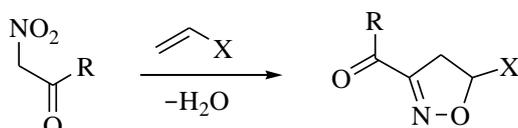


CONDENSAZIONE DI NITROCOMPOSTI CON ALCHENI IN ACQUA: CATALISI ACIDO-BASE, TEMPERATURA E SELETTIVITÀ

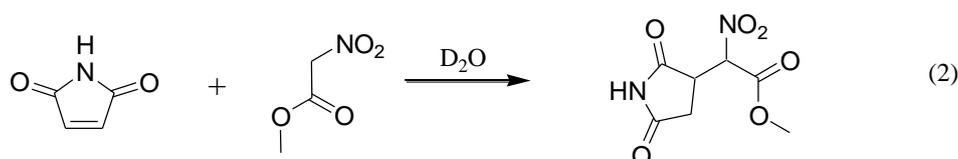
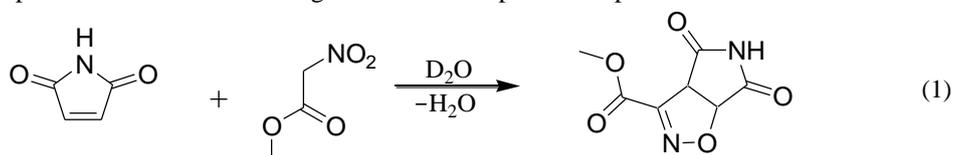
Tesi sperimentale di **Luca Zucchini** (luca_zucca@yahoo.it)
 Relatore: Dott. Fabrizio Machetti (fabrizio.machetti@unifi.it)

I nitrocomposti attivati condensano alla temperatura di 60 °C con alcheni per dare i corrispondenti cicloaddotti. Il processo è modulato dalla presenza di un opportuno catalizzatore.

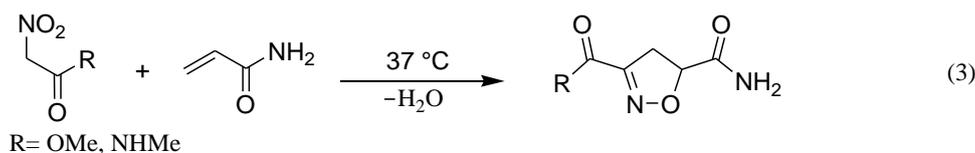


In questa tesi è stata approfondita la conoscenza di questo processo su alcuni particolari substrati in un ambiente di reazione più mite, conducendo le reazioni in acqua a 37 °C (310 K).

La prima parte del lavoro ha riguardato lo studio del processo utilizzando come substrati derivati maleimmidici. In particolare, tramite spettroscopia ¹H NMR (determinazione di conversione e resa spettroscopica) si è studiato la reazione modello con nitroacetato di metile e maleimmidici [Equazione (1) e Equazione (2)] in funzione della temperatura, della concentrazione dei reagenti e della presenza o meno di una base. Lo studio ha permesso di fare una comparazione dei risultati con quelli ottenuti in precedenza con substrati acrilammidici;[#] questi ultimi erano risultati, nelle condizioni di reazione utilizzate, i substrati più efficienti. Si è osservato che i sistemi maleimmidici sono paragonabili a quelli acrilammidici in termini di reattività, ma non in termini di selettività, dato che oltre al cicloaddotto [Equazione (1)] portano alla formazione del prodotto di addizione coniugata [Equazione (2)]. La selettività della reazione può essere modulata, anche in modo marcato, variando la temperatura: a basse temperature prevale il prodotto di addizione coniugata e ad alte temperature il prodotto di cicloaddizione.



Nella seconda parte della tesi è stata approfondita la fattibilità del processo in un ambiente di reazione reso simile al fisiologico; tale studio è stato condotto utilizzando come substrato l'acrilammide. Questo substrato come abbiamo visto risulta da preferire alla maleimmidici [Equazione (3)].



Inizialmente l'ambiente di reazione è stato modificato aggiungendo dei sali o delle semplici molecole organiche (come NaCl e zuccheri) e variando il pH con l'aggiunta di opportuni tamponi; poi è stato modificato in modo più sostanziale con l'aggiunta di matrici più complesse e ricche di proteine, carboidrati e grassi. A tale scopo, l'ambiente di reazione è stato ottenuto con l'aggiunta di latte liofilizzato, albume d'uovo liofilizzato, birra, ecc. Dalle prove effettuate è stato osservato che l'ambiente di reazione, anche se complesso, non modifica il decorso e la selettività della reazione portando in ogni caso alla conversione completa dell'acrilammide nel prodotto di cicloaddizione.