



Università degli studi di Firenze

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

**Coniugazione di radicali stabili a organogelanti:
una nuova classe di sonde paramagnetiche**

Tesi triennale di
Lorenzo Calugi

Relatore: Dott. Stefano Cicchi

Anno Accademico 2011/2012

Abstract

Questo lavoro di tesi si è posto come obiettivo la sintesi e lo studio preliminare delle proprietà chimico-fisiche di molecole gelanti funzionalizzate con radicali organici, da utilizzare come sonde paramagnetiche in fase gel. La prima parte di questo lavoro si è incentrata sulla sintesi dello *scaffold* gelante (Figura 1) secondo un approccio sintetico già ampiamente sviluppato dal nostro gruppo di ricerca, mentre nella seconda parte siamo passati alla sua funzionalizzazione con radicali organici stabili, quali TEMPO ed uno appartenente alla classe dei nitronil nitrossidi (NNR), per uno studio delle loro proprietà chimico-fisiche.

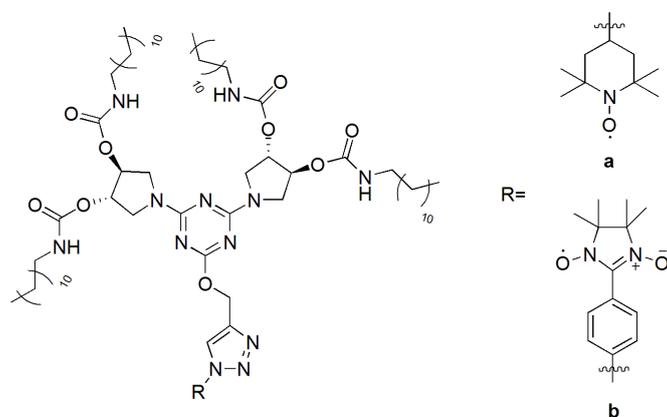


Figura 1: Gelante a nucleo triazinico e radicali TEMPO (a) e nitronil nitrossido (b)

La novità principale di questo lavoro riguarda la sintesi CuAAC (Copper catalyzed Azide-Alkyne Cicloaddition) utilizzata per la funzionalizzazione dello *scaffold* gelante con il radicale NNR. In letteratura non erano infatti presenti riferimenti a reazioni in cui questo viene coinvolto come reagente senza perdere la natura radicalica; questo nuovo approccio, che determina un'ulteriore conferma della selettività delle reazioni CuAAC, permetterà in futuro la funzionalizzazione con radicali nitronil nitrossidi di substrati opportunamente progettati.

Per la molecola gelante funzionalizzata con il radicale TEMPO sono state effettuate misure preliminari per studiare il comportamento in fase gel di un semplice radicale tramite misure di EPR a temperature inferiori a quella di congelamento del solvente e misure AFM su soluzioni a concentrazioni tali da non osservare macroscopicamente la formazione di gel.

Sul gelante funzionalizzato con il NNR sono state effettuate prove di gelazione con diversi solventi organici e in seguito sono stati registrati spettri Uv-Vis e di Dicroismo Circolare per dimostrare l'effettiva formazione di aggregati supramolecolari che danno luogo a gel. Nonostante l'introduzione sullo *scaffold* gelante di una nuova ed ingombrante porzione radicalica, si è mantenuta la capacità di ottenere gel stabili. In futuro è previsto di sfruttare la capacità di legante del NNR per la possibile formazione, tramite coordinazione con ioni metallici di transizione, di magneti a singola molecola (SMM) in fase gel.