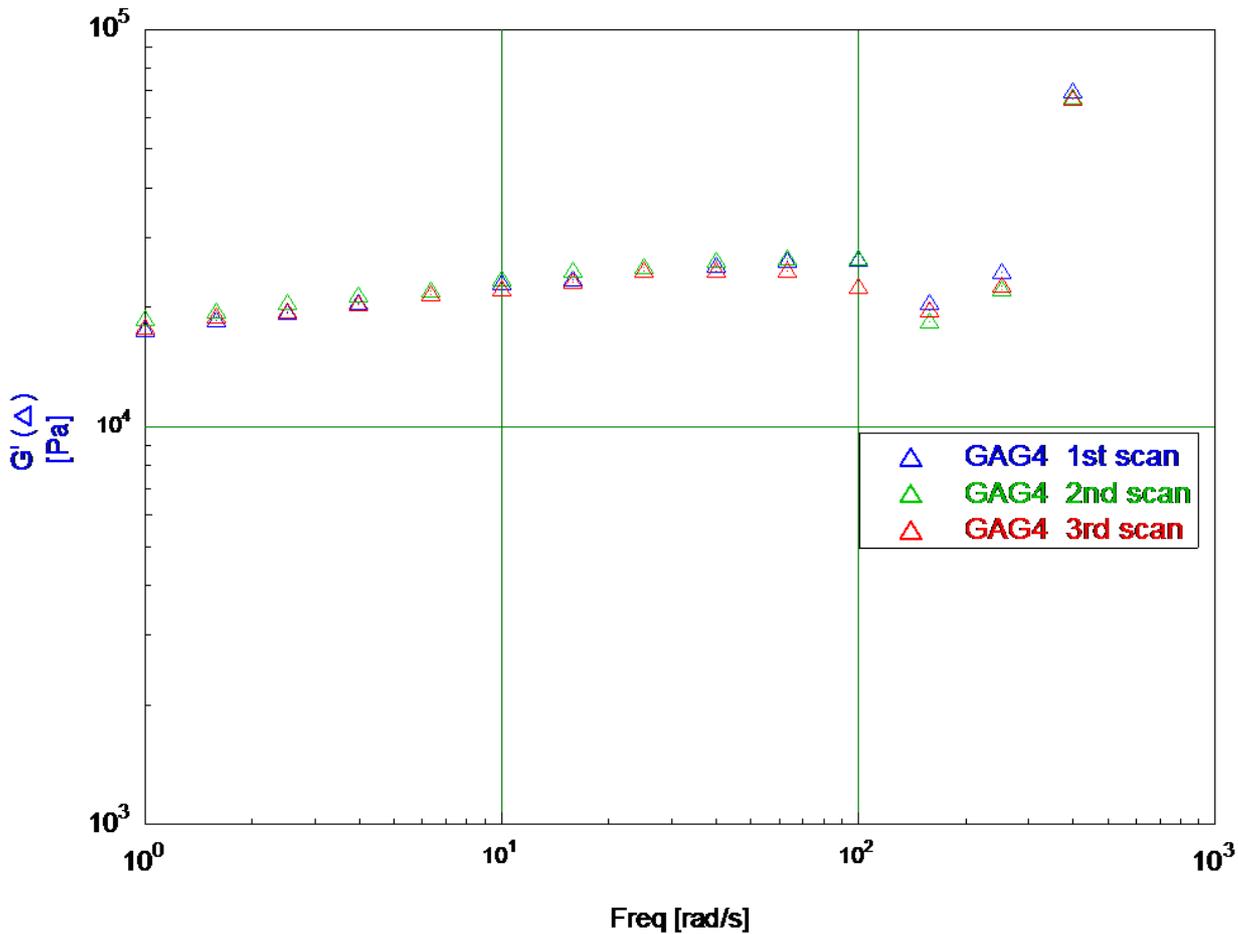
Figura 3.13 Grafico scansione di frequenza di confronto delle tre prove



3.1.7 Prove reologiche su GAG4

Nella Figura 3.14 sono indicati i valori di G' per le tre scansioni successive per il campione GAG4 (con aggiunta di Cl⁻). I valori sperimentali acquisiti a frequenze maggiori di 100 rad/s sono piuttosto dispersi e quindi non sono presi in considerazione, anche per fare un confronto più corretto con il campione GAG3. A 100 rad/s il modulo G' per GAG4 è pari a circa 23000 Pa, quindi inferiore rispetto al campione GAG3.

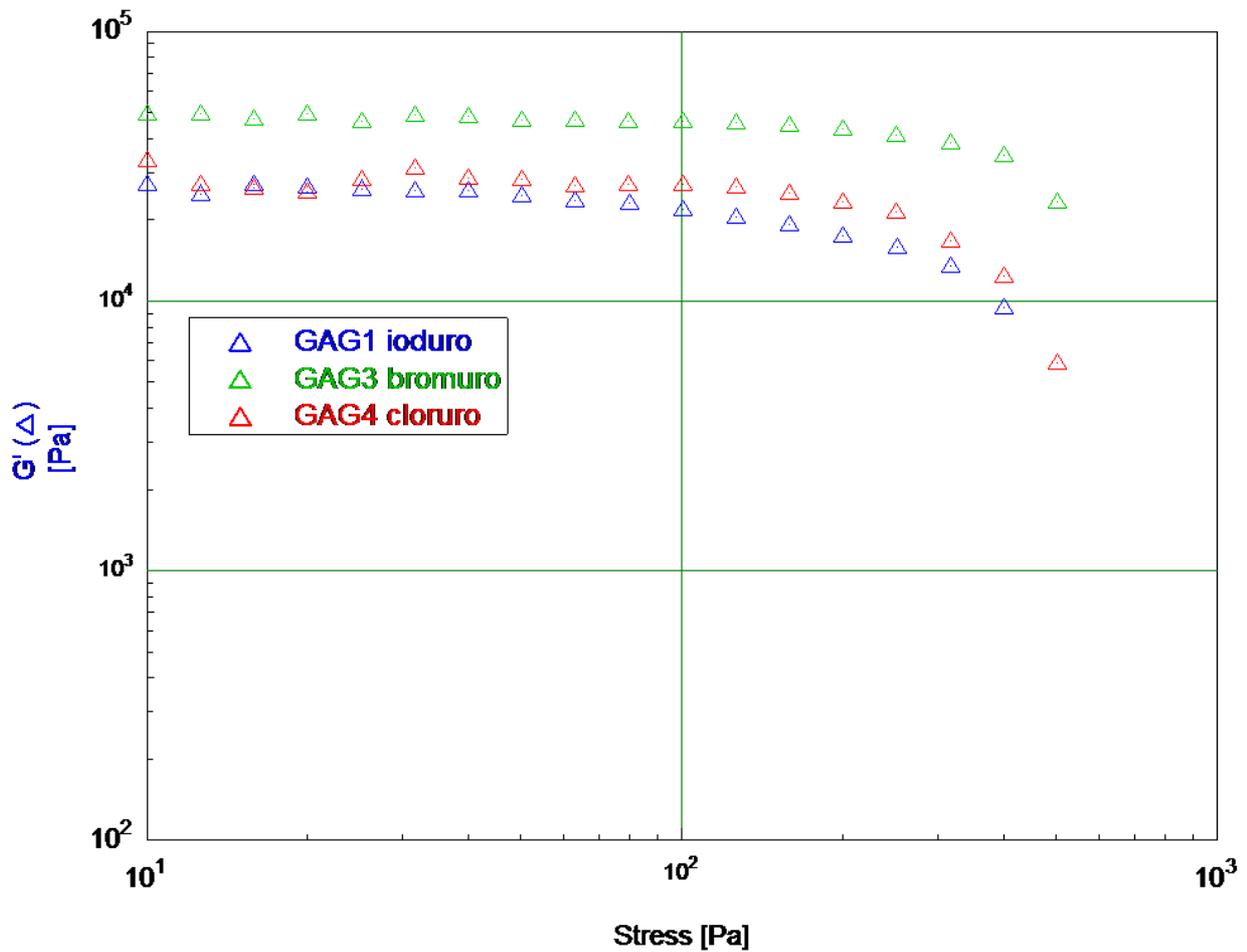
Figura 3.14 Grafico scansione di frequenza del campione di GAG4



Si possono infine esaminare le prove di “stress sweep” per determinare il limite di stress che può sopportare il gel prima di collassare. Per una più chiara presentazione dei dati sono riportati i valori di G' per sforzi superiori a 10 Pa, ovvero nella zona in cui i valori di G' iniziano ad essere abbastanza stabili. Se si confrontano la Figura 3.15 con alcune delle figure concernenti il limite di stress esposte in precedenza, si può notare che per stress molto piccoli i valori del modulo G' sono affetti da una certa dispersione e sono quindi meno affidabili.

Il valore di σ_{yield} per i gel GAG3 e GAG4 è pari a 500 Pa (esattamente 502 e 503 Pa) superiore quindi sia ai 400 Pa misurati per GAG1 che ai 320 Pa per GAG(c).

Figura 3.15 Grafico scansione di stress di confronto tra GAG1, GAG3 e GAG4



3.2 Analisi preliminare sui gel con diversi sali di bromuro

Lo studio delle misurazioni sopra citate ha evidenziato come il gel cui era stato aggiunto il tetrabuttilammonio bromuro, GAG3, era quello che presentava i risultati migliori, riguardanti un aumento del modulo elastico a taglio (che definisce la resistenza di un materiale alla deformazione).

Si è quindi deciso di fare alcune analisi qualitative preliminari usando dei nuovi sali nei quali si sarebbe mantenuto inalterato l'anione, il Br^- appunto, e variato il catione che sarebbe stato sia di natura organica che inorganica (Tabella 3.4).

Per queste analisi si è altresì deciso di usare come solvente il MeNO_2 , in quanto quello che ha dimostrato formare un gel più resistente e quindi adatto ad essere maneggiato e analizzato.

Ogni riferimento è stato ottenuto aggiungendo circa 1 mg di **1a** a 0,1 ml di MeNO₂, e in seguito ogni campione è stato scaldato e si è attesa la formazione dei gel.

Una volta che i gel si sono formati ad ognuno è stata aggiunta approssimativamente una punta di spatola di sali di diversa natura (Tabella 3.4).

Tabella 3.4 Gel di **1a** con aggiunte di Sali di bromuro per analisi preliminare

Rif.	Sale	Aspetto
GAG6	Li ⁺ Br ⁻	gel
GAG7bis	Ag ⁺ Br ⁻	gel
GAG7	NH ₄ ⁺ Br ⁻	gel
GAG14	Me ₄ N ⁺ Br ⁻	soluzione
GAG15	Et ₄ N ⁺ Br ⁻	gel
GAG5	N-benzi-N'-metil imidazolioBr ⁻	gel
GAG16	Tributil-esadecilfosfonio-Br ⁻	gel
GAG17	3-Br-propil-trifenilfosfonio	gel

L'aggiunta di sali inorganici, non solubili nel solvente organico del gel, non ha comportato la rottura di quest'ultimo che si è mantenuto tale dopo l'aggiunta e si è riformato dopo essere stato scaldato. Per quanto riguarda i sali di alchilammonio questi risultano essere solubili nel solvente ma mentre il tetrabuttilammonio bromuro, il tetraetilammonio bromuro e un sale d'imidazolio non danno alterazioni strutturali ciò non avviene nel caso del tetrametilammonio bromuro che una volta aggiunto al gel ne provoca la distruzione impedendone anche la successiva riformazione dopo un ciclo di riscaldamento/raffreddamento. Infine si può evidenziare come anche l'aggiunta di due diversi sali di fosfonio non intralci il processo di rigelificazione.

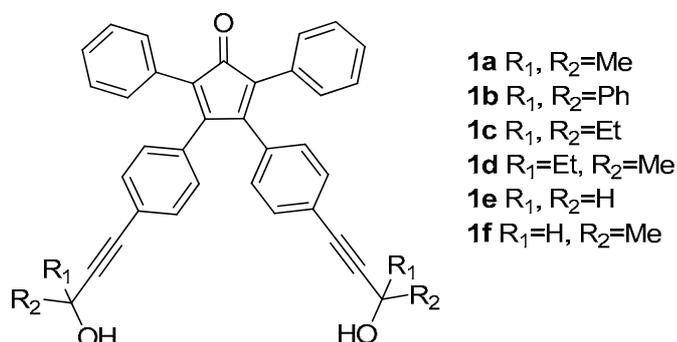
In prima approssimazione si può quindi asserire come l'aggiunta dei diversi sali, sia di natura inorganica che organica, non comporta una variazione nella struttura, tanto che il gel dopo l'aggiunta e successivo riscaldamento si forma nuovamente e uno solo ha portato alla distruzione del gel.

Questi risultati preliminari sono molto soddisfacenti in quanto possiamo riscontrare anche una capacità di riconoscimento cationico da parte del gel. Sarà comunque necessario in futuro ripetere le prove su scala maggiore, e caratterizzare i nuovi gel sia da un punto di vista spettroscopico che reologico.

3.3 Sintesi di una nuova classe di arilciclopentadienoni funzionalizzati

Parallelamente alla caratterizzazione reologica dei gel, ho lavorato per sintetizzare altri arilciclopentadienoni funzionalizzati **1a-f**, (Figura 3.16), per studiare l'influenza dei sostituenti sui fenili in posizione 3 e 4 sull'abilità di dare organogel se sottoposti a opportuni stimoli.

Figura 3.16 Tetra-arilciclopentadienoni **1a-f**

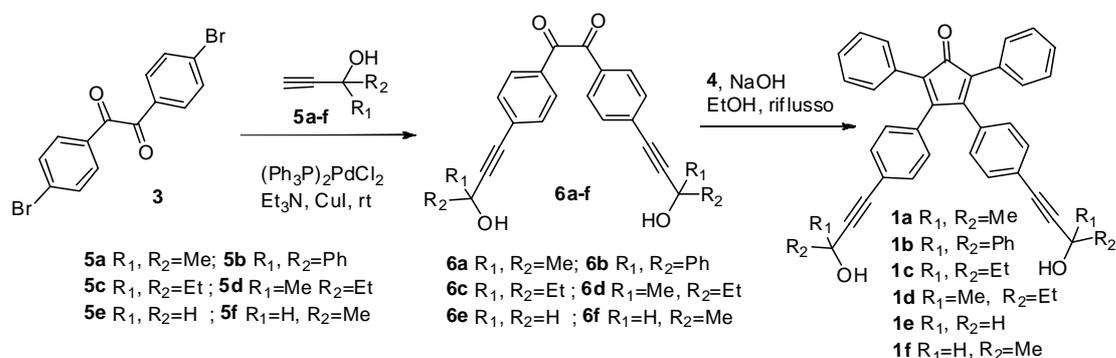


Per ottenere i prodotti sopracitati, la via sintetica utilizzata è riportata nello Schema 3.1. Il precursore 4,4'-dibromobenzile (**3**) è stato funzionalizzato attraverso il "coupling" di Sonogashira con gli alcol alchinnici desiderati (**5a-f**).

Questo approccio permette di ottenere i prodotti **6a-f** in rese accettabili (77-78 %) in condizioni di reazione relativamente blande.

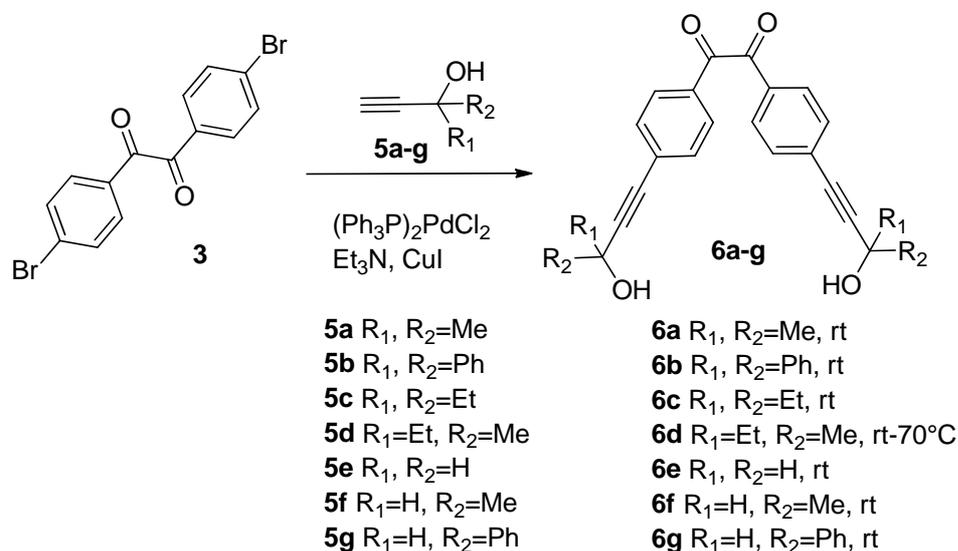
La successiva condensazione dei dichetoni funzionalizzati **6a-f** con il 1,3-difenilacetone **4** permette di ottenere i prodotti desiderati **1a-f**, (Schema 3.1).

Schema 3.1 Schema della reazione di sintesi delle molecole **1a-f**



3.3.1 Sintesi dei composti **6a-g**

Schema 3.2

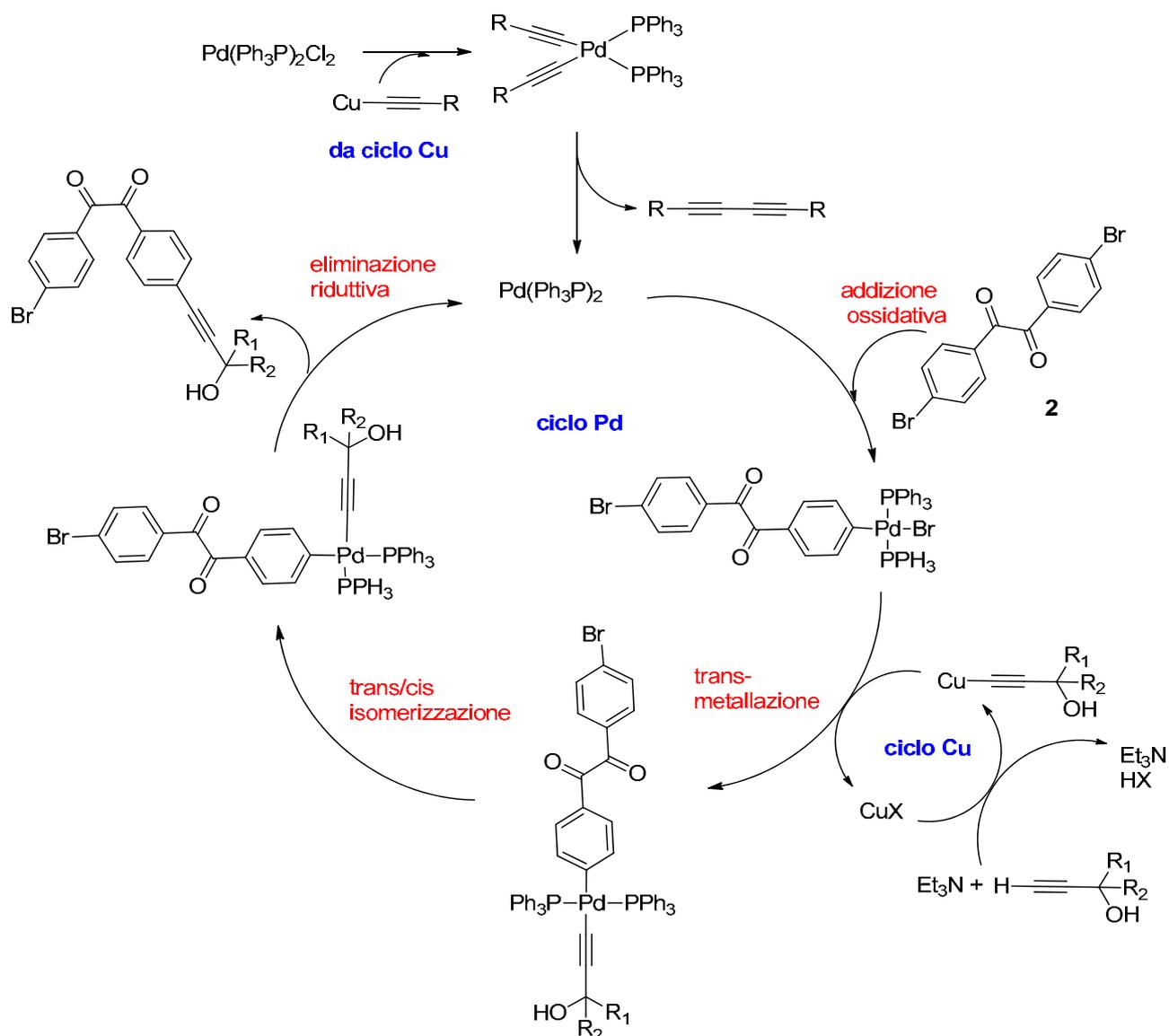


I prodotti **6a**, **6b** e **6e** erano stati già sintetizzati in precedenza da altri membri del gruppo di ricerca, si è quindi deciso di dedicarsi alla sintesi degli altri composti ed utilizzare in seguito quelli già in possesso del gruppo.

Per ottenere i prodotti desiderati si è seguita una procedura di letteratura¹⁹ in THF anidro a partire dal 4,4' dibromobenzile **3** che è stato funzionalizzato tramite Sonogashira coupling utilizzando gli alcol alchinnici **5a-g**.

Nello Schema 3.3 è illustrato il meccanismo della reazione di Sonogashira, e tale meccanismo si ripeterà una seconda volta per la sostituzione anche del secondo atomo di Br.

Schema 3.3 Meccanismo del “Sonogashira coupling”

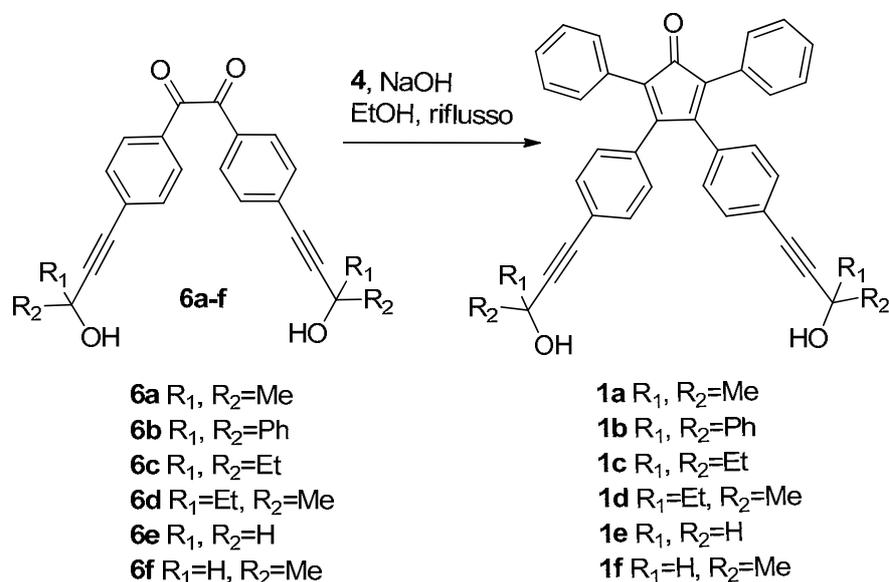


Seguendo questa metodologia sono stati sintetizzati i prodotti **6d**, **6c** e **6f** (rispettivamente con una resa del 65%, 64% e 31%).

Il composto **6g** non è stato invece ottenuto. Durante la purificazione in colonna cromatografica se ne è osservata la decomposizione, probabilmente dovuta alle particolari condizioni climatiche.

3.3.2 Sintesi dei prodotti **1a-f**

Schema 3.4

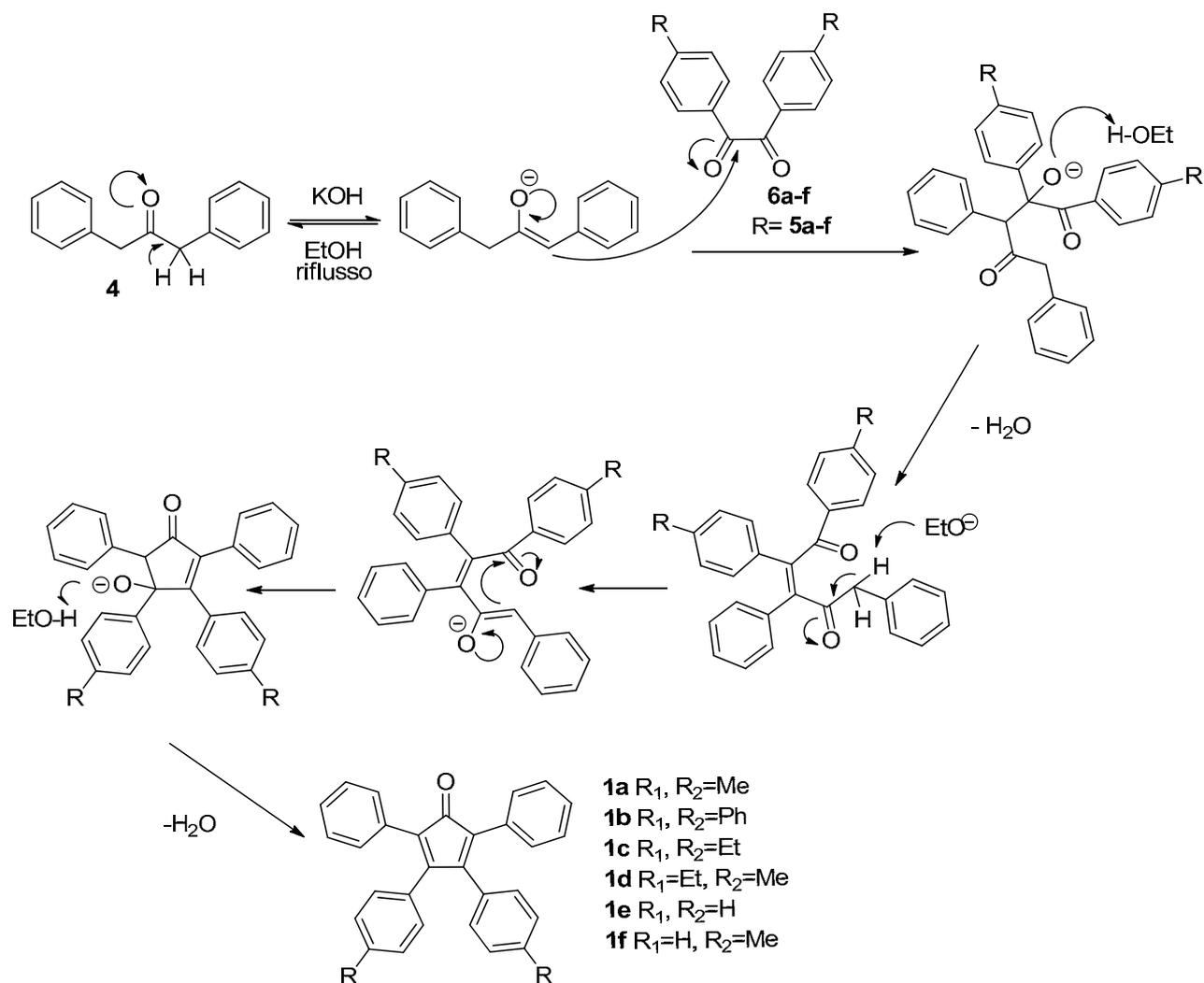


Seguendo una procedura di letteratura¹⁹ si volevano ottenere i derivati **1b-f** mediante doppia condensazione aldolica seguita da eliminazione di acqua (Schema 3.5) a partire da 1,3-difenilacetone **4** (disponibile commercialmente) e i composti sintetizzati nel passaggio precedente **6a-f** in condizioni basiche.

Il composto **1a**, ovvero la molecola gelator iniziale, è stata sintetizzata in precedenza dal gruppo di ricerca. Per quel che riguarda le reazioni da me effettuate, sfortunatamente si sono ottenuti solo i prodotti **1d** e **1c** in rese piuttosto basse, rispettivamente del 36 e 16% : ciò è dovuto in parte alle difficoltà comportate dalla purificazione dai sottoprodotti. Questo tipo di reazione coinvolge due differenti chetoni e per questo può essere definita una reazione aldolica incrociata. Si vengono a formare due gruppi α,β -insaturi e quindi la reazione aldolica avviene due volte.

Il primo enolato si viene a formare dal dibenzil chetone **4**, e attacca un gruppo carbonilico del derivato del benzile **6** eliminando poi acqua. Il processo si ripete con il protone in posizione α producendo così la chiusura dell'anello a cinque atomi di carbonio (Schema 3.5).

Schema 3.5



3.3.3 Prove di gelificazione

Nonostante sia riuscita solo la sintesi di due delle molecole desiderate, **1d** e **1c**, si è comunque proseguito con i successivi test per verificare se i nuovi prodotti sintetizzati mantenessero le stesse proprietà organo-gelificanti del composto **1a**.

Per prima cosa si è svolto un test preliminare utilizzando una minima quantità di prodotto al fine di avere un primo risultato sulla riuscita o meno del meccanismo di gelificazione. Ad una quantità prefissata di diversi solventi organici sono state aggiunte quantità pesate di potenziale organo-gelificante **1d** e **1c**. Le sospensioni sono state quindi scaldate per mezzo della pistola termica per 1-2 minuti al fine di sciogliere ed omogeneizzare il tutto. La soluzione risultante è stata quindi lasciata immobile per circa 1h al termine della quale

si è verificato come nessuno dei provini avesse gelificato. Si è quindi deciso di sottoporre le fiale contenenti le diverse soluzioni a trattamento con ultrasuoni per alcuni minuti per verificare se tale stimolo potesse portare alla formazione dei gel.

Dopo 1 h si è riscontrato come nessuno dei gel si fosse formato.

Si è quindi deciso di incrementare la quantità di composto **1d** e **1c** facendo un'ulteriore aggiunta in quantità simili alla prima (essendo test di natura preliminare tale quantità risulta essere del tutto arbitraria e quantificabile come una "punta di spatola").

Successivamente si sono nuovamente scaldati i campioni e atteso 1h, anche in questo caso non è stata riscontrata la formazione dei gel.

Tabella 3.5 Analisi preliminare delle proprietà organo-gelificatrici di **1d** e **1c**

Rif.	COMPOSTO	SOLVENTE	ASPETTO
1	1d	o-xilene (0,1 ml)	Soluzione rosso scuro
2	1d	MeNO ₂ (0,1 ml)	Soluzione rosso scuro
3	1d	ACN (0,1 ml)	Soluzione rosso scuro
4	1d	toluene (0,1 ml)	Soluzione rosso scuro
5	1c	o-xilene (0,1 ml)	Soluzione rosso scuro
6	1c	MeNO ₂ (0,1 ml)	Soluzione rosso scuro
7	1c	ACN (0,1 ml)	Soluzione rosso scuro
8	1c	toluene (0,1 ml)	Soluzione rosso scuro

I test non hanno quindi dato risultati positivi e si può quindi escludere che i composti **1d** e **1c** abbiano proprietà organo-gelificanti per i solventi esaminati.

3.4 Sintesi di nuovi potenziali gelator imidazolici

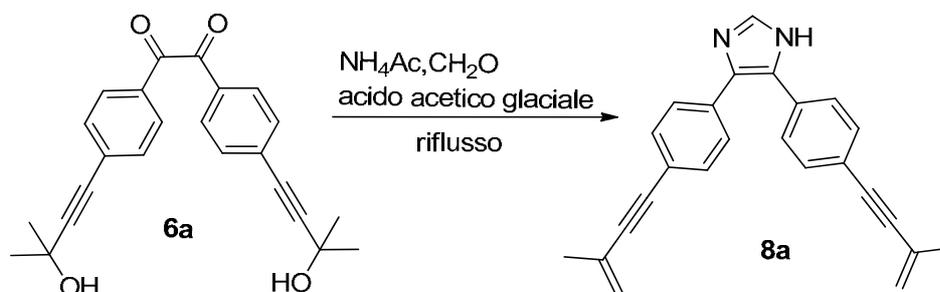
Una volta constatato come i nuovi composti non fossero capaci di gelificare si è deciso di utilizzare i dichetoni ottenuti in precedenza (**6a**, **6c**, **6e** e **6f**) per ottenere una nuova serie di composti da testare come possibili gelificanti. Infatti, oltre a variare la natura dei sostituenti sui gruppi aromatici, può essere interessante valutare quanto sia fondamentale

la presenza del gruppo carbonilico del ciclopentadienone. A questo scopo, si è effettuata la condensazione dei dichetoni con aldeide formica ed ammonio acetato per ottenere i corrispondenti derivati imidazolici.

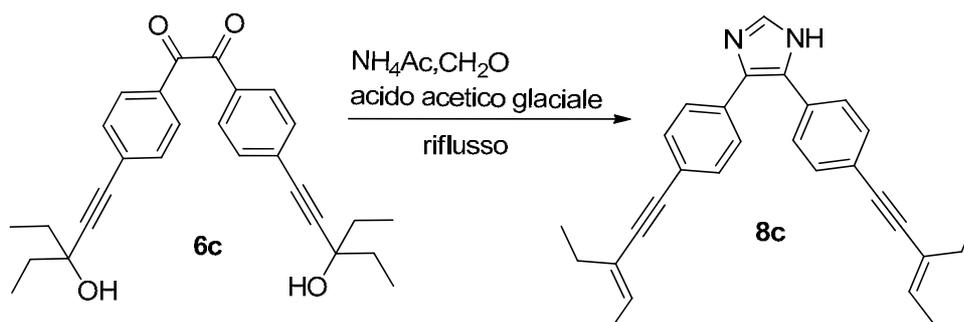
3.4.1 Sintesi dei prodotti 8a, 8c, 8f e 8e

La reazione è stata effettuata in presenza di acido acetico glaciale a 125°C, sotto agitazione magnetica e a riflusso seguendo una procedura già descritta in letteratura²⁴ che ha portato anche all'eliminazione di acqua nei sostituenti alchililici ottenendo composti altamente coniugati (meccanismo nello Schema 3.9 in Paragrafo 3.4.3).

Schema 3.6 schema di sintesi del composto 8a

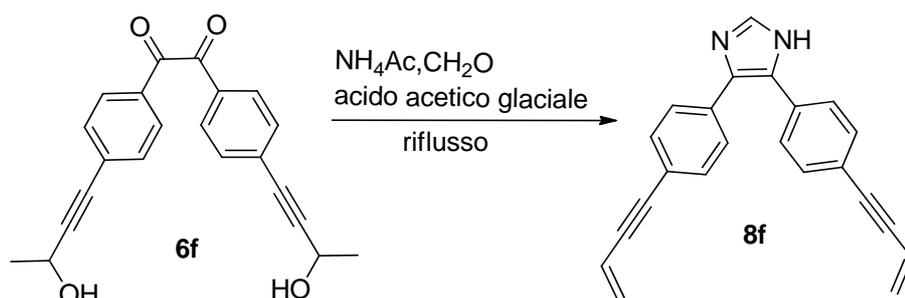


Schema 3.7 schema di sintesi del composto 8c



Schema 3.8 schema di sintesi del composto 8f

²⁴ S. E. Wolkenberg, D. D. Wisnoski, W. H. Leister, Y. Wang, Z. Zhao, and C. W. Lindsley, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 9.



Il composto **8e** (il cui prodotto di partenza era il composto **6e**) è ancora in corso di purificazione non è quindi ancora chiara l'effettiva riuscita o no della reazione.

Sono stati quindi ottenuti i prodotti **8a**, **8c** e **8f** (rispettivamente con una resa del 27 %, 43 % e 18 %).

Date le rese basse, la quantità di prodotti ottenuti non era sufficiente per effettuare prove di gelificazione.

Quindi, si è proceduto ad utilizzare i composti ottenuti come leganti, nell'attesa di sintetizzarne quantità maggiori.

3.4.2 Sintesi preliminare del complesso **9**

Le molecole sintetizzate si prestano a diversi usi, uno dei quali è fungere da potenziali leganti per metalli per ottenere complessi.

E' noto come lo Zinco sia un metallo che si può definire "green" in quanto non tossico e quindi eco-compatibile e che lo Zn(II) formi facilmente complessi con derivati azotati con proprietà diverse dai leganti di partenza.

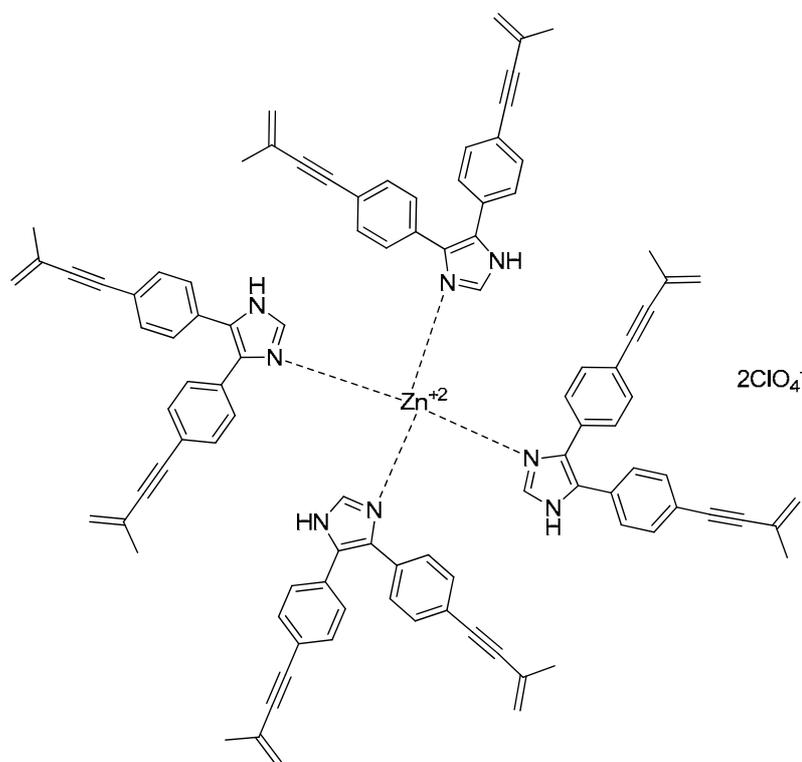
Si è deciso quindi di tentare la formazione di un complesso di Zn(II) usando il composto **8a** come legante.

Si è quindi proceduto con la sintesi del complesso **9** (Figura 3.17) dal legante imidazolico **8a** e 0.25 equivalenti di $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in metanolo seguendo la procedura nota in letteratura²⁵.

²⁵ K. Hanabusa, T. Hirata, D. Inoue, M. Kimura, H. Shirai, *Coll. Surfaces A*, **2000**, 169, 307.

Tale reazione non ha dato il prodotto desiderato **9**, ciò è probabilmente dovuto all'elevato ingombro sterico dato dalla molecola che impedisce l'avvicinamento del numero di molecole sufficienti allo Zn(II) per la formazione del complesso.

Figura 3.17 Ipotetica struttura del complesso desiderato **9**



3.4.3 Sintesi del legante **10** e del complesso **10-Zn(II)**

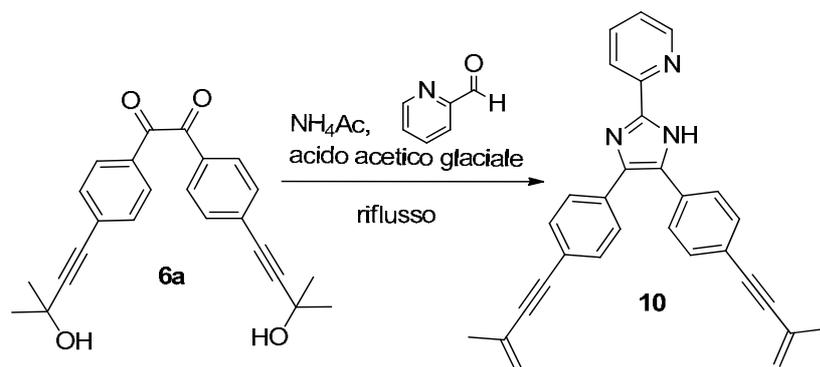
In letteratura sono noti esempi di leganti efficaci per metalli piridil-imidazolic²⁶ e si è quindi deciso di modificare leggermente il procedimento usato in precedenza utilizzando la 2-piridina carbossialdeide al posto della formaldeide per avere la formazione dell'anello imidazolico, e quindi ottenere un legante azotato bidentato (Schema 3.8).

Il legante azotato **10** è stato ottenuto con una resa soddisfacente (47%).

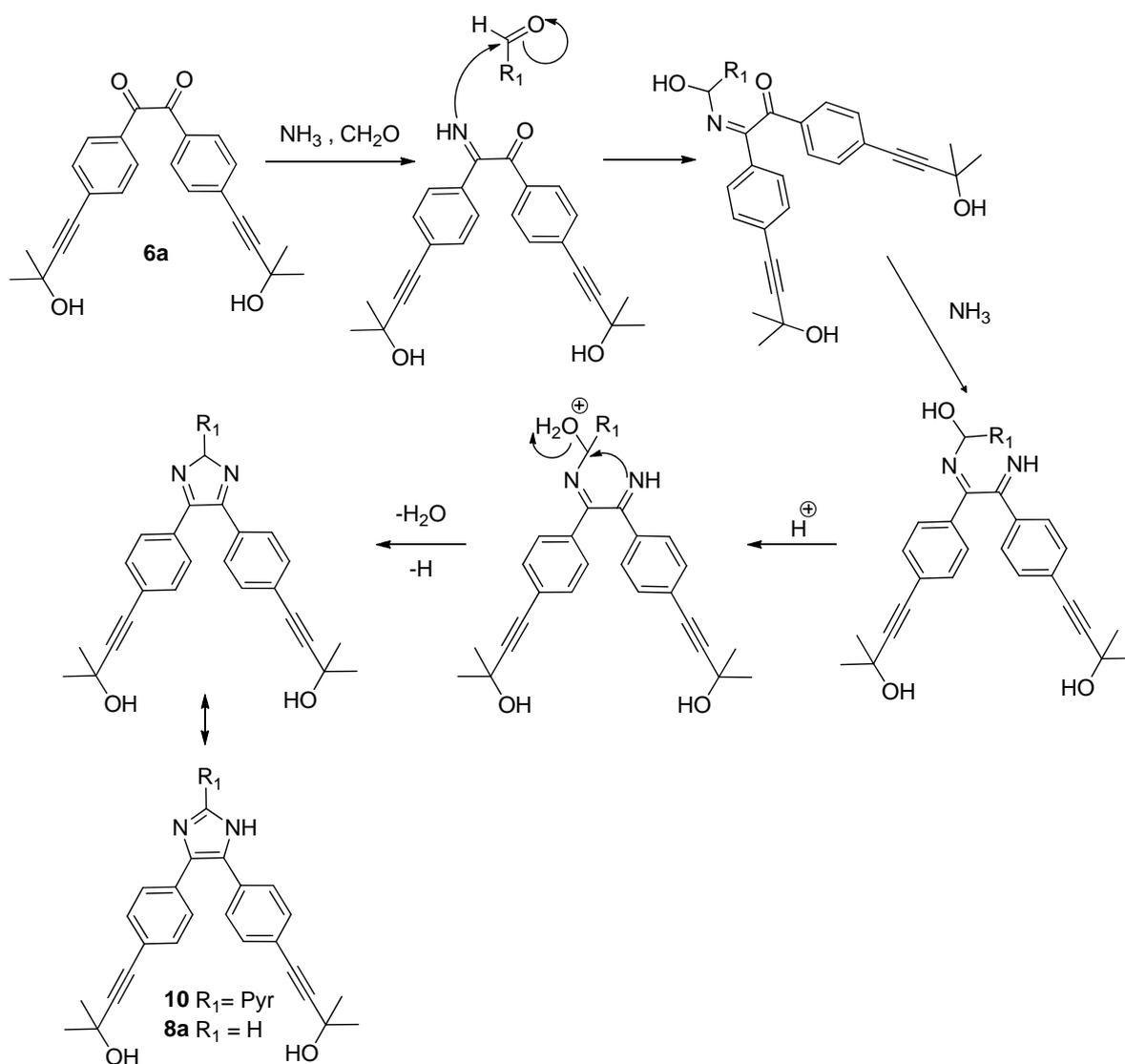
Dall'analisi NMR delle varie frazioni raccolte dalla colonna è stato possibile identificare il prodotto e diverse impurezze, probabilmente sottoprodotti o intermedi della reazione che avviene secondo il meccanismo proposto nello Schema 3.9.

²⁶ X. Li, B. L. Wu, C. Y. Niu, Y.Y. Niu and H.Y. Zhang, *Crystal Growth & Design*, **2009**, 9, 8, 3423-3430

Schema 3.8



Schema 3.9 meccanismo di reazione per la formazione dei complessi **8a** e **10** da **6a** (valido con le opportune modifiche ai gruppi alchinnici terminali anche per **8c** e **8f**).



Questa reazione di condensazione è stata tentata anche sul composto **6b** ma la reazione non ha avuto buon esito e non è stato ottenuto il prodotto desiderato.

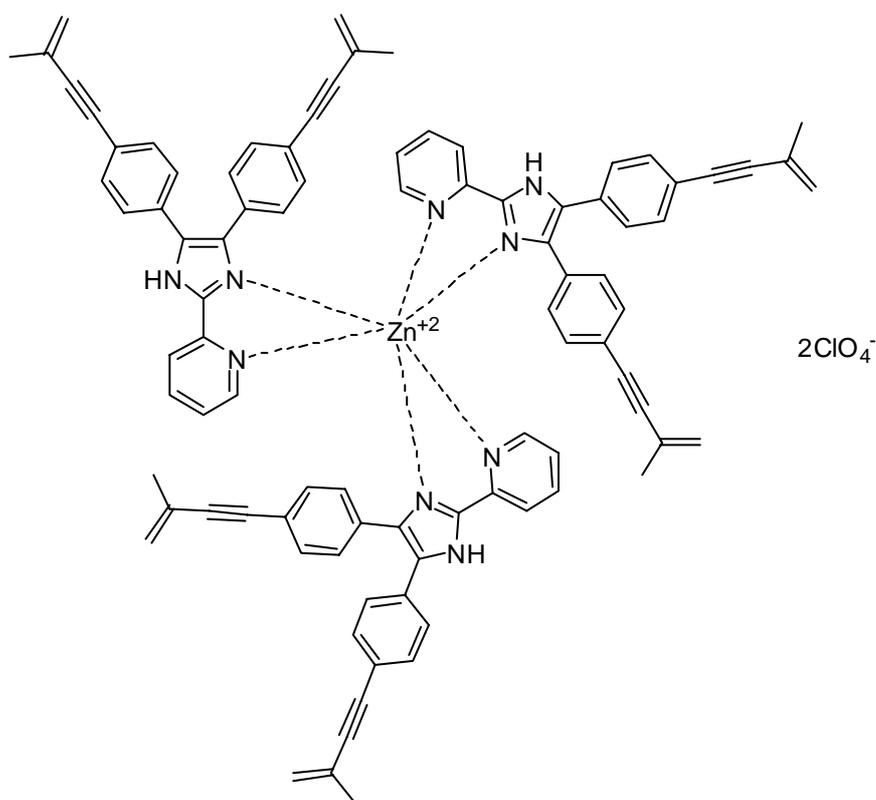
Per la formazione del complesso **10-Zn(II)** si è seguita la stessa procedura adottata per **9**, in questo caso al legante **10** sono stati aggiunti 0.33 equivalenti di $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in metanolo.

La resa piuttosto bassa ha impedito una chiara identificazione del prodotto ottenuto, è probabile che il complesso si sia formato ma la scarsità di tempo a disposizione ha fatto sì che non fosse possibile ottimizzare le reazioni che hanno portato alla formazione del complesso.

Bisogna inoltre aggiungere che le condizioni climatiche hanno molto probabilmente intralciato il lavoro in quanto il prodotto risulta essere potenzialmente sensibile al calore ed essendo queste sintesi state effettuate durante il periodo estivo ciò può aver comportato un sostanziale impedimento alla riuscita della reazione, nonché alla stabilità del complesso.

Sarà quindi opportuno ripetere queste operazioni nei mesi invernali per verificare l'effettiva veridicità di queste supposizioni.

Figura 3.18 Ipotetica struttura del complesso desiderato **10-Zn(II)**



4. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE

L'obiettivo prefissato per questa tesi è stato raggiunto.

Sono state effettuate misurazioni reologiche “stress-controlled” e a scansione di sforzo, al fine di caratterizzare gli organogel ottenuti dal composto **1a**.

Si può quindi asserire come gli organogel in ACN, toluene e MeNO₂ mostrino un comportamento reologico che li caratterizza a tutti gli effetti come gel in quanto presentano un valore di G' con un plateau pronunciato che si estende a tempi dell'ordine di secondi e un G'' sensibilmente inferiore.

Vista poi la recente attenzione alle proprietà di risposta dei gel agli anioni si è deciso di effettuare le stesse prove reologiche a diversi campioni di **1a**-gel dopo l'aggiunta di diversi sali di tetrabuttilammonio per studiare eventuali variazioni del comportamento reologico.

Si è potuto notare come solo i campioni in MeNO₂ mantenessero una solidità tale da permetterne lo studio (quelli in toluene e ACN dopo l'aggiunta dei sali sono diventati troppo fragili) e che il gel con Br⁻ ha mostrato un modulo elastico a taglio migliore. Si è quindi deciso di effettuare nuovi test mantenendo inalterato l'anione Br⁻ e variando il catione.

Sono stati quindi fatti studi preliminari qualitativi, in prima approssimazione si è potuto notare come solo l'aggiunta del sale di tetraetilammonio bromuro abbia intralciato il processo di rigelificazione.

Sono state sintetizzate alcune molecole simili a quella dell'organogelificante **1a**, i composti **1d** e **1c**, che però non hanno mostrato le sue stesse proprietà gelificatrici.

Si è quindi voluto valutare l'importanza del gruppo carbonilico sulle proprietà di formazione del gel, sintetizzando gli imidazoli **8a** e **10**, analoghi dei ciclopentadienoni **1** e **2**, utili sia come potenziali “gelators” che come leganti per complessi metallici.

La sintesi dei composti **8a** e **10** è comunque ancora ad un livello iniziale e le rese con cui sono state ottenute le molecole sono risultate essere molto basse (27 e 47%).

La sintesi di due complessi di Zn(II) con i leganti imidazolici (sintetizzati grazie alla stessa via di sintesi di **1d** e **1c**) **8a** e **10** è stata tentata e andrà ottimizzata.

Studi successivi dovranno riguardare quindi l'ottimizzazione della sintesi sia degli imidazoli che dei complessi, la caratterizzazione dei complessi ottenuti e la capacità di questi derivati di formare gel.

In uno stadio successivo potrà quindi essere indicato un fronte di applicazione per i tali complessi e per i gel di cui è stata fatta l'analisi reologica.

5. PARTE SPERIMENTALE

Metodi generali

Gli spettri ^1H e ^{13}C NMR sono stati realizzati con strumentazioni a 300 o 400 MHz. I chemical shifts (δ) per ^1H e ^{13}C sono stati riportati in ppm utilizzando come riferimenti i segnali residui dei solventi deuterati.

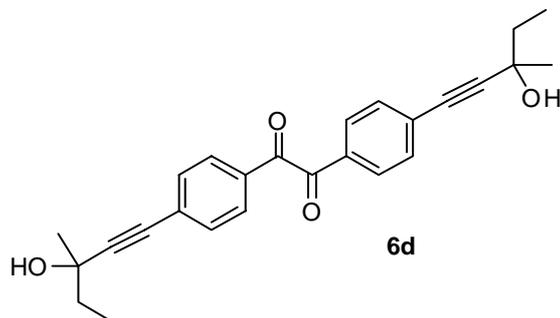
Solvente	^1H NMR (ppm)	^{13}C NMR ppm
CDCl_3	7.26	77.0

I tipi di atomi di carbonio sono stati determinati attraverso esperimenti di DEPT ^{13}C NMR.

Per indicare la molteplicità sono state usate le seguenti abbreviazioni: s, singoletto; d, doppietto; t, tripletto; q, quartetto; m, multipletto; bs, “broad singlet” (singoletto allargato). La purificazione dei prodotti di reazione è stata effettuata attraverso colonne cromatografiche flash (flash chromatography, FC) utilizzando gel di silice.

Materiali

I reagenti di grado commerciale, ed i solventi sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

Sintesi del 1,2-bis(4-(3-idrossi-3-metil(pent-1-inil)fenil)etan-1,2-dione (6d)

La metodologia utilizzata è stata adattata da una procedura riportata in letteratura¹⁹.

A 21,4 ml di THF sono stati aggiunti 4,4' dibromobenzile **3** (1,011 g, 2,701 mmol) e 3-metil-1-pentin-3-olo **5d** (0,612 ml, 5,40 mmol). In seguito, sono stati aggiunti diclorobis(trifenilfosfina)palladio(II) (0,228 g, 0,325 mmol), CuI (0,103 mg, 0,542 mmol) e Et₃N (2,13 ml) e la miscela è stata lasciata sotto agitazione magnetica e in atmosfera di azoto per 12 h a temperatura ambiente.

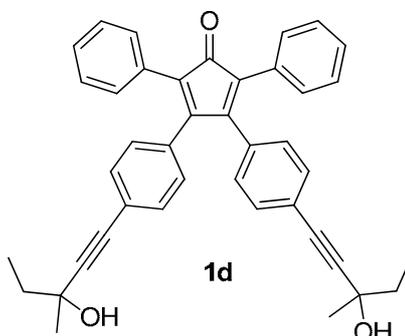
Dopo analisi TLC si è deciso di aggiungere altri 0,2 eq. di 3-metil-1-pentin-3-olo e di aumentare la temperatura, si è quindi posta la reazione a riflusso a 70°C per 2 h.

La miscela di reazione è stata quindi concentrata per evaporazione del solvente ed in seguito estratta con DCM e etil acetato, lavata con acqua e la fase organica anidrificata con MgSO₄. Dopo evaporazione del solvente, il grezzo del prodotto è stato purificato per cromatografia su gel di silice(prima miscela: DCM/etere di petrolio=9:1, seconda miscela:solo DCM, terza miscela: DCM/etil acetato=8:2) per ottenere 0,670 g di **6d** (65% di resa).

Il prodotto ottenuto è una miscela di diastereoisomeri in rapporto 37:63, di seguito si riporta l'analisi NMR del prodotto maggioritario.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.10 (t, 6H), 1.58 (s, 6H), 1,76-1,87 (m, 4H), 2.28 (s, 2H), 7.53 (d, 4H, J=8.6), 7.90 (d, 4H, J=8.5). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): 9.1 (CH₃), 29.1 (CH₃), 36.5 (CH₂), 67.8 (C), 69.2 (C), 82.5 (C), 82.6 (C), 97.7 (C), 129.8 (CH), 132.2 (CH), 193.2 (C).

Sintesi di 3,4-bis(4-(3-idrossi-3-metilpent-1-inil)fenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (1d)



La metodologia utilizzata è stata adattata da una procedura riportata in letteratura¹⁹.

Una soluzione del composto **6d** (0,374 g, 0,988 mmol) e di 1,3-difenilacetone **4** (0,249 g, 1,19 mmol) in etanolo viene posta sotto agitazione magnetica e scaldata a riflusso fino a 80°C.

Raggiunta la temperatura si aggiunge NaOH (0,047 g, 1,19 mmol).

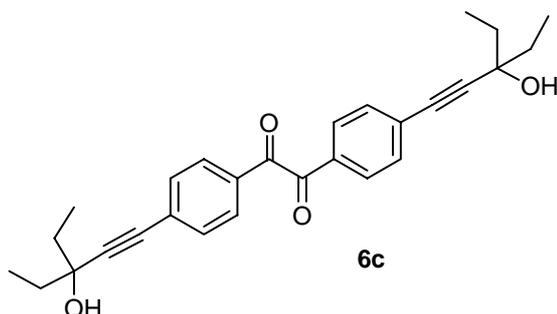
La miscela di reazione viene quindi lasciata a riflusso per 16 h.

Dopo qualche ora la miscela ha assunto una colorazione rossa scura, caratteristica del tipo di prodotto.

Il prodotto ottenuto è stato concentrato per evaporazione del solvente ed in seguito estratto con DCM, lavato con acqua e trattato con MgSO₄. La fase organica è stata concentrata per fornire il grezzo del prodotto che è stato purificato per cromatografia su gel di silice (DCM/etil acetato=9,5:0,5) per ottenere 0,205 g di **1d** (36% di resa).

Il prodotto ottenuto è una miscela di diastereoisomeri cui segnali nell'analisi NMR si sovrappongono, impedendo così l'attribuzione del corretto rapporto in cui sono presenti, di seguito si riporta l'analisi NMR del prodotto maggioritario.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.0-1.18 (m, 6H), 1.43-1.60 (m, 6H), 1.69-1.81 (m, 4H), 6.65-7.55 (m, 18H).

Sintesi del 1,2-bis(4-(3-etil-3-idrossipent-1-inil)fenil)etan-1,2-dione (6c)

La metodologia utilizzata è stata adottata da una procedura riportata in letteratura¹⁹.

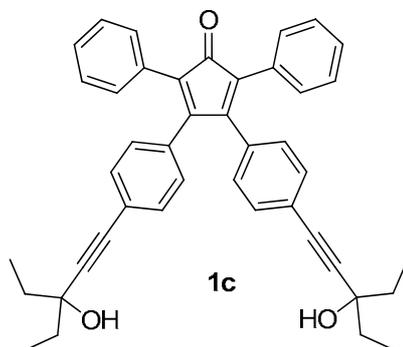
A 24,3 ml di THF sono stati aggiunti 4,4' dibromobenzile **3** (1,011 g, 2,701 mmol) e 3-etil-1-pentin-3-olo **5c** (0,694 ml, 5,40 mmol).

Seguentemente sono stati aggiunti diclorobis(trifenilfosfina)palladio(II) (0,228 g, 0,325 mmol), CuI (0,103 mg, 0,542 mmol) e Et₃N (2,43 ml) e la miscela è stata lasciata sotto agitazione magnetica e in atmosfera di azoto per 12 h a temperatura ambiente.

Il prodotto ottenuto è stato concentrato per evaporazione del solvente ed in seguito estratto con DCM e etil acetato, lavato con acqua e trattato con MgSO₄. La fase organica è stata concentrata per fornire il grezzo del prodotto che è stato purificato per cromatografia su gel di silice (prima miscela: DCM, seconda miscela: DCM/etil acetato=10:0,5) per ottenere 0,702 g di **6c** (64% di resa).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.00-1.11 (m, 12H), 1.73-2.04 (m, 8H), 2.4 (bs, 2H), 7.52 (d, 4H, J=8.9), 7.90 (d, 4H, J=8.9).

Sintesi di 3,4-bis(4-(3-etil-3-idrossipent-1-inil)fenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (1c)



La metodologia utilizzata è stata adottata da una procedura riportata in letteratura¹⁹.

Una soluzione del composto **6c** (0,702 g, 1,73 mmol) e di 1,3-difenilacetone **4** (0,435 g, 2,07 mmol) in etanolo viene posta sotto agitazione magnetica e scaldata a riflusso fino a 80°C.

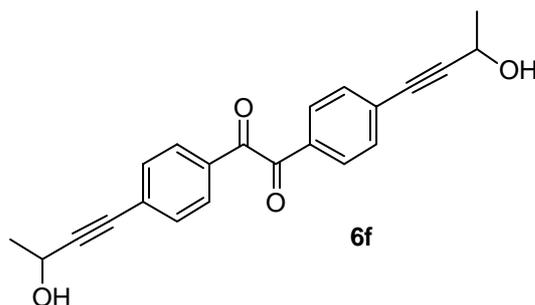
Raggiunta la temperatura si aggiunge NaOH (0,083 g, 2,1 mmol).

La miscela di reazione viene quindi lasciata a riflusso per 16 h.

Dopo qualche ora la miscela ha assunto una colorazione rosso scuro, caratteristica del tipo di prodotto.

Il prodotto ottenuto è stato concentrato per evaporazione del solvente ed in seguito estratto con DCM, lavato con acqua e trattato con MgSO₄. La fase organica è stata concentrata per fornire il grezzo del prodotto che è stato purificato per cromatografia su gel di silice (DCM/etil acetato=9,5:0,5) per ottenere 0,171 g di **1c** (16% di resa).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.07-1.12 (m, 12H), 1.74-1.78 (m, 8H), 6.87 (d, 4H, J=7.9), 7.18-7.39 (m, 14H).

Sintesi del 1,2-bis(4-(3-etil-3-idrossibut-1-inil)fenil)etan-1,2-dione (6f)

La metodologia utilizzata è stata adottata da una procedura riportata in letteratura¹⁹.

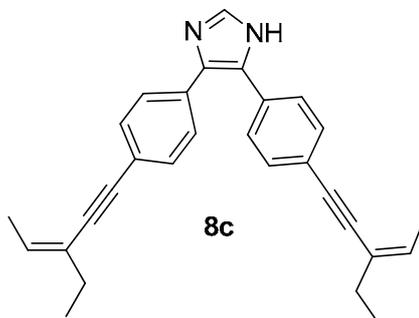
A 22,2 ml di THF sono stati aggiunti 4,4' dibromobenzile **3** (1,012 g, 2,702 mmol) e 3-butil-2-olo **5c** (0,635 ml, 5,40 mmol). Seguentemente sono stati aggiunti diclorobis(trifenilfosfina)palladio(II) (0,228 g, 0,325 mmol), CuI (0,103 mg, 0,542 mmol) e Et₃N (2,22 ml) e la miscela è stata lasciata sotto agitazione magnetica e in atmosfera di azoto per 12 h a temperatura ambiente.

Il prodotto ottenuto è stato concentrato per evaporazione del solvente ed in seguito estratto con DCM e etil acetato, lavato con acqua e trattato con MgSO₄. La fase organica è stata concentrata per fornire il grezzo del prodotto che è stato purificato per cromatografia su gel di silice (DCM/etil acetato=7:3) per ottenere 0,289 g di **6f** (31% di resa).

Il prodotto ottenuto è una miscela di diastereoisomeri in rapporto 17:83, di seguito si riporta l'analisi NMR del prodotto maggioritario.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.56 (d, 6H, J=6.4), 1.70 (bs, 2H), 4.76 (m, 2H), 7.53 (d, 4H, J=8.5), 7.91 (d, 4H, J=8.5).

Sintesi del 4-(4-(3-etilpent-3-en-1-in-1-il)fenil)-5-(4-(3-etilpent-3-en-1-in-1-il)fenil)-2,5-diidro-1H-imidazolo (8c)



La metodologia utilizzata è stata adottata da una procedura riportata in letteratura²⁴.

A 10,0 ml di acido acetico glaciale sono stati aggiunti il composto **6c** (0,101 g, 0,246 mmol), ammonio acetato (0,190 g, 2,46 mmol) e formaldeide (0,016 ml, 0,246 mmol).

La miscela è stata quindi posta in un tubotto per le reazioni in microonde.

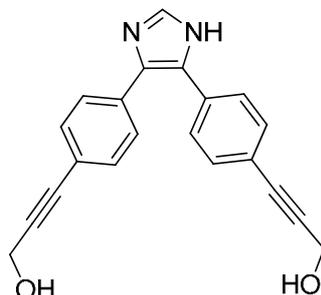
Il tubotto di reazione si scalda in un microonde CEM per 5 minuti a 180°C (tempo iniziale per arrivare a temperatura 5 minuti).

Dopo 5 minuti la miscela presenta una colorazione rosso scuro, caratteristica del tipo di prodotto.

La miscela così ottenuta è stata lasciata raffreddare per 10 minuti poi è stata aggiunta goccia a goccia ad una beuta contenente ammoniaca in soluzione acquosa (q.b) posta in un bagno di ghiaccio.

Dopo 15 minuti si è filtrato il precipitato così ottenuto per fornire il grezzo del prodotto che è stato purificato per cromatografia su gel di silice (DCM/etil acetato=8:2) per ottenere 0,042 g di **8c** (43% di resa).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.04-1.11 (m, 6H), 1.84 (d, 6H, J=6.9), 2.15 (q, 4H, J=7.7), 5.74 (q, 2H, J=6.7), 7.34-7.41 (m, 8H), 7.64 (s, 1H).

Sintesi del composto (8e)

La metodologia utilizzata è stata adottata da una procedura riportata in letteratura²⁴.

A 10,0 ml di acido acetico glaciale sono stati aggiunti il composto **6e** (0,100 g, 0,314 mmol), ammonio acetato (0,240 g, 3,14 mmol) e formaldeide (0,022 ml, 0,31 mmol).

La miscela è stata quindi posta in un tubetto per le reazioni in microonde.

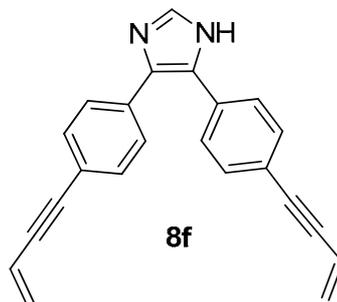
Il tubetto di reazione si scalda in un microonde CEM per 5 minuti a 180°C (tempo iniziale per arrivare a temperatura 5 minuti).

Dopo 5 minuti la miscela presenta una colorazione rosso scuro, caratteristica del tipo di prodotto.

La miscela così ottenuta è stata lasciata raffreddare per 10 minuti poi è stata aggiunta goccia a goccia ad una beuta contenente ammoniaca in soluzione acquosa (q.b) posta in un bagno di ghiaccio.

Dopo 15 minuti si è filtrato il precipitato così ottenuto per fornire il grezzo del prodotto cui è stata fatta una prima purificazione per cromatografia su gel di silice (DCM/etil acetato=7:3) ed è ad oggi ancora in corso di purificazione.

Sintesi del 4,5-bis(4-(but-3-en-1-in-1-il)fenil)-2,5-diidro-1H-imidazolo (**8f**)



La metodologia utilizzata è stata adottata da una procedura riportata in letteratura²⁴.

A 10,0 ml di acido acetico glaciale sono stati aggiunti il composto **6f** (0,103 g, 0,310 mmol), ammonio acetato (0,240 g, 3,10 mmol) e formaldeide (0,021 ml, 0,31 mmol).

La miscela è stata quindi posta in un tubetto per le reazioni in microonde.

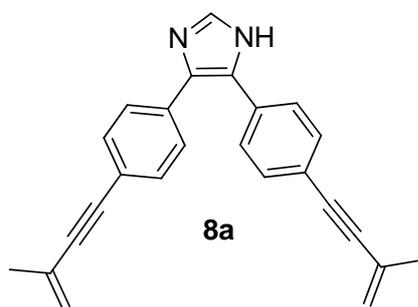
Il tubetto di reazione si scalda in un microonde CEM per 5 minuti a 180°C (tempo iniziale per arrivare a temperatura 5 minuti).

Dopo 5 minuti la miscela presenta una colorazione rosso scuro, caratteristica del tipo di prodotto.

La miscela così ottenuta è stata lasciata raffreddare per 10 minuti poi è stata aggiunta goccia a goccia ad una beuta contenente ammoniaca in soluzione acquosa (q.b) posta in un bagno di ghiaccio.

Dopo 15 minuti si è filtrato il precipitato così ottenuto per fornire il grezzo del prodotto che è stato purificato per cromatografia su gel di silice (DCM/etil acetato=6:4) per ottenere 0,042 g di **8f** (18% di resa).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.97 (s, 4H), 5.61 (q, 2H, J=6.8), 7.27-7.38 (m, 8H), 7.64 (s, 1H).

Sintesi del 4,5-bis(4-(3-metilbut-3-en-1-in-1-il)fenil)-2,5-diidro-1H-imidazolo (8a)

La metodologia utilizzata è stata adottata da una procedura riportata in letteratura²⁴.

A 10,0 ml di acido acetico glaciale sono stati aggiunti il composto **6a** (sintetizzato in precedenza da un membro del gruppo di ricerca) (0,101 g, 0,264 mmol), ammonio acetato (0,201 g, 2,64 mmol) e formaldeide (0,018 ml, 0,26 mmol).

La miscela è stata quindi posta in un tubetto per le reazioni in microonde.

Il tubetto di reazione si scalda in un microonde CEM per 5 minuti a 180°C (tempo iniziale per arrivare a temperatura 5 minuti).

Dopo 5 minuti la miscela presenta una colorazione rosso scuro, caratteristica del tipo di prodotto.

La miscela così ottenuta è stata lasciata raffreddare per 10 minuti poi è stata aggiunta goccia a goccia ad una beuta contenente ammoniaca in soluzione acquosa (q.b) posta in un bagno di ghiaccio.

Dopo 15 minuti si è filtrato il precipitato così ottenuto per fornire il grezzo del prodotto che è stato purificato per cromatografia su gel di silice (DCM/etil acetato=7:3) per ottenere 0,016 g di **6a** (17% di resa).

Tale molecola è stata sintetizzata seguendo anche un'altra procedura di letteratura (rif) senza usufruire della tecnologia microonde.

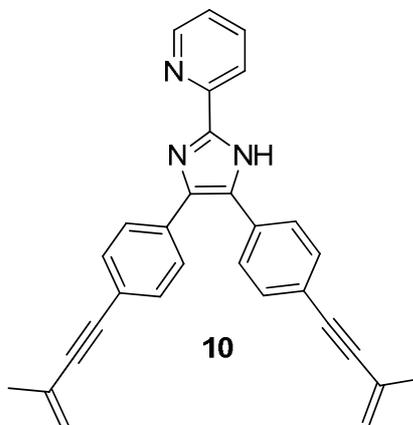
A 1,20 ml di acido acetico glaciale sono stati aggiunti il composto **6a** (sintetizzato in precedenza da un membro del gruppo di ricerca) (0,102 g, 0,264 mmol), ammonio acetato (0,201 g, 2,64 mmol) e formaldeide (0,018 ml, 0,26 mmol).

La miscela è stata posta in un pallone sotto agitazione magnetica a 125°C a refluxo per 6 ore.

Spento il riscaldamento si è quindi lasciata la miscela raffreddarsi fino a temperatura ambiente ed è stata quindi aggiunta goccia a goccia a una beuta contenente ammoniaca in soluzione acquosa (q.b) posta in un bagno di ghiaccio.

Dopo 15 minuti si è filtrato il precipitato così ottenuto per fornire il grezzo del prodotto che è stato purificato per cromatografia su gel di silice(DCM/etil acetato=7:3) per ottenere 0,025 g di **8a** (27% di resa).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1.04-1.11 (m, 6H), 1.84 (d, 6H, $J=6.9$), 2.15 (q, 4H, $J=7.7$), 5.74 (q, 2H, $J=6.7$), 7.34-7.41 (m, 8H), 7.64 (s, 1H).

Sintesi del 2-(4,5-bis(4-(3-metilbut-3-en-1-il)fenil)-2,5-diidro-1H-imidazol-2-il)piridina (10)

La metodologia utilizzata è stata adottata da una procedura riportata in letteratura²⁴.

A 10,0 ml di acido acetico glaciale sono stati aggiunti il composto **6a** (sintetizzato in precedenza da un membro del gruppo di ricerca) (0,051 g, 0,13 mmol), ammonio acetato (0,101 g, 1,32 mmol) e piridincarbossaldeide (0,013 ml, 0,13 mmol).

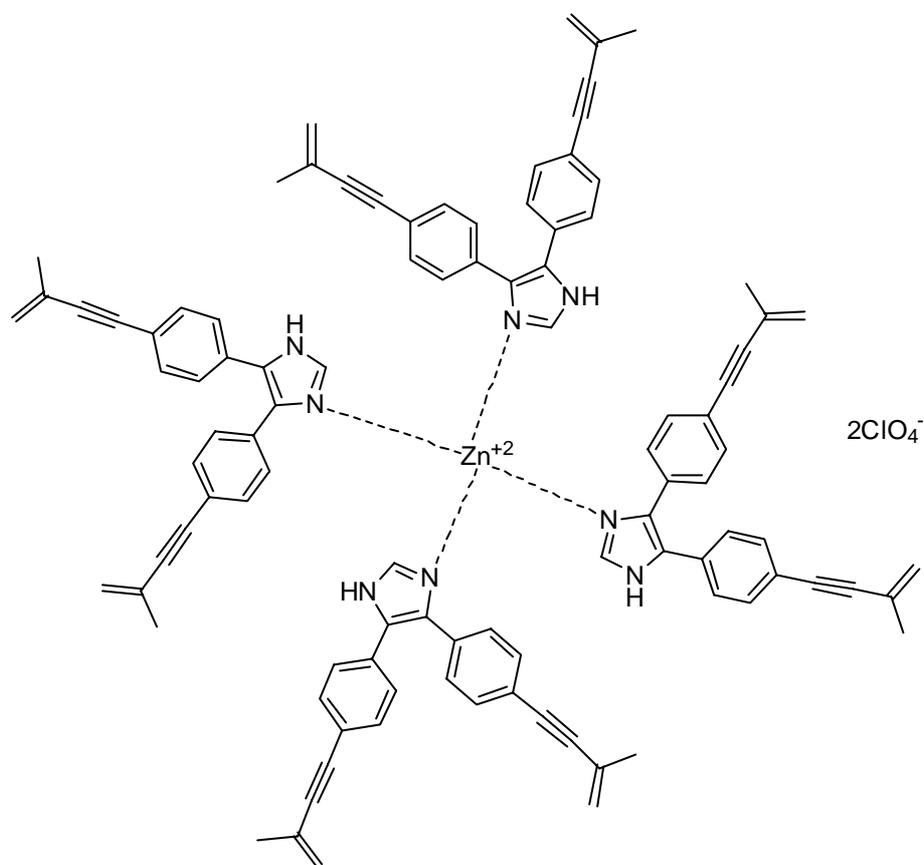
La miscela di reazione è stata posta a 125°C a riflusso per 8 h.

Dopo 5 minuti la miscela presenta una colorazione verde scuro.

Il prodotto così ottenuto è stato lasciato raffreddare per 10 minuti poi è stato aggiunto goccia a goccia ad una beuta contenente ammoniaca in soluzione acquosa (q.b) posta in un bagno di ghiaccio.

Dopo 15 minuti si è filtrato il precipitato così ottenuto per fornire il grezzo del prodotto che è stato purificato per cromatografia su gel di silice (DCM) per ottenere 0,026 g di **10** (47% di resa).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.97 (s, 3H), 5.30 (d, 4H, J=29.8), 7.17-7.22 (m, 1H), 7.18-7.41 (m, 8H), 7.69-7.76 (m, 1H), 8.20 (d, 1H, J=9.1), 8.44-8.48 (m, 1H).

Tentativo di sintesi del complesso **9**

La metodologia utilizzata è stata adottata da una procedura riportata in letteratura²⁵.

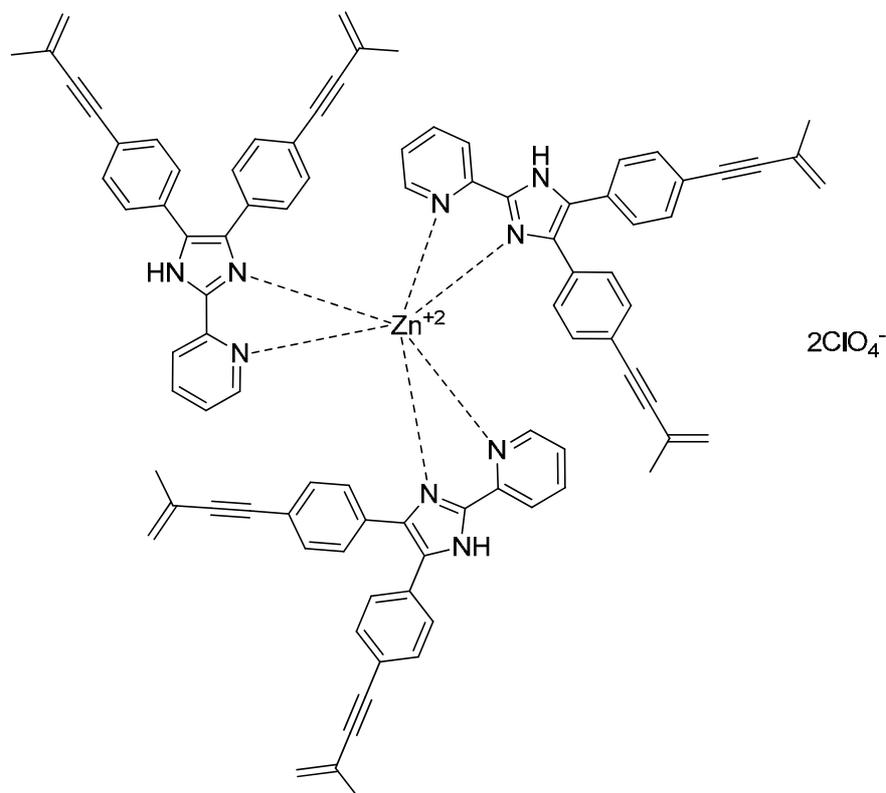
Si scioglie **9** in 1,0 ml di metanolo e lo si pone in un pallone contenente $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,006 g, 0,02 mmol) in 0,50 ml di metanolo.

Si mette il pallone sotto agitazione a temperatura ambiente per circa 6 h.

La soluzione presenta una colorazione gialla e risulta torbida, si spegne quindi l'agitazione e si aspetta che il precipitato si depositi sul fondo.

Separati precipitato e surnatante con l'ausilio di una Pasteur si fa un'analisi H NMR dei due e il complesso non si è formato.

Tentativo di sintesi del complesso 10-Zn(II)



La metodologia utilizzata è stata adottata da una procedura riportata in letteratura²⁵.

Si scioglie **10** in 1,0 ml di metanolo e lo si pone in un pallone contenente Zn(ClO₄)₂·6H₂O (0,009 g, 0,02 mmol) in 0,50 ml di metanolo.

Si mette il pallone sotto agitazione a temperatura ambiente per circa 12 h.

La soluzione presenta una colorazione gialla ma non è precipitato nulla, si aggiunge quindi una quantità di etere pari a quella di metanolo per indurre una precipitazione.

Dopo alcune ore si forma un precipitato giallo chiaro sul fondo del pallone, separati precipitato e surnatante con l'ausilio di una Pasteur si fa un'analisi H NMR dei due e si verifica come in realtà i due siano molto simili, indice del fatto che non si è separato nulla, occorrerà fare ulteriori analisi per verificare l'effettiva formazione del complesso perché la quantità minima di sostanza ottenuta non da modo di capirne l'identità.

Preparazione generale per la formazione di Organogel tramite l'utilizzo come gelator del composto 1a

Ad una quantità prefissata di solvente, è stata aggiunta una quantità pesata di idrogelator **1a**. La miscela risultante è stata quindi riscaldata mediante pistola termica per 1-2 minuti al fine di sciogliere ed omogeneizzare il tutto. La soluzione risultante è stata quindi lasciata immobile per circa 1h a raffreddare a temperatura ambiente al termine della quale si è verificata la formazione di un gel rosso scuro trasparente.

Tentativo di formazione di Organogel usando come gelator i composti 1d e 1c

Per entrambi si è eseguito lo stesso procedimento adottato per la formazione dei gel a partire dal composto 1a. Trattandosi di test preliminari si è però usata una quantità di solvente pari a 0,1 ml.

Addizione di Sali di diversa natura al gel di 1a preformato

Per tutti i sali si è seguita la medesima procedura.

Una quantità nota di **1a** è stata disciolta in un solvente mediante l'ausilio della pistola termica, i composti così ottenuti sono quindi stati posti al buio a riposare per permettere la formazione del gel. Una volta formati i gel gli sono state aggiunte quantità stechiometriche di sali di natura diversa per studiarne il comportamento reologico.

6. SCHEDE DI SICUREZZA

Formaldeide

1. Identificazione della sostanza/preparato e della società o ditta

1.1 Identificazione della sostanza o del preparato

Denominazione secondo l' allegato I:

Formaldehído ... %

1.2 Nome della società o ditta:

PANREAC QUIMICA, S.A. E 08110 Montcada i Reixac

(Barcelona) España Tel.: (+34) 935 642 408

Denominazione:

Formaldeide 35-40% p/v stabilizzato con metanolo QP

Soccorso:

Instituto Nacional de Toxicología (Madrid)

Tel.: (+34) 915 620 420

2. Composizione/Informazione dei componenti

Formaldeide 30-40% stabilizzato con metanolo

CAS [50-00-0] Formula: CH₂O M.=30,03

EINECS 200-001-8 CEE 605-001-00-5

R: 23/24/25-34-40-43

Tossico per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione. Provoca ustioni.

Possibilità di effetti irreversibili. Può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle.

Metanolo 11-14%

CAS [67-56-1] Formula: CH₃OH M.=32,04

EINECS 200-659-6 CEE 603-001-00-X _____

R: 11-23/25

Facilmente infiammabile. Tossico per inalazione e per ingestione.

3. Identificazione dei pericoli

Tossico per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione. Provoca ustioni.

Possibilità di effetti irreversibili. Può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle.

4. Primi soccorsi

4.1 Indicazioni generali:

In caso di perdita di conoscenza non dare da bere né provocare il vomito.

4.2 Inalazione:

Trasportare la persona all'aria aperta.

4.3 Contatto con la pelle:

Lavare con acqua abbondante. Togliere gli indumenti contaminati.

4.4 Occhi:

Lavare con abbondante acqua (durante un minimo di 15 minuti), mantenendo le palpebre aperte. Nel caso di irritazione, chiedere l'aiuto di un medico.

4.5 Ingestione:

Bere abbondante acqua. Provocare il vomito. Chiedere l'aiuto di un medico.

5. Misure di lotta contro gli incendi

5.1 Misure di estinzione adatte:

Polvere secca. Schiuma. Diossido di carbonio (CO₂)

). Acqua.

5.2 Misure di estinzione che NON devono utilizzarsi:

5.3 Pericoli speciali:

Combustibile. Tenere lontano da fonti di ignizione. In caso di incendio si possono

formare vapori di CH₂O. Può formare miscele esplosive con l'aria.

5.4 Attrezzature di protezione:

6. Misure a prendere in caso di versamento accidentale

6.1 Precauzioni individuali:

Non inalare i vapori.

6.2 Precauzioni per proteggere l'ambiente:

Non permettere il passaggio al sistema di scarico. Evitare la contaminazione del suolo, acque e scarichi.

6.3 Metodi di raccolta/pulizia:

Raccogliere con materiali assorbenti (Assorbente General Panreac, Kieselguhr, ecc.) oppure con sabbia o terra secca e depositare in contenitori per residui per la posteriore eliminazione d'accordo con le normative vigenti. Pulire i residui con abbondante acqua. Neutralizzare con soluzione di bisulfite sodico in abbondanza.

7. Manipolazione e stoccaggio

7.1 Manipolazione:

Le basse temperature (sotto i 15°C) favoriscono la polimerizzazione del prodotto, formandosi paraformaldeide.

7.2 Stoccaggio:

Recipienti ben chiusi. Protetto dalla luce. In locale ben ventilato. Lontano da fonti di ignizione e calore. Temperatura ambiente. Accesso ristretto, solo a tecnici autorizzati. Non immagazzinare in recipienti metallici.

8. Controlli di esposizione/protezione personale

8.1 Misure tecniche di protezione:

Assicurarsi una buona ventilazione e rinnovo dell'aria del locale.

8.2 Controllo limite di esposizione:

MAK Formaldeide: 0,5 ml/m³ o 0,6 mg/m³, Pericolo di sensibilizzazione.

MAK (metanolo): 200 ml/m³ o 260 mg/m³, riassorbimento dermatologico

8.3 Protezione respiratoria:

In caso di formazione di vapori/aerosol, utilizzare le attrezzature respiratorie adatte.

8.4 Protezione delle mani:

Utilizzare guanti adatti.

8.5 Protezione degli occhi:

Utilizzare occhiali adatti.

8.6 Misure igieniche particolari:

Togliere gli abiti contaminati. Utilizzare le attrezzature di protezione complete.

Lavarsi le mani e il viso prima degli intervalli e alla fine del lavoro.

9. Proprietà fisiche e chimiche

Aspetto:

Liquido trasparente e incolore.

Odore:

Piccante.

pH 3-4

Punto di ebollizione: 96-98°C

Punto di fusione: -118°C

Punto di infiammazione: 62°C

Temperatura di auto ignizione: 300°C

Limiti di esplosione (inferiore/superiore): 7 / 73 vol %

Densità (20/4): 1,08

Solubilità: Si miscela con acqua e etanolo

10. Stabilità e reattività

10.1 Condizioni che si devono evitare:

Alte temperature.

10.2 Materie che si debbono evitare:

Iniziatori di polimerizzazione (Metalli alcalini.). Acidi. Ossido di nitrogeno.

Perossido di idrogeno (acqua ossigenata). Agenti ossidanti. Acido performico.

10.3 Prodotti di decomposizione pericolosi:

Vapori di formaldeide (in caso di incendio).

10.4 Informazione complementare:

Idroscopico. Si polimerizza con facilitá. I gas/ vapori possono formare miscele esplosive con l'aria.

11. Informazione tossicologica

11.1 Tossicitá acuta:

DL

50

orale topo: 100 mg/kg (riferito alla sostanza pura)

DL

50

dermale coniglio: 270 mg/kg (riferito alla sostanza pura)

CL

50

inh topo: 203 mg/m³ (riferito alla sostanza pura)

Tossicitá subacuta a cronica:

Non si prevedono danni per i non nati, nel supposto di rispettare i valori MAK (concentraz. massima ammissibile nell'luogo di lavoro).

11.2 Effetti pericolosi per la salute:

Secondo i componenti del preparato, probabilmente le caratteristiche pericolose sono le seguenti:

Per inalazione di vapori: edemi nella zona respiratoria

In contatto con la pelle: bruciature, reazione allergica.

Per contatto oculare: bruciature. I vapori possono originare irritazione negli occhi.

Per ingestione: Irritazioni sulla mucosa della bocca, gola, esofago e tubo intestinale.

Pericolo di perforazione intestinale e dell'esofago.

Effetti sistematici: narcosi, cecitá (lesione irreversibile del nervo ottico).

Non esistono conclusioni obbiettive definitive sull'effetto cancerigno di questa sostanza.

Scheda dei Dati di Sicurezza

Secondo le Direttive 91/155/CEE

211328 Formaldeide 35-40% p/v stabilizzato con metanolo QP

Pagina 4 di 712. Informazione Ecologica

12.1 Mobilitá:

Distribuzione: log P(oct)= 0,00

12.2 Ecotossicitá:

12.2.1 - Test EC 50 (mg/l):

Batteri (*Photobacterium phosphoreum*) = 8,5 mg/l ; Classificazione: Estremamente tossico

Batteri (*Ps.putida*) = EC0

14 mg/l ; Classificazione: Estremamente tossico

Alghe (*M. auroginosa*) = EC0

0,4 mg/l ; Classificazione: Estremamente tossico

Crostacei (*Daphnia Magna*) = 42 mg/l ; Classificazione: Estremamente tossico

Pesci (*Salmo gairdneri*) = 214 mg/l ; Classificazione: Altamente tossico

12.2.2 - Medio recettore:

Pericolo per l'ambiente acquatico = Alto

Pericolo per l'ambiente terrestre = Alto

12.2.3 - Osservazioni:

Estremamente tossico. Inibe i fanghi attivi. Effetto battericida. Tossico in genere per gli organismi acquatici. Tossico protoplasmatico.

12.3 Degradabilitá:

12.3.1- Test:COD= 1,06 g/g

ThOD= 1,068 g/g

DBO5

= 0,728 g/g

12.3.2 - Classificazione sulla degradazione biotica:

DBO5

/DQO Biodegradabilità = Alta, più di 1/3

12.3.3 - Degradazione abiotica secondo il pH: ———

12.3.4 - Osservazioni:

Prodotto biodegradabile.

12.4 Accumulazione:

12.4.1 - Test:

—————

12.4.2 - Bioaccumulazione:

Pericolo = ———

12.4.3 - Osservazioni:

Prodotto non bioaccumulabile.

12.5 Altri eventuali effetti alla natura:

Prodotto corrosivo anche se è stato diluito. Non inserire nei terreni né agli acquiferi.

Scheda dei Dati di Sicurezza

Secondo le Direttive 91/155/CEE

211328 Formaldeide 35-40% p/v stabilizzato con metanolo QP

Pagina 5 di 713. Considerazioni sullo smaltimento

13.1 Sostanza o preparato:

L'Unione Europea non stabilisce regole omogenee per l'eliminazione dei residui chimici, dato che sono residui speciali. Il loro trattamento ed eliminazione dipende dalla Legge interne di ogni Paese. Per cui, per ogni caso, bisogna contattare le Autorità competenti, oppure con le imprese legalmente autorizzate alla eliminazione dei residui.

13.2 Imballaggi contaminati:

I recipienti e imballaggi contaminati con sostanze o preparati pericolosi, avranno lo stesso trattamento dei prodotti.

14. Informazione relativa al trasporto

Terrestre (ADR/RID):

Denominazione tecnica: Formaldehído en solución

ONU 2209 Classe: 8 Casella e lettera: 63c

Marittima (IMDG):

Denominazione tecnica: Formaldehído en solución con no menos de un 25% de formaldehído

ONU 2209 Classe: 8 Gruppo d'imballo: III

Aerea (ICAO-IATA):

Denominazione tecnica: Formaldehído en solución

ONU 2209 Classe: 8 Gruppo d'imballo: III

Istruzione di imballaggio: CAO 820 PAX 818

15. Informazione regolamentare

Etichettato secondo le Direttive della CEE

Simboli:

Indicazioni di pericolo: Tossico

Fraasi R: 23/24/25-34-40-43 Tossico per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione. Provoca ustioni. Possibilità di effetti irreversibili. Può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle.

Fraasi S: 26-36/37/39-45-51 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Usare indumenti protettivi e guanti adatti e proteggersi gli occhi/ la faccia. In caso di incidente o di malessere, consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta). Usare soltanto in luogo ben ventilato.

Numero dell'indice CEE: 605-001-00-5

Scheda dei Dati di Sicurezza

Secondo le Direttive 91/155/CEE

211328 Formaldeide 35-40% p/v stabilizzato con metanolo QP

Pagina 6 di 716. Altre informazioni

Numero e data di revisione: 0 09.06.98

I dati registrati con la presente Scheda di Sicurezza sono basati nelle nostre attuali conoscenze, avendo come unico obiettivo informare sugli aspetti della sicurezza e non si garantiscono le proprietà e caratteristiche in esse indicate.

Acido Acetico glaciale

1. Identificazione della sostanza/preparato e della società o ditta

1.1 Identificazione della sostanza o del preparato

Denominazione secondo l' allegato I:

Acido Acético 100 %

1.2 Nome della società o ditta:

PANREAC QUIMICA, S.A. E 08110 Montcada i Reixac

(Barcelona) España Tel.: (+34) 935 642 408

Denominazione:

Acido Acetico glaciale PS

Soccorso:

Instituto Nacional de Toxicología (Madrid)

Tel.: (+34) 915 620 420

2. Composizione/Informazione dei componenti

Acido Acetico glaciale

CH₃COOH M.=60,05 CAS [64-19-7]

EINECS 200-580-7 CEE 607-002-00-6

3. Identificazione dei pericoli

Infiammabile. Provoca gravi ustioni.

4. Primi soccorsi

4.1 Indicazioni generali:

In caso di perdita di conoscenza non dare da bere né provocare il vomito.

4.2 Inalazione:

Trasportare la persona all'aria aperta. Nel caso che persista il malessere, chiedere l'aiuto di un medico.

4.3 Contatto con la pelle:

Lavare con acqua abbondante. Togliere gli indumenti contaminati.

4.4 Occhi:

Lavare con abbondante acqua (durante un minimo di 15 minuti), mantenendo le palpebre aperte. Chiedere immediatamente l'aiuto di un medico.

4.5 Ingestione:

Bere abbondante acqua. Evitare il vomito (esiste il pericolo di perforazione).

Chiedere immediatamente l'aiuto di un medico. Non neutralizzare.

5. Misure di lotta contro gli incendi

5.1 Misure di estinzione adatte:

Acqua. Diossido di carbonio (CO₂)
) Schiuma. Polvere secca.

5.2 Misure di estinzione che NON devono utilizzarsi:

5.3 Pericoli speciali:

Combustibile. Tenere lontano da fonti di ignizione. I vapori sono più pesanti dell'aria, per cui possono muoversi a livello terra. Può formare miscele esplosive con l'aria. In caso di incendio si possono formare vapori di acido acetico.

5.4 Attrezzature di protezione:

6. Misure a prendere in caso di versamento accidentale

6.1 Precauzioni individuali:

Non inalare i vapori.

6.2 Precauzioni per proteggere l'ambiente:

Prevenire la contaminazione del suolo, acque e scarichi.

6.3 Metodi di raccolta/pulizia:

Raccogliere con materiali assorbenti (Assorbente General Panreac, Kieselguhr, ecc.) oppure con sabbia o terra secca e depositare in contenitori per residui per la posteriore eliminazione d'accordo con le normative vigenti. Pulire i residui con abbondante acqua. Neutralizzare con sodio idrossido diluito.

7. Manipolazione e stoccaggio

7.1 Manipolazione:

Senza altre particolari indicazioni.

7.2 Stoccaggio:

Recipienti ben chiusi. In locale ben ventilato. Lontano da fonti di ignizione e calore.

Temperatura ambiente.

8. Controlli di esposizione/protezione personale

8.1 Misure tecniche di protezione:

8.2 Controllo limite di esposizione:

MAK 10 ml/m³ o 25 mg/m³ CEE 10 ml/m³ o 25 mg/m³

8.3 Protezione respiratoria:

In caso di formazione di vapori/aerosol, utilizzare le attrezzature respiratorie adatte.

8.4 Protezione delle mani:

Utilizzare guanti adatti.

8.5 Protezione degli occhi:

Utilizzare occhiali adatti.

8.6 Misure igieniche particolari:

Togliere gli abiti contaminati. Utilizzare abiti da lavoro adatti. Lavarsi le mani e il viso prima degli intervalli e alla fine del lavoro.

9. Proprietà fisiche e chimiche

Aspetto:

Liquido trasparente e incolore.

Odore:

Piccante.

pH ~2,5(10g/l)

Punto di ebollizione: 118°C

Punto di fusione: 17°C

Punto di infiammazione: +40°C

Temperatura di auto ignizione: 485°C

Limiti di esplosione (inferiore/superiore): 4 / 17 vol.%

Pressione del vapore: 15,4 mbar(20°C)

Densità (20/4): 1,05

Solubilità: Si miscela con acqua

10. Stabilità e reattività

10.1 Condizioni che si devono evitare:

Alte temperature.

10.2 Materie che si debbono evitare:

Anidridi./ Acqua. Aldeidi. Alcol. Alogenuri di alogeni. Agenti ossidanti (fra i quali, acido perclorico, perclorati, alogeni, CrO₃

, alogenossidi, acido nitrico, ossidi di

nitrogeno, ossidi non metallici, acido cromosolfurico). Metalli. Idrossidi alcalini.

Alogenuri non metallici. Etalonammina.

10.3 Prodotti di decomposizione pericolosi:

In caso di incendio, vapori di acido acetico.

10.4 Informazione complementare:

11. Informazione tossicologica

11.1 Tossicità acuta:

DL50orale topo: 3310 mg/kg

DL50 dermale coniglio:1060 mg/kg

11.2 Effetti pericolosi per la salute:

Per inalazione di vapori: Irritazioni sulle vie respiratorie. Sostanza molto corrosiva.

Può provocare bronconeumonia, edemi nella zona respiratoria.

In contatto con la pelle: bruciature.

Per contatto oculare: bruciature, disturbi alla vista, cecità (lesione irreversibile del nervo ottico). Bruciature sulle mucose.

Per ingestione: Bruciature nell'esofago e stomaco. spasmi, vomito, difficoltà respiratorie. Pericolo di perforazione intestinale e dell'esofago. Pericolo di aspirazione al vomitare. Non si scarta: shock, blocco cardiovascolare, acidosi, problemi renali.

12. Informazione Ecologica

12.1 Mobilità:

Distribuzione: log P(oct)= -0,31

12.2 Ecotossicità:

12.2.1 - Test EC 50 (mg/l):

Pesci (Leuciscus Idus) = 410 mg/l ; Classificazione: Altamente tossico

Pesci (L. Macrochirus) = 75 mg/l ; Classificazione: Estremamente tossico

Crostacei (Daphnia Magna) = 47 mg/l ; Classificazione: Estremamente tossico

Batteri (Photobacterium phosphoreum) = 11 mg/l ; Classificazione: Estremamente tossico

12.2.2 - Medio recettore:

Pericolo per l'ambiente acquatico = Alto

Pericolo per l'ambiente terrestre = Medio

12.2.3 - Osservazioni:

Molto tossico in ambienti acquatici. Colpisce i pesci, microcrostacei e batterie per cambiamento del pH. Ecotossicità acuta in funzione della concentrazione versata.

12.3 Degradabilità:

12.3.1- Test:DBO 5= 0,88 g/g

12.3.2 - Classificazione sulla degradazione biotica:

DBO5

/DQO Biodegradabilità = ———

12.3.3 - Degradazione abiotica secondo il pH: ———

12.3.4 - Osservazioni:

Prodotto biodegradabile.

12.4 Accumulazione:

12.4.1 - Test:

————

12.4.2 - Bioaccumulazione:

Pericolo = ———

12.4.3 - Osservazioni:

Prodotto non bioaccumulabile.

12.5 Altri eventuali effetti alla natura:

Effetti ecotossici per la variazione del pH.

13. Considerazioni sullo smaltimento

13.1 Sostanza o preparato:

L'Unione Europea non stabilisce regole omogenee per l'eliminazione dei residui chimici, dato che sono residui speciali. Il loro trattamento ed eliminazione dipende dalla Leggi interne di ogni Paese. Per cui, per ogni caso, bisogna contattare le Autorità competenti, oppure con le imprese legalmente autorizzate alla eliminazione dei residui.

13.2 Imballaggi contaminati:

I recipienti e imballaggi contaminati con sostanze o preparati pericolosi, avranno lo stesso trattamento dei prodotti.

14. Informazione relativa al trasporto

Terrestre (ADR/RID):

Denominazione tecnica: Acido Acético glacial

ONU 2789 Classe: 8 Casella e lettera: 32b

2

Marittima (IMDG):

Denominazione tecnica: Acido Acético glacial

ONU 2789 Classe: 8 Gruppo d'imballo: II

Aerea (ICAO-IATA):

Denominazione tecnica: Acido Acético glacial

ONU 2789 Classe: 8 Gruppo d'imballo: II

Istruzione di imballaggio: CAO 813 PAX 809

15. Informazione regolamentare

Etichettato secondo le Direttive della CEE

Simboli:

Indicazioni di pericolo: Corrosivo

Frase R: 10-35 Infiammabile. Provoca gravi ustioni.

Frase S: 23c-26-45 Non respirare i vapori. In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. In caso di incidente o di malessere, consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta).

Numero dell'indice CEE: 607-002-00-6

16. Altre informazioni

Numero e data di revisione: 0 29.05.98

I dati registrati con la presente Scheda di Sicurezza sono basati nelle nostre attuali conoscenze, avendo come unico obiettivo informare sugli aspetti della sicurezza e non si garantiscono le proprietà e caratteristiche in esse indicate.

7. RINGRAZIAMENTI

*“Lontano da qui nella luce del sole sono le mie più alte aspirazioni.
Forse non le raggiungerò mai, ma posso fissarle e contemplare la loro bellezza,
credere in esse e cercare di seguirle”*

L. M. Alcott

La tesi della laurea magistrale segna la fine di una vera e propria era..e non posso finire senza ricordare e ringraziare chi mi ha accompagnato lungo questo difficile ma a suo modo bellissimo percorso.

Grazie prof.ssa Sambri, è stata la migliore relatrice che potessi desiderare, grazie davvero per l'aiuto, la disponibilità e la gentilezza.

Grazie anche a Rita, Andrea e al prof. Fiorini per avermi aiutato durante i mesi di tirocinio e la stesura della tesi.

Grazie Papà, Mamma e Guglielmo siete le mie rocce e non sarei arrivata alla fine di questo viaggio senza il vostro amore e il vostro continuo supporto, per non parlare del diploma di Gu...che ha sicuramente contribuito alla stesura di questa tesi.

Grazie Cate per essere cresciuta con me in questi anni, per esserci sempre stata, per le risate, le chiacchiere la pazienza e l'affetto..sei una splendida (nota la citazione dotta) sorella.

Grazie Marco, Frà, Sara e Cicci...siete i migliori amici che potrò mai avere e sono felice e orgogliosa di essere diventata grande insieme a voi..

Grazie zia Iole, zio Eugenio, dado e dada cosa farei senza di voi? In tutti questi anni siete stati sempre al mio fianco, un'intera babbalena non basterebbe per dirvi quanto vi voglia bene.

Grazie a Dino, Vena, Cava, Vale, Marti, Silvia, Gabri, Lucio, Roma e gli altri..abbiamo studiato, sofferto,mangiato, riso, pianto, discusso e (diciamoci la verità) praticamente vissuto assieme per tutti questi anni e sono un po' spaesata all'idea di non vedervi più tutti i giorni..auguro a tutti voi lo splendido futuro che vi meritate.

Grazie Chiara per i mesi di tirocinio passati insieme tra molte chiacchiere e altrettante (ma non altrettanto gradite) colonne interminabili.

Grazie Martina per esserti trasferita a chimica industriale, tra ricette, studio folle e disperatissimo, discorsi deliranti, serie tv e interminabili discussioni sui libri che non ci vedranno mai d'accordo hai reso ancora più indimenticabili questi due ultimi anni di università.

Grazie Simone, se io sono una principessa con lo stomaco di un orco tu sei il mio schizzinoso vichingo toscano.

E infine un grazie alla nonna Mafalda, per essere stata una forza della natura e avermi accompagnata fin quasi alla fine di questo viaggio, mi manchi ora e mi mancherai sempre.