



Università degli Studi di Palermo
Facoltà di Scienze MM. FF. NN.

Dottorato di ricerca in Scienze Chimiche
XXIV Ciclo

**Strutture organizzate formate da sali organici:
sintesi, studio delle proprietà e applicazioni**

SSD: CHIM/06

Tesi di dottorato della
Dott.ssa Paola Vitale

Tutor
Prof. Renato Noto
Co-tutor
Dott.ssa Francesca D'Anna

Coordinatore
Prof. Paolo Lo Meo

Triennio 2011-2013

*“Da chimico un giorno avevo il potere di legar gli
elementi per farli reagire...guardate l'idrogeno tacere
nel mare, guardate l'ossigeno al suo fianco dormire.
Soltanto una legge che io che io riesco a capire ha
saputo sposarli senza farli scoppiare!”*

*Fabrizio De Andrè - Edgar Lee Master
Un Chimico - Antologia di Spoon River*

Indice

Indice abbreviazioni, sigle e acronimi	I
Introduzione	1
<i>Bibliografia</i>	17
Capitolo I – Liquidi Ionici	
Introduzione	20
<i>Bibliografia</i>	32
Risultati e discussione	35
<i>Effetto della superficie π del catione sull'organizzazione 3D di Liquidi Ionici e sulla loro abilità catalitica</i>	38
<i>Miscela binarie di Liquidi Ionici: un approccio combinato per lo studio delle loro proprietà e dell'attività catalitica</i>	51
<i>Sintesi di arilazidi: una reazione sonda per studiare l'azione sinergica di Ultrasuoni e Liquidi Ionici</i>	60
<i>Bibliografia</i>	68
Parte Sperimentale	71
<i>Materiali</i>	71
<i>Sintesi dei Liquidi Ionici</i>	71
<i>Preparazione delle miscele binarie di Liquidi Ionici</i>	74
<i>Analisi spettroscopiche</i>	74
<i>Reazione di MHR</i>	75
<i>Reazione di sintesi di arilazidi</i>	76
<i>Bibliografia</i>	77
Capitolo II – Gel	
Introduzione	78
<i>Bibliografia</i>	90

Risultati e discussione	93
<i>Sintesi dei sali dianionici</i>	98
<i>Effetto della sostituzione isomerica del catione e dell'anione sull'abilità gelificante di sali di bisimidazolio</i>	101
<i>Riconoscimento molecolare da fasi gel</i>	120
<i>Sali geminali di bisimidazolio come idro- e organogelator</i>	140
<i>Bibliografia</i>	153
Parte Sperimentale	156
<i>Materiali</i>	156
<i>Sintesi</i>	157
<i>Preparazione dei gel e determinazione dei valori di T_{gel}</i>	161
<i>Test di Tissotropia</i>	161
<i>Test di Sonotropia</i>	161
<i>Microscopia elettronica a scansione</i>	162
<i>Misure UV-vis</i>	162
<i>Determinazione dei valori di ΔH_{diss} e ΔS_{diss}</i>	163
<i>Dettagli computazionali</i>	163
<i>Misure polarimetriche</i>	164
<i>Misure RLS</i>	164
<i>Misure NMR</i>	165
<i>Bibliografia</i>	166
<i>Conclusioni</i>	167
<i>Ringraziamenti</i>	
<i>Appendice- Curriculum vitae et Studiorum</i>	i

Indíce abbreviazióni, sigle e acronímí

Indice abbreviazioni, sigle e acronimi

[bm₂mim][NTf₂]	[1-Butil-2,3-dimetilimidazolio] [bis(trifluorometansulfonil)imide]
[bmim][BF₄]	[1-Butil-3-metilimidazolio] [tetrafluoroborato]
[bmim][Br]	[1-Butil-3-metilimidazolio] [bromuro]
[bmim][N₃]	[1-Butil-3-butylimidazolio] [azido]
[bmim][NTf₂]	[1-Butil-3-metilimidazolio] [bis(trifluorometansulfonil)imide]
[bmim][PF₆]	[1-Butil-3-metilimidazolio] [esafluorofosfato]
[bmim][SbF₆]	[1-Butil-3-metilimidazolio] [esafluoroantimoniato]
[bmpyrr][NTf₂]	[N-butil-N-metilpirrolidinio] [bis(trifluorometansulfonil)imide]
[Bz(F₅)bim][NTf₂]	[1-Pentafluorobenzil-3-butylimidazolio] [bis(trifluorometansulfonil)imide]
[Bzbim][BF₄]	[1-Benzil-3-butylimidazolio] [tetrafluoroborato]
[Bzbim][NTf₂]	[1-Benzil-3-butylimidazolio] [bis(trifluorometansulfonil)imide]
[Bzmim][NTf₂]	[1-Benzil-3-metilimidazolio] [bis(trifluorometansulfonil)imide]
[<i>m</i>-xil-(bim)₂][NTf₂]₂ o M4-NTf₂	3,3'-Di- <i>n</i> -butil-1,1'-(1,3-fenilendimetilene) diimidazolio bis [bis(trifluorometansulfonil)imide]
[<i>m</i>-xil-(oim)₂][1,5-NDS] o M8-1,5NDS	3,3'-Di- <i>n</i> -ottil-1,1'-(1,3-fenilendimetilene) diimidazolio 1,5-naftalendisolfonato
[<i>m</i>-xil-(oim)₂][2,6-NDS] o M8-2,6NDS	3,3'-Di- <i>n</i> -ottil-1,1'-(1,3-fenilendimetilene) diimidazolio 2,6-naftalendisolfonato

[<i>m</i>-xil-(oim)₂][Br]₂ o	3,3'-Di- <i>n</i> -ottil-1,1'-(1,3-fenilendimetilene)
M8-Br	diimidazolio dibromuro
[<i>p</i>-xil-(bim)₂][NTf₂]₂ o	3,3'-Di- <i>n</i> -butil-1,1'-(1,4-fenilendimetilene)
P4-NTf₂	diimidazolio bis [bis(trifluorometansulfonil)imide]
[<i>p</i>-xil-(decim)₂][Br]₂ o	3,3'-Di- <i>n</i> -decil-1,1'-(1,4-fenilendimetilene)
P10-Br	diimidazolio dibromuro
[<i>p</i>-xil-(dodecim)₂][BF₄]₂ o	3,3'-Di- <i>n</i> -dodecil-1,1'-(1,4-fenilendimetilene)
P12-BF₄	diimidazolio ditetrafluoroborato
[<i>p</i>-xil-(dodecim)₂][Br]₂ o	3,3'-Di- <i>n</i> -dodecil-1,1'-(1,4-fenilendimetilene)
P12-Br	diimidazolio dibromuro
[<i>p</i>-xil-(oim)₂][1,5-NDS] o	3,3'-Di- <i>n</i> -ottil-1,1'-(1,4-fenilendimetilene)
P8-1,5NDS	diimidazolio 1,5-naftalendisolfonato
[<i>p</i>-xil-(oim)₂][2,6-NDS] o	3,3'-Di- <i>n</i> -ottil-1,1'-(1,4-fenilendimetilene)
P8-2,6NDS	diimidazolio 2,6-naftalendisolfonato
[<i>p</i>-xil-(oim)₂][Br]₂ o	3,3'-Di- <i>n</i> -ottil-1,1'-(1,4-fenilendimetilene)
P8-Br	diimidazolio dibromuro
1,5-NDS²⁻	1,5-Naftalendisolfonato
2,6-NDS²⁻	2,6-Naftalendisolfonato
ACN	Acetonitrile
AFM	Microscopia a forza atomica
BF₄⁻	Tetrafluoroborato
Bmim⁺	1-Butil-3-metilimidazolio
BPh₄⁻	Tetrafenilborato
Bzbim⁺	1-Benzil-3-butylimidazolio
Bzmim⁺	1-Benzil-3-metilimidazolio
CD	Ciclodestrina
CGC	Concentrazione critica di gelazione
CP	Precipitato cristallino

DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
DFT	<i>Density functional theory</i>
DMF	N,N-Dimetilformammide
DMSO	Dimetilsolfossido
DSC	Caloria differenziale a scansione
ESI	<i>Electrospray ionisation</i>
FAB	<i>Fast atom bombardment</i>
GP	Precipitato gelatinoso
Guest a	Benzene
Guest b	Esafuorobenzene
Guest c	Naftalene
Guest d	Antracene
Guest e	Pirene
Guest f	Crisene
Guest g	Antrachinone
Guest h	Xantone
Guest i	L-Fenilalanina
Guest l	L-Prolina
I	Insolubile
IL	Liquidi Ionici
IR	Spettroscopia infrarossa

LMWG	<i>Low molecular weight gelator</i>
M1	Miscela [Bzbim][NTf ₂]/[Bz(F ₅)bim][NTf ₂]
M2	Miscela [Bzbim][NTf ₂]/[Bzbim][BF ₄]
MD	Dinamica molecolare
MeOH	Metanolo
mlc-SILP	<i>Multi-Layered Covalently Supported Ionic Liquid Phase</i>
MRH	<i>Mononuclear Heterocyclic Rearrangements</i>
NE	Nessun effetto
NMR	Risonanza Magnetica Nucleare
NOESY	<i>Nuclear Overhauser effect spectroscopy</i>
NTf₂⁻	Bis(trifluorometansulfonil)imide
OG	Gel opaco
P	Precipitato
P3MO	Poli(trimetilen)ossido
PEG	Polietilenglicole
PF₆⁻	Esfluorofosfato
POM	Poliiosometallati
PPG	Polipropilenglicole
RLS	<i>Resonance light scattering</i>
ROESY	<i>Rotating frame nuclear Overhauser effect spectroscopy</i>
RTIL	<i>Room temperature ionic liquid</i>

S	Solubile
Sale di Reichardt's	2,6-Difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridinio)fenato
SbF₆⁻	Esafluoroantimoniato
SEM	Microscopia elettronica a scansione
SM	Materiale <i>soft</i>
S_NAr	Sostituzione nucleofila aromatica
Substrato 1	2-Bromo-5-nitrotiofene
Substrato 2	2-Bromo-5-nitrofurano
Substrato 3	2-Bromo-5-nitrotiazolo
Substrato 4	2-Bromo-3-nitrotiofene
Substrato 5	1-Bromo-4-nitrobenzene
Substrato 6	1-Bromo-2-nitrobenzene
Substrato 7	4-Bromopiridina
Substrato 8	4-Clorochinolina
Substrato 9	2-Clorochinolina
TEM	Microscopia elettronica a trasmissione
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametilpiperidina-1-ossido
TGA	Analisi termogravimetrica
T_{gel}	Temperatura di fusione del gel
TSILs	<i>Task specific ionic liquids</i>
US	Ultrasuoni

Introduzione

Introduzione

Da sempre, il mondo della scienza ha osservato la natura cercando di comprenderne i meccanismi e di riprodurne i processi, fino a giungere, in ambito chimico, alla messa a punto di percorsi sintetici atti alla preparazione di molecole complesse e, spesso, di grandi dimensioni, con un elevato controllo delle variabili del processo stesso. Col medesimo scopo, da alcuni anni l'interesse è stato rivolto verso quei sistemi in grado di dar vita a specie legate da interazioni non covalenti e aventi struttura gerarchica. Sono, infatti, state progettate molecole, sia in ambito organico che inorganico, capaci di utilizzare queste interazioni e, in particolar modo, i processi di riconoscimento molecolare che coinvolgono legami ad idrogeno, coordinazione metallo-ligando, interazioni *Host-Guest*, interazioni π - π , ioniche, di van der Waals ed effetti idrofobici. Ciascuna di queste interazioni ha una ben precisa forza ed è in grado di conferire al sistema nel quale opera nuove proprietà, che raramente risultano essere additive quando diversi tipi di forze sono coinvolte nella medesima struttura. Infatti, spesso, la combinazione di differenti interazioni determina la formazione di diverse architetture nello stesso sistema e, di conseguenza, queste diverse architetture comportano diverse proprietà macroscopiche del sistema stesso. Ovviamente l'approccio supramolecolare, in molte applicazioni, non è in grado di prescindere dal primo. Infatti, come verrà spiegato in seguito, sempre più vengono utilizzate tecniche sintetiche combinate, che si basano sull'utilizzo di sintoni capaci di auto-assemblare in strutture ben precise, prima di dar vita alla formazione dei legami covalenti. In questo modo è possibile indirizzare le specie molecolari ottenute verso una determinata geometria e dimensione, che può essere modulata sulla base della scelta del solvente, di additivi o di gruppi funzionali presenti negli stessi reattivi di partenza. Ne è un esempio la sintesi *template*, largamente utilizzata per la preparazione di materiali utilizzabili in catalisi, sensori, macchine molecolari e componenti foto ed elettroattivi quali POM, rotaxani, catenani, etc.

Alla luce di ciò, la comprensione dei processi di *self-assembly* e delle forze che portano alla formazione di sistemi auto-assemblati può permettere un sempre maggiore sviluppo di nuovi materiali pensati e preparati con proprietà ben definite. Infatti, come riportato dall'EPSRC "grand challenge" network in *Directed Assembly*, "uno dei principali obiettivi in chimica supramolecolare è quello di ottenere simile complessità strutturale e funzionale usando sintoni molecolari e interazioni non covalenti, al fine di condurre all'assemblaggio di sistemi più complessi con lo stesso grado di precisione e controllo ottenibile nella sintesi molecolare".¹ Con il termine *self-assembly* si fa riferimento a quei processi di organizzazione spontanea di componenti pre-esistenti, siano essi atomi, molecole o aggregati, in strutture ordinate, a conseguenza di specifiche interazioni tra i componenti stessi. I sistemi preparati in laboratorio, in generale, sono progettati per utilizzare principalmente un solo tipo di interazione supramolecolare; in natura, invece, tutte le diverse forze non covalenti cooperano in una maniera così efficace da sostenere la struttura degli esseri viventi e svolgere, al tempo stesso, le funzioni biologiche necessarie alla vita degli stessi. Per tale motivo oggi, sempre più frequentemente, si assiste allo sviluppo di sistemi progettati per utilizzare più forze supramolecolari in maniera ortogonale; ovvero interazioni indipendenti che non interferiscono tra loro durante il processo di riconoscimento molecolare. Sebbene l'introduzione di più tipi di forze che operano contemporaneamente possa sembrare banale, il *self-assembly* in questi sistemi risulta essere particolarmente complesso tanto da portare, senza alcuna prevedibilità, al sistema desiderato o alla completa perdita della capacità dei sintoni di auto-assemblare.²

Negli anni '80 e '90 lo studio dei sistemi auto-assemblati è stato rivolto principalmente verso la "Chimica Metallosupramolecolare", ovvero verso quei sistemi composti da complessi contenenti ioni metallici. Grazie alla forza e alla precisa direzionalità dell'interazione metallo-ligando era possibile, infatti, un facile controllo sul decorso del processo supramolecolare e sulla struttura del complesso risultante.³ Architetture più complesse, che si basano sulle interazioni metallo-ligando sono state sviluppate più di recente. Infatti, dai sistemi con struttura elicoidale, nodi e catenani, si è passati alla "costruzione" di gabbie

tridimensionali in cui le molecole di ligando formano una capsula cava contenente lo ione metallico. (Figura 1) Questo tipo di strutture è di particolare interesse sia in quanto sono simili a strutture biologiche cui danno vita alcuni virus, ma anche perché la cavità presente all'interno della gabbia può ospitare, in base a processi di riconoscimento molecolare, specie di opportune dimensioni e funzionalità.⁴

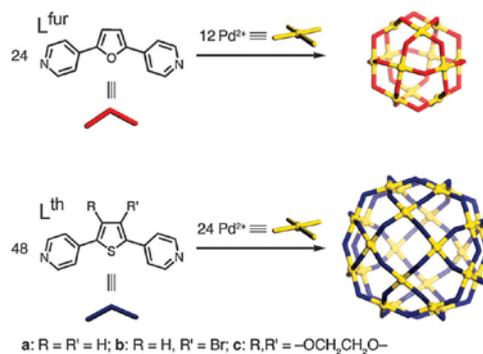
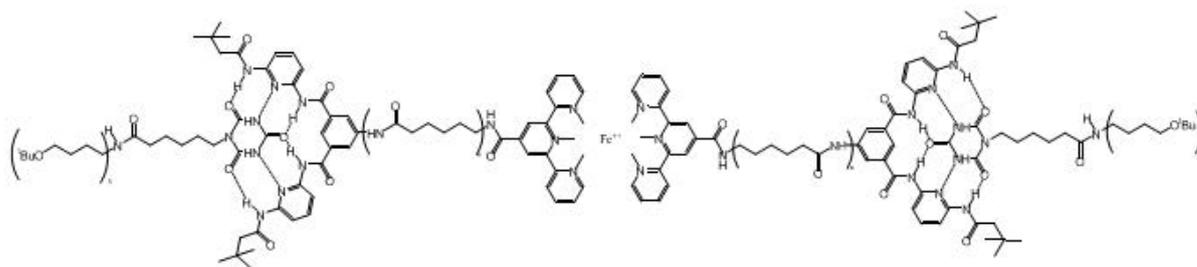


Figura 1: Esempi di gabbie a due componenti formate tramite interazioni metallo-ligando.⁵

Tuttavia, una limitazione nell'applicazione di questi sistemi deriva dal fatto che, al fine di avere aggregati simmetrici, essi possono essere composti al massimo da due specie differenti: il ligando e il metallo. Questo pur non avendo ripercussioni sul riconoscimento molecolare che essi possono attuare, ha effetti sulla possibilità di modulare le proprietà di tali aggregati supramolecolari, che, invece potrebbe derivare dalla combinazione di specie differenti tra loro, come, ad esempio capacità redox, magnetismo e luminescenza. Infatti, in questo tipo di aggregati, quando tre o più componenti sono miscelati insieme il sistema tende ad auto-ordinarsi in diverse strutture casuali. Il metodo più efficace per assicurare la formazione di un sistema auto-aggregato costituito da una sola struttura è, come detto in precedenza, quello di usare interazioni ortogonali. Un esempio è dato dal sistema a tre componenti preparato da Hirsch e collaboratori,⁶ riportato nello Schema 1. Esso contiene un'unità terpiridinica capace di legare metalli, quali ad esempio Fe²⁺, Zn²⁺, Ru²⁺ o Pt²⁺, e un recettore di Hamilton,⁷ noto per la sua complementarità con i derivati dell'acido cianurico. Vista la presenza di tali gruppi funzionali il sistema aggrega, tramite interazioni metallo-ligando e legami a idrogeno, in un'unica struttura molto ben definita.



Schema 1

Gli autori, in particolare, dimostrano come tra i metalli scelti il Fe^{2+} è quello capace di formare un complesso particolarmente stabile in diversi solventi organici ($K_{1\text{cloroformio}} = 6.3 \cdot 10^7 \text{ Lmol}^{-1}$ e $K_{2\text{cloroformio}} = 1.2 \cdot 10^9 \text{ Lmol}^{-1}$) che in presenza di una base, come la DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene), può riaprirsi. In questo modo è possibile costruire un “interruttore molecolare” attraverso cicli di aggiunta e neutralizzazione della base stessa.

Aumentando la complessità del sistema aumenta comunque il numero delle possibili vie di auto-organizzazione. La possibilità di condurre l’assemblaggio verso una via preferenziale sembrerebbe essere in contrasto col principio stesso del *self-assembly* in quanto implicherebbe un controllo cinetico del processo, quando, invece, le strutture auto-assemblate tendono a raggiungere un equilibrio termodinamico, assumendo la conformazione di minima energia. Tuttavia, esistono diversi modi per cambiare un minimo termodinamico, che consistono nel variare le condizioni attraverso cui si forma l’aggregato.⁸ Un metodo più generale consiste nel ricorrere all’effetto *template*. Un *template* è una specie capace di legare un sintone reattivo amplificandone la capacità di dar vita a interazioni specifiche indirizzando, in questo modo, l’equilibrio verso una determinata direzione. È bene sottolineare che durante la sua azione il *template* mantiene la sua forma e dimensione originaria (Figura 2a). Nei casi più comuni, comunque, le sintesi *template* sono condotte al fine di preparare solidi, spesso di natura inorganica, con specifica forma, dimensione e porosità, quali ad esempio le zeoliti, o materiali più complessi come dendrimeri, polimeri, etc.⁹ Nel corso di questi processi le molecole che costituiranno l’aggregato si organizzano attorno al

template, che successivamente viene rimosso dall'ambiente di reazione. Una delle limitazioni nell'utilizzo della sintesi *template* è costituito da quest'ultimo *step*. Infatti, in molti casi si assiste al collasso della struttura formata, rendendo così, a volte, proibitivo l'uso di tale tecnica. È giusto, a questo punto, notare che sebbene la sintesi *template* sfrutti i principi dell'auto-organizzazione e la formazione di interazioni non covalenti esistono alcune importanti differenze tra questa e la sintesi per *self-assembly* molecolare. Innanzitutto, nel corso di un processo di auto-assemblaggio i singoli sintoni cambiano la loro forma a seguito della formazione delle interazioni, adattandosi così alla nuova struttura supramolecolare. Tra i più classici esempi di molecole capaci di dar vita a tale approccio sintetico, vi sono molecole costituite da domini aventi differente natura, quale la classe di specie anfifiliche di cui i tensioattivi costituiscono i principali componenti. (Figura 2b)

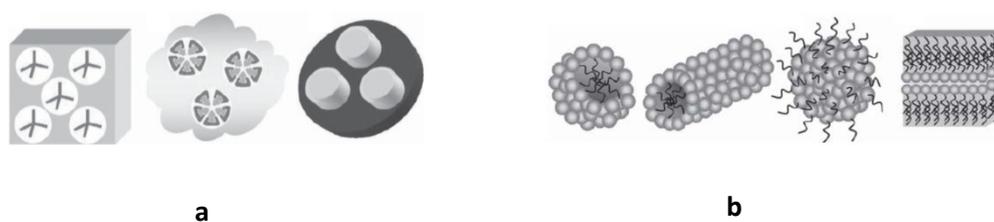
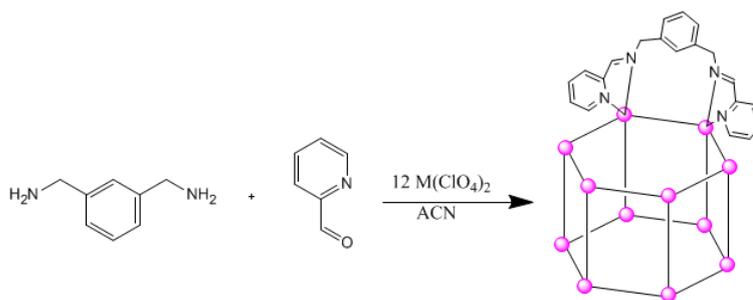


Figura 2: Esempi di a) sintesi *template* i cui la forma del *template* è mantenuta inalterata e b) *self-assembly* molecolare.⁹

Un'ulteriore differenza tra i due processi sintetici è data sia dalla diversa dimensione degli aggregati sia dalla loro porosità. Infatti, le strutture originate per *self-assembly* molecolare sono più grandi di quelle ottenute tramite sintesi *template*; inoltre i pori raggiungono dimensioni di diversi nanometri, nel primo caso, e raramente superano i 2 nm nel secondo. Questo, sebbene diminuisca la selettività degli aggregati preparati per *self-assembly* verso i possibili *guest*, ne permette l'utilizzo in un maggior numero di applicazioni. È bene notare, che in ogni caso la selettività di tali materiali può essere aumentata grazie alla funzionalizzazione dei sintoni molecolari, come dimostrato da Inagaki e collaboratori, i quali funzionalizzando della silice mesoporosa con anelli benzenici non solo stabilizzavano la struttura supramolecolare ottenuta tramite

interazioni π - π , ma miglioravano l'attività catalitica della silice stessa.¹⁰ Infine, uno dei principali vantaggi del *self-assembly* molecolare è che esso può avvenire simultaneamente su scale multiple, portando così alla formazione di strutture altamente gerarchiche. Questo porta all'organizzazione programmata di molecole, strutture biologiche e nanoparticelle in architetture più complesse costruite utilizzando un approccio di tipo *bottom-up*.

Un esempio interessante, che pone, invece, le sue basi sulla sintesi *template*, è relativo all'utilizzo di processi che sfruttano la tecnica del *subcomponent self-assembly*, ovvero un processo di auto-assemblaggio che coinvolge la simultanea formazione di legami covalenti, generalmente carbonio-eteroatomo, e legami dativi, eteroatomo-metallo, in modo tale da formare ligando e complesso in maniera concertata.¹¹ Questo approccio è stato usato, negli ultimi anni, per la costruzione di diverse architetture quali, ad esempio, macrocicli, eliche, rotaxani, catenani, griglie, anelli di borromeo e molti altri.^{11a} In quest'ambito, tra gli esempi più recenti, Kwong e collaboratori hanno riportato la costruzione di gabbie di coordinazione prismatiche esagonali a partire dalla 2-piridincarbossilaldeide e dalla *m*-xilendiammina in presenza di perclorato di cadmio (II) o manganese (II) (Schema 2).

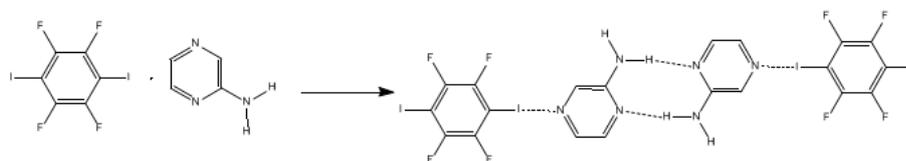


Schema 2 (M= ●)

In questo modo, è possibile preparare in una sintesi *one-pot* strutture che hanno interessanti applicazioni in ambito del riconoscimento *Host-Guest*, in un processo

nel quale il ligando viene formato *in situ* grazie alla coordinazione dei precursori con il metallo, che ha il compito di agire da *template*.¹²

Infine, anche le superfici costituiscono un ottimo ambiente per lo studio di sistemi auto-assemblati. Infatti, esse esercitano un forte effetto *template* sulle molecole adsorbite. In particolar modo, le molecole che si aggregano su una superficie, posseggono un grado di ordine e una rigidità che sono intermedi tra quelli che esse hanno in soluzione e quelli osservati nei solidi cristallini. Tale organizzazione è funzione di un bilancio di interazioni molecola/molecola e molecola/superficie.¹³ Inoltre, la rigidità dovuta alle interazioni molecola/superficie è in grado di rallentare o, in alcuni casi, impedire, il riarrangiamento molecolare necessario alla formazione di nuovi legami covalenti e non, conferendo, così, al processo di *self-assembly* un controllo cinetico.¹⁴ Allo stesso modo, un simile effetto è ottenuto conducendo l'assemblaggio allo stato cristallino. Infatti, com'è noto, i cristalli, una volta formati, risultano cineticamente stabilizzati anche quando l'organizzazione tridimensionale assunta non è quella termodinamicamente più stabile. Anche in questo caso, sono riportati in letteratura diversi lavori in cui tale approccio è applicato a sistemi sia metallorganici sia organici. Tra questi ultimi un interessante esempio è quello riportato da Desper e collaboratori che applicano i principi discussi finora alle specie riportate nello schema sottostante.



Schema 3

In particolar modo, gli autori dimostrano come l'utilizzo di molecole capaci di dar vita a interazioni non covalenti particolarmente forti e altamente direzionali, quali legami ad alogeno, può dirigere il sistema verso la co-cristallizzazione dei due sintoni. Tale processo avviene anche quando interazioni, potenzialmente

competitive sono possibili nel sistema in esame. Infatti, nel corso della formazione del complesso oggetto di studio la formazione del legame ad alogeno $N\cdots I$ è favorita rispetto alla formazione del legame $N\cdots HN$. Inoltre, la possibilità di combinare i due tipi di interazioni, in un sistema supramolecolare avente diversi punti di contatto, porta alla formazione di una catena polimerica infinita a partire dall'eterodimero, a differenza del semplice omodimero che si otterrebbe se ciascuna specie associasse con se stessa.¹⁵ Questo approccio è particolarmente interessante in quanto permette di ottenere la co-cristallizzazione di più specie in un sistema totalmente organico, senza la necessità di ricorrere ad un metallo come *template*.

Analizzato il comportamento dei sistemi auto-assemblati e visto come alcune variabili possano essere considerate nel processo di organizzazione al fine di ottenere la formazione della struttura desiderata, è importante conoscere i meccanismi che hanno luogo quando tali sistemi sono preparati. In particolar modo, sono stati proposti diversi meccanismi che portano alla razionalizzazione dell'accrescimento degli aggregati supramolecolari.¹⁶ Innanzitutto, è bene sottolineare che l'organizzazione delle singole molecole, durante un processo di *self-assembly* gerarchico, avviene attraverso *step* successivi. In particolar modo, l'aggregato è, generalmente, formato in un primo *step* in cui si ha la costruzione dei *building-blocks* che daranno vita all'accrescimento e che evolveranno poi in aggregati di più grandi dimensioni.¹⁷ Un concetto fondamentale per comprendere i fenomeni di riconoscimento molecolare e del *self-assembly* è sicuramente quello di "cooperatività".¹⁸ La cooperatività deriva dall'interazione di due o più forze, che agiscono in modo tale che il sistema si comporti in maniera inattesa rispetto alle proprietà delle singole forze, quando esse operano individualmente. Generalmente, in un processo cooperativo l'istaurarsi della prima interazione porta a una riorganizzazione dell'aggregato tale da rendere più disponibile il sito necessario per la seconda interazione, la cui formazione favorisce la terza e così via. Tuttavia, la cooperatività può essere di tipo positivo o negativo a seconda che le interazioni si favoriscono tra loro o che un'interazione sfavorisca la formazione dell'altra. Ancora una volta, la natura ci offre interessanti esempi di cooperatività come il processo che porta l'emoglobina a legare i quattro atomi di ossigeno

aumentando, a ciascun legame, la sua affinità ad accettare la successiva molecola,^{18a} o il ripiegamento di biopolimeri quali DNA o RNA. (Figura 3)

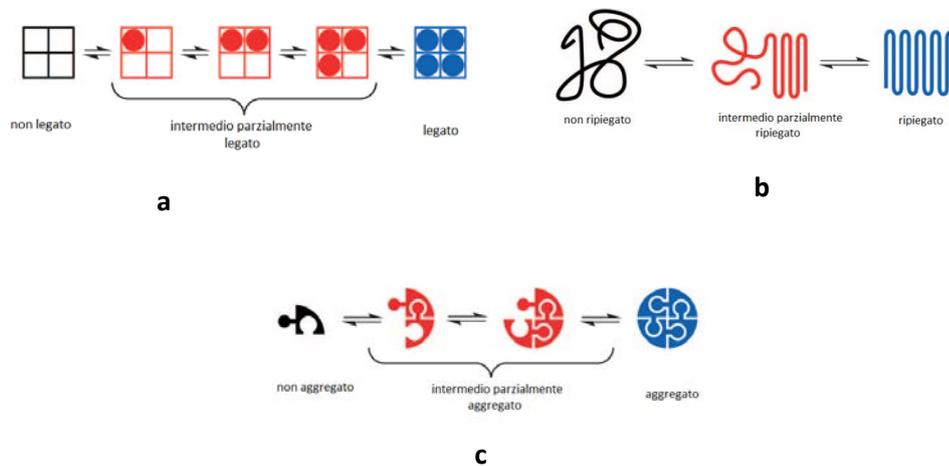


Figura 3: Rappresentazione del processo cooperativo relativo a) alla formazione del legame emoglobina-ossigeno; b) al ripiegamento delle proteine; c) al *self-assembly* supramolecolare.^{18b}

Durante un processo di assemblaggio cooperativo i monomeri trascorrono pochissimo tempo nello stato intermedio parzialmente legato; piuttosto essi si trovano nello stato completamente legato o totalmente non aggregato. Come sottolineato da Frieden, un processo cooperativo è caratterizzato dalla presenza di un ritardo nell'accrescimento dell'aggregato, che può essere minimizzato o completamente abolito con un semplice aumento della concentrazione della specie che deve essere legata.¹⁹ In contrapposizione al modello cooperativo l'accrescimento degli aggregati può seguire un processo isodesmico, ovvero non cooperativo o di libera associazione, in cui ciascuno *step* di assemblaggio non è influenzato da quelli precedenti. Ciò significa che in un processo isodesmico la reattività del gruppo terminale rimane invariata nel corso del *self-assembly* ed è uguale a quella che esso possedeva allo stato monomero. Sperimentalmente la differenza tra il processo cooperativo e quello isodesmico, può essere determinata a livello termodinamico. Infatti, mentre, idealmente in un processo di tipo cooperativo si ha la presenza di una costante di equilibrio differente per ciascuno

step, in un processo isodesmico ogni *step* di accrescimento è caratterizzato dallo stesso valore della costante termodinamica (Figura 4). In questi ultimi sistemi, a causa dell'equivalenza dei diversi *step* il processo di aggregazione non è caratterizzato da un valore di temperatura o concentrazione critica.

I diversi modelli di assemblaggio, appena descritti, vengono applicati con notevole precisione alla formazione di polimeri supramolecolari. Questo tipo di strutture possiede il vantaggio di essere composto da legami reversibili e di essere preparato tramite semplici *step*, evitando così i problemi in cui ci si imbatte durante la classica sintesi di catene polimeriche composte interamente da legami covalenti.

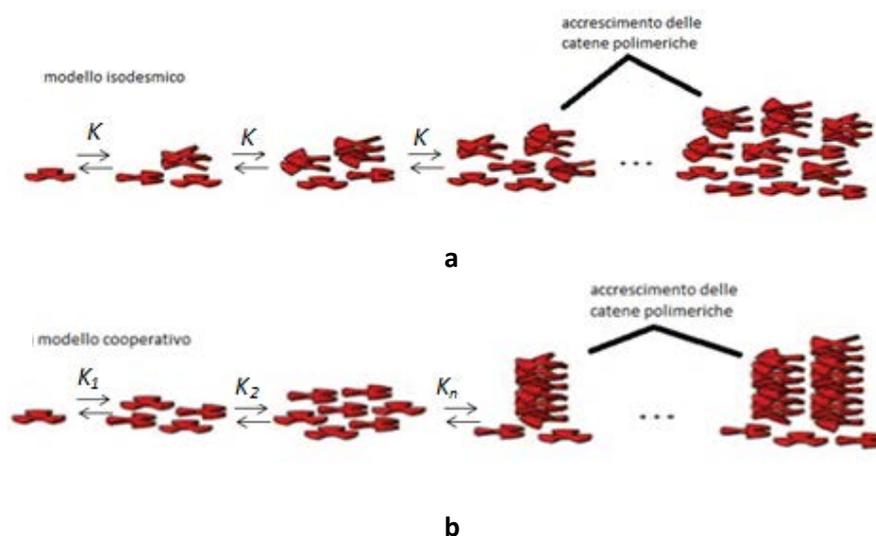


Figura 4: Rappresentazione schematica dell'accrescimento delle catene polimeriche in sistemi che coinvolgono un processo a) isodesmico e b) cooperativo.²⁰

Un parametro indicativo del tipo di processo coinvolto durante l'assemblaggio è la costante di associazione microscopica, α , che è uguale al rapporto tra la costante di equilibrio di uno *step* successivo al primo e la costante di equilibrio dello *step* immediatamente precedente.

$$\alpha = \frac{K_n}{K_{n-1}}$$

Equazione 1

In un processo isodesmico il valore di α è uguale a 1, in un processo cooperativo positivo è maggiore di 1, mentre in uno negativo esso assume valori minori di 1. Comunque, nel corso dei processi cooperativi che coinvolgono sistemi supramolecolari polimerici soltanto uno *step* è caratterizzato da una costante di equilibrio diversa da quelle successive, mentre gli ulteriori *step* procedono tramite un processo isodesmico. Normalmente, lo *step* caratterizzante l'accrescimento del sistema è il primo, per cui l'equazione 1 si riduce al rapporto tra la K_2 e la K_1 . Più in generale, lo stadio determinante è quello che porta alla formazione della più piccola unità, o nucleo, di accrescimento; negli *step* successivi tali unità si legheranno insieme per dar vita al polimero risultante.²¹ In sistemi in cui i nuclei di accrescimento sono capaci di formare anche interazioni intramolecolari invece, il processo di elongazione del polimero è denominato processo di polimerizzazione *ring-chain*. Esso è funzione del rapporto tra la costante di equilibrio relativa alla formazione di interazioni intramolecolari e quella della formazione del sistema intermolecolare. Questo parametro, indicato con EM , costituisce un fattore di correzione sulla concentrazione effettiva di nuclei di accrescimento presenti, e indica la minima concentrazione di monomeri al di sotto della quale la ciclizzazione è maggiormente favorita rispetto alla polimerizzazione lineare (Figura 5). Alla luce di ciò, a questi sistemi può essere applicato quanto descritto da Jacobson e Stockmayer già nel 1950, ovvero l'esistenza di una concentrazione critica al di sotto della quale tutti gli aggregati hanno forma ciclica e al di sopra della quale l'aggiunta di un'ulteriore quantità di monomero contribuisce all'accrescimento delle specie lineari.²²

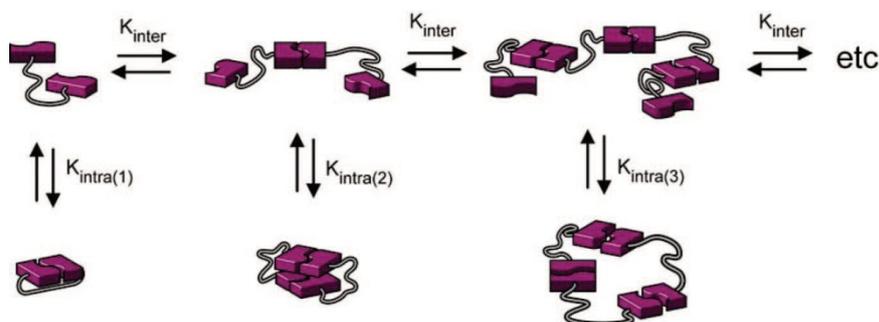
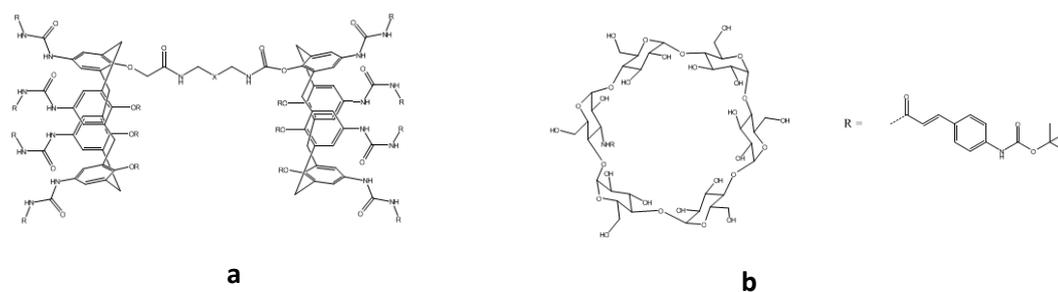


Figura 5: Rappresentazione schematica della competizione tra la formazione di aggregati ciclici e polimeri lineari.²⁰

Un'interessante applicazione dei processi cooperativi è relativa al trasferimento di chiralità, a livello supramolecolare, in miscele di composti chirali e achirali capaci di dar vita a meccanismi di *self-assembly*. Recentemente, tale effetto, seppur molto più raramente, è stato osservato anche nei processi di auto-assemblaggio che avvengono con meccanismo isodesmico.¹⁷ In entrambi i casi, molti autori hanno riportato, più o meno recentemente,¹⁶⁻¹⁷ che usando un approccio combinato di differenti tecniche, quali osmometria, misure di sedimentazione, dicroismo circolare, NMR, spettroscopia UV-vis e DSC, è possibile determinare il tipo di processo che ha luogo durante il *self-assembly*. In aggiunta a questa informazione, quando si ha a che fare con specie chirali è possibile indagare anche la configurazione che assume l'aggregato elicoidale che le contiene. In particolar modo esperimenti di *Sergeant-and-Soldiers* e di *Majority Rules*, possono essere di grande aiuto a questo scopo.²³ Nel primo caso ci si basa sull'osservazione che l'aggiunta di piccole quantità di specie chirali ad un sistema, che può portare alla formazione di aggregati composti da più specie molecolari, conduce il sistema stesso verso quella conformazione che esso avrebbe se fosse costituito dalla sola specie chirale. È stato dimostrato che in alcuni casi è necessaria una quantità pari al solo 4% di monomeri chirali per dirigere la conformazione dell'elica supramolecolare risultante verso una specifica orientazione.^{23a} L'idea si basa, così come dice il nome stesso, sul concetto che “pochi sergenti sono in grado di comandare i soldati di un intero esercito”;²⁴ in effetti, ciò che accade nel corso di questi esperimenti non è altro che l'osservazione che all'inizio dell'aggregazione

l'incorporazione di molecole chirali, all'interno della specie supramolecolare, dirige il sistema verso una conformazione che viene mantenuta, poi, durante l'aggiunta di ulteriori molecole achirali, anche dopo che tutte le molecole chirali presenti sono già state incorporate all'interno dell'aggregato stesso. Analogamente, un effetto simile si ha quando, nel caso degli esperimenti di *Majority Rules*, un enantiomero è aggiunto in quantità maggiore rispetto all'altro in una miscela di monomeri chirali. Questo tipo di effetto è di fatto analogo all'effetto *template* analizzato in precedenza, ma possiede l'ulteriore vantaggio che solo una piccola quantità di *template* è necessaria alla formazione della struttura desiderata.

Strutture polimeriche supramolecolari possono essere create anche come conseguenza della formazione di classici complessi *Host-Guest*, ben noti nell'ambito della Chimica Supramolecolare. Questa applicazione nasce da precedenti studi che dimostravano come le ciclodestrine, formando polirotaxani o polipseudorotaxani, quando inglobavano polimeri quali PEG, P3MO o PPG, erano in grado di impartire al polimero stesso un'elevata rigidità.²⁵ In particolar modo, la preventiva formazione di complessi di inclusione tra molecole con specifiche peculiarità e macrocicli quali calixareni, cavitandi e ciclodestrine può dar vita all'accrescimento di catene polimeriche tenute insieme da legami non covalenti.²⁶ Generalmente, in questo tipo di applicazione i macrocicli utilizzati necessitano di opportune modificazioni rispetto alla loro struttura nativa, al fine di favorire l'accrescimento della catena polimerica stessa e, in alcuni casi, tale modificazione funge essa stessa da *guest* (Schema 4).^{26b}



Schema 4

Ad esempio, quando una molecola di *guest* è legata covalentemente ad una ciclodestrina (Schema 4b) essa può dar vita ad un complesso intramolecolare o intermolecolare, portando, in quest'ultimo caso, alla formazione di oligomeri e polimeri. La competizione tra l'interazione intra- e intermolecolare può comunque essere modulata sulla base della rigidità e della lunghezza dello spaziatore tra la ciclodestrina e il *guest*, nonché dalla posizione di sostituzione del pendaglio sul macrociclo stesso. In particolar modo, tra gli esempi presenti in letteratura, Harada e collaboratori mostrano come la α -ciclodestrina modificata mostrata nello Schema 4b, può dar vita alla formazione di un polimero di inclusione a struttura elicoidale, avente peso molecolare medio pari a 16000 dalton (Figura 6a). Nell'ottica, invece, di possibili applicazioni di tali polimeri nell'ambito di materiali, in cui sia necessaria la formazione di catene di più grandi dimensioni, è possibile legare covalentemente alla ciclodestrina più di un pendaglio. Ancora una volta la specificità e la direzionalità delle differenti interazioni, che operano in maniera ortogonale, cui possono dar vita i diversi pendagli, può dirigere il sistema verso la formazione di strutture molto ben definite, ramificate e non (Figura 6b).

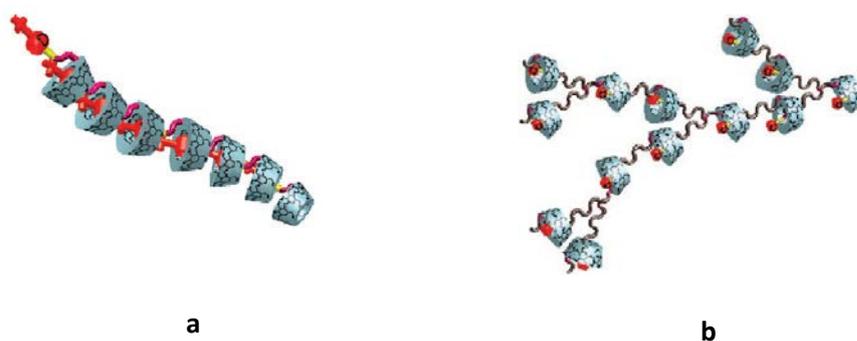


Figura 6: Esempi di polimeri supramolecolari composti da complessi di inclusione a partire da ciclodestrine modificate a) con un singolo pendaglio e b) due pendagli.

Tra gli altri sistemi capaci di dar vita ad aggregati supramolecolari polimerici con struttura gerarchica, due esempi di particolare rilevanza sono

costituiti dai Liquidi Ionici e dalle fasi gel formate da specie a basso peso molecolare. In letteratura, da diversi anni l'interesse verso questi sistemi è stato dimostrato dal sempre crescente incremento del numero di pubblicazioni, che hanno visto non solo lo studio del comportamento di queste specie ma anche la loro applicazione in svariati campi (Figura 7).

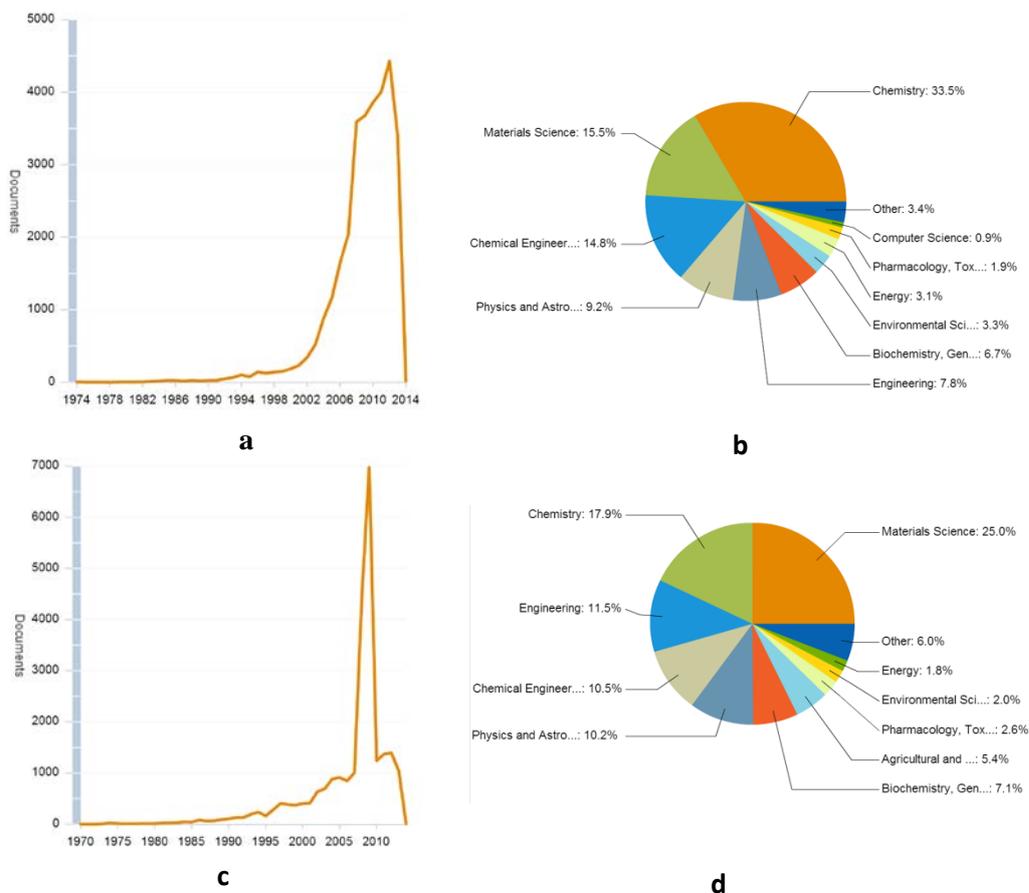


Figura 7: Grafici relativi alle pubblicazioni aventi tra le *keywords* il termine a) *Ionic Liquids* e c) *gelation*, e rispettivi grafici della distribuzione delle aree di interesse di tali argomenti b) e d). (Dati estrapolati da Scopus, aggiornati a settembre 2013)

Entrambi questi materiali hanno costituito l'oggetto di studio del mio dottorato. L'analogia tra questi sistemi è dovuta al fatto che essi sono caratterizzati dall'istaurarsi di diverse interazioni non covalenti contemporaneamente. Queste sono in grado di creare un ambiente microscopico altamente ordinato, capace di

influire sul decorso di numerose reazioni chimiche e di dar vita a processi di riconoscimento molecolare. In particolar modo, come verrà discusso in seguito, l'impiego di sali organici mono- e dicationici, aventi la giusta alternanza di porzioni aromatiche e alifatiche, è risultato, in questo studio, di notevole interesse sia nella formazione di nuove fasi gel, sia nell'impiego dei sali basso-fondenti preparati, come nuovi mezzi di reazione.

Bibliografia

- (1) Ward, M. D.; Raithby, P. R., **Functional behaviour from controlled self-assembly: challenges and prospects**, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1619.
- (2) (a) Besenius, P.; Portale, G.; Bomans, P. H. H.; Janssen, H. M.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W., **Controlling the growth and shape of chiral supramolecular polymers in water**, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2010**, *107*, 17888; (b) Stals, P. J. M.; Haveman, J. F.; Martin-Rapun, R.; Fitie, C. F. C.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W., **The influence of oligo(ethylene glycol) side chains on the self-assembly of benzene-1,3,5-tricarboxamides in the solid state and in solution**, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 124; (c) van Bommel, K. J. C.; van der Pol, C.; Muizebelt, I.; Friggeri, A.; Heeres, A.; Meetsma, A.; Feringa, B. L.; van Esch, J., **Responsive Cyclohexane-Based Low-Molecular-Weight Hydrogelators with Modular Architecture**, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1663; (d) Zubarev, E. R.; Pralle, M. U.; Li, L.; Stupp, S. I., **Conversion of Supramolecular Clusters to Macromolecular Objects**, *Science* **1999**, *283*, 523.
- (3) (a) Boxer, S. G.; Goldstein, R. A.; Lockhart, D. J.; Middendorf, T. R.; Takiff, L., **Excited states, electron-transfer reactions, and intermediates in bacterial photosynthetic reaction centers**, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 8280; (b) Kirmaier, C.; Holten, D., **Primary photochemistry of reaction centers from the photosynthetic purple bacteria**, *Photosynth. Res.* **1987**, *13*, 225; (c) Philp, D.; Stoddart, J. F., **Self-Assembly in Natural and Unnatural Systems**, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1154; (d) Sauvage, J. P., **Interlacing molecular threads on transition metals: catenands, catenates, and knots**, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319.
- (4) Perry Iv, J. J.; Perman, J. A.; Zaworotko, M. J., **Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks**, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1400.
- (5) Sun, Q.-F.; Iwasa, J.; Ogawa, D.; Ishido, Y.; Sato, S.; Ozeki, T.; Sei, Y.; Yamaguchi, K.; Fujita, M., **Self-Assembled M24L48 Polyhedra and Their Sharp Structural Switch upon Subtle Ligand Variation**, *Science* **2010**, *328*, 1144.
- (6) Grimm, F.; Ulm, N.; Gröhn, F.; Düring, J.; Hirsch, A., **Self-Assembly of Supramolecular Architectures and Polymers by Orthogonal Metal Complexation and Hydrogen-Bonding Motifs**, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9478.
- (7) Chang, S. K.; Hamilton, A. D., **Molecular recognition of biologically interesting substrates: synthesis of an artificial receptor for barbiturates employing six hydrogen bonds**, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1318.
- (8) (a) Hutin, M.; Schalley, C. A.; Bernardinelli, G.; Nitschke, J. R., **Helicate, Macrocycle, or Catenate: Dynamic Topological Control over Subcomponent Self-Assembly**, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4069; (b) Rosnes, M. H.; Musumeci, C.; Yvon, C.; Macdonell, A.; Pradeep, C. P.; Sartorio, C.; Long, D.-L.; Pignataro, B.; Cronin, L., **Exploring the Interplay Between Ligand Derivatisation and Cation Type in the Assembly of Hybrid Polyoxometalate Mn-Andersons**, *Small* **2013**, *9*, 2316.
- (9) García-Martínez, J. In *Tomorrow's Chemistry Today*; Pignataro, B., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, 47.
- (10) Inagaki, S.; Guan, S.; Ohsuna, T.; Terasaki, O., **An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure**, *Nature* **2002**, *416*, 304.

- (11) (a) Meyer, C. D.; Joiner, C. S.; Stoddart, J. F., **Template-directed synthesis employing reversible imine bond formation**, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1705; (b) Nitschke, J. R. In *Tomorrow's Chemistry Today*; Puignataro, B., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, 1.
- (12) Sham, K.-C.; Yiu, S.-M.; Kwong, H.-L., **Dodecanuclear Hexagonal-Prismatic M12L18 Coordination Cages by Subcomponent Self-assembly**, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5648.
- (13) (a) De Feyter, S.; De Schryver, F. C., **Two-dimensional supramolecular self-assembly probed by scanning tunneling microscopy**, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 139; (b) Otero, R.; Gallego, J. M.; de Parga, A. L. V.; Martín, N.; Miranda, R., **Molecular Self-Assembly at Solid Surfaces**, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5148.
- (14) (a) Bonifazi, D.; Mohnani, S.; Llanes-Pallas, A., **Supramolecular Chemistry at Interfaces: Molecular Recognition on Nanopatterned Porous Surfaces**, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7004; (b) Lei, S.; Surin, M.; Tahara, K.; Adisoejoso, J.; Lazzaroni, R.; Tobe, Y.; Feyter, S. D., **Programmable Hierarchical Three-Component 2D Assembly at a Liquid-Solid Interface: Recognition, Selection, and Transformation**, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2541; (c) Theobald, J. A.; Oxtoby, N. S.; Phillips, M. A.; Champness, N. R.; Beton, P. H., **Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular surface assemblies**, *Nature* **2003**, *424*, 1029; (d) Zhang, W.; Ye, H.-Y.; Xiong, R.-G., **Metal-organic coordination compounds for potential ferroelectrics**, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2980.
- (15) Aakeröy, C. B.; Chopade, P. D.; Desper, J., **Avoiding "Synthon Crossover" in Crystal Engineering with Halogen Bonds and Hydrogen Bonds**, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5333.
- (16) Martin, R. B., **Comparisons of Indefinite Self-Association Models**, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3043.
- (17) Gillissen, M. A. J.; Hoeben, T. T.; Spiering, A. J. H.; Vekemans, J. A. J. M.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W., **Supramolecular Chirality Using Both Cooperative and Isodesmic Self-Assembly: hierarchical growth through competition**, *Isr. J. Chem.* **2011**, *51*, 1118.
- (18) (a) Perutz, M. F., **Mechanisms of cooperativity and allosteric regulation in proteins**, *Q. Rev. Biophys.* **1989**, *22*, 139; (b) Hunter, C. A.; Anderson, H. L., **What is Cooperativity?**, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7488; (c) Shinkai, S.; Ikeda, M.; Sugasaki, A.; Takeuchi, M., **Positive Allosteric Systems Designed on Dynamic Supramolecular Scaffolds: Toward Switching and Amplification of Guest Affinity and Selectivity**, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 494.
- (19) Frieden, C., **Protein aggregation processes: In search of the mechanism**, *Protein Sci.* **2007**, *16*, 2334.
- (20) De Greef, T. F. A.; Smulders, M. M. J.; Wolffs, M.; Schenning, A. P. H. J.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W., **Supramolecular Polymerization**, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687.
- (21) Kulkarni, C.; Munirathinam, R.; George, S. J., **Self-Assembly of Coronene Bisimides: Mechanistic Insight and Chiral Amplification**, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11270.
- (22) Jacobson, H.; Stockmayer, W. H., **Intramolecular Reaction in Polycondensations. I. The Theory of Linear Systems**, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1600.
- (23) (a) Smulders, M. M. J.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W., **Insight into the Mechanisms of Cooperative Self-Assembly: The "Sergeants-and-Soldiers" Principle of Chiral and Achiral C3-Symmetrical Discotic Triamides**, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 606; (b) Green, M. M.; Reidy, M. P.; Johnson, R. D.; Darling, G.;

- O'Leary, D. J.; Willson, G., **Macromolecular stereochemistry: the out-of-proportion influence of optically active comonomers on the conformational characteristics of polyisocyanates. The sergeants and soldiers experiment**, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6452; (c) Green, M. M.; Garetz, B. A.; Munoz, B.; Chang, H.; Hoke, S.; Cooks, R. G., **Majority Rules in the Copolymerization of Mirror Image Isomers**, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4181.
- (24) Brunsveld, L.; Schenning, A. P. H. J.; Broeren, M. A. C.; Janssen, H. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Meijer, E. W., **Chiral Amplification in Columns of Self-Assembled *N,N,N'*-Tris(*S*)-3,7-dimethyloctyl)benzene-1,3,5-tricarboxamide in Dilute Solution**, *Chem. Lett.* **2000**, 292.
- (25) (a) Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M.; Kitagawa, Y.; Katsube, Y., **Structures of polyrotaxane models**, *Carbohydr. Res.* **1997**, *305*, 127; (b) Kamitori, S.; Matsuzaka, O.; Kondo, S.; Muraoka, S.; Okuyama, K.; Noguchi, K.; Okada, M.; Harada, A., **A Novel Pseudo-Polyrotaxane Structure Composed of Cyclodextrins and a Straight-Chain Polymer: Crystal Structures of Inclusion Complexes of β -Cyclodextrin with Poly(trimethylene oxide) and Poly(propylene glycol)**, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1500.
- (26) (a) Yebeutchou, R. M.; Tancini, F.; Demitri, N.; Geremia, S.; Mendichi, R.; Dalcanale, E., **Host-Guest Driven Self-Assembly of Linear and Star Supramolecular Polymers**, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4504; (b) Harada, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H., **Cyclodextrin-based supramolecular polymers**, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 875; (c) Rebek, J. J., **Host-guest chemistry of calixarene capsules**, *Chem. Commun.* **2000**, 637.

Capitolo 1

Liquidi Ionici

Introduzione

Risultati e discussione

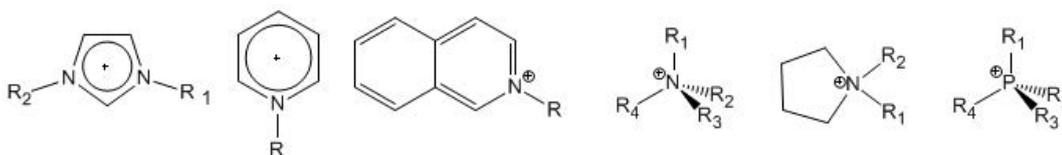
Parte sperimentale

Liquidi Ionici

I Liquidi Ionici (**IL**) sono definiti come elettroliti costituiti interamente da ioni.¹ Essi sono sali composti da un catione di natura organica e da un anione che può essere di natura organica o inorganica e sono caratterizzati da una temperatura di fusione inferiore ai 100 °C. Molti dei Liquidi Ionici più comuni si trovano già allo stato liquido a temperatura ambiente (**RTIL**) e, per tale motivo, possono essere utilizzati come mezzi di reazione, per uno svariato numero di processi organici.

Il chimico lettone Walden, nel 1914, per la prima volta rivolse l'attenzione verso queste specie, e, in particolar modo, si interessò a una serie di sali di ammonio che presentavano proprietà sorprendenti. Egli descrisse i principali vantaggi derivanti dall'impiego di questi sali liquidi, che a differenza dei comuni sali fusi presentavano bassi valori di viscosità, densità e corrosività. A conseguenza di ciò, essi potevano essere utilizzati alla stregua dei comuni solventi molecolari polari, senza la necessità di elaborare, prima, nuove tecniche di indagine, leggi e soprattutto apparecchiature.² In realtà, studi condotti nel corso degli anni, hanno messo in luce come ogni tentativo di trattare i Liquidi Ionici utilizzando gli stessi parametri considerati per i solventi molecolari, quali ad esempio polarità, costante dielettrica e proprietà coordinanti, si sia dimostrato inefficace per la completa descrizione del comportamento di questi sistemi.³ Il motivo di tale discrepanza è spiegabile considerando che gli ioni che costituiscono i Liquidi Ionici si posizionano al loro interno secondo un ordine che, seppur a breve raggio, è simile a quello che essi avrebbero se si trovassero allo stato cristallino. Le forze coulombiane, che si instaurano tra specie cariche sono le principali, ma non le sole, responsabili di tale organizzazione. Questa in realtà è anche il risultato della cooperazione di altre interazioni non covalenti quali legami a idrogeno, interazioni di van der Waals e, quando sono presenti porzioni aromatiche nel catione o nell'anione, anche interazioni di tipo π - π e di quadrupolo.⁴ È quindi ovvio dedurre che la scelta oculata della coppia catione-anione costituente il Liquido Ionico,

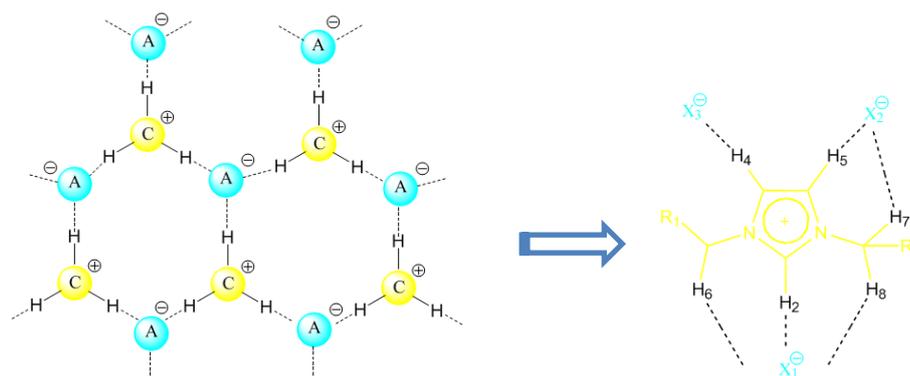
possa fornire materiali caratterizzati da una differente organizzazione microscopica e, di conseguenza, aventi diverse proprietà. È proprio questa differenza che rende i Liquidi Ionici una classe non omogenea di materiali, sia in riferimento ai diversi sali studiati sia in riferimento alla risposta del medesimo sale nei confronti di differenti sistemi nei quali questo viene impiegato. Tra i cationi più comunemente utilizzati in letteratura vi sono quelli riportati nello schema sottostante.



Schema 1

Come si può osservare, ad esclusione dell'ammonio e del fosfonio, che sono stati i primi ad essere studiati, e del pirrolidinio, la maggior parte dei cationi impiegati è di natura aromatica. Come accennato in precedenza, il motivo di tale scelta risiede nella possibilità di tali specie di dare interazioni di tipo π - π , tali da massimizzare il numero di interazioni utili tra i cationi e aumentare il grado di ordine strutturale. In generale, viste le particolari peculiarità mostrate da questo tipo di sali, i più studiati in letteratura sono quei sali contenenti un catione imidazolio; per tale motivo focalizzeremo l'attenzione principalmente su quest'ultimo. Interessanti studi hanno dimostrato che i Liquidi Ionici che contengono un catione di natura aromatica esistono sotto forma di catene polimeriche supramolecolari, nelle quali le principali interazioni, che danno vita all'accrescimento dell'aggregato, sono i legami a idrogeno. Inoltre, in alcuni casi, in presenza di altre specie, questi, piuttosto che solventi omogenei, possono essere considerati dei veri e propri materiali nanostrutturati, composti da regioni polari e apolari.¹ Al fine di verificare la struttura supramolecolare che i Liquidi Ionici assumono, sono stati condotti studi di diffrazione di raggi X su sali di 1,3-dialchilimidazolio allo stato solido. Tali studi hanno messo in risalto la formazione di una estesa rete di piani cationici legati tramite legami a idrogeno. Per questi sali l'unità monomerica è

composta da un catione centrale circondato da tre anioni e, allo stesso modo, un anione sarà circondato da tre cationi, formando una struttura che può essere rappresentata in maniera analoga a quella riportata nello Schema 2. In questa struttura l'interazione più forte è quella che coinvolge il protone in posizione 2 dell'imidazolio, in quanto, è quello che presenta il maggiore carattere acido, seguito dai due protoni H4 e H5 dell'anello stesso.⁵



Schema 2: formazione del polimero supramolecolare costituito da ioni 1,3-dialchilimidazolio¹

In realtà, è stato osservato che questa disposizione è anche funzione delle dimensioni, simmetria e tipo di sostituenti dell'anione. Ad esempio, è stato dimostrato che, a parità di catione, quando l'anione BF_4 è sostituito con BPh_4 , il *network* riscontrato risulta stabilizzato anche dalle interazioni $\text{CH}-\pi$ tra il catione e la porzione aromatica dell'anione.⁶ Per quanto riguarda la disposizione tridimensionale, ogni piano appena descritto può formare catene di ioni imidazolio, tramite interazioni $\pi-\pi$ tra gli anelli aromatici e interazioni $\text{CH}-\pi$ tra questi ultimi e i gruppi metilici. Questo tipo di disposizione genera dei canali tra i piani stessi le cui dimensioni sono compatibili con quelle degli anioni costituenti il Liquido Ionico (Figura 1). Nota la disposizione che gli ioni costituenti tali sali a base di imidazolio, posseggono, allo stato solido, nel reticolo cristallino, sono stati condotti studi al fine di accertare se tale organizzazione venisse mantenuta anche allo stato liquido e gassoso. In particolare, indagini IR, NMR mono e bidimensionale e di massa ESI e FAB, hanno dimostrato che, nonostante nel passaggio di fase venga perso l'ordine a lungo raggio, la presenza delle forti

interazioni Coulombiane, fa sì che la disposizione degli ioni, a formare polimeri supramolecolari, rimanga invariata indipendentemente dallo stato di aggregazione in cui questi si trovano.⁷ Quest'osservazione ha portato ad ipotizzare che tale organizzazione possa essere mantenuta anche a seguito dell'aggiunta di *guest* disciolti all'interno di questi solventi. In particolar modo, è necessario sottolineare che questi ultimi possono estendere il *network* di interazioni, cooperando con esse, come accade, ad esempio, per i composti aromatici in Liquidi Ionici che presentano porzioni π , o renderlo più labile, come mostrato, invece, da sistemi alchilici altamente flessibili o dalla presenza di acqua o co-solventi.

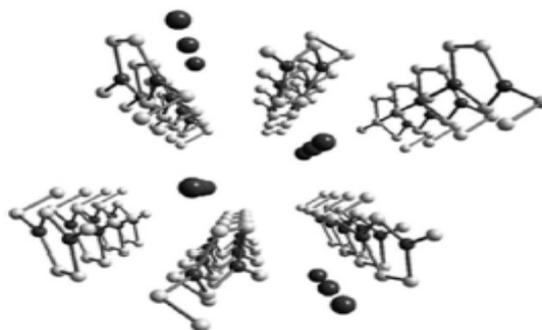


Figura 1: organizzazione tridimensionale dei Liquidi Ionici di 1,3-dialchilimidazolio.

In riferimento, invece, all'effetto che le interazioni di van der Waals, dovute alla presenza delle catene alchiliche, hanno sulle proprietà del Liquido Ionico si è notato che queste influiscono notevolmente sul punto di fusione dei sali stessi. Infatti, per i cationi imidazolio, l'inserimento di sostituenti con un numero di atomi di carbonio maggiore a 10, invece di comportare una disorganizzazione del sistema, porta a un aumento del punto di fusione. Questo effetto, apparentemente contraddittorio, è spiegabile ammettendo che in tali condizioni diventino significative le interazioni di van der Waals tra le lunghe catene idrofobiche, portando, fra l'altro, a una aumentata tendenza del sale a formare vetri, piuttosto che cristalli.⁸ Inoltre, studi condotti su sali di imidazolio aventi catena alchilica a 12 atomi di carbonio hanno messo in evidenza la loro tendenza a formare Cristalli Liquidi, permettendo così l'utilizzo dei Liquidi Ionici anche in questo ambito.⁹

Tuttavia, le interazioni devono essere tali da mantenere il sistema ordinato, ma allo stesso tempo liquido e facilmente maneggiabile. A tal proposito Seddon, ha posto l'accento sulla necessità di preparare cationi asimmetrici al fine di evitare l'eccessivo impacchettamento degli stessi, che ne ridurrebbe la possibilità di utilizzo.¹⁰ Sulla base di quanto descritto fino a questo momento, si può affermare che, in generale, il catione, costituente un Liquido Ionico, è responsabile delle proprietà fisiche dello stesso.¹¹

Passiamo ora ad analizzare le proprietà strettamente correlate alla struttura e, in generale, alle caratteristiche dell'anione scelto. Tra gli anioni maggiormente utilizzati nell'ambito dei Liquidi Ionici, ci sono specie ad elevata simmetria quali alogenuri (principalmente $[\text{Cl}^-]$ e $[\text{Br}^-]$), tetrafluorborato ($[\text{BF}_4^-]$), esafluorofosfato ($[\text{PF}_6^-]$) e ioni come cloroalluminati ($[\text{AlCl}_4^-]$), triflato ($[\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$) o bistrifluorometansulfonilimide ($[\text{NTf}_2^-]$). La simmetria dell'anione, in particolare, fa variare notevolmente l'entità dell'energia reticolare e di conseguenza il *network* di interazioni atte a stabilizzare non soltanto la struttura del Liquido Ionico ma anche le specie in esso disciolte. Dall'anione, inoltre, dipende l'abilità coordinante e l'acidità del Liquido Ionico.¹² Ad esempio, i protoni presenti nei Liquidi Ionici contenenti quale anione il cloroalluminato, per aggiunta di acidi minerali mostrano “superacidità”;¹³ questo aspetto costituisce un ulteriore importante vantaggio nell'utilizzo dei Liquidi Ionici, in quanto questi sistemi sono più sicuri da maneggiare rispetto ai comuni superacidi. Possiamo quindi affermare, che l'anione determina le proprietà chimiche e la reattività del Liquido Ionico del quale esso è parte.¹¹

Sulla base di quanto detto finora, i Liquidi Ionici possono essere considerati come solventi *designer* grazie alla vastissima versatilità applicativa che ha permesso di migliorare processi industriali noti, rendendoli talvolta anche meno inquinanti e di sviluppare processi prima non conosciuti e addirittura impensabili.¹⁴ Tra i principali campi industriali nei quali i Liquidi Ionici sono stati impiegati si annoverano: catalisi,¹⁵ elettrochimica,¹⁶ tensioattivi,¹⁷ fungicidi,¹⁸ immagazzinamento di calore, produzione di fotoiniziatori,¹⁹ Cristalli Liquidi⁹ e film ordinati,²⁰ utilizzo in pannelli solari²¹ e celle a combustibile,²² separazione di azeotropi,²³ industria petrolchimica, fasi stazionarie in cromatografia,²⁴ *template*

per la sintesi di materiali mesoporosi²⁵ e molti altri.²⁶ Nell'ambito della sintesi organica, come precedentemente accennato, i Liquidi Ionici si sono rivelati degli ottimi candidati per sostituire i solventi organici convenzionali in uno svariato numero di processi. Ciò è dovuto alle sorprendenti proprietà catalitiche mostrate da questi sali, insieme al loro elevato potere solubilizzante. Quando una specie *guest* viene solubilizzata all'interno di un Liquido Ionico questo, infatti, non risponde solvatandola; piuttosto esso modificherà la sua struttura tridimensionale adattandola a quella dell'ospite. Tanto maggiore sarà la capacità di quest'ultimo di inserirsi nella rete di interazioni che caratterizzano il mezzo solvente e, quindi, la sua capacità di inserirsi tra i piani cationici, tanto più l'organizzazione interna del Liquido Ionico sarà mantenuta invariata. Le proprietà catalitiche sono, dunque, spiegabili sulla base della mancanza, intorno alle specie disciolte in Liquidi Ionici, della *shell* di solvatazione, che si traduce in un minore dispendio di energia necessaria al raggiungimento dello stato di transizione della reazione condotta in questi solventi. Inoltre, quest'ultimo potrà subire, da parte del *network*, una stabilizzazione tale da favorirne la formazione e il conseguente decorso della reazione stessa.

Negli ultimi anni, un crescente interesse è stato rivolto verso Liquidi Ionici di nuova generazione, caratterizzati dalla presenza, all'interno della stessa molecola, di due unità cariche positivamente.²⁷ Questi Liquidi Ionici sono definiti dicationici; in particolar modo, geminali se i due cationi sono i medesimi, e asimmetrici se sono differenti.²⁸ Essi mostrano, generalmente, una più elevata stabilità termica se confrontati ai rispettivi Liquidi Ionici monocationici, tanto che, in aggiunta agli svariati utilizzi dei Liquidi Ionici convenzionali, quelli dicationici hanno trovato largo impiego come solventi per reazioni organiche ad alta temperatura,²⁹ additivi in cromatografia,³⁰ lubrificanti sintetici³¹ ed estrazione di ioni metallici e organici da soluzioni contaminate.³² L'interesse verso questi nuovi materiali nasce da quello verso i cosiddetti *Task Specific Ionic Liquids (TSILs)*. Questi sono sali organici aventi particolari gruppi funzionali legati covalentemente ad uno degli ioni costituenti il Liquido Ionico o in cui uno degli ioni sia esso stesso una specie coinvolta nella reazione considerata, come accade, ad esempio, nel caso del [bmim][N₃] nella preparazione di azidi aromatiche,

tramite sostituzione nucleofila aromatica, a partire dai corrispondenti composti alogenati.³³ A differenza dei sali monocationici, nei Liquidi Ionici dicationici le proprietà del sistema solvente non sono funzione esclusivamente degli ioni che lo costituiscono ma anche della natura del *linker* e della possibilità che questo instauri interazioni capaci di inserirsi nella fitta rete tipica dei Liquidi Ionici stessi.

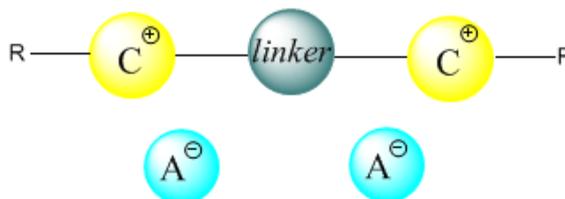
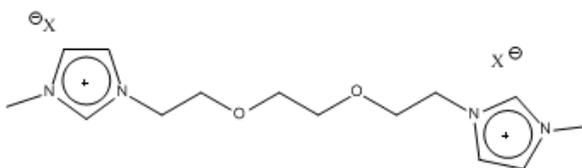


Figura 2: rappresentazione schematica di un Liquido Ionico dicationico.

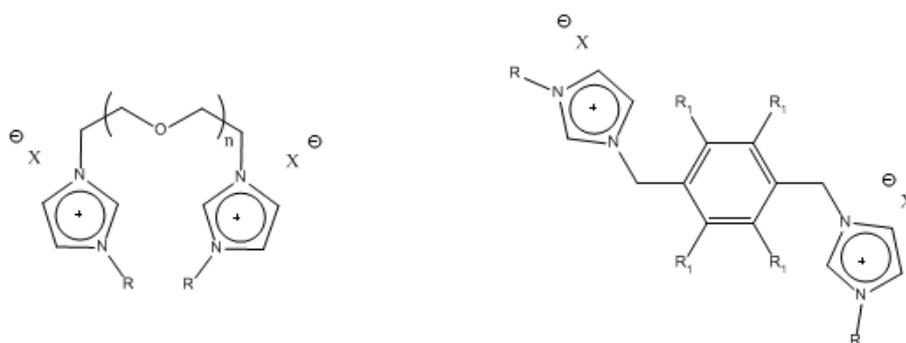
Tra i primi Liquidi Ionici dicationici riportati in letteratura vi sono sali di bis-imidazolio legati tramite un'unità di glicole etilenico. Questa porzione è nota per la sua capacità di sequestrare ioni metallici quali Hg^{2+} e Cs^{2+} . Per questo motivo, Holbrey e collaboratori, sintetizzarono sali organici in cui questa funzionalità fosse ancorata in un sistema più rigido di quello ottenuto quando la stessa era presente come pendaglio in un Liquido Ionico monocationico. Il sistema mostrato nello Schema 3 ha rivelato, effettivamente, una discreta capacità sequestrante in soluzioni acquose, grazie, anche, alla elevata idrofobicità di questi sali.³²



Schema 3: TSIL dicationico preparato da Holbrey e collaboratori ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NTf}_2$ o PF_6).³²

Successivamente, Liquidi Ionici dicationici aventi come *linker* unità di polietilenglicole, insieme a sali aventi, quale spaziatore un anello benzenico

idrogenato o fluorurato, sono stati utilizzati come lubrificanti, grazie alla loro elevata stabilità termica e alle ottime proprietà tribologiche mostrate. Infatti, a differenza dei comuni lubrificanti, questi sali mostrano un intervallo di temperatura in cui possono essere utilizzati, molto più ampio.

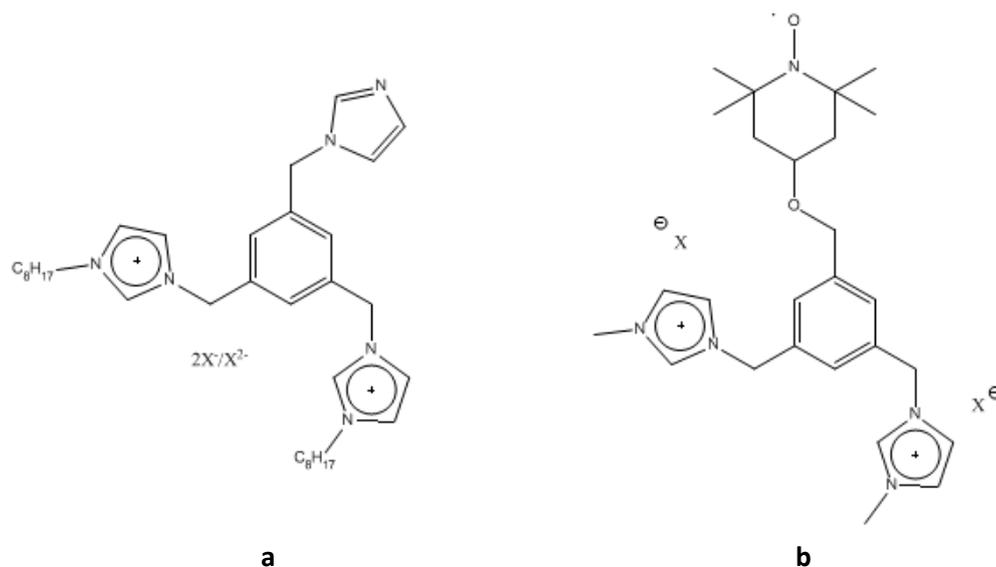


Schema 4: R= C₄H₉, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉, CH₃(CF₂)₃ or CH₃(CF₂)₄ ; R₁= H or F; n= 1 or 2; X= NTf₂, BF₄ or PF₆

Per esempio, il sale avente una catena laterale a otto atomi di carbonio, come spaziatore il polietilenglicole e quale anione il [BF₄]⁻, possiede una stabilità termica tale da permetterne l'utilizzo in un intervallo di temperature compreso tra -30 °C e 200 °C. In particolare, Zeng e collaboratori hanno riportato uno studio sugli effetti che le diverse porzioni del sale dicationico hanno sulle proprietà chimico-fisiche dello stesso. Nella fattispecie, la lunghezza della catena alchilica, la natura dell'anione e quella dello spaziatore influenzano la solubilità del sale e il suo punto di fusione. Quest'ultimo, ad esempio, così come la viscosità, a parità di anione e spaziatore, aumenta con l'aumentare della lunghezza della catena alchilica; mentre tale incremento causa una diminuzione della conducibilità del sale. La sostituzione degli atomi di idrogeno con atomi di fluoro, sullo spaziatore o in catena laterale, comporta, invece, un aumento della densità del materiale ottenuto e una diminuzione della stabilità termica dello stesso.³¹

Ritornando ai **TSILs**, alcuni sali dicationici sintetizzati e caratterizzati di recente mostrano unità catalitiche legate covalentemente allo spaziatore cationico (Schema 5). La presenza di tali funzionalità in sistemi dicationici aventi un'elevata estensione della superficie π , garantisce l'utilizzo di catalizzatori che

sono parte del sistema solvente e che si trovano in un ambiente caratterizzato da un grado di ordine interno notevolmente elevato. Inoltre, essendo strutture con una significativa porzione idrofobica, la possibilità di recuperarli a fine reazione ed, eventualmente, riutilizzarli in cicli di reazione successivi, li rende particolarmente interessanti anche dal punto di vista ambientale.



Schema 5

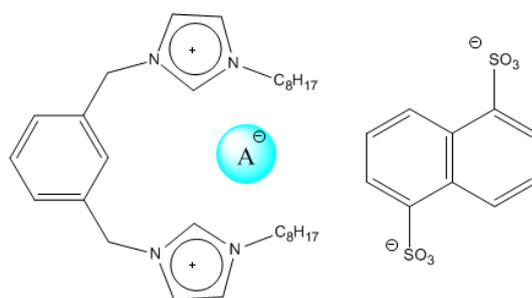
Riguardo l'esempio riportato nello Schema 5a, il gruppo di ricerca presso cui ho svolto il mio dottorato ha riportato, nell'ultimo anno, uno studio relativo alle proprietà di **TSILs** a base di bis-imidazolio. Questi posseggono una porzione basica legata in posizione 1 dell'anello benzenico centrale e monoanioni classici, quali $[\text{Br}^-]$, $[\text{NTf}_2^-]$ o $[\text{BF}_4^-]$, o dianioni aventi uno spaziatore di tipo aromatico o alifatico, come l'anione naftalendisolfonato con diversa sostituzione isomerica, 1,4-benzendicarbossilato, 2,6-naftalendisolfonato, suberato e adipato. Visto lo svariato numero di reazioni, classiche e non, che avvengono tramite catalisi basica questo sale potrebbe rivelarsi particolarmente utile in un'elevata quantità di processi. In particolare, per i Liquidi Ionici sopra citati sono state analizzate l'organizzazione strutturale e la stabilità termica tramite NMR mono e bidimensionale, TGA e DSC. I sali studiati mostrano una peculiare

organizzazione tridimensionale dovuta alla presenza di diversi conformeri del catione, a causa del significativo ingombro attorno all'anello centrale. Tale organizzazione è fortemente dipendente dall'anione utilizzato; infatti nel caso in cui questo possieda uno spaziatore in grado di interagire con la testa carica positivamente, si registra una minore libertà conformazionale del dicatione che risulta bloccato in alcune conformazioni preferenziali. I sali dianionici riportati in questo lavoro, risultano essere meno stabili termicamente dei rispettivi monoanionici e di quelli precedentemente riportati in letteratura. Tuttavia, le temperature a cui si osserva la degradazione dei Liquidi Ionici sintetizzati sono abbastanza alte da permetterne l'utilizzo in processi catalitici, che verranno condotti in sistemi caratterizzati da un grado di ordine interno particolarmente elevato. Infine, lo spaziatore anionico, gioca un ruolo fondamentale anche sulla temperatura di fusione dei sali e sulla loro stabilità termica, portando ad un incremento di entrambi con l'aumento della superficie π dello stesso.³⁴

Nel secondo caso, invece Gruttadauria e collaboratori, hanno riportato la sintesi del composto riportato nello Schema 5b. Questo possiede come anione il bromuro e in posizione 1 dell'anello benzenico la porzione TEMPO, ovvero la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina 1-ossido, un radicale in grado di catalizzare la reazione di ossidazione di alcoli primari e secondari nei corrispondenti composti carbonilici. Gli autori, usando cicli di assorbimento e desorbimento del sale organico sintetizzato, da nanoparticelle di silice funzionalizzate covalentemente con strati di Liquidi Ionici a base imidazolica (mlc-SILP), utilizzano il catalizzatore per almeno 8 cicli di reazione, recuperandolo in maniera quantitativa dopo ogni ciclo e senza alcuna perdita in attività e selettività dello stesso. Questo catalizzatore, così supportato, a differenza degli analoghi catalizzatori a base di TEMPO che richiedono l'impiego di almeno il 10% di catalizzatore, è in grado di favorire l'ossidazione di alcoli aromatici e alifatici a lunga catena anche a concentrazioni pari all'1% in moli, ottenendo rese sempre maggiori del 90% e eliminando, con il riutilizzo, i problemi relativi agli eccessivi costi del catalizzatore stesso.³⁵

Infine, come detto in precedenza, Liquidi Ionici dicationici possono comportarsi come sistemi di riconoscimento molecolare. Anche in quest'ambito il gruppo di ricerca presso cui ho svolto il mio dottorato ha recentemente riportato l'utilizzo di

sali di bis-imidazolio per il riconoscimento di ioni carbossilato mono e difunzionali. In particolar modo, il sale 3,3'-di-*n*-ottil-1,1'-(1,3-fenilendimetilene)diimidazolio 1,5-naftalendisolfonato, funzionando alla stregua di una pinza molecolare, è stato utilizzato come sequestrante di anioni da soluzioni di acetonitrile. Questo lavoro costituisce il primo esempio di *Host* non macrociclico a base imidazolica per il riconoscimento di anioni.



Schema 6

In particolare, uno studio ^1H NMR condotto al variare della quantità di sale di tetrabuttilammonio dei diversi anioni scelti ha messo in luce la possibilità del Liquido Ionico di coordinare tanto alogenuri, come $[\text{Cl}^-]$, $[\text{Br}^-]$, $[\text{I}^-]$, quanto carbossilati mono e dianionici, sia aromatici che alifatici, come ad esempio, benzoato, acetato, ossalato, fumarato, succinato e tartrato. La significativa variazione del *chemical shift* del segnale relativo al protone in posizione 2 dell'anello imidazolico fornisce indicazioni sull'effettivo legame dell'anione ospitato e sulla porzione di molecola coinvolta nel processo. In tutti i casi considerati è stata osservata la formazione di complessi **II**/*guest* aventi stechiometria 1/1, con costanti di associazione fortemente dipendenti dal gruppo direttamente legato al carbonio carbossilico. La basicità dell'anione legato sembra essere significativa solo per gli anioni monocarichi. Al contrario, nel caso dei dianioni si è osservata una tendenza all'interazione *Host-Guest* che aumenta con la flessibilità dello spaziatore alchilico tra le teste cariche negativamente, mostrando, inoltre, una maggiore selettività del sale per questi anioni piuttosto che per i primi. Questo risultato sembra essere spiegabile con la possibilità della

seconda testa anionica di interagire, anch'essa, con la porzione cationica dell'*Host*, una volta che il complesso 1/1 è formato.³⁶

Gli esempi fin qui riportati mostrano la grande versatilità applicativa di questi sali che sembrano possedere interessanti caratteristiche. La loro struttura e la possibilità di funzionalizzare le diverse porzioni sia dell'anione che del catione li rendono, infatti, buoni candidati in ambito accademico e industriale, per il loro utilizzo sia come solventi e lubrificanti sia in processi catalitici.

Bibliografia

- (1) Dupont, J., **On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids**, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341.
- (2) Walden, P., *Bull. Acad. Impér. Sci. St. Pétersbourg* **1914**, *8*, 405.
- (3) Hamaguchi, H. O.; Ozawa, R., **Structure of ionic liquids and ionic liquid compounds: Are ionic liquids genuine liquids in the conventional sense?**, *Adv. Chem. Phys.* **2005**, *131*, 85.
- (4) (a) Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; De Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Kintzinger, J.-P., **CH- π Interactions in 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Tetraphenylborate Molten Salt: Solid and Solution Structures**, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2377; (b) Gozzo, F. C.; Santos, L. S.; Augusti, R.; Consorti, C. S.; Dupont, J.; Eberlin, M. N., **Gaseous supramolecules of imidazolium ionic liquids: "magic" numbers and intrinsic strengths of hydrogen bonds**, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6187.
- (5) Dupont, J., **From Molten Salts to Ionic Liquids: A "Nano" Journey**, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1223.
- (6) van den Broeke, J.; Stam, M.; Lutz, M.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Deelman, B.-J.; van Koten, G., **Designing Ionic Liquids: 1-Butyl-3-Methylimidazolium Cations with Substituted Tetraphenylborate Counterions**, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 2798.
- (7) Martin, J. D., *ACS Symp. Ser.* **2002**, *818*, 413.
- (8) Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. In *Ionic Liquids in Synthesis*; Wasserscheid, P., Welton, T., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003, 41.
- (9) (a) Olivier, J.-H.; Camerel, F.; Ulrich, G.; Barberá, J.; Ziessel, R., **Luminescent Ionic Liquid Crystals from Self-Assembled BODIPY Disulfonate and Imidazolium Frameworks**, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7134; (b) Olivier, J.-H.; Camerel, F.; Barberá, J.; Retailleau, P.; Ziessel, R., **Ionic Liquid Crystals Formed by Self-Assembly around an Anionic Anthracene Core**, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8163; (c) Rohini, R.; Lee, C. K.; Lu, J. T.; Lin, I. J. B., **Symmetrical 1, 3-Dialkylimidazolium Based Ionic Liquid Crystals**, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei, Taiwan)* **2013**, *60*, 745; (d) Pogodina, N. V.; Amann, T.; Dold, C.; Metwalli, E.; Müller-Buschbaum, P.; Kailer, A.; Friedrich, C., **Triborheology and orientational dynamics of ionic liquid crystals**, *J. Mol. Liq.* **2013**, DOI: 10.1016/j.molliq.2013.09.022; (e) Mansueto, M.; Frey, W.; Laschat, S., **Ionic Liquid Crystals Derived from Amino Acids**, *Chem. Eur. J.* **2013**, *16058*.
- (10) Plechkova, N. V.; Seddon, K. R., **Applications of ionic liquids in the chemical industry**, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123.
- (11) Waffenschmidt, H., Dissertation, RWTH Aachen, Germany, 2000.
- (12) Chauvin, Y.; Oliver-Bourbigou, H., **Nonaqueous ionic liquids as reaction solvents**, *CHEMTECH* **1995**, *25*, 26.
- (13) (a) Ma, M.; Johnson, K. E., **Carbocation formation by selected hydrocarbons in trimethylsulfonium bromide-AlCl₃/AlBr₃-HBr ambient temperature molten salts**, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1508; (b) Smith, G. P.; Dworkin, A. S.; Pagni, R. M.; Zingg, S. P., **Quantitative study of the acidity of HCl in a molten chloroaluminate system (AlCl₃/1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride) as a function of HCl pressure and melt composition (51.0-66.4 mol % AlCl₃)**, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 525.

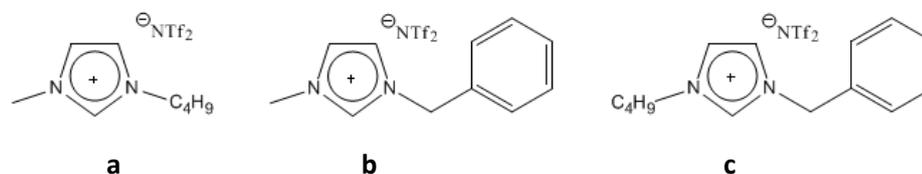
- (14) (a) Freemantle, M., **Designer solvents**, *Chem. Eng. News* **1998**, 76, 32; (b) Maase, M. In *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, 663.
- (15) (a) Earle, M.; Wasserscheid, P.; Schulz, P.; Olivier-Bourbigou, H.; Favre, F.; Vaultier, M.; Kirschning, A.; Singh, V.; Riisager, A.; Fehrmann, R.; Kuhlmann, S. In *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, 265; (b) Haddleton, D. M.; Welton, T.; Carmichael, A. J. In *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, 619.
- (16) (a) Zhao, X.; Ren, S.; Bruns, M.; Fichtner, M., **Chloride ion battery: A new member in the rechargeable battery family**, *J. Power Sources* **2014**, 245, 706; (b) Wang, T.; Wang, L.; Tu, J.; Xiong, H.; Wang, S., **Direct electrochemistry and electrocatalysis of heme proteins immobilised in carbon-coated nickel magnetic nanoparticle-chitosan-dimethylformamide composite films in room-temperature ionic liquids**, *Bioelectrochemistry* **2013**, 94, 94; (c) Goodenough, J. B.; Park, K. S., **The Li-ion rechargeable battery: A perspective**, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1167; (d) Tang, S.; Baker, G. A.; Zhao, H., **Ether- and alcohol-functionalized task-specific ionic liquids: Attractive properties and applications**, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 4030.
- (17) Blackmore, E. S.; Tiddy, G. J. T., **Phase behaviour and lyotropic liquid crystals in cationic surfactant-water systems**, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2: Molec. Chem. Phys.* **1988**, 84, 1115.
- (18) Pernak, J.; Czepukowicz, A.; Pozniak, R., **New ionic liquids and their antielectrostatic properties**, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 2379.
- (19) Rogers, R. D.; Seddon, K. R., **Ionic liquids - solvents of the future?**, *Science* **2003**, 302, 792.
- (20) (a) Abdulkhani, A.; Hojati Marvast, E.; Ashori, A.; Hamzeh, Y.; Karimi, A. N., **Preparation of cellulose/polyvinyl alcohol biocomposite films using 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride**, *Int. J. Biol. Macromol.* **2013**, 62, 379; (b) Restolho, J.; Mata, J. L.; Shimizu, K.; Canongia Lopes, J. N.; Saramago, B., **Wetting films of two ionic liquids: [C8mim][BF4] and [C2OHmim][BF4]**, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 16116.
- (21) (a) Xu, D.; Zhang, H.; Chen, X.; Yan, F., **Imidazolium functionalized cobalt tris(bipyridyl) complex redox shuttles for high efficiency ionic liquid electrolyte dye-sensitized solar cells**, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 11933; (b) Brennan, L. J.; Barwich, S. T.; Satti, A.; Faure, A.; Gun'ko, Y. K., **Graphene-ionic liquid electrolytes for dye sensitised solar cells**, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 8379; (c) Narayan, M. P.; Kumar, S. S.; Arunrao, A. S.; Karthikeyan, P.; Rambhau, B. P., **A Review on Functionalized Ionic Liquids - Based on benzimidazolium cation: Solvents for synthesis and catalysis**, *Res. J. Chem. Environ.* **2011**, 15, 92.
- (22) Rana, U. A.; Forsyth, M.; Macfarlane, D. R.; Pringle, J. M., **Toward protic ionic liquid and organic ionic plastic crystal electrolytes for fuel cells**, *Electrochim. Acta* **2012**, 84, 213.
- (23) Baste, Y.; Eggersmann, M.; Schoenmakers, H., **Extractive distillation with ionic liquids**, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, 77, 1800.
- (24) Muderawan, I. W.; Ong, T.-T.; Tang, W.-H.; Young, D. J.; Ching, C.-B.; Ng, S.-C., **Synthesis of ammonium substituted β -cyclodextrins for enantioseparation of anionic analytes**, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 1747.
- (25) Liu, S. H.; Syu, H. R., **High visible-light photocatalytic hydrogen evolution of C,N-codoped mesoporous TiO₂ nanoparticles prepared via an ionic-liquid template approach**, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 13856.

- (26) Ye, C.; Liu, W.; Chen, Y.; Yu, L., **Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant**, *Chem. Commun.* **2001**, 2244.
- (27) (a) D'Anna, F.; Ferrante, F.; Noto, R., **Geminal Ionic Liquids: A Combined Approach to Investigate Their Three-Dimensional Organisation**, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13059; (b) Sharma, V. D.; Aifuwa, E. O.; Heiney, P. A.; Ilies, M. A., **Interfacial engineering of pyridinium gemini surfactants for the generation of synthetic transfection systems**, *Biomaterials* **2013**, *34*, 6906.
- (28) Chang, J.-C.; Ho, W.-Y.; Sun, I. W.; Tung, Y.-L.; Tsui, M.-C.; Wu, T.-Y.; Liang, S.-S., **Synthesis and characterization of dicationic ionic liquids that contain both hydrophilic and hydrophobic anions**, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6150.
- (29) Wong, W.-L.; Chan, P.-H.; Zhou, Z.-Y.; Lee, K.-H.; Cheung, K.-C.; Wong, K.-Y., **A Robust Ionic Liquid as Reaction Medium and Efficient Organocatalyst for Carbon Dioxide Fixation**, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 67.
- (30) Payagala, T.; Zhang, Y.; Wanigasekara, E.; Huang, K.; Breitbach, Z. S.; Sharma, P. S.; Sidisky, L. M.; Armstrong, D. W., **Trigonal Tricationic Ionic Liquids: A Generation of Gas Chromatographic Stationary Phases**, *Anal. Chem.* **2008**, *81*, 160.
- (31) Zeng, Z.; Phillips, B. S.; Xiao, J.-C.; Shreeve, J. M., **Polyfluoroalkyl, Polyethylene Glycol, 1,4-Bismethylenebenzene, or 1,4-Bismethylene-2,3,5,6-Tetrafluorobenzene Bridged Functionalized Dicationic Ionic Liquids: Synthesis and Properties as High Temperature Lubricants**, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2719.
- (32) Holbrey, J. D.; Visser, A. E.; Spear, S. K.; Reichert, W. M.; Swatloski, R. P.; Broker, G. A.; Rogers, R. D., **Mercury(II) partitioning from aqueous solutions with a new, hydrophobic ethylene-glycol functionalized bis-imidazolium ionic liquid**, *Green Chem.* **2003**, *5*, 129.
- (33) D'Anna, F.; Marullo, S.; Noto, R., **Aryl Azides Formation Under Mild Conditions: A Kinetic Study in Some Ionic Liquid Solutions**, *J. Org. Chem.* **2009**, *75*, 767.
- (34) D'Anna, F.; Gunaratne, N. H. Q.; Lazzara, G.; Noto, R.; Rizzo, C.; Seddon, K. R., **Solution and thermal behaviour of novel dicationic imidazolium ionic liquids**, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 5836.
- (35) Beejapur, H. A.; Giacalone, F.; Noto, R.; Franchi, P.; Lucarini, M.; Gruttadauria, M., **Recyclable Catalyst Reservoir: Oxidation of Alcohols Mediated by Noncovalently Supported Bis(imidazolium)-Tagged 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-Oxyl**, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2991.
- (36) Marullo, S.; D'Anna, F.; Cascino, M.; Noto, R., **Molecular "pincer" from diimidazolium salt: a study of binding ability**, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10203.

Era noto, innanzitutto, che, avendo punti di fusione inferiori ai 100 °C, essi appartengono alla classe dei Liquidi Ionici. Tuttavia la diversa posizione di sostituzione sullo spaziatore comporta per il sale **P4-NTf₂** un incremento del punto di fusione (49 °C) rispetto al sale **M4-NTf₂** che è liquido a temperatura ambiente. Inoltre, studi di dinamica molecolare (MD), *Density Functional Theory* (DFT), RLS e NMR avevano messo in luce la maggiore tendenza ad aggregare del primo sale rispetto al secondo. Studi di NMR bidimensionale (NOESY) avevano, infatti, mostrato la significativa presenza di picchi di correlazione tra i protoni presenti nella catena alchilica laterale e il protone in posizione 2 dell'anello imidazolico e tra le teste cationiche e lo spaziatore. Questi lasciano ipotizzare la presenza di forti interazioni intermolecolari² e un posizionamento sfalsato di due cationi vicini che massimizza, per complementarità elettronica, l'istaurarsi delle interazioni π - π . Tali interazioni, inoltre, permangono anche ad alte temperature, infatti, vengono perse solo dal sale **M4-NTf₂** a temperature maggiori di 85 °C, lasciando quindi supporre una struttura meno ordinata di quest'ultimo rispetto al primo. Gli studi computazionali su questi sali avevano dimostrato la presenza, per i due differenti isomeri, di conformazioni differenti che permettevano di spiegare il minor grado di ordine strutturale di **M4-NTf₂** rispetto a **P4-NTf₂**. Infatti, pare che l'ingombro sul catione sostituito in posizione *meta* porti alla coesistenza di due conformazioni aventi energia paragonabile, ovvero quella in cui entrambe le teste imidazoliche si trovano dallo stesso lato rispetto allo spaziatore (ss) e quella in cui si trovano su lati opposti (os). Invece, nel caso del sale **P4-NTf₂** è possibile la sola conformazione in cui le due porzioni cariche si trovano su lati opposti (os). Questo causa un minore "impacchettamento" degli ioni nel caso del sale **M4-NTf₂** che, a causa della presenza di più conformazioni, non possono avvicinarsi in maniera ottimale. Questo dato è, inoltre, in accordo con quanto osservato tramite misure RLS dei due sali in presenza di quantità crescenti di un co-solvente quale il metanolo. Questo studio, infatti, aveva mostrato una maggiore tendenza del sale **M4-NTf₂** a disorganizzarsi, rispetto al sale **P4-NTf₂**, a seguito dell'aggiunta del secondo componente.

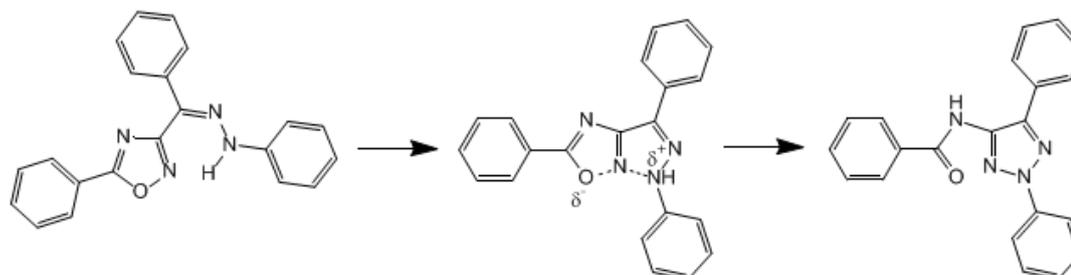
Uno studio analogo è stato condotto, nel corso del mio dottorato, su Liquidi Ionici monocationici che differivano per le proprietà e la natura degli anioni, al fine di confrontare le proprietà dei sali di terza generazione appena analizzati, con quelle

dei più comuni sali organici monocationici. In particolar modo, a parità di anione, sono stati scelti i Liquidi Ionici mostrati nello Schema 2.



Schema 2: a) [bmim][NTf₂], b) [Bzmim][NTf₂], c) [Bzbim][NTf₂]

Tale scelta è stata effettuata in quanto il sale [Bzbim][NTf₂], avendo un'unità benzilica legata in posizione 1 dell'anello imidazolico e una catena a quattro atomi di carbonio in posizione 3, rappresenta l'analogo monocationico ai sali **P4-NTf₂** e **M4-NTf₂**. Al fine di valutare l'effetto relativo alle interazioni di van der Waals tra le catene legate in posizione 3 del catione è stato scelto il sale [Bzmim][NTf₂], in cui un metile sostituisce la catena butilica. Infine, il sale [bmim][NTf₂] è tra i Liquidi Ionici più comunemente utilizzati in letteratura e possiede entrambe le catene alchiliche legate ai sali [Bzmim][NTf₂] e [Bzbim][NTf₂], rispettivamente in posizione 3 e 1 dell'anello centrale. Per questi tre Liquidi Ionici è stato condotto uno studio NMR mono- e bidimensionale al variare della temperatura e uno studio RLS, analogo a quello precedentemente condotto per i dicationici. Per i sali **P4-NTf₂**, **M4-NTf₂**, [bmim][NTf₂], [Bzmim][NTf₂] e [Bzbim][NTf₂] è stata analizzata la risposta di diverse sonde solvatocromiche alla differente struttura e organizzazione del Liquido Ionico che ha permesso di ricavare parametri di polarità quali α , β , π^* , $E_T(30)$ e E_{NR} , per i diversi sistemi solvente studiati. Infine, i cinque Liquidi Ionici scelti, sono stati utilizzati come mezzi di reazione per la trasposizione dello (*Z*)-fenilidrazone del 3-benzoil-5-fenil-1,2,4-ossadiazolo nel corrispondente triazolo (MRH).



Schema 3: reazione di MHR

È stato dimostrato, infatti, che questa reazione procedendo attraverso uno stato di transizione ciclico, quasi aromatico, è fortemente influenzata dal grado di ordine interno del Liquido Ionico nel quale viene condotta e dalla possibilità di instaurare con il solvente interazioni di tipo π - π , nonché dalla polarità del solvente nel quale essa ha luogo.³

Effetto della superficie π del catione sull'organizzazione 3D di Liquidi Ionici e sulla loro abilità catalitica⁴

Per prima cosa è stato condotto uno studio NMR mono- e bidimensionale (NOESY) in funzione della temperatura, sui Liquidi Ionici [bmim][NTf₂], [Bzmim][NTf₂] e [Bzvim][NTf₂] e i risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli precedentemente riportati in letteratura per i sali **P4-NTf₂** e **M4-NTf₂**.¹ Con la sola eccezione del [bmim][NTf₂], nessuno degli altri Liquidi Ionici analizzati a temperatura ambiente possiede la molteplicità dei segnali attesa. Piuttosto, i picchi degli spettri ¹H-NMR per i sali [Bzmim][NTf₂] e [Bzvim][NTf₂] risultano allargati e distorti, com'è possibile osservare, principalmente, dai picchi a ~3.5 ppm e a ~8 ppm, mostrati nella Figura 1a. Tale osservazione, come detto in precedenza, è indicativa della presenza di forti interazioni intermolecolari tra i cationi. L'aumento della temperatura passando da 25 °C a 40 °C a 85 °C (Figure 1a, 1b e 1c rispettivamente) comporta un aumento nella risoluzione dello spettro, in cui i picchi iniziano via via ad acquisire la molteplicità prevista. Tale dipendenza dalla temperatura, insieme a quanto riportato precedentemente in letteratura circa l'interpretazione del segnale NOE relativo a sistemi analoghi,² è indicativa dell'instaurarsi di forze intermolecolari all'interno del Liquido Ionico stesso.

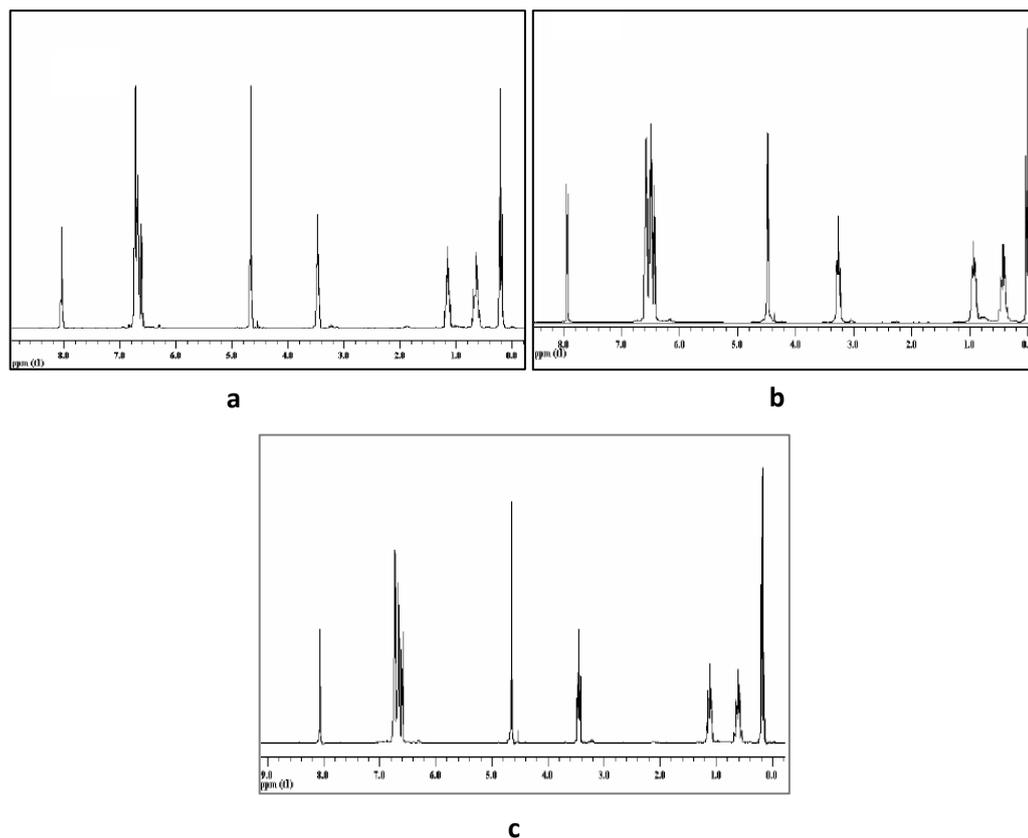


Figura 1: Spettri $^1\text{H-NMR}$ del $[\text{Bzbim}][\text{NTf}_2]$ a temperatura variabile: a) $25\text{ }^\circ\text{C}$, b) $40\text{ }^\circ\text{C}$, c) $85\text{ }^\circ\text{C}$.

Questa osservazione è stata, infatti, confermata anche dagli spettri bidimensionali 2D NOESY sui sali $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{Bzmim}][\text{NTf}_2]$ e $[\text{Bzbim}][\text{NTf}_2]$. In particolare lo spettro relativo al $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ non ha mostrato la significativa presenza di picchi di correlazione già a $25\text{ }^\circ\text{C}$, indicando così l'assenza di interazioni intermolecolari. Tale risultato è, inoltre, in accordo con la scarsa tendenza dell'anione scelto a formare legami a idrogeno. Invece, i due Liquidi Ionici che posseggono una catena laterale aromatica legata all'anello imidazolico presentano a temperatura ambiente, intensi picchi di correlazione tra l'anello imidazolico e la catena achilica e tra quest'ultima e la porzione benzilica. Nella fattispecie dalla Figura 2a si può osservare la presenza di interazioni tra il protone in posizione 2 dell'anello imidazolico e i protoni fenilici che danno un segnale rispettivamente a 7.40 ppm e 6.30 ppm . Inoltre, il CH_2 benzilico, avente un segnale a 4.20 ppm , interagisce con il metile legato in posizione 3 dell'anello imidazolico a 2.70 ppm . Allo stesso modo, in riferimento al sale $[\text{Bzbim}][\text{NTf}_2]$, il segnale a 8.00 ppm , relativo all' H_2 dell'imidazolio correla con i protoni fenilici a

6.60 ppm, che a loro volta si trovano spazialmente vicini alla catena butilica. È bene notare, inoltre, dal confronto tra gli spettri in Figura 2a e 2c, che i picchi di correlazione risultano più intensi per il sale [Bzbim][NTf₂] che per il [Bzmim][NTf₂], mostrando così anche l'importanza delle forze di van der Waals e della possibilità di instaurare interazioni σ - π , il cui aumento sembra causare un incremento del grado di ordine interno del sistema.

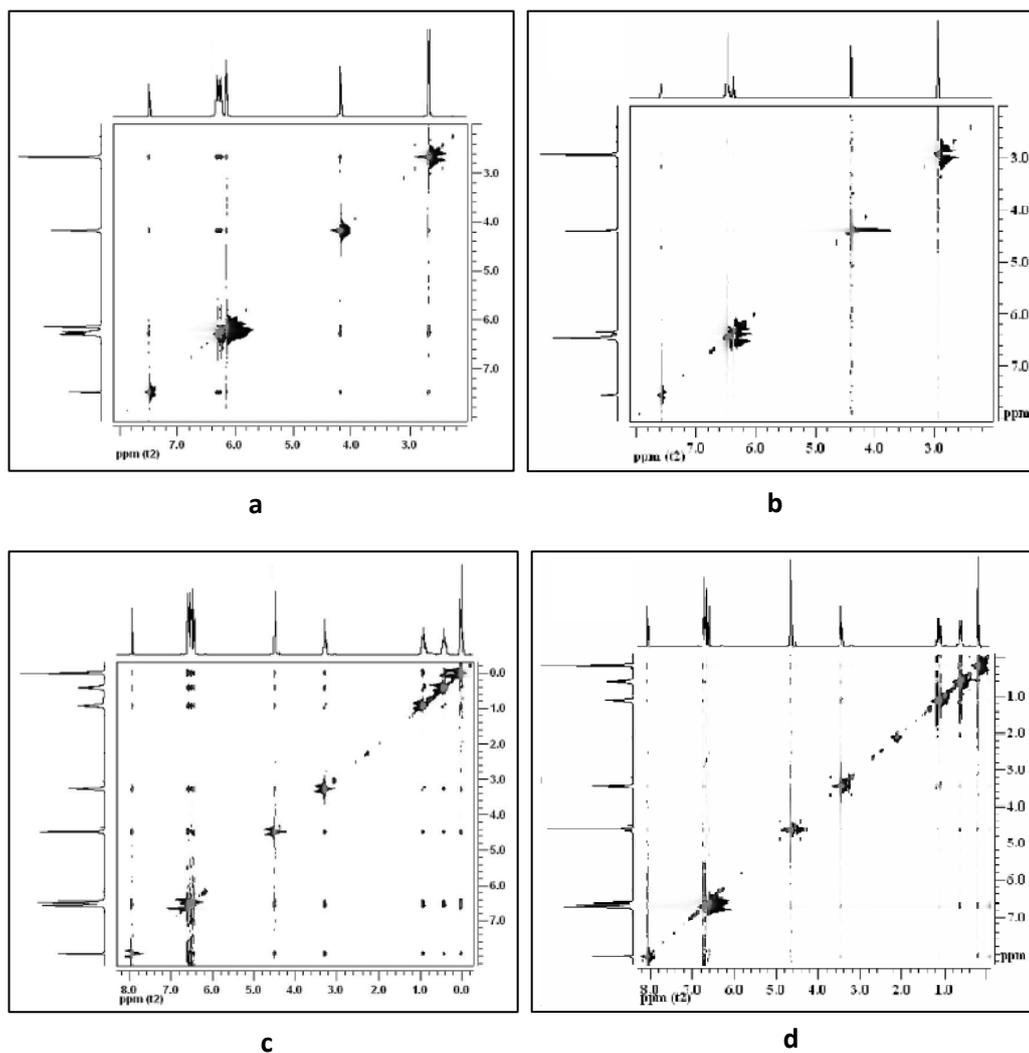


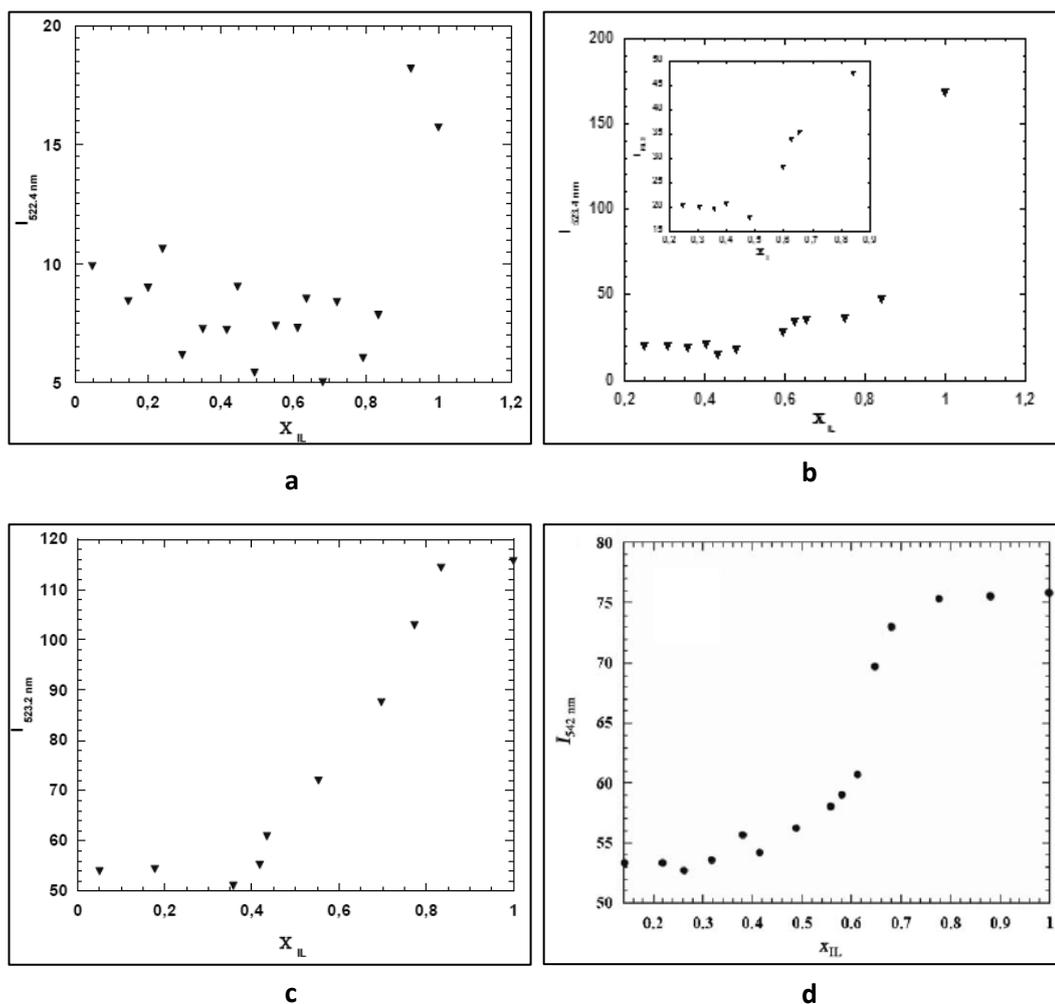
Figura 2: Spettri 2D NOESY di [Bzmim][NTf₂] a a) 25 °C e b) 85 °C e spettri 2D NOESY di [Bzbim][NTf₂] a c) 25 °C e d) 85 °C.

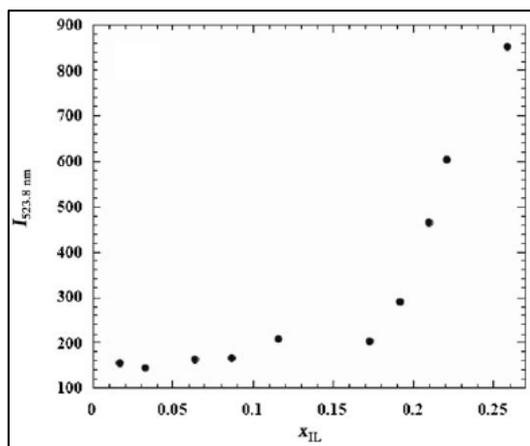
La presenza di questi picchi di correlazione mostra che è lecito affermare che l'organizzazione tridimensionale all'interno di questi sali non è governata esclusivamente dalle forze Coulombiane tra gli ioni. Piuttosto, la possibilità di instaurare una fitta rete di interazioni π - π tra gli stessi porta alla formazione di un

sistema caratterizzato da un più elevato grado di ordine. Com'era stato dimostrato precedentemente per i sali dicationici **P4-NTf₂** e **M4-NTf₂**, all'interno dei piani cationici, gli ioni imidazolio si trovano sfalsati gli uni rispetto agli altri, assumendo così una conformazione che massimizza le interazioni tra i sistemi aromatici.⁵

Al fine di ottenere maggiori informazioni circa l'estensione degli aggregati supramolecolari formati all'interno di questi sistemi e allo scopo di poter costruire una scala dell'ordine interno dei sali studiati, è stato condotto uno studio di *Resonance Light Scattering* (RLS). Questa è una tecnica messa a punto da Pasternack e collaboratori, che sfrutta un comune spettrofluorimetro al fine di avere informazioni circa le dimensioni di aggregati contenenti specie cromofore in soluzione.⁶ In particolar modo, gli autori hanno dimostrato nell'ultima decade, che impostando il monocromatore di emissione e di eccitazione alla stessa lunghezza d'onda e irradiando il campione nell'intorno del suo massimo di assorbimento si ottiene una banda di *scattering* la cui intensità è direttamente proporzionale alle dimensioni degli aggregati in soluzione. In questo modo, infatti, il *detector* rileverà, non l'intensità della luce emessa dal campione, per fluorescenza, bensì l'intensità della luce che, a una determinata λ , è diffratta dallo stesso.⁷ Un sistema di aggregati dà vita a un segnale positivo all'RLS in quanto esso può essere immaginato come un insieme di molecole polarizzabili dal fascio luminoso, inoltre, si può pensare che l'aggregato stesso si comporti come una "particella" caratterizzata da un indice di rifrazione diverso rispetto a quello delle specie libere. Questa tecnica è stata utilizzata principalmente per lo studio di sistemi biologici quali, ad esempio, l'aggregazione di catene di DNA e di porfirine,⁶⁻⁸ ma più raramente anche per indagare l'aggregazione di altri sistemi supramolecolari quali i Liquidi Ionici.⁹ Si può immaginare, che variazioni dell'intensità della banda si avranno in risposta all'organizzazione del Liquido Ionico puro e, in presenza di specie estranee, della loro capacità di disordinare la struttura del sale stesso. L'RLS offre numerosi vantaggi applicativi quali l'elevata sensibilità e selettività, dovute al fatto che ciascun sistema possiede una λ di eccitazione caratteristica. A questi fattori, di fondamentale importanza, si unisce la versatilità e la semplicità nel condurre gli esperimenti, in quanto questa tecnica non richiede l'utilizzo delle sofisticate apparecchiature, necessarie per i più comuni esperimenti

di *scattering*. In questo lavoro, in particolare, come precedentemente riportato per i sali **P4-NTf₂** e **M4-NTf₂**,¹ abbiamo registrato gli spettri RLS dei diversi Liquidi Ionici monocationici al variare della percentuale di metanolo aggiunto come co-solvente. Le curve ottenute, insieme a quelle riportate in letteratura per i sali dicationici, sono mostrate nella figura seguente.





e

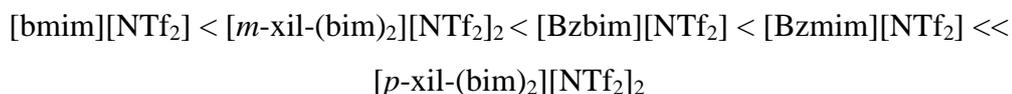
Figura 3: Grafici RLS in presenza di metanolo a diversa χ di Liquido Ionico relativi a: a) [bmim][NTf₂], b) [Bzmim][NTf₂], c) [Bzbim][NTf₂], d) M4-NTf₂¹ e e) P4-NTf₂¹

Al fine di avere una più immediata visualizzazione dei risultati mostrati, i valori di intensità ottenuti al massimo della banda RLS per ciascun sale puro, sono stati raccolti in Tabella 1, insieme a quelli di frazione molare di Liquido Ionico alla quale si osserva una significativa variazione di pendenza delle curve riportate in Figura 3, a seguito dell'aggiunta del co-solvente.

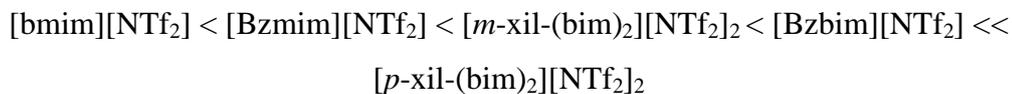
Tabella 1: Valori di intensità RLS per i sali puri e di χ_{IL} alla quale si ha una variazione di pendenza della curva.

Sale	P4-NTf ₂ ¹	M4-NTf ₂ ¹	[bmim][NTf ₂]	[Bzmim][NTf ₂]	[Bzbim][NTf ₂]
I (u.a.)	>800	77	16	178	113
χ_{IL}	0.17	0.50	-	0.50	0.39
		0.70		0.85	0.80

Innanzitutto è possibile notare, ancora una volta, come il [bmim][NTf₂] sia, tra quelli scelti, il Liquido Ionico meno organizzato. Infatti, l'intensità della banda RLS non supera il valore di 16 u.a. Inoltre, le variazioni osservate a $\chi_{IL} \sim 0.9$, a seguito dell'aggiunta del metanolo, non sono significative, in quanto rientrano all'interno dell'errore sperimentale. Le variazioni di intensità registrate sembrano mostrare che, per i sali puri, l'organizzazione interna dei Liquidi Ionici segue l'ordine:



L'ordine osservato per i Liquidi Ionici sembra non essere perfettamente in accordo con i risultati NMR. Infatti, ad esempio, in questo caso si ha un'inversione del grado di ordine tra i sali [Bzmim][NTf₂] e [Bzbim][NTf₂]. Tuttavia, l'analisi dell'intera curva ottenuta fornisce risultati più significativi. Infatti, i grafici in Figura 3b-c mostrano una maggiore tendenza del co-solvente aggiunto a disorganizzare il [Bzmim][NTf₂] rispetto al [Bzbim][NTf₂]. Il primo, infatti, già a seguito dell'aggiunta di una minima quantità di metanolo ($\chi_{IL} = 0.9$) perde immediatamente la sua organizzazione ($\Delta I_{RLS} = 128$). Questo sale, inoltre, come si può notare dall'espansione del grafico in Figura 3b, mostra una tendenza a formare aggregati a valori di χ_{IL} pari a 0.5. Invece, il sale [Bzbim][NTf₂] inizia a formare aggregati a χ_{IL} pari a 0.39; raggiunto questo valore l'intensità della banda RLS aumenta gradualmente fino a raggiungere un valore costante a χ_{IL} uguale a 0.8. Questo risultato potrebbe essere indicativo dell'istaurarsi di più forti interazioni tra i cationi del [Bzbim][NTf₂] che per l'analogo sale metilato, a seguito dell'incremento delle interazioni di van der Waals. In quest'ottica, la tendenza a organizzarsi dei sali oggetto di studio cresce lungo la serie:



Un analogo risultato, in termini di variazione di pendenza con la frazione molare di Liquido Ionico, è stato ottenuto registrando gli spettri UV-vis degli stessi sistemi in presenza di *Nile Red*, una sonda solvatocromica, particolarmente sensibile alle variazioni del microambiente nel quale si trova disciolta (Figura 4).

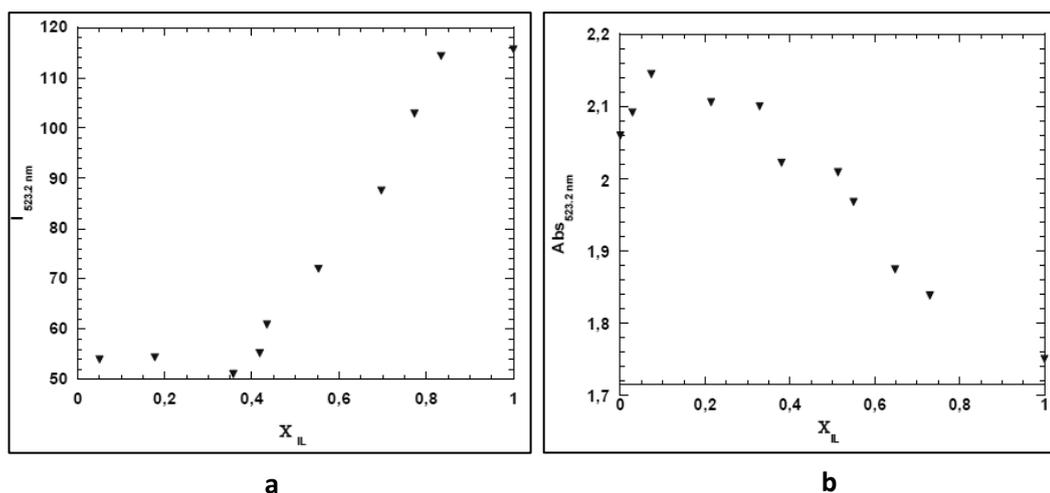


Figura 4: Confronto tra la curva ottenuta tramite misure a) RLS e b) UV-vis in presenza di *Nile Red* in funzione della variazione della composizione della miscela $[Bzbim][NTf_2]/MeOH$.

Questi risultati, sembrano, inoltre, in accordo con quanto già osservato tramite l'indagine NMR a temperatura variabile.

Come detto in precedenza, nota la capacità dei sali finora analizzati di formare aggregati, questi sono stati utilizzati come mezzi di reazione per la trasposizione dello (*Z*)-fenilidrazone del 3-benzoil-5-fenil-1,2,4-ossadiazolo nel corrispondente triazolo. I valori di resa ottenuti, insieme alle temperature e ai tempi di reazione, sono riportati in Tabella 2.

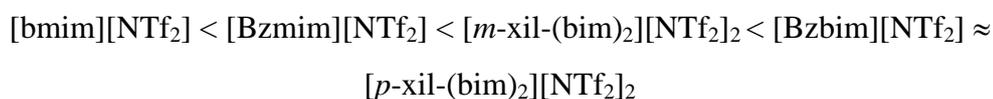
Tabella 2: Valori di temperatura e di resa a diversi tempi per la reazione di MRH

Solvente	T (°C)	Resa (%) ^a		
		1h	4h	8h
MeOH	68	87		
DMF	90	85		
[bmim][NTf ₂]	90		44	53
[Bzmim][NTf ₂]	90		51	68
[Bzbim][NTf ₂]	90		84	92
[<i>p</i> -xil-(bim) ₂][NTf ₂] ₂	90		85	96
[<i>m</i> -xil-(bim) ₂][NTf ₂] ₂	90		54	74

^aI valori di resa sono riproducibili entro il 2%

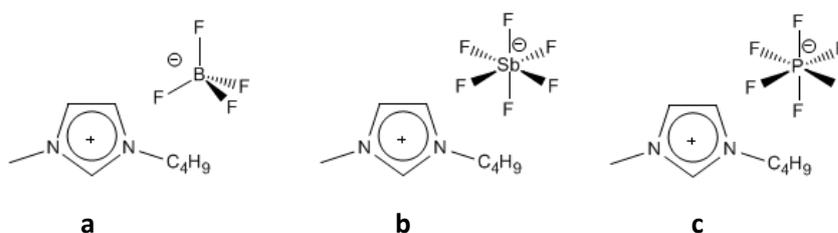
La reazione è stata condotta utilizzando, come solventi, i Liquidi Ionici oggetto di studio e, per confronto, due solventi convenzionali polari, di cui uno protico e uno

aprotico, aventi costante dielettrica paragonabile, quali metanolo e DMF. In riferimento alla temperatura, si è scelto di lavorare a 90 °C, temperatura alla quale in [bmim][NTf₂] si osservava la formazione del triazolo. Tale valore di temperatura è stato usato per tutti i solventi analizzati ad eccezione del metanolo, solvente in cui la reazione è stata condotta a riflusso. Per chiarezza è giusto sottolineare che in alcuni dei Liquidi Ionici scelti la reazione procedeva anche a temperature più basse ma, al fine di rendere omogeneo il confronto dei dati ottenuti, il processo è stato studiato per tutti i solventi alla medesima temperatura. Le stesse considerazioni vanno fatte in riferimento ai tempi di reazione scelti, ovvero 4h e 8h. Come si può osservare, indipendentemente dal tempo di reazione scelto, i valori di resa ottenuti in Liquido Ionico crescono nell'ordine:



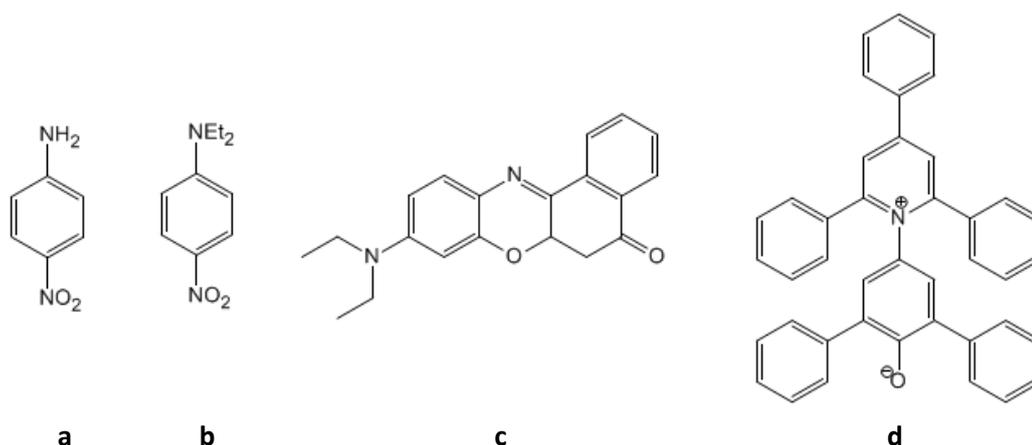
È interessante notare come tale andamento sia in accordo con quello ottenuto tramite le indagini RLS e UV-vis, indicando, in questo modo, l'importanza del grado di organizzazione del Liquido Ionico e dell'entità delle interazioni esistenti al suo interno, sul decorso del processo in esame. Inoltre, sembra che la reazione usata come sonda sia in grado di distinguere tra le diverse strutture del catione scelto. Infatti, nel caso dei Liquidi Ionici dicationici, la diversa sostituzione isomerica del catione sull'anello centrale comporta un significativo incremento della resa di reazione, passando dal [m-xil-(bim)₂][NTf₂]₂ al [p-xil-(bim)₂][NTf₂]₂. Dai dati ottenuti, inoltre, è possibile osservare come la sostituzione del gruppo metilico in posizione 3 dell'imidazolio con un'unità benzilica, passando dal [bmim][NTf₂] al [Bzbim][NTf₂], comporta un notevole incremento di resa (ΔResa = 40%). Invece, la presenza di una seconda testa carica, confrontando il sale dicationico **P4-NTf₂** e il monocationico [Bzbim][NTf₂], non sembra avere alcun effetto sul processo analizzato. Come accennato in precedenza, è noto dalla letteratura che la reazione studiata procede in condizioni blande e con buone rese in presenza di solventi convenzionali polari, come mostrato, anche, dai dati riportati in Tabella 2 per il metanolo e la DMF.¹⁰ Al fine di comprendere se i risultati ottenuti studiando il processo di trasposizione fossero dovuti alla polarità dei sali utilizzati sono stati, inoltre, determinati i parametri solvente per tutti i Liquidi Ionici scelti, eccezion fatta per il sale **P4-NTf₂** che a 25 °C è solido.

Insieme ai sali fin qui discussi, sono stati determinati i parametri solvente anche per altri Liquidi Ionici monocationici, che differivano per forma, dimensione, simmetria e abilità coordinante dell'anione. Questi sali sono stati utilizzati, nel corso del mio dottorato, nel tentativo di ottimizzare il processo di sintesi di arilazidi tramite S_NAr . In particolare, tra i Liquidi ionici aventi catione 1-butil-3-metilimidazolio sono stati scelti il $[bmim][BF_4]$, il $[bmim][PF_6]$ e il $[bmim][SbF_6]$ (Schema 4).



Schema 4: a) $[bmim][BF_4]$, b) $[bmim][SbF_6]$, c) $[bmim][PF_6]$.

I parametri determinati, i cui valori sono riportati in Tabella 3, sono quelli di Kamlet-Taft, ovvero α , β e π^* , unitamente a $E_T(30)$ e E_{NR} . Questi, sebbene non diano effettivamente una misura di polarità del solvente in esame, utilizzano sonde la cui risposta è indirettamente correlata alla polarità del solvente stesso (Schema 5).



Schema 5: a) *p*-nitroanilina, b) *N,N*-dietil-*p*-nitroanilina, c) *Nile Red*, d) sale di Reichardt.

Nella fattispecie, i parametri α e β indicano rispettivamente la capacità di donare e ricevere legami a idrogeno del solvente. In un Liquido Ionico il primo dipende

principalmente dalla natura del catione, mentre il secondo da quella dell'anione. Il parametro π^* , invece, è un indice delle interazioni aspecifiche di van der Waals tra solvente e soluto e dipende tanto dal catione quanto dall'anione scelti. Infine, $E_T(30)$ e E_{NR} sono considerate delle vere e proprie scale di polarità e vengono determinate usando come sonda rispettivamente il sale di Reichardt (Schema 5d) e il *Nile Red* (Schema 5c). Questi due parametri sono una misura sia della polarità e polarizzabilità del solvente sia dell'abilità di donare legami a idrogeno. Tutti i parametri fin qui descritti sono stati determinati usando le equazioni riportate di seguito:¹¹

$$E_T(30) = 28591/\lambda_{\max(SR)} \quad (1)$$

$$\pi^* = 0.314(27.52 - \nu_B) \quad (2)$$

$$\alpha = 0.0649E_T(30) - 2.03 - 0.72\pi^* \quad (3)$$

$$\beta = (1.035\nu_B + 2.64 - \nu_C)/2.80 \quad (4)$$

$$E_{NR} = 1.196 \cdot 10^5 / \lambda_{\max(NR)} \quad (5)$$

Equazione 1-5: determinazione dei parametri di solvente

dove $\lambda_{\max(SR)}$ e $\lambda_{\max(NR)}$ sono, rispettivamente, le lunghezze d'onda al massimo di assorbimento del sale di Reichardt e del *Nile Red* in ciascun solvente, mentre ν_B e ν_C indicano la frequenza corrispondente al massimo di assorbimento della N,N-dietil-*p*-nitroanilina e della *p*-nitroanilina.

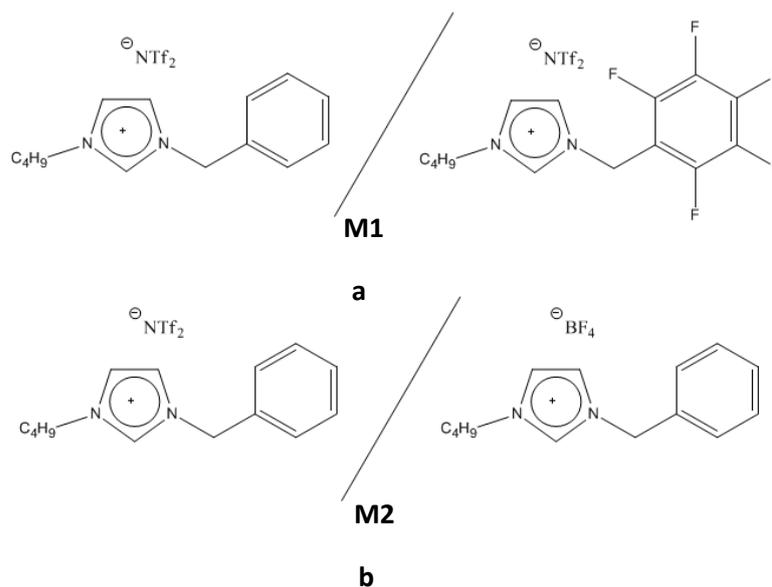
Tabella 3: Parametri solvente determinati per i Liquidi Ionici utilizzati e confronto con metanolo e DMF

Solvente	α	β	π^*	E_{NR}	$E_T(30)$
				[kJ/mol]	[kcal/mol]
MeOH ¹⁰	1.05	0.61	0.60	217.7	55.4
DMF ¹⁰	0.00	0.69	0.88	221.0	43.8
[bmim][BF ₄] ^{9b}	0.61	0.33	1.08	217.3	52.7
[bmim][PF ₆] ^{9b}	0.61	0.20	1.03	217.7	52.2
[bmim][SbF ₆] ^{9b}	0.65	0.21	1.02	215.5	52.7
[bmim][NTf ₂] ^{9b}	0.62	0.26	0.96	218.2	51.5
[Bzmim][NTf ₂]	1.77	0.32	1.02	216.2	69.6
[Bzbim][NTf ₂]	1.78	0.29	0.98	216.1	69.9
[<i>m</i> -xil-(bim) ₂][NTf ₂] ₂	1.82	0.27	0.99	217.2	70.3

Innanzitutto, è possibile osservare come confrontando i solventi convenzionali e i Liquid Ionici, in generale, i parametri ottenuti siano molto differenti per le due classi di solventi. In particolare, π^* aumenta significativamente in Liquido Ionico. Per quanto riguarda il parametro α , che dipende principalmente dal catione utilizzato, esso mostra, in effetti, come i Liquidi Ionici aventi catione bmim^+ presentino circa lo stesso valore, mentre un notevole incremento si ottiene passando ai Liquidi Ionici con porzione benzilica o dicationici. Variazioni nella struttura del catione sembrano, inoltre, avere significative ripercussioni sul parametro $E_T(30)$ che aumenta al variare del catione ($\Delta E_T(30)_{\text{max}} = 1.2 \text{ kcal/mol}$ considerando la variazione dell'anione, passando dal $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ o $[\text{bmim}][\text{SbF}_6]$ al $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ e $\Delta E_T(30)_{\text{max}} = 18.8 \text{ kcal/mol}$ passando dal $[m\text{-xil}(\text{bim})_2][\text{NTf}_2]_2$ al $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$). Anche in questo caso sembra che l'effetto derivante dalla presenza del gruppo benzilico sul catione sia più rilevante rispetto a quello dovuto alla presenza di una seconda testa cationica. Questo, probabilmente, è dovuto all'aumento delle forze di dispersione che deriva dall'aumento della superficie π in questi sistemi. I risultati ottenuti, comunque non permettono di spiegare sulla base dei parametri solvente, l'andamento delle rese della reazione di MRH discusso in precedenza. Per tale motivo, pare che in Liquido Ionico la reazione sia effettivamente influenzata dal grado di ordine del sistema solvente e dalla presenza delle interazioni π - π che stabilizzano lo stato di transizione, piuttosto che dagli effetti di polarità che, invece, governano il processo nei solventi molecolari.

Un approccio analogo a quello appena descritto è stato utilizzato per studiare l'organizzazione e l'attività catalica, nei confronti della reazione di trasposizione finora analizzata, di miscele di Liquidi Ionici. Come descritto nel paragrafo precedente, la grande versatilità applicativa di questi solventi deriva dalla facilità di modularne le proprietà a conseguenza di piccole variazioni strutturali del catione o dell'anione. Tali proprietà possono, inoltre, essere modificate a seguito del mescolamento di Liquidi Ionici che differiscono per uno dei due ioni. Come detto in precedenza, la presenza di "specie estranee" all'interno di un Liquido Ionico, infatti, comporta la formazione di domini polari e non polari all'interno della microstruttura dello stesso. Il mescolamento di Liquidi

Ionici non avviene quindi in maniera ideale.¹² Piuttosto, essi si comportano come co-polimeri supramolecolari, in cui gli ioni possono disporsi a formare una struttura a blocchi o casuale, a seconda dell'affinità tra gli ioni costituenti i Liquidi Ionici che compongono la miscela e della loro dimensione.¹³ Per tale motivo, sulla base delle conoscenze raggiunte fino a questo punto, riguardo l'organizzazione strutturale del [Bzbim][NTf₂], abbiamo ritenuto interessante studiarne il comportamento all'interno di due miscele, sia al variare dell'anione sia al variare della sostituzione sull'anello benzenico presente in catena laterale e, con essa, la distribuzione elettronica sul catione. Nella fattispecie sono state utilizzate le miscele riportate nello schema seguente:



Schema 6: miscela M1: [Bzbim][NTf₂]/[Bz(F₅)bim][NTf₂] e miscela M2: [Bzbim][NTf₂]/[Bzbim][BF₄].

In particolare, nella miscela **M1** abbiamo scelto Liquidi Ionici in cui variasse la distribuzione elettronica dell'anello benzenico in catena laterale. Al fine di ottenere tale miscela si è scelto di preparare un sale in cui gli atomi di idrogeno in catena laterale fossero sostituiti da atomi di fluoro. L'interesse verso questi sistemi nasce da quanto riportato in letteratura circa l'effetto del mescolamento di sistemi aromatici elettronicamente complementari, quali il benzene e l'esaffluorobenzene.¹⁴ Infatti, è noto che mescolando questi due solventi, in quantità equimolari, l'istaurarsi di interazioni di quadrupolo porta alla formazione

di strati alternati di anelli fenilici fluorurati e idrogenati che comportano l'immediata formazione di cristalli misti delle due specie.¹⁵ Per quanto, invece, riguarda la miscela **M2** si è scelto di utilizzare due Liquidi Ionici aventi catione Bzbim⁺ e due differenti anioni. In particolare sono stati scelti due anioni differenti per forma, dimensione, simmetria e abilità coordinante, quali [BF₄⁻] e [NTf₂⁻]. Inoltre, generalmente, tra i due anioni scelti, il secondo è quello che porta alla formazione di sistemi meno viscosi rispetto al primo. Le variazioni di proprietà chimico-fisiche come viscosità e densità sono, anch'esse, tra i principali vantaggi derivanti dall'utilizzo di miscele di Liquidi Ionici, che derivano da cambiamenti nell'organizzazione all'interno del reticolo ionico del sale stesso.

Sulla base di quanto appena discusso abbiamo scelto di studiare il comportamento delle miscele **M1** e **M2** al variare della frazione molare di [Bz(F₅)bim][NTf₂] e [Bzbim][BF₄], rispettivamente. L'organizzazione microscopica delle miscele è stata studiata tramite analisi RLS e UV-vis in presenza, ancora una volta, della sonda *Nile Red*. Inoltre, l'indagine ¹H-NMR e ¹⁹F-NMR ha permesso, anche in questo caso, di analizzare l'aggregazione degli ioni all'interno delle miscele di Liquidi Ionici. La reazione di MRH, scelta come reazione sonda, è stata studiata per via cinetica e utilizzando la piperidina come catalizzatore basico. Quest'ultima, infatti, interagendo con il substrato facilita la rimozione dell'idrogeno legato all'atomo di azoto del fenilidrazone, favorendo così la formazione dell'anello triazolico e, di conseguenza, il decorso della reazione stessa.³

Miscela binarie di Liquidi Ionici: un approccio combinato per lo studio delle loro proprietà e dell'attività catalitica¹⁶

Le prove condotte su questi sistemi hanno messo in luce la notevole differenza derivante dal mescolamento di cationi, nel caso della miscela **M1**, o di anioni, nel caso, invece, della miscela **M2**.

Le indagini RLS, innanzitutto, mostrano per i tre Liquidi Ionici puri il seguente andamento dell'estensione degli aggregati:



indicando che l'organizzazione interna del Liquido Ionico aumenta con la sostituzione degli atomi di idrogeno sul catione con atomi di fluoro e con l'incremento dell'abilità coordinante dell'anione. È bene notare che, benchè l'eccessiva viscosità del $[\text{Bzbim}][\text{BF}_4]$ non consenta la registrazione dello spettro RLS per questo sale, i valori ottenuti a $\chi_{[\text{Bzbim}][\text{BF}_4]}$ pari a 0.8 sembrano fornire una buona approssimazione del dato che si otterrebbe per il Liquido Ionico puro. Tale approssimazione sembra essere ragionevole considerando, inoltre, che l'RLS non fornisce indicazioni sulle dimensioni assolute degli aggregati, ma permette di fare dei confronti sulla base dell'intensità della banda ottenuta. I risultati per le due miscele in funzione della χ del secondo componente, sono riportati in Figura 5. In generale, indipendentemente dalla frazione molare analizzata, sembra che, nel nostro caso, le miscele di anioni diano vita a sistemi più organizzati e con aggregati di più grandi dimensioni di quelli ottenuti a seguito del mescolamento di cationi.

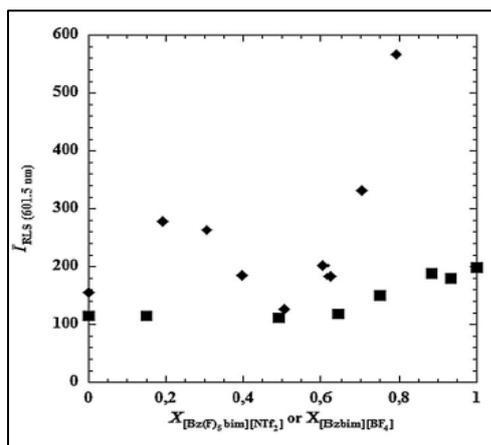


Figura 5: M1 = ■ M2 = ◆ Intensità della banda RLS in funzione della $\chi_{[\text{Bz}(\text{F}_5)\text{bim}][\text{NTf}_2]}$ e $\chi_{[\text{Bzbim}][\text{BF}_4]}$.

Inoltre, l'analisi delle curve riportate in Figura 5 mostra un maggior effetto sull'organizzazione degli ioni per la miscela **M2** piuttosto che per la miscela **M1**. Infatti, a seguito del mescolamento di cationi (**M1**) si osserva un graduale incremento della dimensione degli aggregati, fino a raggiungere un valore di ~180 u.a. per il $[\text{Bz}(\text{F}_5)\text{bim}][\text{NTf}_2]$ puro. In questo caso, la variazione di intensità osservata è di circa 80 unità. In riferimento, invece, alla miscela di anioni (**M2**) l'andamento osservato è più complesso. Infatti, la curva raggiunge un primo massimo a $\chi_{[\text{Bzbim}][\text{BF}_4]} \approx 0.2$, l'intensità decresce, poi, fino a $\chi_{[\text{Bzbim}][\text{BF}_4]} \approx 0.5$ per,

aumentare, infine, in maniera significativa. La variazione di intensità massima, ottenuta per queste miscele, è di circa 400 unità, e dimostra una più pronunciata riorganizzazione tridimensionale del reticolo di cationi Bzbim⁺ a seguito dell'introduzione di un secondo anione.

Risultati analoghi a quelli appena descritti sono stati ottenuti, tramite lo studio UV-vis, condotto in presenza di *Nile Red*. Come fatto precedentemente per i Liquidi Ionici monocationici puri, le variazioni di intensità della banda di assorbimento sono state riportate in funzione della frazione molare, per avere informazioni circa le variazioni del microambiente all'interno delle miscele, al variare della loro composizione molare. Inoltre, i cambiamenti della lunghezza d'onda al massimo dell'assorbimento della sonda sono stati usati per calcolare i valori di E_{NR}^{17} secondo l'equazione 5, riportata in precedenza. Questi ultimi non hanno rivelato variazioni significative della polarità a seguito del mescolamento sia dei cationi che degli anioni. Invece, le curve della variazione di assorbanza con la frazione molare sono mostrate in Figura 6. Nell'ingrandimento all'interno dei grafici è, invece, riportata la variazione dal comportamento ideale della miscela, in funzione della sua composizione molare. In particolare il parametro ΔA indica la differenza tra l'assorbanza che il *Nile Red* dovrebbe presentare in una miscela ideale (Abs_{id}) e quella ottenuta sperimentalmente (Abs_{exp}):

$$\Delta A = Abs_{id} - Abs_{exp} \quad (6)$$

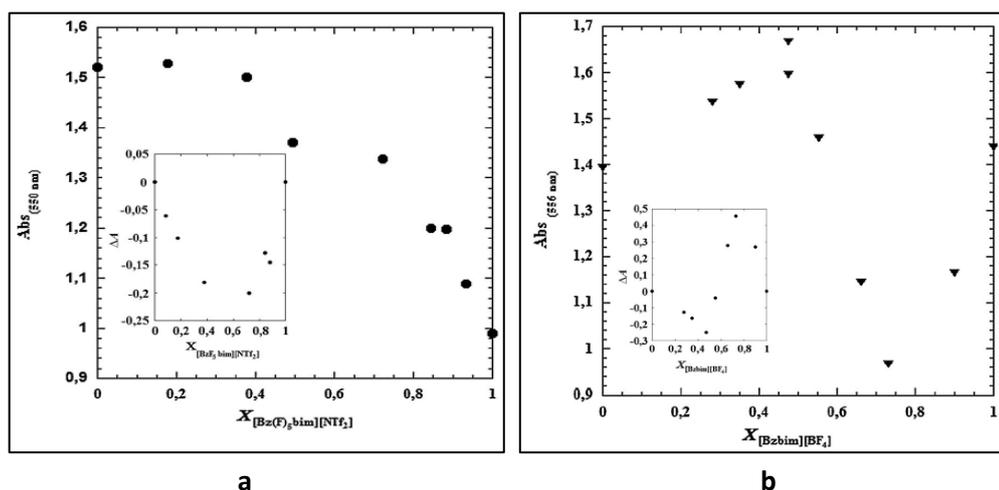


Figura 6: Grafici della variazione dell'Assorbanza del *Nile Red* in funzione della χ_{IL} per a) M1 e b) M2.

Anche in questo caso, mentre il mescolamento di cationi comporta una variazione graduale del microambiente rivelato dalla sonda (Figura 6a), nel caso della miscela **M2** si osservano due punti di flesso a frazioni molari paragonabili a quelle ottenute tramite l'indagine RLS (Figura 6b). Anche in questo caso, inoltre, le variazioni più significative, rispetto all'idealità, sono state registrate per quest'ultima miscela piuttosto che per la prima.

Noto l'effetto derivante dal mescolamento, sull'organizzazione strutturale dei Liquidi Ionici abbiamo studiato la loro capacità di catalizzare la reazione di MRH discussa in precedenza.

Tabella 4: Valori di k_{obs} a diversi valori di χ_{IL} per M1 e M2

M1		M2	
$\chi_{[Bz(F5)bim][NTf2]}$	$k_{obs} (s^{-1})^a$	$\chi_{[Bzbim][BF4]}$	$k_{obs} (s^{-1})^a$
0	0.000367	0	0.000367
0.093	0.000403	0.132	0.000723
0.158	0.000402	0.161	0.00105
0.265	0.000470	0.222	0.00116
0.349	0.000551	0.315	0.00137
0.433	0.000674	0.421	0.00118
0.527	0.000794	0.471	0.000873
0.601	0.00104	0.594	0.000745
0.646	0.00144	0.665	0.000651
0.715	0.00198	0.731	0.000614
0.782	0.00248		

^aI valori delle costanti cinetiche sono riproducibili entro il 5%

I valori delle costanti cinetiche ottenute (k_{obs}) sono raccolti nella Tabella 4 e le curve di tali costanti in funzione della composizione molare della miscela sono riportate in Figura 7.

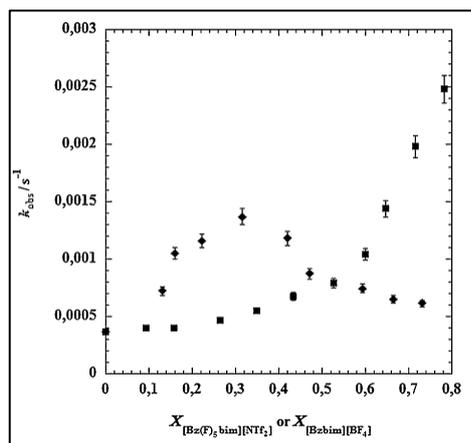


Figura 7: Grafici dei valori di k_{obs} in funzione della χ_{IL} M1 = ■ M2= ◆

Anche in questo caso, è stato ottenuto un diverso andamento per le due miscele ed entrambe, sembrano ricordare quello finora osservato tramite misure RLS e UV-vis. Per la miscela **M1** la velocità di reazione aumenta in maniera non-lineare con la quantità di $[Bz(F_5)bim][NTf_2]$. In particolare per questo sistema è possibile osservare una variazione di pendenza della curva ottenuta a un valore di $\chi_{[Bz(F_5)bim][NTf_2]} \approx 0.5$, valore in cui la sonda *Nile Red* mostrava, per questa miscela, la maggiore deviazione dall'idealità. L'osservazione delle curve riportate in Figura 7 mette, inoltre, in evidenza, il maggiore effetto catalitico sul processo studiato di questa miscela rispetto a quella di anioni. Infatti, dal rapporto tra la k_{obs} alla frazione molare alla quale si ha la massima velocità di reazione e a $\chi = 0$, si ottengono, rispettivamente i valori di 13.9 e 3.7, per **M1** e **M2**. In riferimento, alla miscela di anioni, il grafico mostrato in Figura 7 sembra avere una forma a campana. È interessante notare che nella miscela **M2**, l'attività catalitica mostrata dai due Liquidi Ionici puri è paragonabile. Al contrario, a seguito di piccole aggiunte del secondo componente, si osserva un incremento della velocità di reazione. Il massimo effetto catalitico sembra essere ottenuto a un valore di frazione molare di $[Bzbim][BF_4]$ pari a circa 0.3. Raggiunto tale punto la velocità di reazione decresce fino a raggiungere un valore quasi costante a $\chi_{[Bzbim][BF_4]} \approx 0.5$. Ancora una volta, i valori ottenuti, seppur considerando l'errore sperimentale, derivante dall'utilizzo di diverse sonde, sembrano essere in accordo con quelli forniti dagli studi RLS e UV-vis. Tuttavia, un risultato appare contraddittorio, ovvero, la minore estensione degli aggregati, osservata tramite RLS, per la miscela **M1**, per la quale, invece, si osserva la maggiore attività catalitica. Tale

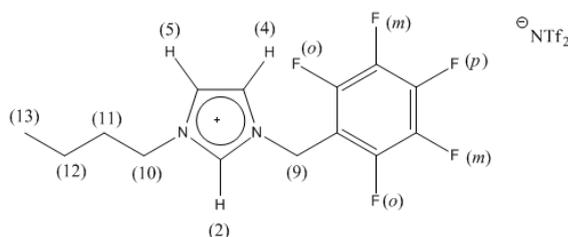
risultato, però, può essere razionalizzato tenendo a mente quanto detto in precedenza circa la possibile organizzazione degli ioni all'interno di una miscela binaria di Liquidi Ionici. Nel caso della miscela di cationi, infatti, la graduale variazione della proprietà osservata tramite le tecniche di indagine discusse finora, sembra indicare la formazione di strutture alternate dei due Liquidi Ionici, in accordo con quanto riportato in letteratura, circa il mescolamento di specie aromatiche elettronicamente complementari. Invece, nel caso della miscela di anioni, la discontinuità nelle variazioni delle proprietà osservate tramite le diverse sonde, sembra indice della formazione di una struttura in cui sono presenti diversi domini.^{12b,18} Tale organizzazione potrebbe ricordare quella riscontrata all'interno di co-polimeri a blocchi. Come discusso per i Liquidi Ionici puri, mono e dicationici analizzati in precedenza, inoltre, le osservazioni fatte finora sembrano indicare un notevole effetto, sull'abilità catalitica di questi sistemi ad elevato ordine, della struttura tridimensionale che gli ioni adottano all'interno dei sali studiati. L'impossibilità di spiegare i dati ottenuti sulla base della scala di polarità dei diversi sistemi solvente studiati, avvalorata la teoria secondo la quale i Liquidi Ionici e, a maggior ragione loro miscele, non possono essere trattati come semplici solventi convenzionali ma, piuttosto, debbano essere considerati alla stregua di sistemi supramolecolari altamente organizzati.¹⁹

Anche in questo caso, la disposizione degli ioni all'interno del reticolo dei sali è stata studiata tramite indagini NMR. In particolare, le variazioni di *chemical shift* di alcuni segnali caratteristici degli spettri ¹H-NMR e ¹⁹F-NMR hanno messo in luce quali siano i gruppi di atomi maggiormente coinvolti nelle interazioni catione-catione e catione-anione a seguito del mescolamento dei Liquidi Ionici studiati. In generale, è stata osservata una diminuzione della risoluzione dei segnali negli spettri ¹H-NMR a seguito del mescolamento, indipendentemente dalla miscela studiata. Per le miscele analizzate, sono state riportate in grafico le variazioni del *chemical shift* di ciascun protone rispetto al valore che ogni segnale aveva nello spettro del [Bzbim][NTf₂] puro, secondo l'equazione:

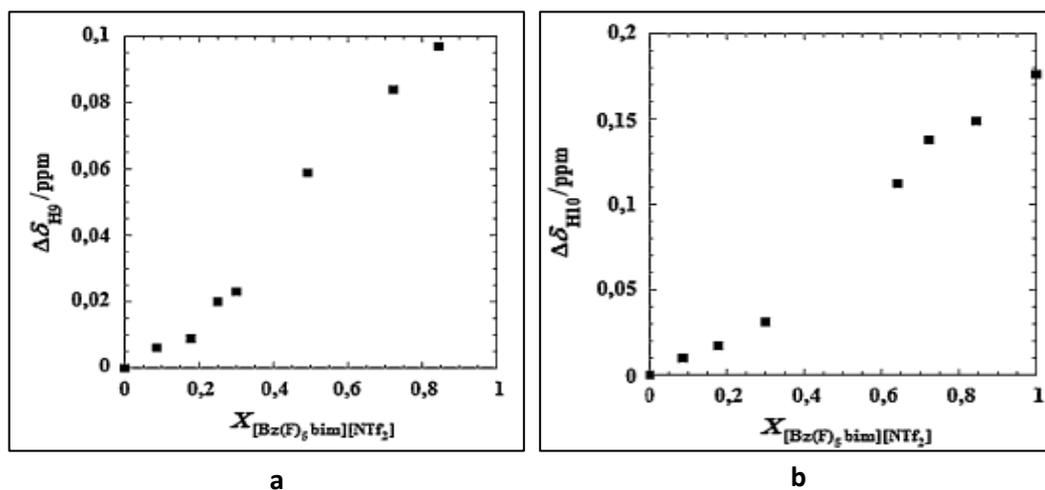
$$\Delta\delta_{\text{Hi}} = \delta_{\text{Hi miscela}} - \delta_{\text{Hi [Bzbim][NTf}_2\text{]}} \quad (7)$$

Per la miscela **M1**, si osservano variazioni nella posizione dei segnali relativi, principalmente, ai protoni della catena butilica e a quelli del sistema benzilico (Figura 8a-b). In particolare, l'aggiunta del catione fluorurato comporta uno

spostamento a campi bassi dei protoni alchilici del catione. Nel caso della catena butilica, tale spostamento, diventa via via più significativo quanto più ci si avvicina all'azoto dell'anello imidazolico. I risultati ottenuti sono in accordo con quanto detto precedentemente circa la disposizione sfalsata dei cationi, all'interno di un Liquido Ionico, atta a massimizzare le interazioni di quadrupolo tra sistemi complementari dal punto di vista elettronico. Essi trovano, inoltre conferma negli spettri ^{19}F -NMR registrati in presenza del catione $[\text{Bz}(\text{F}_5)\text{bim}][\text{NTf}_2]$. Infatti, questi mostrano una maggiore variazione del *chemical shift*, per gli atomi di fluoro in posizione *para* e *meta* rispetto alla posizione di sostituzione benzilica, che sembrano trovarsi all'interno di un microambiente diverso rispetto agli atomi di fluoro in posizione *orto*. In questo caso, pare che il sistema in esame sia principalmente stabilizzato da interazioni deboli di quadrupolo o di tipo π - π e CH - π .¹⁵



Schema 7



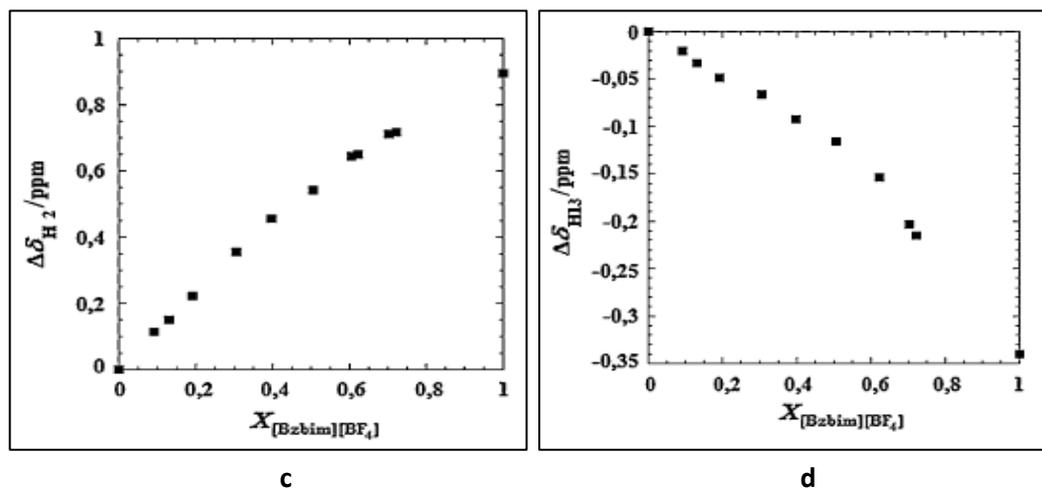
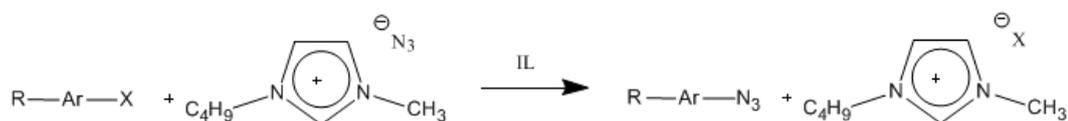


Figura 8: Variazioni di *chemical shift* relative ai protoni a) della catena butilica e b) del CH₂ benzilico per la miscela M1 e c) dell'H2 dell'imidazolio e d) della catena butilica per la miscela M2.

Per la miscela **M2**, infine, la variazione non risulta essere univoca. Infatti, è stato osservato uno spostamento a campi bassi dei protoni in posizione 2 dell'imidazolio (Figura 8c) e quelli del CH₂ benzilico e uno spostamento a campi più alti dei protoni della catena butilica (Figura 8d). In accordo con l'elevata sensibilità del H2 dell'imidazolio all'interazione catione-anione, la variazione della posizione di tale segnale è la più significativa per la miscela di anioni. Questo risultato, è indice della maggiore rilevanza delle forti interazioni Coulombiane nella miscela [Bzvim][NTf₂]/[Bzvim][BF₄], che, tra l'altro, spiega la maggiore organizzazione, osservata tramite misure RLS, di quest'ultima rispetto alla prima.

I principi della *Green Chemistry*²⁰ hanno portato allo sviluppo di solventi alternativi, aventi proprietà catalitiche, riciclabili e scarsamente inquinanti, di cui i Liquidi Ionici fanno parte.²¹ Allo stesso modo, si è cercato di implementare le tecniche comunemente usate in laboratorio con apparecchiature, facili da utilizzare, che permettessero un minore dispendio energetico e di reattivi. Tra queste, l'utilizzo di Ultrasuoni (US) si è rivelato particolarmente interessante grazie al singolare processo che ha luogo all'interno di una soluzione irradiata con US a frequenza compresa tra 20 kHz e 10 MHz.²² Tale processo è noto con il

nome di cavitazione e consiste nella formazione di microbolle che, a seguito di cicli di espansione e compressione, portano all'ottenimento di condizioni di pressione e temperatura che non sarebbero facilmente raggiungibili in laboratorio, tramite altre tecniche.²³ È stato dimostrato che in liquidi viscosi, l'implosione della bolla di cavitazione porta al raggiungimento di valori di pressione sino a 2000 atm e di temperatura che possono raggiungere i 5000 K.²⁴ Uno dei vantaggi di questa tecnica risiede nel fatto che tali condizioni drastiche sono ottenute a livello microscopico solo nell'intorno in cui implode la bolla e vengono, immediatamente dissipate dalle molecole di solvente circostanti, permettendo così di lavorare, macroscopicamente, sempre a valori di temperatura e pressione prossimi a quelli ambiente, pur fornendo al sistema una quantità di energia notevolmente elevata. Inoltre, l'energia d'urto associata all'implosione della bolla è tale da comportare la formazione di getti di liquido ad un velocità di circa 280 m/s. Nella fattispecie, quando un liquido viene irradiato tramite onde ultrasoniche, inizialmente si assiste alla formazione di piccole bolle di gas. Queste si accrescono, fino a che la pressione del liquido circostante, sulla superficie della bolla stessa, non diventa troppo elevata. A questo punto si ha il collasso della bolla, che implode liberando un'enorme quantità di energia. Tale processo è in grado di catalizzare tanto la rottura di legami già esistenti quanto la formazione di nuovi. È inoltre noto dalla letteratura che esso è tanto più efficace quanto minore è la tensione di vapore del liquido all'interno del quale opera il processo di cavitazione.²⁵ Per tale motivo abbiamo ritenuto interessante studiare l'effetto combinato di US e Liquidi Ionici sulla reazione di formazione di arilazidi, tramite S_NAr .

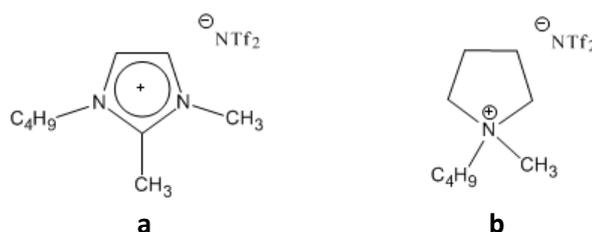


Schema 8: Rappresentazione schematica della reazione di S_NAr tra alogenuri arilici e il TSIL [bmim][N₃].

L'interesse verso questa reazione deriva dal fatto che le arilazidi sono interessanti intermedi per la sintesi organica²⁶ e la loro preparazione per S_NAr , a partire dai corrispondenti alogenuri arilici, in solventi convenzionali non avviene. Tuttavia, come accennato nel precedente capitolo, in riferimento ai TSIL, il gruppo di

ricerca presso cui ho svolto il mio dottorato, ha dimostrato che questa reazione procede con buone rese in soluzione di Liquido Ionico, usando come fonte di nucleofilo il sale [bmim][N₃].²⁷

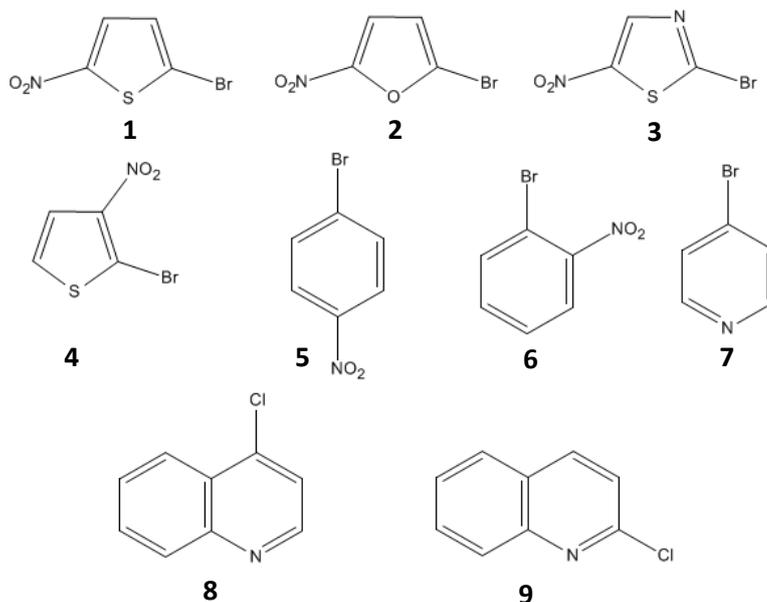
In questo caso, l'azione sinergica di Ultrasuoni e Liquidi Ionici è stata studiata usando come solventi il Liquido Ionico dicationico **M4-NTf₂**, che è liquido a temperatura ambiente, e i monocationici aromatici [bmim][NTf₂], [Bzmim][NTf₂], [Bzbim][NTf₂], [bmim][BF₄], [bmim][SbF₆] e [bmim][PF₆]. Inoltre, sono stati scelti anche il sale [bm₂im][NTf₂] per stimare l'effetto derivante dall'assenza del protone acido in posizione 2 dell'imidazolio e dalla minore tendenza del catione a donare legami a idrogeno. Il Liquido Ionico alifatico [bmpyrr][NTf₂], invece, è stato scelto al fine di valutare l'effetto della mancanza delle interazioni π-π e della diminuzione della viscosità del mezzo solvente sul processo di cavitazione e sulla reazione studiata.



Schema 9: a) [bm₂im][NTf₂] e b) [bmpyrr][NTf₂].

Sintesi di arilazidi: una reazione sonda per studiare l'azione sinergica di Ultrasuoni e Liquidi Ionici.²⁸

I substrati scelti sono riportati nello schema sottostante, e differiscono per la natura della porzione aromatica, per l'ingombro attorno al centro di reazione e per il gruppo uscente.


 Schema 10: Substrati sui quali è stata condotta la reazione di S_NAr .

Uno studio preliminare, utilizzando come solvente una miscela [bmim][BF₄]/diossano e come substrato il 2-bromo-5-nitrotiofene ha permesso di individuare le condizioni ideali per condurre la reazione, in termini di volume di solvente e co-solvente da utilizzare, temperatura e tempo di reazione, nonché potenza dell'irradiazione. La scelta di questo sistema è stata effettuata sulla base dei risultati precedentemente ottenuti in condizioni *silent*.^{27b} La potenza di irradiazione è stata inizialmente posta pari a 100 W e la reazione è stata seguita per 40 min ottenendo una resa pari al 76%. Successivamente, al fine di avere informazioni circa l'effetto derivante dalla potenza degli ultrasuoni, la reazione è stata condotta raddoppiando tale valore. La reazione, in queste condizioni, raggiunge un valore di resa, paragonabile a quello ottenuto precedentemente, in 20 min. Tale valore, inoltre sembra essere il valore limite per il sistema in esame, tanto che l'ulteriore irradiazione per 40 min e 2h non comporta alcuna variazione di resa. I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella sottostante:

Tabella 5: Valori di resa % ottenuti, temperatura e tempo di reazione per i diversi substrati e composizione della miscela solvente indagata.

Substrato			1	2	3	4	5	6	7	8	9	
V _{miscela} (μ L)	V _{diossano} %	T (°C)	25	25	25	25	40	50	25	25	50	
		Tempo (min)	20	40	120	5	30	20	960	360	720	240
		Resa % ^a										
600	25	US	76	76	77						71	
130	23	US	78		67	54	73	6	22	9	78	7
		<i>Silent</i>	54		61	83	54	<2	13	<2	16	<2
100	0	US	73								69	
65	23	US	75								70	

^aI valori di resa sono riproducibili entro il 2%

Per chiarezza, è necessario sottolineare che, riguardo ai valori di resa ottenuti in condizioni *silent*, in tabella sono riportati semplicemente i valori relativi al tempo in cui il processo andava a compimento sotto irradiazione con US. Tuttavia, quelle riportate non sono le rese limite per il processo in esame. Queste ultime sono state precedentemente riportate in letteratura e indicano che, al fine di ottenere rese paragonabili a quelle determinate a seguito dell'irradiazione con US, sono necessari tempi di reazione ben più lunghi.^{27b}

Riguardo alla composizione della miscela, è bene notare come la presenza del co-solvente sia necessaria per favorire il decorso della reazione. Infatti, i valori di resa ottenuti diminuiscono, sia per il substrato **1** che per il substrato **8**, in assenza di diossano. Questa osservazione è in accordo con quanto precedentemente riportato in letteratura da Srinivasan e collaboratori, sullo studio della reazione di Suzuki in Liquido Ionico usando, quale fonte di energia, gli US.²⁹ Lo studio della composizione della miscela è stato condotto sui substrati **1** e **8** in quanto questi differivano notevolmente per la loro solubilità nel mezzo di reazione utilizzato. Dai risultati riportati in Tabella 5, sembra che le migliori condizioni per condurre la reazione, a parità di concentrazione di substrato e nucleofilo, siano quelle in cui viene usato un volume di miscela pari a 130 μ L, contenente il 23 % (v/v) di co-solvente.

Determinate le condizioni ideali per condurre la reazione è possibile analizzare i risultati ottenuti in funzione del diverso substrato usato e del Liquido Ionico scelto. In questo caso abbiamo deciso di condurre la reazione alla temperatura alla quale si otteneva la massima resa in condizioni *silent*, per ciascun substrato. È questo il motivo per il quale in Tabella 5 sono riportate diverse temperature al variare dell'alogenuro utilizzato. Fissato il valore di temperatura, ciascuna reazione è stata seguita fino a completezza o al raggiungimento di un valore limite di resa. Infine, determinato il tempo necessario per condurre la reazione, sono stati condotti, per ciascun substrato, gli esperimenti in condizioni *silent* al fine di poter confrontare in maniera omogenea i risultati ottenuti nelle due diverse condizioni. Per quanto riguarda il substrato, come accennato in precedenza, è possibile osservare che, in quasi tutti i casi considerati, l'irradiazione con US produce un effetto positivo sul processo in esame. Tale effetto è maggiore per il 2-bromo-5-nitrotiofene (**1**), il 2-bromo-3-nitrotiofene (**4**) e la 4-clorochinolina (**8**). In questi casi, infatti la variazione di resa passando dalle condizioni *silent* all'irradiazione con US (Δ Resa) è pari, rispettivamente, a 20, 19 e 55%. Un risultato, apparentemente sorprendente, è quello ottenuto usando come substrato il 2-bromo-5-nitrotiazolo (**3**) per il quale si osserva una resa significativamente più alta in condizioni *silent* (Δ Resa = -29%). Al fine di razionalizzare tale dato è stata condotta una prova irradiando, per 30 min, con US una miscela [bmim][BF₄]/diossano contenente la quantità di substrato necessaria a condurre la reazione, in assenza della fonte di nucleofilo. Il dosaggio di tale miscela, al termine dell'irradiazione, ha messo in luce la degradazione del substrato a seguito della sonicazione, che comporta il recupero del 69% dello stesso. Il risultato ottenuto per la reazione di S_NAr, per questo substrato è quindi spiegabile sulla base della minore disponibilità di substrato, nella miscela di reazione, rispetto a quello teoricamente aggiunto, man mano che l'irradiazione con US ha luogo. Risultati analoghi sono stati ottenuti confrontando i valori di resa ottenuti dopo la sonicazione e quelli limite, riportati in letteratura in condizioni *silent*, per i substrati **2**, **7** e **8**. Mentre il 2-bromo-5-nitrofurano (**2**) e la 4-clorochinolina (**8**), come nel caso del substrato **3**, subiscono una degradazione a seguito della prolungata irradiazione con ultrasuoni, per la 4-bromopiridina (**7**), la diminuzione della resa è dovuta all'alta tensione di vapore sia del substrato che del prodotto.

Infine, come conseguenza della perdita del grado di ordine interno del Liquido Ionico con la temperatura, è possibile osservare che quando la reazione è condotta a temperature più elevate si ha una significativa perdita dell'effetto positivo che l'irradiazione con US ha sul processo oggetto di studio ($\Delta\text{Resa} = 4, 9$ e 5% per i substrati **5**, **6** e **9** per i quali è richiesta una temperatura di 40 e 50 °C).³⁰

Passiamo ora ad analizzare l'effetto che la struttura e le proprietà del Liquido Ionico utilizzato hanno sulla reazione studiata e sull'effetto degli US sulla stessa. I risultati ottenuti sono raccolti nella Tabella 6.

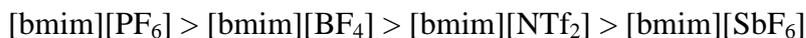
Tabella 6: Valori di resa % ottenuti utilizzando il sistema IL/[bmim][N₃] per il substrato 1 a 25 °C per 2 h, in funzione dei diversi Liquidi Ionici scelti.

Solvente	Resa % ^a	
	US	<i>Silent</i>
MeOH	11	20
[bmim][BF ₄]	76	62 ^{27b}
[bmim][PF ₆]	84	63
[bmim][SbF ₆]	63	69
[bmim][NTf ₂]	70	57 ^{27b}
[bm ₂ im][NTf ₂]	74	55 ^{27b}
[bmpyrr][NTf ₂]	75	69 ^{27b}
[Bzmim][NTf ₂]	74	72
[Bzbim][NTf ₂]	64	65
[<i>m</i> -xil-(bim) ₂][NTf ₂] ₂	74	71

^aI valori di resa sono riproducibili entro il 2%

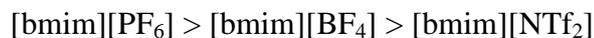
Innanzitutto, risulta evidente che l'utilizzo di solventi caratterizzati da elevati valori di viscosità e da un notevole grado di organizzazione tridimensionale è di fondamentale importanza perché gli US abbiano un effetto positivo sulla reazione in esame. Infatti, mentre, in presenza dei diversi sali scelti i valori di resa ottenuti in condizioni *silent* risultano sempre minori o paragonabili a quelli ottenuti in presenza di US, in metanolo si osserva un andamento opposto. L'effetto positivo dei Liquidi Ionici, comunque è osservato anche in condizioni *silent*, tanto che le rese ottenute in soluzione di Liquido Ionico sono sempre maggiori rispetto a quelle riscontrate nel solvente molecolare. Questo risultato, ancora una volta,

mette in luce l'abilità catalitica mostrata da questi sistemi solvente non convenzionali. In riferimento ai Liquidi Ionici aventi come catione il bmim^+ , i valori di resa ottenuti seguono l'andamento:

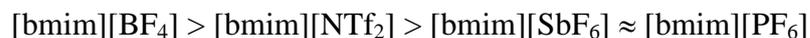


Nonostante, l'irradiazione con US sembra comportare una maggiore capacità della reazione di differenziare tra i diversi Liquidi Ionici scelti, l'andamento appena descritto, con la sola eccezione del $[\text{bmim}][\text{SbF}_6]$, è paragonabile a quello ottenuto in condizioni *silent*. I dati ottenuti non possono essere spiegati sulla base della simmetria dell'anione, in quanto, in questo caso, i Liquidi Ionici aventi quali anioni il $[\text{PF}_6^-]$ e il $[\text{SbF}_6^-]$ dovrebbero portare ad un effetto paragonabile sulla reazione in esame. Analizzando i dati riportati in letteratura, tale risultato potrebbe essere spiegabile sulla base della maggiore organizzazione del primo Liquido Ionico rispetto al secondo.³¹ Al fine di comprendere se tale spiegazione fosse valida anche nel nostro caso abbiamo confrontato l'andamento ottenuto con quello dei valori di β , presenti in Tabella 3 e di pressione coesiva (δ), ovvero una misura della forza di interazione tra molecole di solvente, riportati in letteratura.³²

Nel caso di δ l'andamento osservato è:



mentre nel caso di β :



Gli andamenti di tali parametri, con l'eccezione del $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ sembrano in accordo con quello ottenuto sperimentalmente per i valori di resa. Il comportamento osservato in presenza del $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ può, invece essere spiegato sulla base della viscosità di questo sistema solvente. Infatti, tra i Liquidi Ionici a base di bmim^+ utilizzati in questo lavoro, questo sale è quello avente la maggiore viscosità. Tale proprietà chimico-fisica, come accennato in precedenza, sembra favorire il processo di cavitazione agevolando il trasporto di massa.³³ Inoltre, studi di RLS, condotti in precedenza dal gruppo di ricerca presso cui ho svolto il mio dottorato, sui sali utilizzati per condurre questa indagine, hanno messo in luce una organizzazione tridimensionale dei Liquidi Ionici riportati che segue un andamento analogo a quello dei valori di resa qui riportati.^{9b}

A parità di anione, invece, si osserva un andamento più complesso. Innanzitutto, è possibile osservare, in contrapposizione a quanto discusso per i Liquidi Ionici a

base di bmim^+ , che in generale, l'effetto dovuto al differente catione è maggiore in condizioni *silent* che sotto irradiazione con US. Inoltre, i dati ottenuti, mostrano una minore influenza dei cambiamenti della forma del catione, tanto che i valori di resa, in questo caso cambiano in un intervallo di sole 11 unità. In riferimento ai cationi aventi, come catena laterale un metile e un butile, come era possibile ipotizzare, la maggiore organizzazione degli ioni all'interno del sale sembra avere un effetto positivo sul processo di cavitazione. Infatti, il Liquido Ionico alifatico $[\text{bmpyrr}][\text{NTf}_2]$ sembra subire il minor effetto a seguito della sonicazione rispetto agli equivalenti sali aromatici, maggiormente organizzati ($\Delta\text{Resa} = 6, 13, 19\%$ per $[\text{bmpyrr}][\text{NTf}_2]$, $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ e $[\text{bm}_2\text{im}][\text{NTf}_2]$, rispettivamente). In questo caso, a differenza di quanto osservato per la reazione di trasposizione studiata negli esempi precedenti, l'utilizzo di Liquidi Ionici aventi una superficie π più estesa non sembra avere un effetto significativo nel favorire il decorso della reazione. Infatti, i valori di resa ottenuti tramite US e in condizioni *silent* per i sali $[\text{Bzmim}][\text{NTf}_2]$ e $[\text{Bzbim}][\text{NTf}_2]$ risultano, pressoché, uguali. Anche l'introduzione di una seconda testa cationica, considerando il sale **M4-NTf₂**, sembra essere poco significativa nel migliorare il processo. Comunque, l'utilizzo di questo sale altamente ordinato e viscoso porta all'ottenimento di rese di reazione abbastanza elevate, che risultano, inoltre, più alte di quelle ottenute con il sale $[\text{Bzbim}][\text{NTf}_2]$, per il quale, invece il processo di trasposizione dava risultati migliori.

Infine, è possibile affermare che l'azione combinata di US e Liquidi Ionici, opportunamente scelti, sembra adeguarsi bene ai principi dettati dalla *Green Chemistry*. Infatti, come discusso, questo processo è stato ottimizzato utilizzando un basso quantitativo di solvente e tempi di reazione più brevi. Inoltre, il calcolo dell'energia necessaria a condurre la reazione in condizioni *silent* e sotto irradiazione con US, ha dimostrato un dispendio energetico minore per la seconda tecnica. I valori di energia calcolati nei due casi sono infatti pari a 57.3 kcal per l'utilizzo di un bagno a US, per 20 min ad una potenza di 200 W, e di 722 kcal a seguito dell'utilizzo di una piastra, fornita di agitatore magnetico per 2 h, operante ad una potenza di 420 W.

Il confronto tra i dati ottenuti utilizzando questi sali, mette in luce quanto già riportato in letteratura circa l'impossibilità di considerare i diversi Liquidi Ionici come una classe di solventi omogenea. Il confronto tra i risultati ottenuti studiando il processo di trasposizione dello (*Z*)-fenilidrazone del 3-benzoil-5-fenil-1,2,4-ossadiazolo e la S_NAr per la sintesi di arilazidi, evidenzia, infatti, come il delicato bilancio di interazioni presenti all'interno del Liquido Ionico sia fortemente sensibile alla natura del processo scelto come sonda. Le evidenze sperimentali riportate in questa tesi, sembrano inserirsi quindi in quella classe di lavori che considera i Liquidi Ionici come sistemi supramolecolari altamente organizzati, piuttosto che come solventi convenzionali. Lo studio condotto sulle miscele di Liquidi Ionici aventi una porzione benzilica, supporta, maggiormente tale affermazione. Infatti, le differenze osservate a seguito del mescolamento di diversi cationi o di diversi anioni può essere spiegato solo sulla base della formazione di co-polimeri supramolecolari aventi diversa organizzazione. Infine, pare che l'utilizzo di tecniche alternative per fornire energia si combini in maniera positiva con gli effetti derivanti dall'organizzazione del reticolo dei Liquidi Ionici, permettendo alla sonda presente al loro interno, di differenziare le diverse coppie catione-anione costituenti il sale utilizzato.

Bibliografia

- (1) D'Anna, F.; Ferrante, F.; Noto, R., **Geminal Ionic Liquids: A Combined Approach to Investigate Their Three-Dimensional Organisation**, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13059.
- (2) Mele, A.; Romanò, G.; Giannone, M.; Ragg, E.; Fronza, G.; Raos, G.; Marcon, V., **The Local Structure of Ionic Liquids: Cation–Cation NOE Interactions and Internuclear Distances in Neat [BMIM][BF₄] and [BDMIM][BF₄]**, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1123.
- (3) (a) D'Anna, F.; Frenna, V.; La Marca, S.; Noto, R.; Pace, V.; Spinelli, D., **On the characterization of some [bmim][X]/co-solvent binary mixtures: a multidisciplinary approach by using kinetic, spectrophotometric and conductometric investigations**, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 672; (b) D'Anna, F.; Frenna, V.; Noto, R.; Pace, V.; Spinelli, D., **Room Temperature Ionic Liquids Structure and its Effect on the Mononuclear Rearrangement of Heterocycles: An Approach Using Thermodynamic Parameters**, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9637; (c) Bottoni, A.; Frenna, V.; Lanza, C. Z.; Macaluso, G.; Spinelli, D., **Convergent Results from Experimental and Theoretical DFT Studies of the Intramolecular Rearrangement of Z-Hydrazones of 3-Acyl-1,2,4-Oxadiazoles**, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1731; (d) D'Anna, F.; Frenna, V.; Lanza, C. Z.; Macaluso, G.; Marullo, S.; Spinelli, D.; Spisani, R.; Petrillo, G., **On the use of multi-parameter free energy relationships: the rearrangement of (Z)-arylhydrazones of 5-amino-3-benzoyl-1,2,4-oxadiazole into (2-aryl-5-phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)ureas**, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5442; (e) Frenna, V.; Vivona, N.; Consiglio, G.; Spinelli, D., **Mononuclear heterocyclic rearrangements. Part 11. Kinetic study of the rearrangement of (Z)-phenylhydrazones of some 5-alkyl-3-benzoyl-1,2,4-oxadiazoles into 4-acylamino-2,5-diphenyl-1,2,3-triazoles in benzene, dioxane-water, and acetonitrile**, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 541.
- (4) D'Anna, F.; Marullo, S.; Vitale, P.; Noto, R., **The Effect of the Cation π -Surface Area on the 3D Organization and Catalytic Ability of Imidazolium-Based Ionic Liquids**, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5681.
- (5) (a) Hunter, C. A.; Lawson, K. R.; Perkins, J.; Urch, C. J., **Aromatic interactions**, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 651; (b) Steed, J. W.; Atwood, J. L. In *Supramol. Chem.*; John Wiley & Sons, Ltd, 2009, 441.
- (6) Pasternack, R. F.; Bustamante, C.; Collings, P. J.; Giannetto, A.; Gibbs, E. J., **Porphyrim assemblies on DNA as studied by a resonance light-scattering technique**, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*.
- (7) Pasternack, R. F.; Collings, P. J., **Resonance light scattering: a new technique for studying chromophore**, *Science* **1995**, *269*, 935.
- (8) Pasternack, R. F.; Schaefer, K. F., **Resonance light-scattering studies of porphyrin diacid aggregates**, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2062.
- (9) (a) D'Anna, F.; Vitale, P.; Noto, R., **Determination of basic strength of aliphatic amines through ion pair formation in some ionic liquid solutions**, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6224; (b) D'Anna, F.; La Marca, S.; Lo Meo, P.; Noto, R., **A study of the influence of ionic liquids properties on the Kemp elimination reaction**, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7896; (c) Zhang, H.; Li, K.; Liang, H.; Wang, J., **Spectroscopic studies of aggregation of imidazolium-based ionic liquids**, *Colloids Surf., A* **2008**, *329*, 75.
- (10) Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.

- (11) Wu, Y.; Sasaki, T.; Kazushi, K.; Seo, T.; Sakurai, K., **Interactions between Spiropyrans and Room-Temperature Ionic Liquids: Photochromism and Solvatochromism**, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7530.
- (12) (a) Canongia Lopes, J. N.; Cordeiro, T. C.; Esperança, J. M. S. S.; Guedes, H. J. R.; Huq, S.; Rebelo, L. P. N.; Seddon, K. R., **Deviations from Ideality in Mixtures of Two Ionic Liquids Containing a Common Ion**, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3519; (b) Xiao, D.; Rajian, J. R.; Hines, L. G.; Li, S.; Bartsch, R. A.; Quitevis, E. L., **Nanostructural Organization and Anion Effects in the Optical Kerr Effect Spectra of Binary Ionic Liquid Mixtures**, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 13316; (c) Xiao, D.; Rajian, J. R.; Li, S.; Bartsch, R. A.; Quitevis, E. L., **Additivity in the Optical Kerr Effect Spectra of Binary Ionic Liquid Mixtures: Implications for Nanostructural Organization**, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16174.
- (13) Rebelo, L. P. N.; Najdanovic-Visak, V.; de Azevedo, R. G.; Esperança, J. M. S. S.; da Ponte, M. N.; Guedes, H. J. R.; Visak, Z. P.; de Sousa, H. C.; Szydłowski, J.; Lopes, J. N. C.; Cordeiro, T. C. In *Ionic Liquids III A: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities*; American Chemical Society, 2005; Vol. 901, 270.
- (14) Ponzini, F.; Zagha, R.; Hardcastle, K.; Siegel, J. S., **Phenyl/Pentafluorophenyl Interactions and the Generation of Ordered Mixed Crystals: sym-Triphenethynylbenzene and sym-Tris(perfluorophenethynyl)benzene**, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2323.
- (15) (a) Dougherty, D. A., **Cation- π Interactions in Chemistry and Biology: A New View of Benzene, Phe, Tyr, and Trp**, *Science* **1996**, *271*, 163; (b) Williams, J. H., **The molecular electric quadrupole moment and solid-state architecture**, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 593.
- (16) D'Anna, F.; Marullo, S.; Vitale, P.; Noto, R., **Binary mixtures of ionic liquids: a joint approach to investigate their properties and catalytic ability**, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1877.
- (17) Deye, J. F.; Berger, T. A.; Anderson, A. G., **Nile Red as a solvatochromic dye for measuring solvent strength in normal liquids and mixtures of normal liquids with supercritical and near critical fluids**, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 615.
- (18) Mele, A.; Tran, C. D.; De Paoli Lacerda, S. H., **The Structure of a Room-Temperature Ionic Liquid with and without Trace Amounts of Water: The Role of C-H...O and C-H...F Interactions in 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate**, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 4364.
- (19) Rebelo, L. P. N.; Lopes, J. N. C.; Esperança, J. M. S. S.; Guedes, H. J. R.; Łachwa, J.; Najdanovic-Visak, V.; Visak, Z. P., **Accounting for the Unique, Doubly Dual Nature of Ionic Liquids from a Molecular Thermodynamic and Modeling Standpoint**, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1114.
- (20) Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M., **Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry**, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686.
- (21) Hallett, J. P.; Welton, T., **Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis**, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508.
- (22) (a) Leonelli, C.; Mason, T. J., **Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry**, *Chem. Eng. Process.* **2010**, *49*, 885; (b) Barge, A.; Tagliapietra, S.; Tei, L.; Cintas, P.; Cravotto, G., **Pd-catalyzed reactions promoted by ultrasound and/or microwave irradiation**, *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1588.
- (23) Ince, N. H.; Tezcanli, G.; Belen, R. K.; Apikyan, İ. G., **Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications**, *Appl. Catal., B* **2001**, *29*, 167.
- (24) (a) Doktycz, S.; Suslick, K., **Interparticle collisions driven by ultrasound**, *Science* **1990**, *247*, 1067; (b) Suslick, K. S.; Goodale, J. W.; Schubert, P. F.; Wang, H. H.,

- Sonochemistry and sonocatalysis of metal carbonyls**, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5781.
- (25) Mason, T. J.; Lorimer, J. P. In *Applied Sonochemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, 25.
- (26) (a) Zou, Y.; Yin, J., **Cu-free cycloaddition for identifying catalytic active adenylation domains of nonribosomal peptide synthetases by phage display**, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 5664; (b) Chen, X.; Thomas, J.; Gangopadhyay, P.; Norwood, R. A.; Peyghambarian, N.; McGrath, D. V., **Modification of Symmetrically Substituted Phthalocyanines Using Click Chemistry: Phthalocyanine Nanostructures by Nanoimprint Lithography**, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13840.
- (27) (a) D'Anna, F.; Marullo, S.; Noto, R., **Aryl Azides Formation Under Mild Conditions: A Kinetic Study in Some Ionic Liquid Solutions**, *J. Org. Chem.* **2009**, *75*, 767; (b) D'Anna, F.; Marullo, S.; Noto, R., **Ionic Liquids/[bmim][N3] Mixtures: Promising Media for the Synthesis of Aryl Azides by SNAr**, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6224.
- (28) D'Anna, F.; Marullo, S.; Vitale, P.; Noto, R., **Synthesis of aryl azides: a probe reaction to study the synergetic action of ultrasounds and ionic liquids**, *Ultrason. Sonochem.* **2012**, *19*, 136.
- (29) Rajagopal, R.; Jarikote, D. V.; Srinivasan, K. V., **Ultrasound promoted Suzuki cross-coupling reactions in ionic liquid at ambient conditions**, *Chem. Commun.* **2002**, 616.
- (30) Noei, J.; Khosropour, A. R., **Ultrasound-promoted a green protocol for the synthesis of 2,4-diarylthiazoles under ambient temperature in [bmim]BF₄**, *Ultrason. Sonochem.* **2009**, *16*, 711.
- (31) D'Anna, F.; Frenna, V.; Marullo, S.; Noto, R.; Spinelli, D., **Mononuclear rearrangement of heterocycles in ionic liquids catalyzed by copper(II) salts**, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11209.
- (32) (a) Singh, T.; Kumar, A., **Static Dielectric Constant of Room Temperature Ionic Liquids: Internal Pressure and Cohesive Energy Density Approach**, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12968; (b) Crowhurst, L.; Mawdsley, P. R.; Perez-Arlandis, J. M.; Salter, P. A.; Welton, T., **Solvent-solute interactions in ionic liquids**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2790.
- (33) Sunaga, T.; Atobe, M.; Inagi, S.; Fuchigami, T., **Highly efficient and selective electrochemical fluorination of organosulfur compounds in Et₃N·3HF ionic liquid under ultrasonication**, *Chem. Commun.* **2009**, 956.

Parte Sperimentale

Materiali

Il metanolo (per fluorescenza), il 2-propanolo anidro, l'1,4-diossano, la 4-nitroanilina, la N,N-dietil-4-nitroanilina, il sale di Reichardt, il *Nile Red*, l'N-butylimidazolo, il benzil bromuro, il 2,3,4,5,6-pentafluorobenzilbromuro, gli alogenuri arilici, il [bmim][BF₄], il [bmim][PF₆], la NaN₃ sono stati acquistati e usati senza ulteriore purificazione.

L'acetone e la piridina sono stati acquistati e distillati prima dell'uso.

Il [bmim][NTf₂], il [bm₂im][NTf₂] e il [bmim][SbF₆] sono stati preparati tramite reazione di metatesi dell'anione, a partire da prodotti commerciali, secondo la procedura riportata in letteratura.¹ [bmpyrr][NTf₂], [Bzmim][NTf₂], [*m*-xil-(bim)₂][NTf₂]₂ e [*p*-xil-(bim)₂][NTf₂]₂ sono stati sintetizzati seguendo le procedure disponibili in letteratura.² Tutti i Liquidi Ionici sono stati essiccati a pressione ridotta a 70 °C, prima dell'uso, per almeno 2 h e conservati in un essiccatore su CaCl₂, in atmosfera di argon.

Lo (*Z*)-fenilidrazone del 3-benzoil-5-fenil-1,2,4-ossadiazolo,³ il 2-bromo-5-nitrofurano e il 2-bromo-3-nitrotiofene⁴ sono stati preparati come precedentemente riportato in letteratura.

Sintesi dei Liquidi Ionici

Procedura generale per la sintesi dei sali monocationici di bromuro:

29.6 mmoli di alchilimidazolo sono state solubilizzate in 50 mL di 2-propanolo. A questa soluzione, riscaldata a 90 °C, è stata aggiunta goccia a goccia una quantità equivalente di alchilbromuro in 2-propanolo (50 mL). La miscela è stata lasciata a reagire a questa temperatura per 24 h in atmosfera di argon. Trascorso tale tempo, è stata raffreddata a temperatura ambiente e concentrata sotto vuoto fino a

ottenere un olio di colore giallo intenso. Questo è stato lavato diverse volte con etere dietilico, facilitando l'estrazione delle impurezze tramite ultrasuoni e rimuovendo ad ogni lavaggio il solvente di estrazione con una pipetta. Infine, il prodotto è stato solubilizzato in diclorometano anidro e lasciato ad agitare, in atmosfera di argon, per una notte in presenza dell'1% in peso di carbone animale, filtrato su *pad* di allumina neutra, anidrificato su Na₂SO₄ e portato a secco.

1-Benzil-3-butylimidazolio Bromuro:

Resa% = 91%;

aspetto: olio giallo;

caratterizzazione: ¹H-NMR (300 MHz; CDCl₃): δ(ppm) = 10.70 (s, 1H), 7.56 (m, 2H), 7.39 (m, 5H), 5.67 (s, 2H), 4.36 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.93 (m, 2H), 1.42 (m, 2H), 0.99 (t, J = 7.5 Hz, 3H);

¹³C-NMR (300 MHz; CDCl₃): δ(ppm) = 137.4, 133.5, 129.9, 129.8, 129.4, 122.4, 122.3, 53.7, 50.4, 32.5, 19.8, 13.8.

1-(2,3,4,5,6 pentafluoro)-Benzil-3-butylimidazolio Bromuro:

Resa% = 94%;

aspetto: solido igroscopico bianco;

punto di fusione: 88-91 °C;

caratterizzazione: ¹H-NMR (300 MHz; CDCl₃): δ(ppm) = 10.77 (s, 1H), 7.27 (d, J = 15.0 Hz, 2H), 5.85 (s, 2H), 4.28 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.86 (m, 2H), 1.34 (m, 2H), 0.93 (t, J = 7.5 Hz, 3H);

¹³C-NMR (300 MHz; CDCl₃): δ(ppm) = 147.5, 144.7, 143.6, 139.9, 138.2, 122.6, 121.8, 50.4, 41.0, 32.0, 19.5, 13.4.

Procedura generale di metatesi dell'anione: Il sale di bromuro del catione desiderato, ottenuto tramite la sintesi precedente (25.7 mmoli), è stato solubilizzato in diclorometano (40 mL). Il pallone di reazione è stato inserito in un bagno di ghiaccio e 26.2 mmol di sale sodico dell'anione scelto sono state aggiunte lentamente, come solido alla prima miscela. Quest'ultima è stata lasciata ad agitare a temperatura ambiente per 48 h. Durante questo tempo si osserva la formazione di una significativa quantità di precipitato bianco di NaBr. La miscela è stata filtrata per rimuovere il sale inorganico e la soluzione è stata lavata con acqua fino a quando il *test* del nitrato d'argento, effettuato sulla fase acquosa, non

mostrava la completa rimozione del sale di bromo. Il Liquido Ionico, ottenuto dopo l'evaporazione del solvente, è stato solubilizzato in diclorometano (100 mL) e trattato con carbone attivo (1% in peso) per una notte. La soluzione è stata filtrata attraverso una colonnina di allumina neutra e concentrata sottovuoto per dare il Liquido Ionico desiderato.

1-Benzil-3-butylimidazolio bis(trifluorometansulfonil)imide

Resa% = 80%;

aspetto: olio giallo;

caratterizzazione: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 8.97$ (s, 1H), 7.47 (m, 5H), 7.33 (d, $J = 19.5$ Hz, 2H), 5.40 (s, 2H), 4.25 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.91 (m, 2H), 1.43 (m, 2H), 1.02 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 135.5, 132.2, 129.7, 129.6, 128.8, 122.3, 122.2, 120.0, 53.6, 50.1, 31.9, 19.3, 13.2$.

1-(2,3,4,5,6-pentafluoro)-Benzil-3-butylimidazolio bis(trifluorometansulfonil)imide

Resa% = 81%;

aspetto: olio giallo;

caratterizzazione: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 8.95$ (s, 1H), 7.35 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 5.55 (s, 2H), 4.22 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.38 (m, 2H), 0.99 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 151.4, 147.5, 144.8, 143.5, 136.2, 123.0, 122.3, 117.1, 112.0, 50.4, 40.6, 31.8, 19.3, 13.1$.

1-Benzil-3-butylimidazolio tetrafluoroborato

Resa% = 82%;

aspetto: olio giallo;

caratterizzazione: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 9.72$ (s, 1H), 7.44 (m, 2H), 7.35 (m, 5H), 5.46 (s, 2H), 4.22 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.85 (m, 2H), 1.34 (m, 2H), 0.96 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 137.2, 133.9, 130.4, 129.9, 123.2, 122.9, 121.8, 54.2, 50.9, 32.8, 20.3, 14.3$.

Preparazione delle miscele binarie di Liquidi Ionici

Le miscele binarie di Liquidi Ionici sono state preparate pesando la quantità corretta di IL in una fiala. Per favorire il mescolamento, ogni miscela è stata vigorosamente agitata, sonicata per 1 min (45 kHz, 200 W), e poi lasciata a riposo a equilibrare per almeno una notte. In tutti i casi, le miscele apparivano omogenee dopo questo trattamento.

Analisi spettroscopiche

Misure RLS:

Le misure di *Resonance Light Scattering* sono state effettuate usando uno spettrofluorimetro operante in modalità sincrona, impostando la lunghezza d'onda di eccitazione ed emissione allo stesso valore. Lo spettro RLS è stato registrato da 300 a 650 nm, con le fenditure di eccitazione e di emissione poste a 1.5 nm.

Misure UV-vis in presenza di Nile Red:

L'assorbanza del *Nile Red* è stata determinata iniettando in una cuvetta di quarzo (cammino ottico 0.2 centimetri) 75 μL di una soluzione concentrata di tale sonda in acetone. Dopo la rimozione del solvente a pressione ridotta, sono stati aggiunti all'interno della cuvetta, un volume noto di miscela solvente (400 μL di miscela binaria di IL più 10 μL di acetone nel caso delle miscele binarie di Liquidi Ionici e 500 μL nel caso delle miscele IL/MeOH), in modo tale che la concentrazione della sonda all'interno della soluzione di misura fosse pari a $2.0 \cdot 10^{-4}\text{M}$. Una volta solubilizzato il *Nile Red*, ogni campione è stato termostato a 25 °C per 30 min. La lunghezza d'onda di lavoro è stata scelta sulla base dello spettro differenza del *Nile Red* in ciascuno dei componenti puri costituenti la miscela.

Determinazione dei parametri solvente:

La determinazione dei parametri solvente è stata effettuata, a 25 °C, iniettando 500 μL di IL e 75 μL di una soluzione concentrata di ciascuna sonda in 1,4-diossano, all'interno di una cuvetta di quarzo avente cammino ottico pari a 0.2

cm. La concentrazione delle sonde, nella soluzione di misura, è stata mantenuta costante e pari a $2.0 \cdot 10^{-4}$ M.

Misure NMR:

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$ e 2D NOESY sono stati registrati utilizzando uno strumento operante alla frequenza di 300 MHz. Per ogni misura, la quantità adatta di Liquido Ionico puro o miscela binaria è stata iniettata in un tubo per NMR avente diametro di 5 mm. Al fine di avere un riferimento esterno e facilitare il *lock* del campo magnetico, un capillare coassiale chiuso, caricato con DMSO- d_6 è stato inserito nel tubo. Nel caso degli spettri bidimensionali a temperatura variabile ogni tubicino è stato scaldato, all'interno dello strumento, alla temperatura richiesta per 2h.

Reazione di MHR

0.147 mmol di (Z)-fenilidrazone sono state disciolte, in 1.18 mmol di IL precedentemente termostato a 90 °C. L'avanzamento della reazione è stato periodicamente controllato tramite TLC e, al termine, i prodotti di reazione contenuti nella miscela sono stati estratti più volte con etere dietilico. Dopo l'eliminazione del solvente a pressione ridotta questi sono stati separati mediante cromatografia *flash* su una piccola colonna di gel di silice usando come miscele eluente: etere di petrolio/acetato di etile 50/1 v/v e 5/1 v/v.

Misure Cinetiche:

Tutte le misure cinetiche sono state effettuate utilizzando uno spettrofotometro UV-vis, Beckman DU 800, dotato di regolatore della temperatura. Il campione per una tipica misura cinetica è stato preparato mescolando in una cuvetta di quarzo (cammino ottico 0.2 cm) 10 μL di una soluzione di piperidina in acetone e 400 μL di una soluzione di substrato nella miscela binaria di IL, precedentemente termostata a 25 °C. Le concentrazioni di substrato e piperidina sono state mantenute costanti ($2.76 \cdot 10^{-4}$ M e $1.20 \cdot 10^{-2}$ M, rispettivamente). Tutte le miscele binarie erano trasparenti alla lunghezza d'onda di lavoro. Le reazioni sono state seguite per almeno tre tempi di dimezzamento e le costanti cinetiche di primo

ordine osservate sono risultate riproducibili all'interno del 5%. I dati cinetici sono stati analizzati mediante il software KaleidaGraph 4.0.

Reazione di sintesi di arilazidi

Le reazioni sono state condotte in un bagno a ultrasuoni termostato (VWR International USC-900) operante ad una frequenza di 45 kHz. Le dimensioni del bagno erano di 495·130·150 mm, con una capacità di 8,6 L. La potenza del bagno a ultrasuoni è stata impostata tra 0-200W attraverso un regolatore digitale. Le reazioni sono state condotte all'interno di un pallone a fondo tondo da 20 ml che veniva sospeso al centro del bagno, 5 cm al di sotto della superficie del liquido.

1.44 mmoli di alogenuro arilico sono state solubilizzate in 0.3 mL di 1,4-diossano. La soluzione ottenuta è stata aggiunta, goccia a goccia, ad una miscela contenente 1.8 mmoli di [bmim][N₃] in soluzione di IL (1.2 mL). In tutti i casi la miscela di reazione è stata irradiata all'interno del bagno ad ultrasuoni alla temperatura e per il tempo richiesti. L'avanzamento della reazione è stato monitorato tramite TLC. Al termine della reazione, la miscela è stata estratta più volte con etere etilico. Dopo eliminazione del solvente, i residui sono stati cromatografati utilizzando una colonna di allumina neutra. Le arilazidi, così isolate, sono state caratterizzate tramite spettroscopia IR, ¹H-NMR e punto di fusione. Nel caso della 4-bromopiridina, una quantità equimolare di acido cloridrico è stato aggiunto alla fase eterea, allo scopo di ottenere l'idrocloruro meno volatile.

Bibliografia

- (1) Cammarata, L.; Kazarian, S. G.; Salter, P. A.; Welton, T., ***Molecular states of water in room temperature ionic liquids***, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5192.
- (2) (a) Kulkarni, P. S.; Branco, L. C.; Crespo, J. G.; Nunes, M. C.; Raymundo, A.; Afonso, C. A. M., ***Comparison of Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Based on Imidazolium, Quaternary Ammonium, and Guanidinium Cations***, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8478; (b) D'Anna, F.; Ferrante, F.; Noto, R., ***Geminal Ionic Liquids: A Combined Approach to Investigate Their Three-Dimensional Organisation***, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13059.
- (3) (a) Ruccia, M.; Spinelli, D., ***Trasformazione dei derivati del furo-ab1-diazolo in derivati del 2,1,3-triazolo***, *Gazz. Chim. Ital.* **1959**, *89*, 1654; (b) Vivona, N.; Ruccia, M.; Frenna, V.; Spinelli, D., ***Mononuclear heterocyclic rearrangements. Part 4 Synthesis and characterization of the E-isomer phenylhydrazone of 3-benzoyl-5-phenyl-1,2,4-oxadiazole***, *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, *17*, 401.
- (4) Carpanelli, C.; Leandri, G., ***Ricerche sulla chimica dei ditenili e degli aril-tienili.- Nota1. nitrurazione del 2-2'-ditenile***, *Ann. Chim. (Rome, Italy)* **1961**, *51*, 181.

Capitolo 11

Gel

Introduzione

Risultati e discussione

Parte sperimentale

Gel

Il termine Gel Supramolecolare è riferito a diverse tipologie di sistemi in cui le interazioni non covalenti sono responsabili della formazione di materiali *soft*. In generale, il processo di gelazione avviene quando piccole molecole o macromolecole creano una rete di interazioni, covalenti o supramolecolari, tali da inglobare un solvente impedendone, così, la mobilità.² Inizialmente, il termine gel supramolecolare era riferito, semplicemente, a quei gel aventi matrice polimerica, che, a seguito di interazioni supramolecolari, erano in grado di rigonfiare e inglobare il solvente nel quale il polimero era disciolto. Più di recente sono stati messi a punto gel supramolecolari costituiti da sistemi nanocompositi in cui specie polimeriche, insieme a nanoparticelle, possono dar vita alla formazione di fasi gel stabili. Oggi, più comunemente, il termine Gel Supramolecolare è utilizzato per indicare quelle fasi gel che si originano da specie a basso peso molecolare (**LMWG**). Nella fattispecie i **LMWG**, in determinati solventi e in precise condizioni di temperatura e concentrazione, sono in grado di auto-assemblare gerarchicamente in aggregati generalmente fibrosi, ma in taluni casi anche in nastri, fogli o sfere, dando vita a una fitta rete di interazioni all'interno del campione, tali da favorire la formazione di un gel.¹ Nel processo che porta alla formazione del gel, a livello microscopico vengono riconosciuti tre livelli di associazione. Nel primo si ha l'interazione tra le molecole di *gelator*, nel secondo i piccoli aggregati si accrescono per dare il polimero supramolecolare, infine, nella terza fase si ha la formazione di giunzioni per interconnessione tra le singole catene polimeriche.³ In generale, i gel possono essere divisi in diverse categorie, a seconda dei componenti che li costituiscono. La classificazione maggiormente nota è quella tra gel fisici, di cui abbiamo appena accennato e di cui ci occuperemo nel corso di questo capitolo, e gel chimici, ovvero materiali *soft* in cui sia le catene polimeriche che la rete di fibre sono tenute insieme da legami covalenti. Se una fase gel è, invece, originata da un complesso metallo-ligando il materiale ottenuto sarà definito metallo-gel. Un'ulteriore classificazione viene

effettuata sulla base del mezzo in cui ha luogo il processo di gelazione. In questo caso sarà definito aerogel un materiale *soft* in cui il solvente è sostituito con aria. I termini idro- e organogel, invece, indicano quei gel in cui il solvente intrappolato nella rete di fibre è, rispettivamente, acqua o un qualsiasi solvente organico. A seguito del mescolamento di un *gelator* con Liquidi Ionici, si ha, invece, la formazione di ionogel, materiali particolarmente interessanti in ambito fotovoltaico e nel campo dei sensori.⁴ Per chiarezza è necessario mettere in risalto anche la capacità dei Liquidi Ionici di comportarsi, essi stessi, da *gelator* per dar vita a idro-, organo- o ionogel.⁵ Infine, è interessante, anche sottolineare che le specie capaci di comportarsi da *gelator* possono essere di natura molto differente tra loro. Come detto in precedenza, le specie che più facilmente formano gel sono quelle aventi alto peso molecolare e struttura lineare, come i polimeri, siano essi di sintesi o naturali.⁶ In riferimento ai gel composti da specie a basso peso molecolare, invece, il *gelator* deve essere una molecola in grado di dar vita alla formazione di un polimero supramolecolare. Le caratteristiche strutturali che le singole molecole devono possedere affinché si assista all'ottenimento di tali specie è già stato analizzato in dettaglio nel primo capitolo. Nell'ambito dei **LMWG** sono stati studiati sistemi composti tanto da specie neutre quanto da specie ioniche. Tra quelle neutre, i derivati dell'urea sono tra i più studiati,⁷ unitamente a dipeptidi, ossadiazoli,⁸ molecole contenenti gruppi amminici, carbossilici o più in generale specie in grado di dar vita alla formazione di legami a idrogeno.⁹ Tra le specie ioniche, invece, i tensioattivi rappresentano i *gelator* più utilizzati, oltre a analoghi di sali biliari e sali di imidazolio,^{5a} ammonio,¹⁰ benzotriazolio, benzilammonio e benzilimidazolio.

Riguardo al meccanismo di formazione di fasi gel sono state proposte due teorie. La prima, risale al 1921, quando Bradford spiegò il meccanismo di gelificazione come un processo di cristallizzazione incompleta, in cui il gel era composto da aggregati microcristallini circondati dal solvente.¹¹ In base alla seconda teoria, invece, il gel è formato da aggregati non cristallini che intrappolano il solvente, tramite forze capillari.¹² È bene notare che, oggi, tra le due teorie quella a cui si fa maggiore riferimento è la prima. Poiché il fenomeno di gelazione avviene grazie a condizioni di supersaturazione della soluzione del

gelator, che causa una cristallizzazione incompleta dello stesso, abitualmente tale processo si osserva a seguito della solubilizzazione a caldo del *gelator* nell'opportuno solvente e il successivo raffreddamento, concentrazione della soluzione o aggiunta di un co-solvente di cristallizzazione. Più raramente è possibile osservare la formazione di un gel a seguito della semplice aggiunta del *gelator* solido al solvente stesso. Poiché la supersaturazione costituisce la *driving force* termodinamica al processo di gelazione, riuscire a stimarne il valore è di particolare interesse. Essa è definita tramite un parametro, σ , che è funzione della frazione molare effettiva del *gelator* (χ) e di quella presente in soluzione all'equilibrio, alla temperatura T, quando la fase gel è formata (χ_{eq}) (Equazione 1).

$$\sigma(T) = \frac{\chi - \chi_{eq}(T)}{\chi_{eq}(T)}$$

Equazione 1

Il valore di supersaturazione determina la velocità di formazione del gel, la sua morfologia e di conseguenza le sue proprietà e comportamento. In condizioni di bassa supersaturazione i polimeri supramolecolari si accrescono in maniera lineare e dopo la formazione di aggregati fibrosi si ha l'interconnessione che dà vita al *network* tridimensionale. Invece, ad alti valori di supersaturazione l'accrescimento avviene in maniera veloce e ramificata portando all'ottenimento di strutture sferulitiche. Tanto maggiore è il grado di supersaturazione tanto più elevato sarà il numero di centri di nucleazione dai quali comincerà l'accrescimento e, di conseguenza, tanto minori saranno le dimensioni degli aggregati formati. Le fasi gel costituite da **LMWG** sono sistemi supramolecolari in cui si instaura un equilibrio dinamico tra le singole molecole libere e gli aggregati. La posizione di tale equilibrio è determinata dalla solubilità del *gelator* nella fase gel. Inoltre, nei sistemi supramolecolari lo scambio sol-gel e la risposta dei materiali a possibili stimoli provenienti dall'ambiente esterno sono molto più rapidi di quanto non si osservi nei gel polimerici.¹³

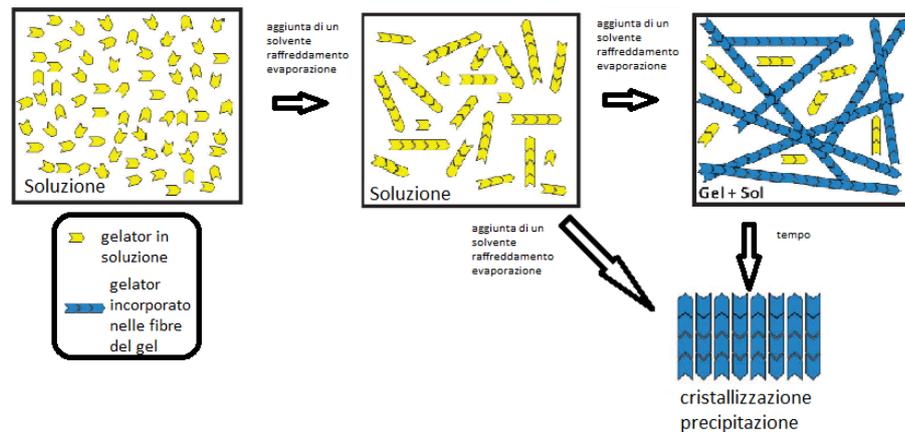
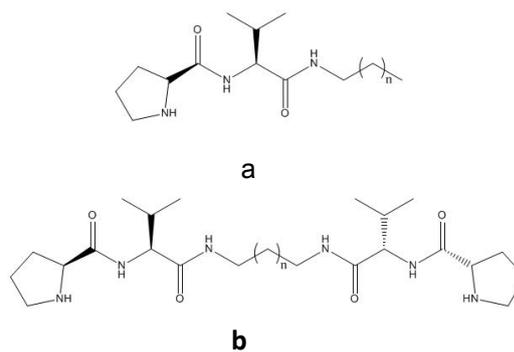


Figura 1: schematizzazione del processo di formazione delle fibre e della successiva formazione della fase gel.¹

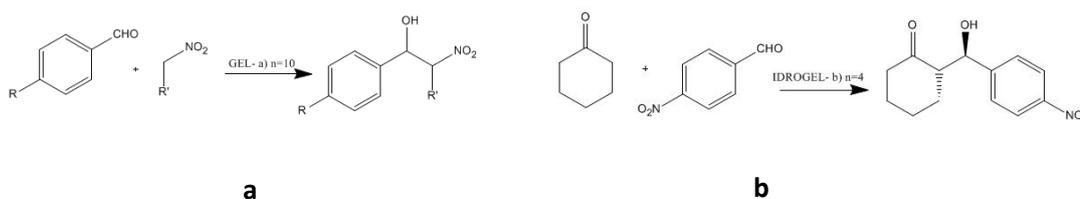
Lo studio della formazione di tali aggregati, può essere effettuato tramite diverse tecniche sperimentali. Come già ribadito più volte, comunque, la combinazione di diverse tecniche per lo studio di materiali così complessi costituisce, sicuramente, l'approccio migliore al fine di ottenere una più ampia comprensione del sistema in esame. L'indagine reologica è, quando possibile, la più indicativa per accertare che un materiale *soft* ottenuto sia realmente un gel. Infatti, in un gel il modulo elastico è sempre maggiore del modulo viscoso, per tale motivo, in una comune misura reologica, l'inversione di intensità di queste due grandezze è indicativa della transizione sol-gel. Inoltre, questa tecnica, se usata su gel già formati, può dare informazioni sulla risposta del materiale ottenuto a conseguenza della sollecitazione con stimoli meccanici. Lo studio sulla porzione della molecola direttamente implicata nell'accrescimento del polimero supramolecolare, viene generalmente effettuata tramite indagini NMR. Infatti, l'aggregazione porta a cambiamenti nell'intorno chimico degli atomi coinvolti nelle interazioni, che si traduce in una variazione del *chemical shift* relativo al segnale degli stessi. Inoltre, poiché in una misura NMR allo stato liquido sono visibili soltanto i segnali delle specie che si trovano in soluzione, al momento della gelazione scompaiono quei picchi relativi alle specie che si trovano in fase solida, permettendo così una stima della concentrazione di *gelator* in soluzione e in gel. Poiché anche la conoscenza della morfologia dei materiali *soft* ottenuti è indispensabile nell'applicazione degli

stessi, questa viene esaminata facendo ricorso a microscopie quali SEM, TEM o quando possibile AFM. Dall'analisi dei dati presenti in letteratura è possibile osservare che il tipo di aggregato che costituisce una fase gel è abbastanza variegato. Si passa infatti dalle più comuni fibre a lamelle, eliche, aggregati sferiformi, spugne, etc. Tale differenza di morfologia, inoltre, spesso non solo è funzione del diverso *gelator*, ma è anche dipendente dal solvente di gelazione e dalle condizioni di riscaldamento e raffreddamento che hanno portato alla formazione del gel stesso.

L'utilizzo di materiali gelatinosi è conosciuto in diversi ambiti; dalla vita di tutti i giorni all'industria, dalla medicina al restauro, dal fotovoltaico ai cristalli liquidi,¹⁴ dalla cucina alla sintesi organica. Infatti, tutti siamo abituati ad avere a che fare con questi materiali che, paradossalmente, sono più facili da riconoscere che da definire.¹⁵ Tra le applicazioni più affascinanti ci sono quelle in ambito biomedico e medicina rigenerativa, mentre tra le più comuni si annoverano i *drug delivery systems* e le matrici per il restauro.¹⁶ Analogamente a quanto detto per i Liquidi Ionici, il grado di ordine interno presente in questi materiali, li rende anche buoni mezzi di reazione. La fitta rete di interazioni che porta all'accrescimento dei polimeri supramolecolari e al loro aggrovigliamento, infatti, è tale da poter stabilizzare lo stato di transizione formato durante il decorso di reazioni che possono essere condotte all'interno di queste matrici. Inoltre, la presenza di cavità di ben precise dimensioni a livello microscopico e l'elevata viscosità del mezzo, favoriscono il procedere delle reazioni per effetto di confinamento. Infine, la possibilità di ancorare al *gelator* gruppi funzionali catalitici, garantisce il meccanismo di azione degli stessi, unitamente ai vantaggi, in termini di resa, enantioselettività e recupero, tipici dei catalizzatori supportati.¹⁷ Miravet e Escuder riportano la sintesi, le proprietà e l'attività catalitica, sia in soluzione che in fase gel, dei prodotti chirali, a base di prolina, riportati nello schema sottostante (Schema 1).¹⁸


 Schema 1: a) $n = 1, 10$; b) $n = 1, 4, 6$.

Gli autori utilizzano i gel catalitici ottenuti in acqua, acetonitrile e toluene, come matrici per lo studio della reazione di Henry e per la condensazione aldolica (Schema 2).



Schema 2: a) reazione di Henry; b) condensazione aldolica

Nel primo caso è osservata una significativa attività catalitica del *gelator a* solo quando questo è aggregato a formare una fase gel, mentre tale attività viene meno quando il sistema è scaldato al di sopra della temperatura di fusione del gel stesso. Questo risultato è in contrasto con quanto precedentemente riportato, dagli stessi autori, per il medesimo *gelator* utilizzato nella reazione aldolica tra acetone e 4-nitrobenzaldeide.¹⁹ Questa osservazione, è particolarmente interessante, in quanto mostra come, effettivamente, le dimensioni e la natura dei reattivi, così come quella dell'intermedio formato, sono di fondamentale importanza nell'applicazione di questi materiali nei processi reattivi. Infatti, pare che il nitroalcano scelto per condurre la reazione di Henry riesca a raggiungere facilmente il sito catalitico per essere deprotonato, mentre l'enammina che si formerebbe nella seconda reazione non ha dimensioni compatibili con il *network*

del gel stesso. Per il secondo sistema (Schema 2b), in presenza dell'idrogel formato a partire dal *gelator* bifunzionale riportato nello Schema 1b, gli autori determinano rese quasi quantitative e stereoselettività, espressa come rapporto percentuale anti/sin, sempre maggiore dell'80%. Gli autori, relativamente a questo processo, tengono a sottolineare i vantaggi relativi alla maneggiabilità del sistema di reazione, all'utilizzo di fasi acquose, che, oltre a garantire un ambiente di reazione economico ed eco-compatibile, favoriscono, per effetto idrofobico, l'avvicinamento dei reattivi al catalizzatore, e, infine, alla possibilità di recuperare e riutilizzare il catalizzatore senza alcuna perdita di selettività o efficienza.

Purtroppo, però, lo studio di materiali *soft* in quest'ambito non è immediato, a causa della complessità di queste matrici, della loro sensibilità alla presenza di impurezze o, in generale, ai diversi stimoli cui esse vengono sottoposte durante il decorso della reazione stessa. Per tale motivo, la preparazione di materiali *soft* che rispondano a stimoli esterni cambiando le loro proprietà chimico-fisiche è di grande interesse nell'ottica del loro possibile utilizzo. Ancor più interessanti, a questo scopo, risultano quei materiali in grado di rispondere in maniera specifica a più impulsi contemporaneamente, in quanto, raramente, essi, trovandosi in matrici reali, subiranno l'effetto di un'unica forza.²⁰ Gli stimoli esterni possono essere classificati in due tipologie: fisici o chimici. Del primo gruppo fanno parte l'irradiazione con luce, ultrasuoni e microonde o la sollecitazione con forze meccaniche.²¹ Gli stimoli chimici, invece, sono quelli derivanti dall'interazione del *gelator* con altre specie chimiche. Tra i gel chemo-sensibili esistono materiali *soft* capaci di rispondere a cambiamenti di *pH*, processi redox, presenza di molecole o enzimi che possono modificare la struttura del *gelator* o presenza di specie capaci di interagire in maniera positiva o negativa con la rete di interazioni che danno vita alla fase gel, quali ioni, specie contenenti gruppi funzionali specifici o molecole chirali.²² La preparazione di gel multicomponente costituisce uno tra i metodi più utilizzati per modulare facilmente le proprietà e la morfologia delle fasi gel ottenute.²³ È chiaro, alla luce di quanto detto finora, che la scelta dei diversi componenti che costituiscono il sistema, deve essere effettuata in maniera abbastanza cauta. Infatti, la presenza, anche in piccole quantità, di impurezze nel *gelator* o nel solvente utilizzato può influire sul processo di gelazione fino ad

inibire l'aggregazione stessa. Allo stesso modo, l'aggiunta di un secondo componente al sistema di gelazione, che competa con il *gelator* nella formazione delle interazioni utili all'accrescimento degli aggregati, o avente dimensioni e flessibilità incompatibili con le dimensioni della rete di fibre, può risultare in una incapacità del sistema ad auto-assemblare. Anche in questo caso la letteratura ci fornisce approcci differenti.¹

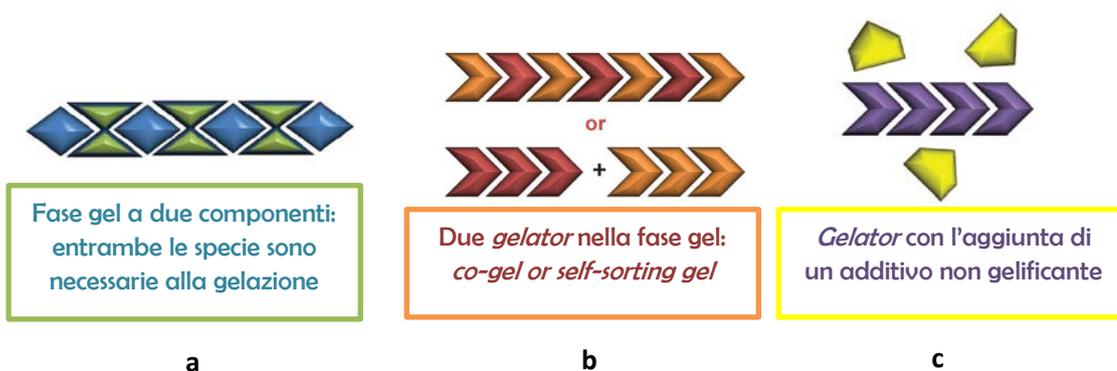
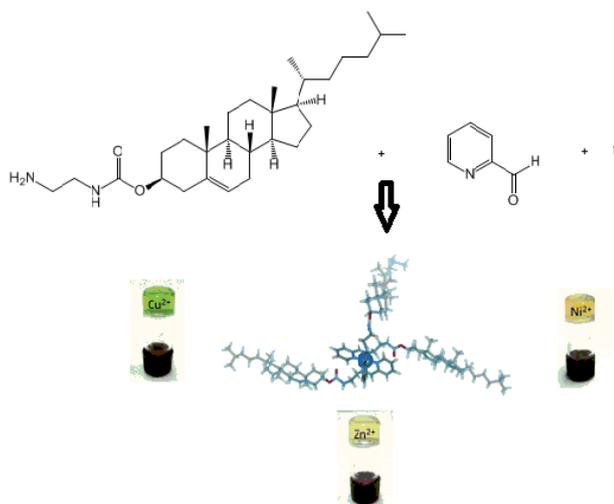


Figura 2: schematizzazione dei diversi tipi di assemblaggio nei sistemi a due componenti.¹

È possibile, ad esempio, miscelare due o più specie, di diversa natura, che singolarmente non danno origine alla formazione di gel ma in grado di dar vita ad aggregati supramolecolari capaci di comportarsi da *gelator* (Figura 2a). In questo ambito, gruppi di ricerca che da diversi anni operano nell'ambito dei **LMWG** hanno prodotto una significativa quantità di pubblicazioni. Ne sono esempi i gel a due componenti preparati da Smith e collaboratori, composti da dendrimeri aventi, quali funzionalità laterali, acidi carbossilici e diammine alifatiche a diversa lunghezza della catena alchilica,²⁴ o quelli preparati da Rowan e collaboratori, formati da complessi di coordinazione tra piccoli oligomeri a base di glicole etilenico legato a due dibenzoimidazolilpiridine. Queste specie sono in grado di gelificare a seguito dell'aggiunta di sali di La(III) e Zn(II).²⁵ Di questo tipo di sistemi fanno parte anche esempi che si basano sui principi del *subcomponent self-assembly* discussi nel primo capitolo. La gelazione *in situ* è infatti uno dei più promettenti fenomeni nell'ambito dei processi di gelazione. Questa consiste nella

preparazione del *gelator* direttamente nel solvente e nel recipiente di gelazione e alla concentrazione richiesta. In questo modo, si evitano gli *step* di sintesi e purificazione del *gelator* e, poiché nella maggior parte dei casi alla preparazione del *gelator* è associata l'immediata formazione del gel, il processo risulta essere più eco-compatibile, in quanto vengono eliminate le fasi di riscaldamento e raffreddamento necessarie a favorire il classico meccanismo di gelazione. Questo approccio è stato utilizzato di recente da Bunzen e collaboratori nella preparazione di metallogel, materiali che combinano i vantaggi dell'utilizzo delle fasi gel con l'attività redox, magnetica e catalitica e la luminescenza tipica dei metalli. In particolare gli autori sottolineano come mescolando specie commerciali riescano ad ottenere gel stabili in un discreto numero di solventi differenti e con concentrazioni di gelazione (CGC) relativamente basse (Schema 3).



Schema 3

In questo caso, viene osservato come l'ordine di aggiunta dei tre componenti non sia importante nell'accrescimento del polimero supramolecolare e nel tipo di materiale ottenuto, in quanto, in ogni caso, l'aggiunta del terzo componente agisce da stimolo per la formazione del gel. Come è facile immaginare, invece, ciò che determina una significativa differenza tra le fasi gel ottenute è il metallo scelto come *template*. In particolar modo, ciascun complesso contenente un metallo differente si rivela un sistema migliore per gelificare solventi diversi e porta alla formazione di gel aventi comportamento diverso.²⁶ Quanto appena descritto

costituisce solo uno dei più recenti esempi di sistemi a due componenti generati per gelazione *in situ*. È giusto, in ogni caso, sottolineare che tale tecnica, insieme al concetto di *gelator* latente,²⁷ è utilizzata da diversi gruppi di ricerca ed è applicabile, non solo ai metallo*gelator* ma anche a specie totalmente organiche.²⁸ Un secondo approccio con i gel multicomponente è quello che prevede l'utilizzo di una specie capace di comportarsi da *gelator* e uno o più additivi che non danno vita alla formazione di gel. Questi ultimi, comunque, sono in grado di modificare struttura, morfologia, stabilità termica e capacità di rispondere agli stimoli esterni del gel stesso (Figura 2c). Numerosi studi dimostrano che se l'additivo scelto è in grado di intercalarsi in maniera ottimale nella struttura del gel, esso può favorire la formazione di materiali *soft* con un tempo di vita media più lungo rispetto a quello osservato nel caso del *gelator* puro; tanto che in alcuni casi tali additivi possono essere considerati dei veri e propri *co-gelator*. Nella fattispecie, poiché, come detto in precedenza, il fenomeno chiave nella stabilità del gel è costituito dalla competizione tra la tendenza del *gelator* a dar vita alla formazione di fibre e a cristallizzare o precipitare (Figura 1), la presenza di “un'impurezza” all'interno della soluzione può sfavorire la cristallizzazione del componente principale, risultando così in una maggiore stabilità del gel stesso. Tra gli additivi più comunemente utilizzati ci sono tensioattivi ionici e non, piccole quantità di polimeri o ioni metallici. Infine, di particolare interesse sono i gel multicomponente composti da due specie di *gelator* differenti (Figura 2b). Essi possono costituire un sistema cosiddetto *co-gel*, in cui i due componenti assemblano insieme dando vita a fasi gel composte da fibre combinate, o un *self-sorting gel*, in cui essi si assemblano separatamente e conducono alla fase gel a seguito della formazione di gomitoli di entrambi i tipi di fibre. Ovviamente, i due esempi appena descritti costituiscono due casi limite di tale processo di gelazione a due componenti, che nella maggior parte dei casi avviene con un diverso grado di co-gelazione o auto-organizzazione a seconda della complementarità dei *gelator* scelti. È questa la ragione per cui la maggior parte degli studi condotti su tali sistemi a due componenti comprende coppie di *gelator* aventi stessa struttura e piccole variazioni nelle catene laterali, come ad esempio lunghezza della catena alchilica, posizione di sostituzione sul *core* centrale o chiralità.^{22b,29}

In conclusione, sulla base di un'attenta analisi dei dati riportati in letteratura e confrontando sia molecole che differiscono per piccole modificazioni strutturali sia specie molto differenti tra loro, è possibile comprendere quali siano le caratteristiche che i **LMWG** dovrebbero possedere, per favorire la formazione di un gel. Tra i tentativi effettuati per correlare la struttura di specie differenti alla loro abilità a gelificare, McNeil e collaboratori, hanno, ad esempio, riportato un metodo per la determinazione delle entalpie di solubilizzazione, capace di distinguere tra *gelator* e non *gelator*.³⁰ In particolare, in questo lavoro, è messo in luce come le molecole capaci di dar vita alla formazione di gel posseggano entropie e entalpie di solubilizzazione maggiori rispetto a quelle dei non *gelator*. Tuttavia, una limitazione di questo metodo risiede nell'impossibilità di determinare, a priori, gli intervalli di valore nei quali l'entalpia e l'entropia determinate possono rivelare la presenza di una specie gelificante. Piuttosto, essi permettono di effettuare confronti a posteriori sulla base della scala di valori ottenuti. Allo stesso modo, Boutellier ha proposto un metodo che correla i parametri di Hansen, relativi al solvente utilizzato al comportamento che il *gelator* esibisce nello stesso.³¹ Questo approccio, noti i parametri del solvente, dovrebbe consentire di prevedere il risultato del *test* di gelificazione. Ad ogni modo, nella maggior parte dei casi, tra tutte le interazioni possibili, la capacità di formare legami a idrogeno è di fondamentale importanza per l'accrescimento degli aggregati supramolecolari. Inoltre, l'abilità di dar vita a interazioni di tipo π - π , sebbene non sia tra le proprietà necessarie alla formazione di fasi gel, può cooperare con le altre forze presenti all'interno del sistema, per stabilizzare le fibre formatesi e dirigere l'aggregato verso ben determinate strutture.^{7a,32} Invece, la presenza di sostituenti elettron-attrattori o donatori, generalmente non gioca un ruolo importante nella gelazione, a meno che non agisca direttamente su gruppi coinvolti nella formazione delle interazioni principali. È bene notare, comunque, che, come riportato spesso in letteratura, la progettazione di molecole a basso peso molecolare capaci di gelificare, non è semplice, tanto che il termine "*serendipity*" è tra i più utilizzati nella descrizione dell'ottenimento di nuovi materiali *soft*. Tale difficoltà deriva da un complesso bilancio di fattori che coinvolgono solubilità del *gelator* nel solvente utilizzato e cristallinità dello stesso. Buoni *gelator* sono specie che pur essendo insolubili nel solvente utilizzato, non sono così insolubili

da precipitare o cristallizzare troppo rapidamente. Piuttosto, essi, in condizioni di non equilibrio, devono essere capaci di organizzarsi in maniera tale da dar vita alla formazione di aggregati che, accrescendosi in strutture lunghe e lineari, rimangano dispersi nella fase liquida.

Bibliografia

- (1) Buerkle, L. E.; Rowan, S. J., **Supramolecular gels formed from multi-component low molecular weight species**, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6089.
- (2) Flory, P. J., **Introductory lecture**, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1974**, *57*, 7.
- (3) (a) Estroff, L. A.; Hamilton, A. D., **Water Gelation by Small Organic Molecules**, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1201; (b) Wang, R.-Y.; Liu, X.-Y.; Narayanan, J.; Xiong, J.-Y.; Li, J.-L., **Architecture of Fiber Network: From Understanding to Engineering of Molecular Gels**, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25797.
- (4) (a) Feng, Y.; Li, H.; Gan, Q.; Wang, Y.; Liu, B.; Zhang, H., **A transparent and luminescent ionogel based on organosilica and ionic liquid coordinating to Eu³⁺ ions**, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 972; (b) Thiemann, S.; Sachnov, S. J.; Pettersson, F.; Bollström, R.; Österbacka, R.; Wasserscheid, P.; Zaumseil, J., **Cellulose-Based Ionogels for Paper Electronics**, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, DOI: 10.1002/adfm-201302026.
- (5) (a) Ribot, J. C.; Guerrero-Sanchez, C.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S., **Aqueous gelation of ionic liquids: reverse thermoresponsive ion gels**, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6971; (b) Cheminet, N.; Jarrosson, T.; Lère-Porte, J. P.; Serein-Spirau, F.; Cury, L.; Moreau, J.; Viau, L.; Vioux, A., **One pot synthesis of fluorescent π -conjugated materials: Immobilization of phenylene-ethynylene polyelectrolytes in silica confined ionogels**, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13588; (c) Vioux, A.; Viau, L.; Volland, S.; Le Bideau, J., **Use of ionic liquids in sol-gel; ionogels and applications**, *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 242.
- (6) Chan, E. P.; Walish, J. J.; Urbas, A. M.; Thomas, E. L., **Mechanochromic photonic gels**, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3934.
- (7) (a) Das, A.; Ghosh, S., **Contrasting Self-Assembly and Gelation Properties among Bis-urea- and Bis-amide-Functionalised Dialkoxynaphthalene (DAN) π Systems**, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13622; (b) de Loos, M.; van Esch, J.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L., **Chiral Recognition in Bis-Urea-Based Aggregates and Organogels through Cooperative Interactions**, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 613.
- (8) Palumbo Piccionello, A.; Guarcello, A.; Calabrese, A.; Pibiri, I.; Pace, A.; Buscemi, S., **Synthesis of fluorinated oxadiazoles with gelation and oxygen storage ability**, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3044.
- (9) Bielejewski, M.; Kowalczyk, J.; Kaszyńska, J.; Łapiński, A.; Luboradzki, R.; Demchuk, O.; Tritt-Goc, J., **Novel supramolecular organogels based on a hydrazide derivative: non-polar solvent-assisted self-assembly, selective gelation properties, nanostructure, solvent dynamics**, *Soft Matter* **2013**, *9*, 7501.
- (10) Ribot, J. C.; Guerrero-Sanchez, C.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S., **Thermoreversible ionogels with tunable properties via aqueous gelation of an amphiphilic quaternary ammonium oligoether-based ionic liquid**, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8279.
- (11) Bradford, S. C., **On the Theory of Gels**, *Biochem. J.* **1921**, *15*, 553.
- (12) Menger, F. M.; Caran, K. L., **Anatomy of a Gel. Amino Acid Derivatives That Rigidify Water at Submillimolar Concentrations**, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11679.

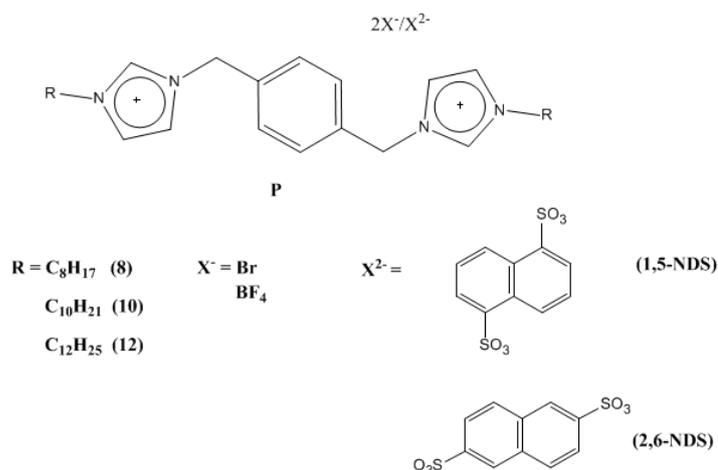
- (13) Hirst, A. R.; Coates, I. A.; Boucheteau, T. R.; Miravet, J. F.; Escuder, B.; Castelletto, V.; Hamley, I. W.; Smith, D. K., **Low-Molecular-Weight Gelators: Elucidating the Principles of Gelation Based on Gelator Solubility and a Cooperative Self-Assembly Model**, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9113.
- (14) Gao, B.; Li, H.; Xia, D.; Sun, S.; Ba, X., **Amphiphilic dendritic peptides: Synthesis and behavior as an organogelator and liquid crystal**, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 198.
- (15) Jordan Lloyd, D. In *Colloid Chemistry*; The Chemical Catalog Co, New York, 1926; Vol. 1, 767.
- (16) (a) Hirst, A. R.; Escuder, B.; Miravet, J. F.; Smith, D. K., **High-Tech Applications of Self-Assembling Supramolecular Nanostructured Gel-Phase Materials: From Regenerative Medicine to Electronic Devices**, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8002; (b) Baglioni, P.; Giorgi, R., **Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage**, *Soft Matter* **2006**, *2*, 293; (c) Giorgi, R.; Baglioni, M.; Berti, D.; Baglioni, P., **New Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage: Micellar Solutions, Microemulsions, and Hydroxide Nanoparticles**, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 695.
- (17) (a) Benaglia, M., **Recoverable and recyclable chiral organic catalysts**, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1525; (b) Cozzi, F., **Immobilization of Organic Catalysts: When, Why, and How**, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1367; (c) Giacalone, F.; Gruttadauria, M.; Agrigento, P.; Lo Meo, P.; Noto, R., **Advances towards Highly Active and Stereoselective Simple and Cheap Proline-Based Organocatalysts**, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 5696; (d) Giacalone, F.; Gruttadauria, M.; Meo, P. L.; Riela, S.; Noto, R., **New Simple Hydrophobic Proline Derivatives as Highly Active and Stereoselective Catalysts for the Direct Asymmetric Aldol Reaction in Aqueous Medium**, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2747.
- (18) Escuder, B.; Rodríguez-Llansola, F.; Miravet, J. F., **Supramolecular gels as active media for organic reactions and catalysis**, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1044.
- (19) Rodríguez-Llansola, F.; Escuder, B.; Miravet, J. F., **Remarkable increase in basicity associated with supramolecular gelation**, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3091.
- (20) (a) Wang, D.; Hao, J., **Multiple-stimulus-responsive hydrogels of cationic surfactants and azoic salt mixtures**, *Colloid Polym. Sci.* **2013**; (b) Jiang, Y.; Zeng, F.; Gong, R.; Guo, Z.; Chen, C.-F.; Wan, X., **A multi-stimuli responsive organogel based on a tetrapeptide–dithienylcyclopentene conjugate**, *Soft Matter* **2013**, *9*, 7538.
- (21) (a) Yang, X.; Zhang, G.; Zhang, D., **Stimuli responsive gels based on low molecular weight gelators**, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 38; (b) Malicka, J. M.; Sandeep, A.; Monti, F.; Bandini, E.; Gazzano, M.; Ranjith, C.; Praveen, V. K.; Ajayaghosh, A.; Armaroli, N., **Ultrasound stimulated nucleation and growth of a dye assembly into extended gel nanostructures**, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12991; (c) Cravotto, G.; Cintas, P., **Molecular self-assembly and patterning induced by sound waves. The case of gelation**, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2684; (d) He, Y.; Bian, Z.; Kang, C.; Jin, R.; Gao, L., **Ultrasound-promoted chiral fluorescent organogel**, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 2073.
- (22) (a) Segarra-Maset, M. D.; Nebot, V. J.; Miravet, J. F.; Escuder, B., **Control of molecular gelation by chemical stimuli**, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7086; (b) Das, R. K.; Kandaneli, R.; Linnanto, J.; Bose, K.; Maitra, U., **Supramolecular Chirality in Organogels: A Detailed Spectroscopic, Morphological, and Rheological Investigation of Gels (and Xerogels) Derived from Alkyl Pyrenyl Urethanes**, *Langmuir* **2010**, *26*, 16141.

- (23) (a) Dawn, A.; Shiraki, T.; Ichikawa, H.; Takada, A.; Takahashi, Y.; Tsuchiya, Y.; Lien, L. T. N.; Shinkai, S., **Stereochemistry-Dependent, Mechanoresponsive Supramolecular Host Assemblies for Fullerenes: A Guest-Induced Enhancement of Thixotropy**, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 2161; (b) Li, J.; Fan, K.; Niu, L.; Li, Y.; Song, J., **Effects of salt on the gelation mechanism of a D-sorbitol-based hydrogelator**, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 5989.
- (24) Hirst, A. R.; Smith, D. K.; Feiters, M. C.; Geurts, H. P. M., **Two-Component Dendritic Gel: Effect of Spacer Chain Length on the Supramolecular Chiral Assembly**, *Langmuir* **2004**, *20*, 7070.
- (25) Weng, W.; Beck, J. B.; Jamieson, A. M.; Rowan, S. J., **Understanding the Mechanism of Gelation and Stimuli-Responsive Nature of a Class of Metallo-Supramolecular Gels**, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11663.
- (26) Bunzen, H.; Nonappa; Kalenius, E.; Hietala, S.; Kolehmainen, E., **Subcomponent Self-Assembly: A Quick Way to New Metallogels**, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12978.
- (27) George, M.; Weiss, R. G., **Chemically Reversible Organogels: Aliphatic Amines as "Latent" Gelators with Carbon Dioxide**, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10393.
- (28) (a) Chen, Q.; Lv, Y.; Zhang, D.; Zhang, G.; Liu, C.; Zhu, D., **Cysteine and pH-Responsive Hydrogel Based on a Saccharide Derivative with an Aldehyde Group**, *Langmuir* **2010**, *26*, 3165; (b) Rodriguez-Llansola, F.; Miravet, J. F.; Escuder, B., **Aldehyde responsive supramolecular hydrogels: towards biomarker-specific delivery systems**, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4706; (c) Smith, M. M.; Edwards, W.; Smith, D. K., **Self-organisation effects in dynamic nanoscale gels self-assembled from simple mixtures of commercially available molecular-scale components**, *Chemical Science* **2013**, *4*, 671; (d) Suzuki, M.; Nakajima, Y.; Yumoto, M.; Kimura, M.; Shirai, H.; Hanabusa, K., **In situ organogelation at room temperature: direct synthesis of gelators in organic solvents**, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1155.
- (29) Steed, J. W., **Anion-tuned supramolecular gels: a natural evolution from urea supramolecular chemistry**, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3686.
- (30) (a) Muro-Small, M. L.; Chen, J.; McNeil, A. J., **Dissolution Parameters Reveal Role of Structure and Solvent in Molecular Gelation**, *Langmuir* **2011**, *27*, 13248; (b) Chen, J.; Kampf, J. W.; McNeil, A. J., **Comparing Molecular Gelators and Nongelators Based on Solubilities and Solid-State Interactions**, *Langmuir* **2010**, *26*, 13076.
- (31) Raynal, M.; Bouteiller, L., **Organogel formation rationalized by Hansen solubility parameters**, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8271.
- (32) (a) Ghosh, S.; Li, X.-Q.; Stepanenko, V.; Würthner, F., **Control of H- and J-Type π Stacking by Peripheral Alkyl Chains and Self-Sorting Phenomena in Perylene Bisimide Homo- and Heteroaggregates**, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11343; (b) Aparicio, F.; García, F.; Sánchez, L., **Supramolecular Polymerization of C3-Symmetric Organogelators: Cooperativity, Solvent, and Gelation Relationship**, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3239.

Risultati e discussione

Allo scopo di valutare l'effetto che l'aumento delle interazioni di van der Waals aveva sull'organizzazione dei sali organici di bisimidazolio da me utilizzati nell'ambito dei Liquidi Ionici, sono stati sintetizzati sali dicationici aventi differente lunghezza della catena alchilica. Inoltre, tenendo a mente le considerazioni fatte nel paragrafo precedente, circa i vantaggi sulla struttura tridimensionale del sale, derivanti dall'utilizzo di specie dicationiche si è ritenuto interessante studiare anche l'effetto della presenza di specie dianioniche. Purtroppo, l'aumento delle interazioni catione-catione e catione-anione ha portato all'ottenimento di sali caratterizzati da punti di fusione elevati, tanto che molti di essi non possono essere inseriti nella categoria dei Liquidi Ionici. Tuttavia, visti i lavori presenti in letteratura¹ e considerando quanto detto riguardo i fenomeni di *self-assembly* che hanno luogo durante il processo di gelazione, è lecito pensare che l'organizzazione presente all'interno di una fase gel, costituita da un **LMWG** ionico, sia paragonabile a quella riscontrata nei Liquidi Ionici. Infatti, in questi sistemi le forze che entrano in gioco per determinare l'organizzazione tridimensionale delle molecole di *gelator* sono le medesime di quelle che agiscono nella costruzione del reticolo del Liquido Ionico. Inoltre, come descritto in precedenza, a livello supramolecolare entrambi questi materiali si organizzano a formare catene polimeriche tenute insieme da interazioni non covalenti.

In particolare, in questo lavoro, sali, aventi catena alchilica compresa tra otto e dodici atomi di carbonio si sono rivelati abili alla formazione di gel supramolecolari in alcuni solventi organici polari. I sali capaci di comportarsi da *organogelator* sono riportati nello schema sottostante.



Schema 1: a) [*p*-xil-(oim)₂][Br]₂ (**P8-Br**), b) [*p*-xil-(oim)₂][1,5-NDS] (**P8-1,5NDS**), c) [*p*-xil-(oim)₂][2,6-NDS] (**P8-2,6NDS**), d) [*p*-xil-(decim)₂][Br]₂ (**P10-Br**), e) [*p*-xil-(dodecim)₂][Br]₂ (**P12-Br**), f) [*p*-xil-(dodecim)₂][BF₄]₂ (**P12-BF₄**).

I sali sintetizzati sono il 3,3'-di-*n*-ottil-1,1'-(1,4-fenilendimetilene)diimidazolio dibromuro ([*p*-xil-(oim)₂][Br]₂ **P8-Br**), il 3,3'-di-*n*-ottil-1,1'-(1,4-fenilendimetilene)diimidazolio 1,5-naftalendisolfonato ([*p*-xil-(oim)₂][1,5-NDS] **P8-1,5NDS**), il 3,3'-di-*n*-ottil-1,1'-(1,4-fenilendimetilene)diimidazolio 2,6-naftalendisolfonato ([*p*-xil-(oim)₂][2,6-NDS] **P8-2,6NDS**), il 3,3'-di-*n*-decil-1,1'-(1,4-fenilendimetilene)diimidazolio dibromuro ([*p*-xil-(decim)₂][Br]₂ **P10-Br**), il 3,3'-di-*n*-dodecil-1,1'-(1,4-fenilendimetilene)diimidazolio dibromuro ([*p*-xil-(dodecim)₂][Br]₂ **P12-Br**) e il 3,3'-di-*n*-dodecil-1,1'-(1,4-fenilendimetilene)diimidazolio ditetrafluoroborato ([*p*-xil-(dodecim)₂][BF₄]₂ **P12-BF₄**). Tra i sali utilizzati nel corso del mio dottorato, in generale, quelli aventi come anione il bromuro sono risultati in grado di dar vita alla formazione di fasi gel solo in pochi casi e a concentrazioni relativamente elevate. Piuttosto essi, se posseggono una catena alchilica di lunghezza opportuna, sono in grado di formare materiali *soft* in acqua, in presenza di un *co-gelator* quale la α -ciclodestrina nativa, che conferisce alle lunghe catene alchiliche la giusta posizione per massimizzare l'avvicinamento dei cationi e favorire, così, l'accrescimento del polimero supramolecolare. Invece, l'estensione della superficie π e l'utilizzo di dianioni, aventi uno spaziatore rigido, che bloccano il catione in una determinata conformazione sembrano favorire l'elongazione delle fibre utili alla formazione della fase gel. In questo caso, infatti, considerando i sali **P8-1,5NDS** e **P8-**

2,6NDS, sono stati ottenuti gel supramolecolari in diversi alcoli, a concentrazione di *gelator* relativamente basse, utilizzando i sali puri. Come vedremo analizzando i risultati ottenuti, anche la differente sostituzione isomerica, sia sul catione sia sull'anione, ha un effetto notevole sulle proprietà dei gel ottenuti, passando, ad esempio, dal sale **P8-1,5NDS** al **P8-2,6NDS**. Inoltre, in generale, tutti i sali presi in considerazione sono risultati insolubili in solventi aromatici, relativamente solubili in solventi polari aprotici e solubili in quelli polari protici. Infine, tutti i gel ottenuti sono risultati stabili, a temperatura ambiente, per almeno tre mesi.

In un generico *test* di gelazione, il *gelator*, unitamente al solvente, è stato pesato all'interno di una fiala fornita di tappo a vite. Questa è stata, poi, inserita all'interno di un bagno ad olio, preriscaldato a una opportuna temperatura, che non era mai superiore alla temperatura di ebollizione del solvente utilizzato. Una volta che il *gelator* era completamente solubilizzato nella soluzione calda, la fiala veniva posta in frigorifero a 4 °C. È bene notare che, generalmente, il processo di formazione del gel era immediato o richiedeva al massimo poche ore. Tuttavia, al fine di avere materiali che sicuramente avevano raggiunto una condizione di equilibrio, in tutti i casi, le fiale sono state lasciate a riposo per almeno una notte. L'effettiva formazione dei materiali *soft* è stata valutata tramite il *test* dell'inversione della fiala, che consiste nel capovolgere la fiala all'interno della quale questi sono stati preparati e osservare la transizione da una fase immobile a una mobile (Figura 1).²

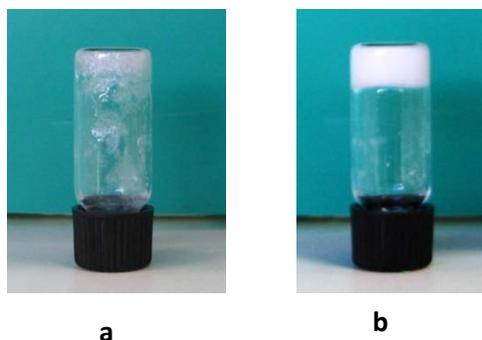


Figura 1: *Test* dell'inversione della fiala: a) risposta negativa e b) risposta positiva.

Il processo di gelazione e le proprietà dei materiali ottenuti sono stati studiati tramite diverse tecniche, al fine di avere una più ampia conoscenza dei sistemi ottenuti. In particolar modo, per ciascun sale è stata studiata la sua capacità di formare gel in diversi solventi ed è stata determinata la concentrazione minima alla quale si ottenevano i materiali *soft* (CGC). Una volta osservata l'abilità dei sali utilizzati a formare gel, è stata determinata la stabilità termica dei materiali ottenuti monitorandone la fusione tramite il metodo della pallina di piombo (T_{gel}). Questa tecnica utilizza, appunto, una pallina di piombo che viene adagiata sulla superficie del gel preformato. A seguito dell'aumento della temperatura della fiala contenente il gel, si registra il valore di temperatura alla quale la pallina, attraversando il materiale, giunge sul fondo della fiala stessa (Figura 2).

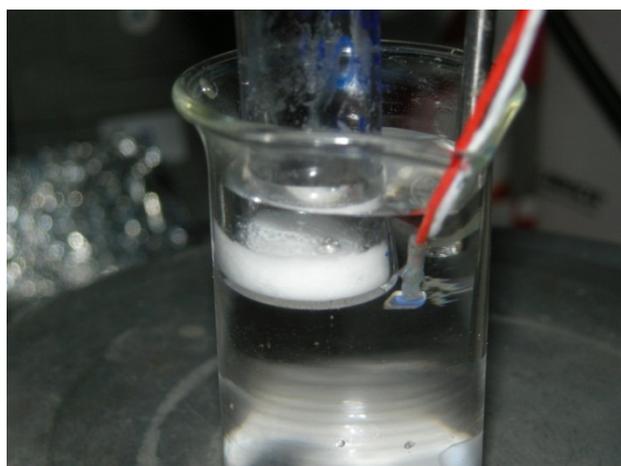
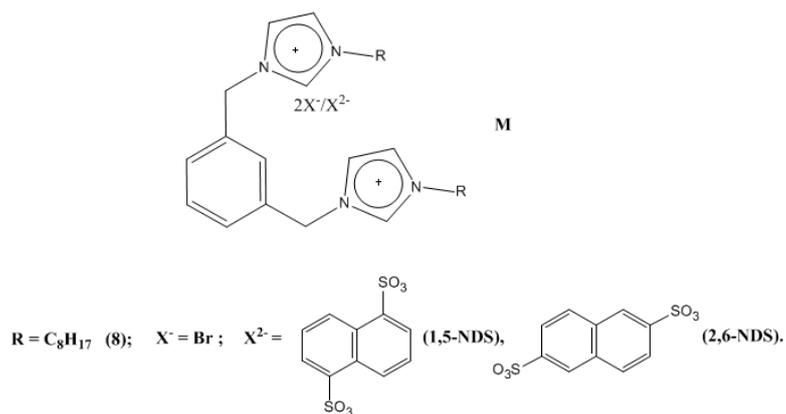


Figura 2: Determinazione della T_{gel} tramite pallina di piombo.

È stato dimostrato, a tal proposito, che se la pallina ha un peso inferiore ai 100 mg il suo peso non influisce sulla determinazione della T_{gel} stessa. Nel nostro caso, comunque, la pallina utilizzata è sempre stata la stessa, al fine di eliminare il possibile errore derivante da variazioni di peso di quest'ultima. La T_{gel} è stata, inoltre, determinata in funzione della concentrazione del *gelator*, al fine di valutare quale fosse la massima stabilità termica dei materiali ottenuti e comprendere gli effetti derivanti dall'aumento, sia nel *network* tridimensionale che nella soluzione, della quantità di sale. Il processo di gelazione è stato studiato

registrando le cinetiche di formazione del gel, sia per mezzo di misure RLS che tramite misure di opacità effettuate utilizzando la spettroscopia UV-vis. La morfologia dei materiali ottenuti, invece, è stata analizzata tramite misure SEM. Inoltre, considerando il possibile utilizzo delle fasi gel ottenute, sia come mezzi di reazione che come potenziali *drug delivery systems*, è stata studiata la loro capacità di auto-ripararsi a seguito della distruzione del reticolo con stimoli meccanici (tissotropia) o irradiazione con ultrasuoni (sonotropia). Nella fattispecie, questo tipo di informazione è di particolare interesse nel caso in cui si vogliano utilizzare le fasi gel come mezzi di reazione e sia necessario, ad esempio, agitare il sistema per favorire il mescolamento dei reattivi, o se è necessario condurre una determinata reazione sotto irradiazione con US o semplicemente usare questi ultimi per facilitare la dissoluzione dei reattivi all'interno del gel stesso. In quest'ottica, la possibilità da parte del *gelator* di riformare il *network* originale è importante affinché il materiale utilizzato possa svolgere la sua attività catalitica sulla reazione stessa. Tenendo a mente tale obiettivo le proprietà di alcune delle fasi gel ottenute sono state studiate in presenza di alcune piccole molecole organiche che differivano per dimensione, distribuzione della densità elettronica, capacità di donare o ricevere legami a idrogeno e estensione della superficie π .

Inizialmente, è stata studiata l'abilità gelificante dei sali **P8-Br**, **P8-1,5NDS** e **P8-2,6NDS**. Tenendo a mente le considerazioni fatte per i Liquidi Ionici, riguardo la diversa sostituzione isomerica sull'anello benzenico centrale del catione e visti i risultati ottenuti con i sali aventi catena a quattro atomi di carbonio, sono stati presi in considerazione gli analoghi sali aventi un catione con sostituzione *meta* riportati nello Schema 2. È bene sottolineare, che anche in questo caso, è stata osservata una notevole differenza nelle proprietà dei sali caratterizzati da questa semplice differenza strutturale.

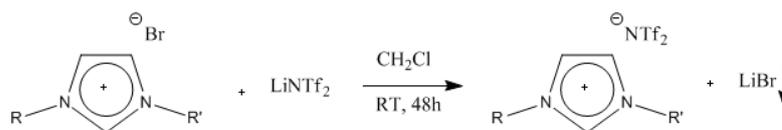


Schema 2: a) $[m\text{-xil-(oim)}_2][Br]_2$ (M8-Br), b) $[m\text{-xil-(oim)}_2][1,5\text{-NDS}]$ (M8-1,5NDS), ay) $[m\text{-xil-(oim)}_2][2,6\text{-NDS}]$ (M8-2,6NDS).

Come avevamo fatto in precedenza per i Liquidi Ionici dicationici, anche per i sali considerati in questo caso, i risultati ottenuti sono stati spiegati sulla base di studi effettuati tramite calcoli DFT.

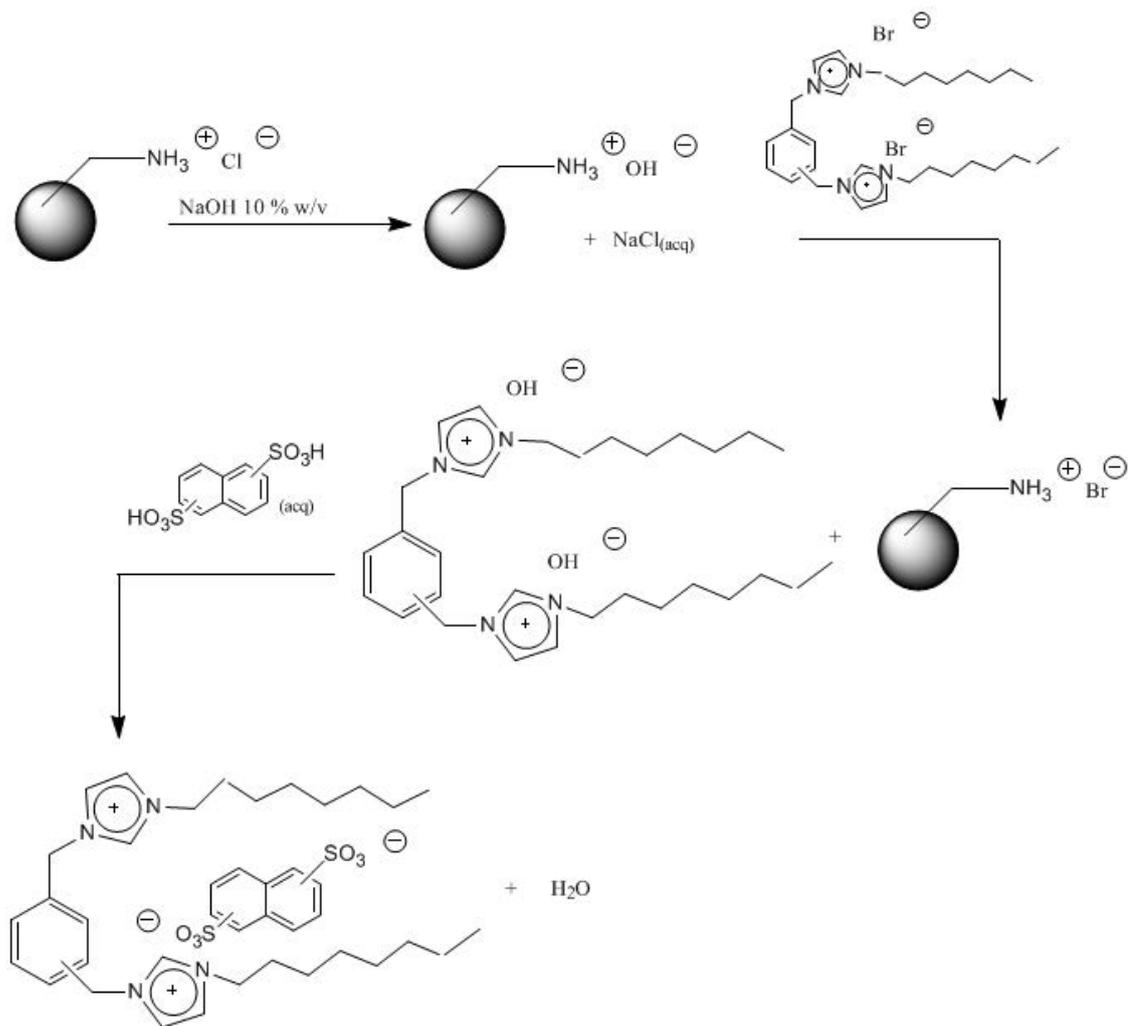
Sintesi dei sali dianionici

Prima di discutere i dati ottenuti, è bene soffermarsi sul metodo di sintesi utilizzato per la preparazione dei sali aventi i dianioni $[1,5\text{-NDS}^{2-}]$ e $[2,6\text{-NDS}^{2-}]$. Questo è di particolare interesse, nell'ambito dei sali organici di imidazolio, in quanto permette di ottenere materiali con un elevato grado di purezza, tramite un processo ecocompatibile, veloce e che porta all'ottenimento del prodotto desiderato con rese quantitative. Generalmente, la sintesi di questi sali avviene tramite l'utilizzo di grandi quantitativi di solventi organici alogenati, quali il diclorometano, e con processi che spesso richiedono alcuni giorni perché il prodotto sia ottenuto con alte rese e senza la presenza di reattivi di partenza che sarebbero difficili da separare. In un processo di sintesi classico, come quello usato per preparare i sali monoanionici utilizzati nel capitolo dei Liquidi Ionici, partendo dal sale di bromo o di cloro del catione desiderato si effettua una reazione di metatesi con il sale di sodio o di litio dell'anione scelto (Schema 3).³



Schema 3: Reazione di metatesi classica

La *driving force* di questa reazione è data dalla scarsa solubilità del sale inorganico, che si forma come prodotto di scarto, nel solvente organico. Tuttavia, il prodotto di reazione deve essere lavato a lungo con acqua affinché si abbia la completa rimozione di tale sale. Purtroppo, vista l'elevata solubilità in acqua dei sali di bisimidazolio da me utilizzati, questo processo sintetico non era realizzabile. Per tale motivo, è stato messo a punto un nuovo schema di sintesi che ovviasse a tale problema. In particolare, è stata utilizzata una resina basica a scambio ionico, quale l'Amberlite IRA-400. Questa è una resina composta da un co-polimero di polistirene-divinilbenzene avente gruppi ammonio terminali, che generalmente viene commercializzata in forma di clorurata. Tale resina, opportunamente caricata con ioni idrossido, permette di ottenere il sale di diidrossido del catione desiderato a partire dal corrispondente dibromuro. Il prodotto ottenuto, purtroppo, non può essere isolato a causa dell'eccessiva basicità dell'anione, che reagendo con il protone acido, presente in posizione 2 dell'anello imidazolico porta alla formazione del carbene e alla successiva degradazione del catione stesso. Tuttavia, questo può essere fatto reagire in soluzione con l'acido dell'anione desiderato per ottenere il prodotto (Schema 4).⁴



Schema 4: Rappresentazione schematica dello scambio anionico su Amberlite IRA-400.

Questa procedura sintetica ha numerosi vantaggi, oltre, a quelli elencati in precedenza. Innanzitutto, porta alla formazione di acqua come unico sottoprodotto. L'acqua è, inoltre, il solvente di reazione utilizzato e, infine, la resina usata può essere ricaricata con ioni idrossido e riutilizzata per diversi cicli di reazione, senza alcuna perdita di prodotto o efficienza.

I prodotti così sintetizzati sono stati utilizzati, come detto in precedenza, per indagarne l'abilità gelificante.

Effetto della sostituzione isomerica del catione e dell'anione sull'abilità gelificante di sali di bisimidazolio⁵

I sali utilizzati per condurre questo studio sono **P8-Br**, **P8-1,5NDS**, **P8-2,6NDS**, **M8-Br**, **M8-1,5NDS** e **M8-2,6NDS**, ovvero quelli aventi catena alchilica a otto atomi di carbonio, monoanioni quale il bromuro e dianioni e dicationi con diversa sostituzione isomerica. La loro capacità di dar vita alla formazione di fasi gel è stata analizzata sia in solventi apolari che in solventi polari protici e non e i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 1. Indipendentemente dal sale scelto, tutti i materiali *soft* ottenuti sono opachi e termoreversibili e i *gelator* utilizzati sono risultati capaci di dar vita solo a organogel. Come accennato all'inizio di questo paragrafo è possibile osservare come i sali di bromo mostrino la minore tendenza a formare gel, indipendentemente dal catione scelto. Infatti, in accordo con il migliore "impacchettamento" degli ioni analizzato nel capitolo precedente, quando il catione è sostituito in posizione *para*, solo il sale **P8-Br** porta all'ottenimento di un gel opaco in acetonitrile con una CGC pari a 7.8 % (w/w). Invece, l'analogo sale **M8-Br** è altamente solubile in tutti i solventi ad eccezione di quelli aromatici e dell'acetonitrile stesso. Inoltre, pare che i sali aventi il catione con sostituzione *meta*, non posseggano i requisiti strutturali necessari a favorire l'accrescimento dei polimeri supramolecolari e la conseguente formazione delle fibre del gel. Confrontando, invece, i sali aventi i dianioni 1,5- e 2,6-naftalendisolfonato è possibile osservare che, ad eccezione dei materiali ottenuti in glicerolo, la presenza dell'anione [1,5-NDS²⁻] comporta l'ottenimento di fasi gel termicamente più stabili, che necessitano di una minore concentrazione di *gelator* per formarsi.

Tabella 1: Valori di CGC e di T_{gel} a questa concentrazione, ottenuti per i sali studiati nei diversi solventi.

solvente	range ^a	P8-Br		P8-1,5NDS		P8-2,6NDS		M8-Br	M8-1,5NDS	M8-2,6NDS			
		CGC	T_{gel} (°C) ^b	CGC	T_{gel} (°C) ^b	CGC	T_{gel} (°C) ^b						
Acqua	1-5	GP	-	-	S	-	S	-	-	S	S	S	
Metanolo	1-5	S	-	-	S	-	S	-	-	S	S	S	
Etanolo	1-9	S	-	-	OG	7.3	53	OG	8.2	24	S	S	S
1-Propanolo	1-11	S	-	-	OG	5.0	70	OG	6.0	42	S	S	S
Butanolo	1-8	S	-	-	OG	4.2	77	OG	6.8	58	S	S	S
Pentanolo	0.1-9	S	-	-	I	-	-	GP	-	-	S	S	S
Esanolo	0.1-6	P	-	-	I	-	-	OG	5.0	95	S	S	S
Glicole	1-8	S	-	-	S	-	-	S	-	-	S	S	S
Etilenico													
Glicerolo	1-5	S	-	-	OG	3.9	62	OG	3.0	64	S	GP	GP
Acetone	0.1-1	I	-	-	I	-	-	I	-	-	S	I	I
Acetonitrile	0.1-8	OG	7.8	43	I	-	-	I	-	-	I	P	P
Toluene	0.1-2	I	-	-	I	-	-	I	-	-	I	I	I
Xilene	0.1-2	I	-	-	I	-	-	I	-	-	I	I	I

S = solubile; OG = gel opaco; I = insolubile; GP = precipitato gelatinoso; P = precipitato; ^a range percentuale w/w [$m_{gelator}/(m_{gelator} + m_{solvente})$] indagato in ciascun solvente; CGC = concentrazione minima di gelazione. ^bI valori di T_{gel} sono riproducibili entro 1 °C.

Inoltre, i risultati ottenuti per i sali **P8-1,5NDS** e **P8-2,6NDS** nei diversi alcoli mostrano che all'aumentare della catena alchilica del solvente utilizzato e, di conseguenza, al diminuire della sua polarità, la stabilità termica dei materiali ottenuti aumenta notevolmente; mentre, allo stesso tempo, con la sola eccezione del sale **P8-2,6NDS** in butanolo, è richiesta una concentrazione di *gelator* via via minore. Inoltre, i valori di T_{gel} per la serie degli alcoli, sono stati determinati alla medesima concentrazione, pari a 8.5% (w/w), e confrontati con i parametri di Kamlet-Taft, quelli di $E_T(30)$ e i valori di costante dielettrica (ϵ) riportati in letteratura per questi solventi.⁶

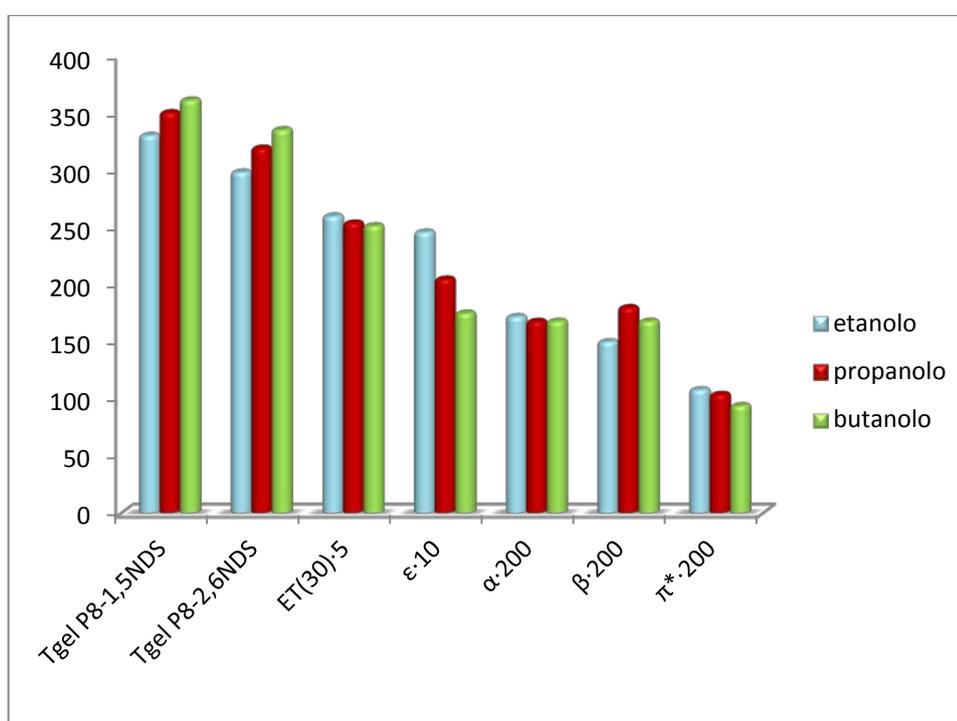


Figura 3: Confronto tra le variazioni di T_{gel} per i sali P8-1,5NDS e P8-2,6NDS all'8.5% (w/w) con i parametri di polarità degli alcoli.

Questo grafico mette in luce quanto già si evinceva da una prima analisi dei dati riportati in Tabella 1; ovvero che l'aumento della stabilità termica dei materiali ottenuti nei diversi alcoli è funzione della polarità del solvente di gelazione. Infatti, l'andamento ottenuto per entrambi i casi è opposto a quello della variazione di α , ϵ , π^* ed $E_T(30)$ dei tre solventi.⁷

Questi primi risultati, mettono già in evidenza l'esistenza di un effetto della sostituzione isomerica, sia sul catione che sull'anione, sul processo di *self-assembly* dei diversi sali usati. Al fine di comprendere il motivo di tale differenza abbiamo deciso di determinare i valori di entalpia ed entropia di dissoluzione dei diversi sali nei solventi utilizzati. Come riportato in letteratura da McNeil e collaboratori, infatti, questi parametri permettono di individuare sistemi in grado di dar vita a fasi gel.⁸ Benché ancora in letteratura non sia stato riportato un metodo predittivo per distinguere tra sistemi gelificanti e non, la costruzione di una scala di valori di entropia o entalpia di dissoluzione permette di individuare, a parità di *gelator* o solvente, quali siano i sistemi con una più elevata tendenza alla formazione di aggregati fibrosi. Infatti, tenendo a mente quanto detto nel paragrafo precedente, circa il delicato bilancio tra la tendenza del *gelator* a solubilizzarsi nel solvente desiderato e a precipitare da esso, che porta alla formazione della fase gel, la presenza di un sistema caratterizzato da più alti valori di entalpia di dissoluzione sembra indicare una più elevata tendenza a gelificare. In particolare, sono state preparate, all'interno di fiale con tappo a vite, delle sospensioni contenenti il solvente desiderato e sempre la medesima quantità di sale. Ciascuna fiala è stata immersa in un bagno termostato, utilizzando un *range* di temperatura compreso tra 10 °C e 140 °C, sulla base della temperatura di ebollizione del solvente scelto. Le fiale sono state lasciate alla temperatura di lavoro per 24h e al termine un volume noto di soluzione surnatante è stato prelevato, opportunamente diluito e dosato per via UV-vis. Dai valori di assorbanza ottenuti sono stati ricavati quelli di frazione molare di *gelator* disciolto e tramite l'equazione di van't Hoff, riportata di seguito, sono state calcolate l'entalpia e l'entropia di dissoluzione.⁹

$$\ln \chi = - \frac{\Delta H_{\text{diss}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{diss}}}{R} \quad (1)$$

Un classico grafico, del logaritmo naturale della frazione molare in funzione del reciproco della temperatura, utile per effettuare questo calcolo, è riportato nella figura sottostante (Figura 3).

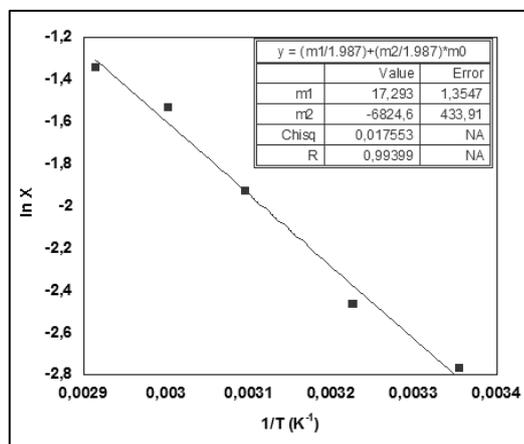


Figura 4: Grafico di $\ln x$ in funzione di $1/T$ per la determinazione di ΔH_{diss} e ΔS_{diss} tramite l'equazione di van't Hoff, per il sistema P8-1,5NDS in ACN.

Lo studio è stato condotto, per i sali **P8-1,5NDS** e **P8-2,6NDS** con tutti i solventi riportati in Tabella 1. Inoltre, vista l'abilità gelificante mostrata da **P8-Br** in acetonitrile, e la bassa solubilità di tutti gli altri sali in questo solvente, esso è stato scelto come sistema modello, per ricavare i valori di ΔH_{diss} e ΔS_{diss} per tutti i sali, al fine di valutare, a parità di solvente, l'effetto della struttura del *gelator*. Per una immediata comprensione dei dati ottenuti, è stato costruito l'istogramma in Figura 4. Per chiarezza, è bene sottolineare che non è stato possibile ricavare i parametri termodinamici in toluene e xilene in quanto lo spettro di questi solventi si sovrappone a quello del sale, non permettendo un corretto dosaggio del *gelator* nella soluzione. Allo stesso tempo, non è stato possibile ottenere i valori di ΔH_{diss} e ΔS_{diss} per il metanolo in quanto, in questo solvente, i sali utilizzati sono totalmente solubili già a 10 °C.

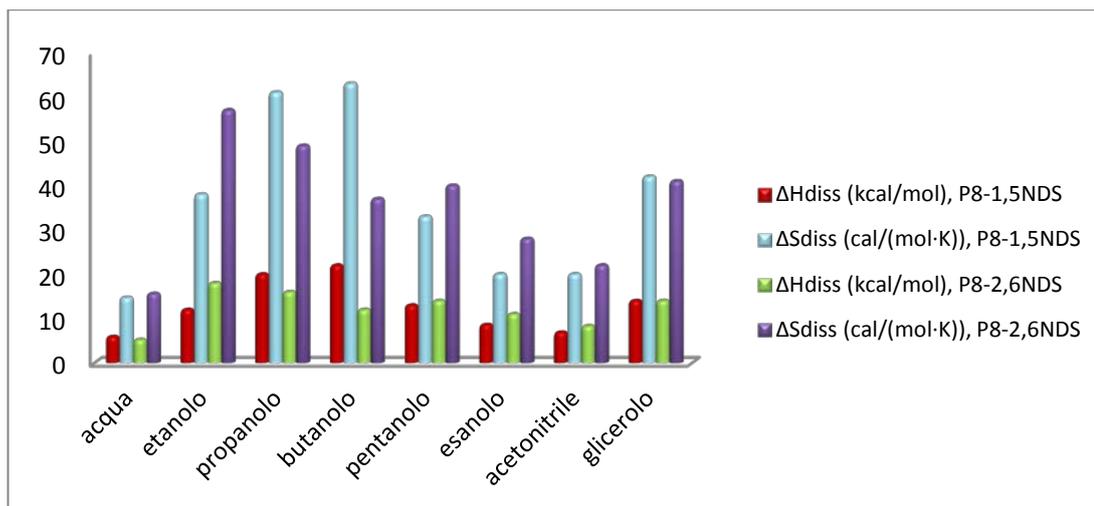


Figura 5: Valori di ΔH_{diss} e ΔS_{diss} per i sali P8-1,5NDS e P8-2,6NDS nei diversi solventi.

Dall'istogramma è possibile osservare come sia i valori di entropia che quelli di entalpia ottenuti per il sale $[p\text{-xil-(oim)}_2][1,5\text{-NDS}]$ (**P8-1,5NDS**), varino in un intervallo maggiore rispetto a quelli determinati per il sale $[p\text{-xil-(oim)}_2][2,6\text{-NDS}]$ (**P8-2,6NDS**). Inoltre, come precedentemente riportato in letteratura,⁸ i sistemi che danno vita a gel sono quelli caratterizzati dai più alti valori dei parametri termodinamici. Questa osservazione è indice della maggiore tendenza a formare gel quando all'interno del sistema in esame si instaurano interazioni solvente-soluto più deboli. Ancora una volta è possibile osservare il differente comportamento derivante dalla diversa sostituzione isomerica sull'anione. Infatti mentre in glicerolo, acetonitrile e acqua i valori ottenuti per **P8-1,5NDS** e **P8-2,6NDS** sono pressoché identici, osservando la serie degli alcoli si nota un andamento opposto per i due sali. Infatti, i valori di entalpia aumentano per il $[p\text{-xil-(oim)}_2][1,5\text{-NDS}]$ passando dall'etanolo al butanolo, quindi al diminuire della polarità del solvente. Invece, per il $[p\text{-xil-(oim)}_2][2,6\text{-NDS}]$, all'aumentare della polarità del solvente usato, sembrano aumentare le interazioni tra le molecole di soluto, favorendo, così, il processo di gelazione.

Per quanto, invece, riguarda lo studio condotto a parità di solvente, anche in questo caso, i risultati ottenuti sono stati riportati in un istogramma (Figura 6).

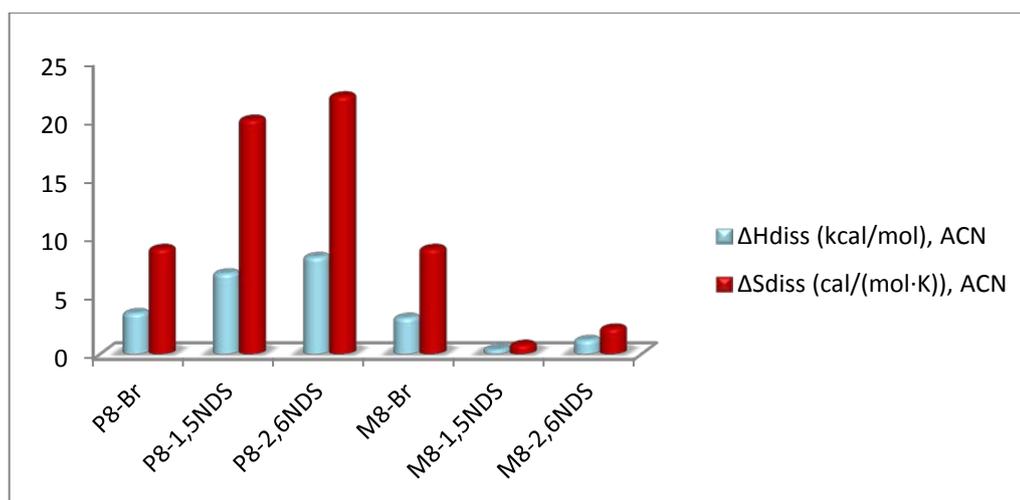


Figura 6: Valori di ΔH_{diss} e ΔS_{diss} per i diversi sali in acetoneitrile.

Com'era ipotizzabile, sulla base delle osservazioni fatte in riferimento ai *test* di gelazione, i valori di ΔH_{diss} e ΔS_{diss} sono molto maggiori per i sali aventi il catione $[p\text{-xil-(oim)}_2]^{2+}$ che per quelli del $[m\text{-xil-(oim)}_2]^{2+}$, che sono quelli che hanno mostrato la minore tendenza a formare gel. La differenza dovuta al differente catione sembra essere più significativa quando si considerano i sali aventi i dianioni aromatici che quando si confrontano i sali di dibromuro. Questo sembra indicare, ancora una volta, che specie aventi bassa tendenza al *self-assembly* non mostrano significative variazioni dei parametri termodinamici che inoltre, risultano essere di minore entità quando vengono confrontati *gelator* e non *gelator* aventi struttura simile. Osservando i dati ottenuti, per le due serie, a parità di catione, sembra che l'effetto di quest'ultimo sui parametri termodinamici sia più significativo di quello derivante dalla variazione dell'anione, indicando, in questo modo, che il catione è il principale responsabile delle interazioni soluto-solvente che competono con il processo di *self-assembly* e con l'accrescimento delle fibre. Nonostante ciò, come mostrato dai dati raccolti fino a questo momento per i sali aventi quali anioni l' $[1,5\text{-NDS}]^{2-}$ e il $[2,6\text{-NDS}]^{2-}$ anche la direzionalità dei legami a idrogeno cui l'anione può dar vita, ha un effetto significativo sull'aggregazione di questi sali, utile alla costruzione del *network* della fase gel.

Al fine di comprendere se le differenze osservate conducendo i *test* di gelazione fossero ascrivibili alla differenza di solubilità dei sali nei diversi solventi abbiamo

cercato una relazione tra i parametri termodinamici e i valori di CGC e T_{gel} ottenuti, non riscontrando, però, alcuna correlazione significativa.

Allo scopo di comprendere cosa accadesse a livello molecolare al variare del catione e dell'anione scelto, è stata condotta un'indagine computazionale, per vedere come le differenze osservate fossero correlate alle diverse interazioni catione-anione e catione-catione. Nella fattispecie, sono stati condotti calcoli DFT per l'ottimizzazione della geometria dei sistemi composti dalle coppie ioniche **P8-1,5NDS**, **P8-2,6NDS** e **M8-1,5NDS**, per valutare il primo tipo di interazioni, e dei sistemi **(P8)₂1,5NDS**, **(P8)₂2,6NDS** e **(M8)₂1,5NDS** per avere informazioni sulle interazioni che hanno luogo durante il processo di *self-assembly*. Nel caso del primo *set* di misure, come geometria iniziale si è assunto che un dianione aromatico interagisse contemporaneamente con le due teste, cariche positivamente, di un catione. Le geometrie ricavate per i sistemi in esame sono riportate in Figura 7.

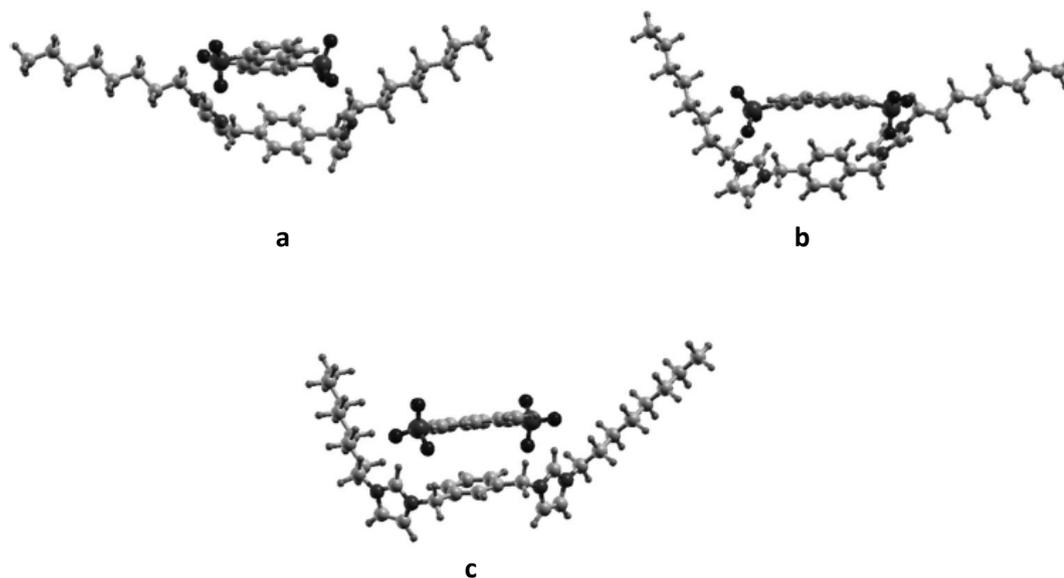
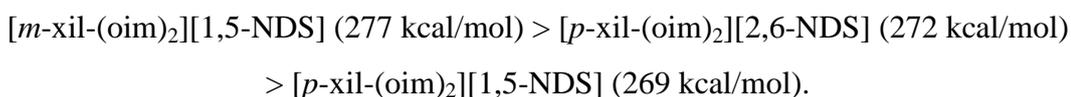


Figura 7: Geometrie ottimizzate tramite calcoli DFT delle coppie ioniche a) P8-1,5NDS, b) P8-2,6NDS e c) M8-1,5NDS.

L'analisi delle immagini riportate sopra, unitamente ai valori delle distanze tra i diversi atomi e alle energie totali di interazione ricavate attraverso lo studio

computazionale, permettono di spiegare i dati sperimentali ottenuti fino a questo momento. Innanzitutto, per nessuno dei sistemi considerati il catione assume una conformazione completamente elongata, che invece sembra essere quella caratterizzante il catione da solo. Piuttosto, questo, come immaginavamo quando abbiamo deciso di interessarci a sali dicationici aventi, come controparte anionica, specie doppiamente cariche, assume una conformazione ripiegata che è obbligata dalla forma dell'anione scelto. Per tutti e tre i sistemi si ha una forte interazione tra gli atomi di ossigeno di ciascun gruppo solfonato sull'anione con il protone in posizione 2 dell'imidazolio, gli atomi di idrogeno del fenile centrale del catione e quelli in posizione α della catena alchilica laterale. In questi casi le distanze tra gli atomi sono comprese tra 2.12 e 2.32 Å e sono compatibili con la formazione di legami a idrogeno tra anione e catione. Tuttavia, nel caso del sale **M8-1,5NDS**, ovvero quello avente il catione [*m*-xil-(oim)₂²⁺], tali interazioni sembrano essere rafforzate dal posizionamento dei sistemi aromatici dell'anione e del catione su piani paralleli. Questo facilita la formazione di interazioni π di tipo *face-to-face* in una struttura tipo grafene,¹⁰ in cui le distanze tra i piani aromatici sono comprese tra 3.2 e 3.9 Å (Figura 7c). Queste interazioni sembrano non aver luogo nei sali aventi come catione il [*p*-xil-(oim)₂²⁺]. Tale considerazione è confermata, inoltre, dall'andamento delle energie totali di interazione che segue l'ordine:



Le differenze dovute alla diversa sostituzione isomerica sull'anione sono spiegabili, anche, sulla base delle proprietà elettroniche dei due anioni. Infatti, i valori di momento di quadrupolo (Q_{xx}) calcolati utilizzando il metodo perturbativo di secondo ordine di Moeller-Plesset per i due anioni, sono uguali a -88 DÅ e -132 DÅ, rispettivamente per l'[1,5-NDS²⁻] e il [2,6-NDS²⁻]. Tale differenza, insieme alla diversa direzionalità delle interazioni cui essi possono dar vita, sembra avere un notevole effetto sulla forza delle interazioni presenti tra le coppie ioniche e sulla conformazione del catione a seguito dell'interazione con la controparte negativa.

Come detto in precedenza, è stata valutata l'aggiunta di un secondo catione alle coppie ioniche analizzate finora, allo scopo di comprendere come i diversi cationi si sistemano quando ha luogo l'aggregazione. Le geometrie ottenute sono riportate in Figura 8. In questo caso, come geometria iniziale è stata considerata l'interazione di ciascun gruppo solfonato dell'anione con un anello imidazolico di due cationi differenti. Innanzitutto, anche in questo caso, considerando il catione avente sostituzione in *meta* sull'anello centrale, si nota la disposizione parallela di entrambi gli anelli fenilici dei cationi e della porzione naftalenica dell'anione. Inoltre, per tutti e tre i sistemi presi in esame si è ottenuta una conformazione dei cationi tale da favorire l'interazione tra le catene alchiliche. La differenza tra il comportamento dei sali aventi catione **P8** e quelli aventi catione **M8** è spiegabile osservando la geometria ottenuta per quest'ultimo riportata in Figura 8c.

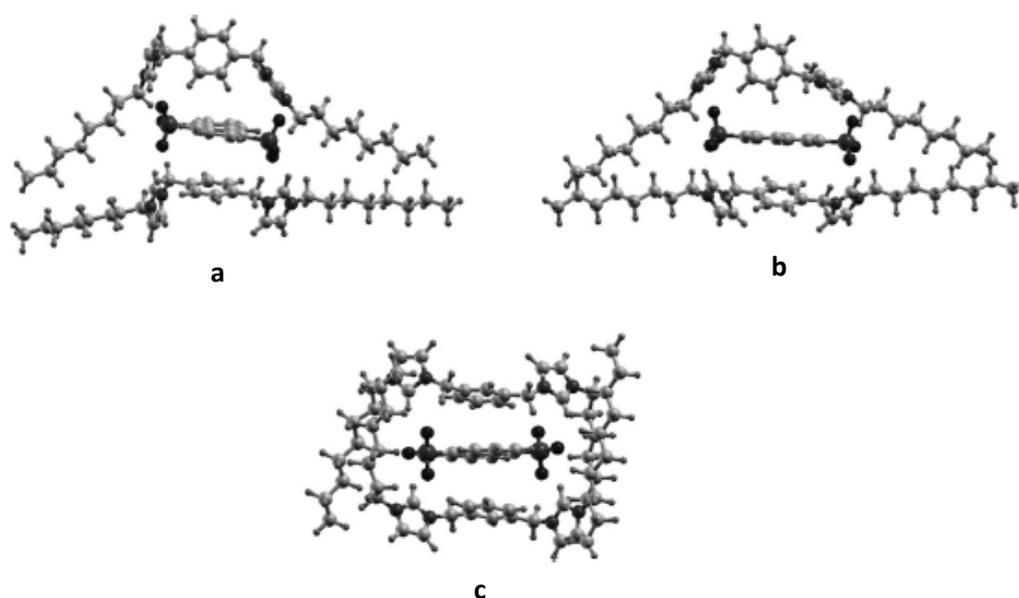


Figura 8: Geometrie ottimizzate tramite calcoli DFT delle coppie ioniche a) (P8)₂,1,5NDS, b) (P8)₂,2,6NDS e c) (M8)₂,1,5NDS.

Pare, infatti, che nel caso del catione [*m*-xil-(oim)₂²⁺] le catene alchiliche si ripieghino a formare una sorta di gabbia chiusa intorno all'anione, invece, nel caso del catione [*p*-xil-(oim)₂²⁺] tale interazione coinvolge solo i gruppi metilici terminali. Sembra quindi che le forti interazioni catione-anione e catione-catione

caratterizzanti il sale **M8-1,5NDS** non permettano la riorganizzazione del sistema, necessaria alla formazione dei polimeri supramolecolari che costituiscono il *network* fibrillare del gel. Al contrario, le più deboli interazioni presenti nei sali **P8-1,5NDS** e **P8-2,6NDS** dovrebbero favorire una riorganizzazione del sistema quando questo ha la possibilità di dar vita all'accrescimento degli aggregati.

Come detto in precedenza, nell'ottica di utilizzare le fasi gel ottenute come mezzi di reazione abbiamo studiato le loro proprietà al variare della concentrazione di *gelator* e a seguito dell'azione di stimoli esterni sulle matrici gelatinose. Sebbene tutti i materiali preparati rispondano in maniera positiva a variazioni della temperatura, riformando, a riposo, il *network* fibrillare dopo che erano stati portati a temperature superiori alla T_{gel} , non tutti i gel ottenuti hanno mostrato lo stesso comportamento a seguito dell'irradiazione con ultrasuoni o l'agitazione meccanica. L'indagine sonotropica e tissotropica è stata condotta su gel al 7% (w/w) sonicando o agitando i gel preformati per 5 minuti ad una determinata potenza e lasciando il sistema a riposo per almeno una notte. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 2. Per ciascuna matrice gelatinosa ottenuta a seguito dei *test* sonotropici e tissotropici, è stato determinato il valore di T_{gel} , al fine di valutare l'effetto dello stimolo esterno sulla stabilità termica del gel ottenuto. In generale, si può osservare che l'azione dello stimolo considerato, porta ad un indebolimento del *network* fibrillare. In effetti, soltanto il gel formato dal sale **P8-2,6NDS** in glicerolo aumenta la sua stabilità termica a seguito dell'agitazione meccanica; mentre, in tutti gli altri casi, anche quando la matrice gelatinosa non sembra risentire dell'effetto dello stimolo stesso, si osserva una diminuzione dei valori di T_{gel} determinati. L'effetto tissotropico osservato in glicerolo per i gel del sale **P8-2,6NDS** è in accordo con quanto riportato da Steed e collaboratori circa la formazione di fasi gel in solventi altamente viscosi. Infatti, è stato dimostrato che, in tali mezzi, sebbene l'accrescimento delle fibre abbia luogo, la viscosità del solvente impedisce l'aggrovigliamento delle stesse, che è necessario a intrappolare la fase liquida. L'agitazione magnetica, invece, sembra avere un effetto positivo sulla mobilità degli aggregati che, riuscendo così ad intrecciarsi in maniera ottimale, danno vita alla fase gel.¹¹ Al contrario, come riportato da Yi e collaboratori, la sonicazione sembra disturbare in maniera più

significativa il sistema supramolecolare, che, in generale, risponde all'irradiazione con una perdita delle interazioni utili alla formazione del gel.¹²

Tabella 2: Effetto sonotropico e tissotropico dei gel di P8-1,5NDS e P8-2,6NDS al 7% (w/w) nei diversi solventi di gelazione.

	P8-1,5NDS				P8-2,6NDS					
	T _{gel} (°C) ^b	Comportamento tissotropico		Comportamento sonotropico		T _{gel} (°C) ^b	Comportamento tissotropico		Comportamento sonotropico	
		T _{gel} (°C) ^b			T _{gel} (°C) ^b			T _{gel} (°C) ^b		T _{gel} (°C) ^b
Etanolo	53	No	-	No	-	24 ^a	No ^a	-	No ^a	-
Propanolo	70	No	-	No	-	42	Si	SM	No	-
Butanolo	98	No	-	NE	95	58	No	-	No	-
Esanolo	-	-	-	-	-	106	No	-	No	-
Glicerolo	63	Si	SM	NE	57	SM	Si	63	Si	SM

Si = il gel viene distrutto a seguito dello stimolo e si riforma dopo un periodo di riposo; **No** = il gel viene distrutto a seguito dello stimolo ma non si riforma dopo un periodo di riposo; **NE** = lo stimolo esterno non ha effetto sul materiale, che non si distrugge a seguito della sua azione; **SM** = materiale *soft* per il quale non è possibile determinare la T_{gel} con il metodo della pallina di piombo.

^a misure condotte su gel ad una concentrazione dell'8% (w/w). ^b I valori di T_{gel} sono riproducibili entro 1 °C.

I dati riportati in Tabella 2, ancora una volta, mettono in luce le differenze dei materiali studiati al variare della sostituzione isomerica sull'anione e della direzionalità dei legami a idrogeno che questo è in grado di formare. In particolare, mentre il sale avente quale anione l'[1,5-NDS²⁻] forma materiali tissotropici solo in glicerolo, quello avente l'anione [2,6-NDS²⁻] forma gel tissotropici in propanolo e glicerolo. Tali gel risultano, inoltre, sonotropici in quest'ultimo solvente, dimostrando un comportamento più complesso per il sale **P8-2,6NDS** che per **P8-1,5NDS**. È bene ricordare che i gel del sale **P8-2,6NDS** sono caratterizzati dai valori di temperatura di fusione più bassi rispetto a quelli di **P8-1,5NDS**, e sembrano, quindi, essere caratterizzati da interazioni più deboli tra i "monomeri" che costituiscono le fibre. Per questo motivo, pare ragionevole ipotizzare che in tali sistemi è richiesta una minore energia per riformare gli aggregati distrutti a seguito dell'azione dello stimolo esterno e il processo di formazione del gel risulta cinematicamente favorito. Tuttavia, pare che le proprietà osservate siano anche funzione del solvente di gelazione. Sembra, infatti, che il comportamento osservato per il sale **P8-2,6NDS** in glicerolo e propanolo a seguito

dell'agitazione magnetica delle fasi gel ottenute, sia anche funzione della maggiore tendenza del solvente a donare legami a idrogeno e, quindi, della possibilità che esso competa con i “monomeri” nell'accrescimento delle fibre.

Lo studio dell'effetto della concentrazione di *gelator*, l'indagine cinetica e quella morfologica sono state condotte usando, come sistema di riferimento quello composto dai due sali **P8-1,5NDS** e **P8-2,6NDS** in propanolo, grazie alla stabilità termica delle fasi gel ottenute in questo solvente e alla facilità di utilizzo di questo sistema. Infatti i *gelator* in propanolo si solubilizzano a 80 °C in tempi abbastanza brevi, le fasi gel si formano velocemente e a concentrazioni relativamente basse e i materiali ottenuti risultano sempre omogenei e, nel caso del sale **P8-2,6NDS**, poco sensibili agli stimoli esterni. In entrambi i casi, i valori di T_{gel} sono stati determinati in un *range* di concentrazione compreso tra la CGC e 12% (w/w) e riportati in grafico (Figura 9). I valori di T_{gel} determinati per il sale **P8-1,5NDS** variano in un intervallo più ampio rispetto a quelli del sale **P8-2,6NDS** ($\Delta T_{gel} = 15$ °C e 5 °C per **P8-1,5NDS** e **P8-2,6NDS** rispettivamente), e i gel del primo sale sono sempre termicamente più stabili di quelli del secondo.

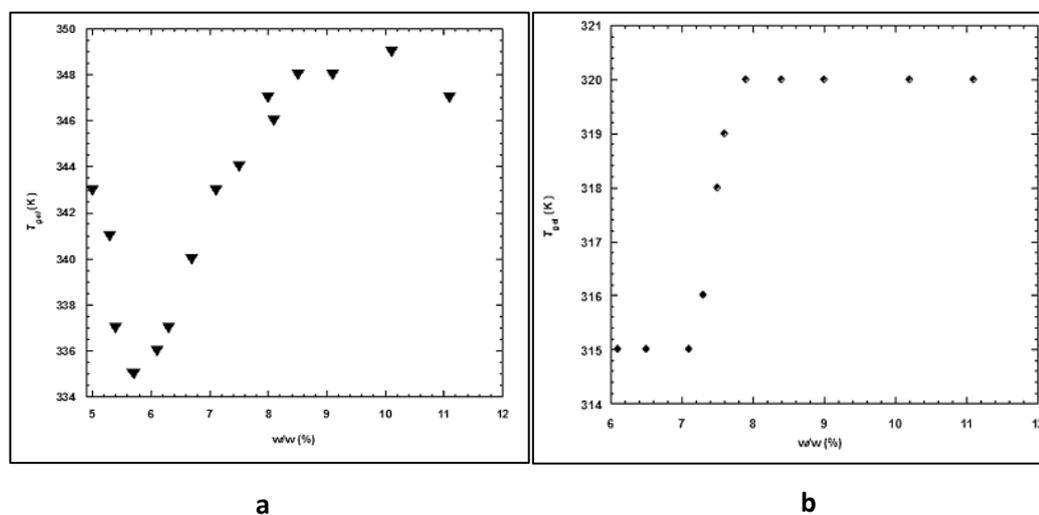


Figura 9: Grafici di T_{gel} in funzione della concentrazione di *gelator* per a) P8-1,5NDS e b) P8-2,6NDS in propanolo.

La prima cosa che si nota osservando i grafici riportati, è la differente forma delle curve ottenute per i due sali. Infatti, per il sale avente quale anione il [2,6-NDS²⁻] (Figura 9b) la stabilità termica dei materiali ottenuti è inizialmente indipendente

dalla concentrazione; tra una concentrazione del 7% (w/w) e dell'8% (w/w) si osserva un repentino aumento dei valori di T_{gel} fino a giungere a valori di concentrazione [$> 8\%$ (w/w)] in cui, nuovamente, non si osserva alcuna dipendenza della temperatura di fusione dalla concentrazione di *gelator*. Nel caso del sale **P8-1,5NDS**, invece, si ha una prima diminuzione della stabilità termica delle fasi gel ottenute passando dalla CGC a 5.6% (w/w). Raggiunto tale valore minimo, la stabilità termica aumenta gradualmente fino a raggiungere il suo valore massimo e indipendente dalla concentrazione, all'8% (w/w) di sale. Questo andamento, piuttosto raro in questo tipo di indagini, sembra indice di una differente organizzazione tridimensionale delle fibre nei diversi tratti costituenti il grafico in Figura 9a. Sulla base di quanto riportato in letteratura,¹³ il logaritmo dei valori di concentrazione molare di *gelator* in funzione del reciproco della T_{gel} per il tratto della curva in cui si ha il massimo incremento della temperatura di fusione, sono stati riportati in grafico e correlati tramite un'equazione simile a quella di van't Hoff utilizzata in precedenza (equazione 2), al fine di ricavare la variazione di entalpia che accompagna il processo di fusione.

$$\ln C = - \frac{\Delta H_{fus}}{RT} + \text{costante} \quad (2)$$

I grafici ottenuti sono riportati di seguito:

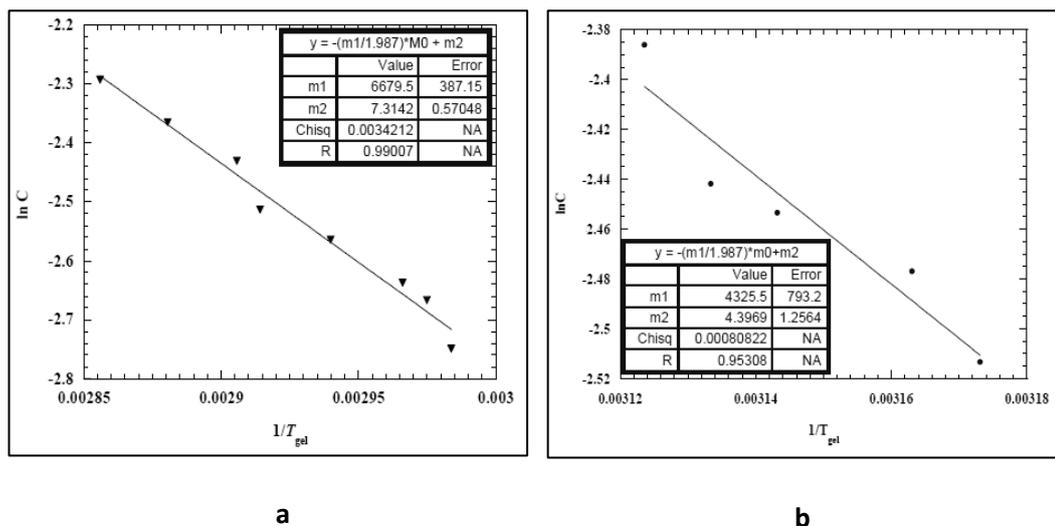
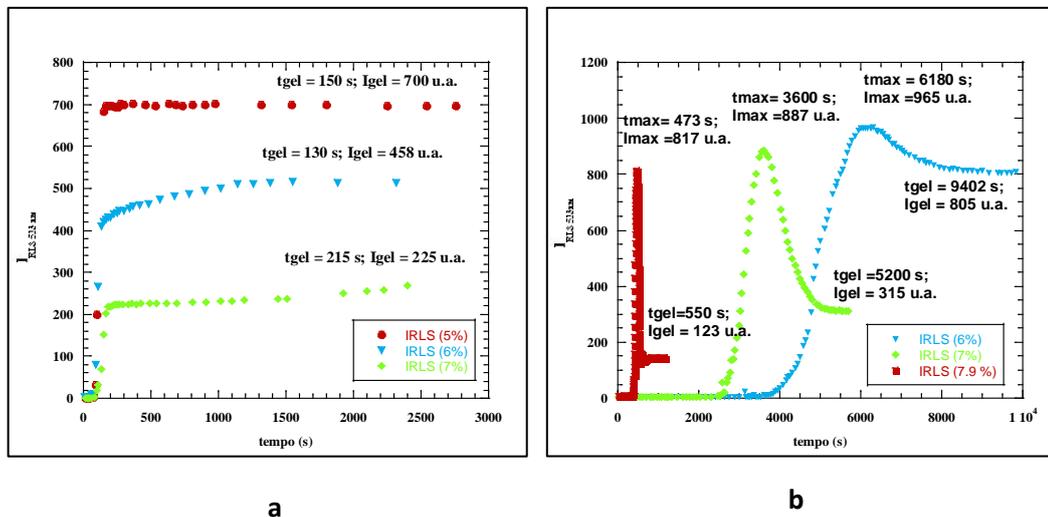
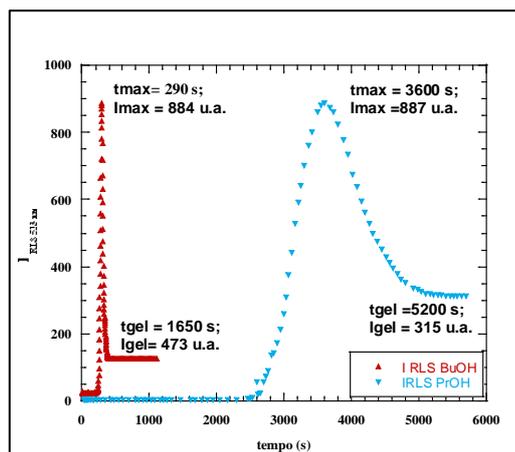


Figura 10: Grafici di $\ln C$ (M) in funzione di $1/T_{gel}$ per la determinazione di ΔH_{fus} per i gel di a) P8-1,5NDS e b) P8-2,6NDS in propanolo.

I valori ottenuti, per i due *gelator* ($\Delta H_{\text{fus}} = 6.7$ kcal/mol e 4.3 kcal/mol per **P8-1,5NDS** e **P8-2,6NDS**, rispettivamente) sono in accordo con la maggiore stabilità termica osservata per i gel in cui l'anione è l'[1,5-NDS²⁻] rispetto a quelli del [2,6-NDS²⁻] che è, probabilmente, dovuta alla più alta rilevanza delle interazioni direzionali nei sali contenenti il primo anione.

Tenendo a mente quanto detto nel capitolo precedente circa l'utilizzo dell'RLS, l'indagine cinetica condotta tramite questa tecnica sui gel dell'**P8-1,5NDS** e **P8-2,6NDS** in propanolo al variare della concentrazione di *gelator*, ha fornito ulteriori informazioni circa l'effetto della differente sostituzione isomerica, sul tipo di processo che ha luogo durante la formazione della fase gel e sulle dimensioni degli aggregati formati a ciascun istante, fino a giungere all'equilibrio. Le curve cinetiche ottenute diagrammando i valori dell'intensità al massimo della banda di *scattering* in funzione del tempo sono riportate in Figura 11, insieme ai valori di intensità per ciascuno *step* e quelli di tempo necessari per raggiungerli.





c

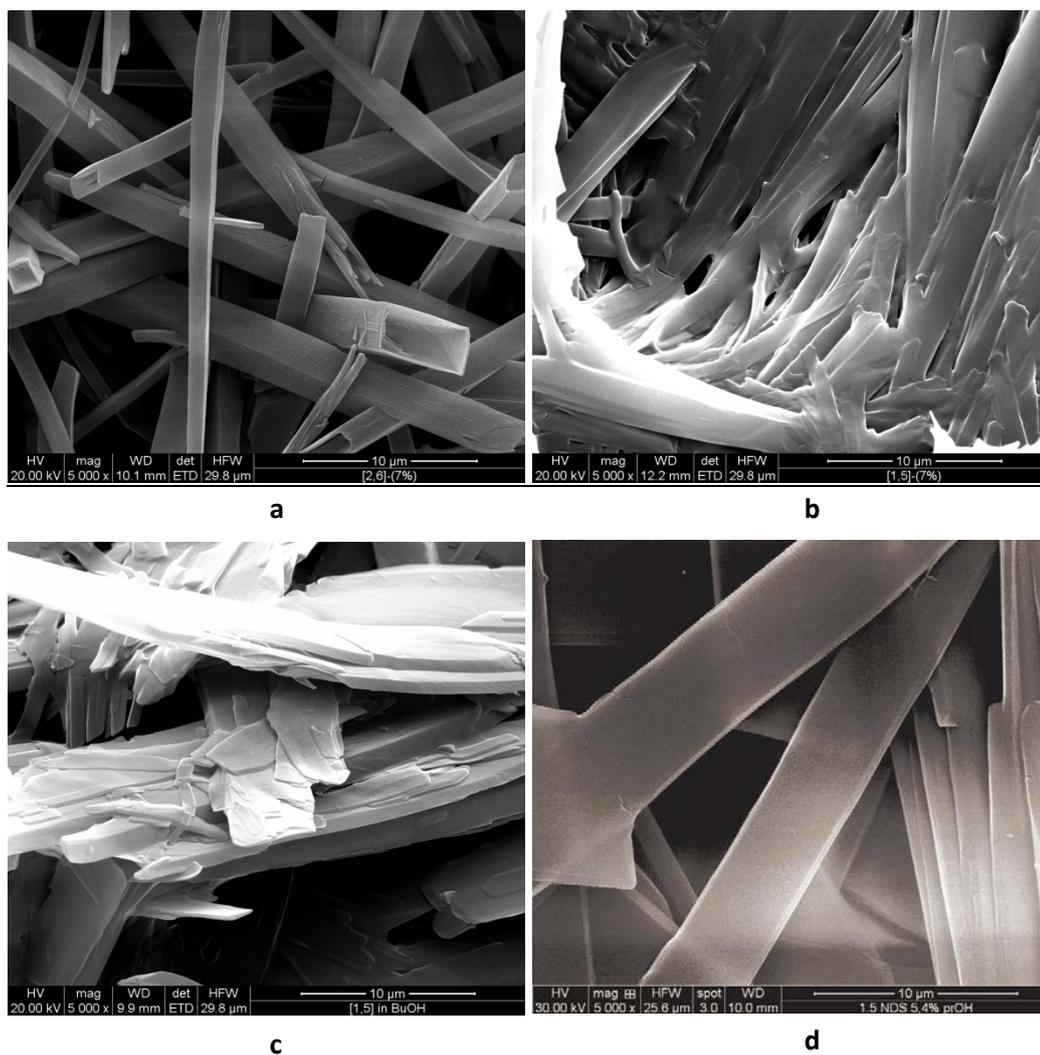
Figura 11: Cinetiche RLS di a) P8-1,5NDS e b) P8-2,6NDS in propanolo al variare della concentrazione di *gelator* e c) di P8-2,6NDS al 7% (w/w) al variare del solvente di gelazione (propanolo e butanolo).

In particolare, in Figura 11a-b sono riportate le curve cinetiche relative al processo di formazione del gel al variare della concentrazione di *gelator*, a partire dalla CGC, per i sali **P8-1,5NDS** e **P8-2,6NDS** rispettivamente. In Figura 11c è valutato l'effetto del solvente di gelazione; nella fattispecie propanolo (curva rossa) e butanolo (curva blu) alla medesima concentrazione del secondo sale (7% w/w). Così come osservato per lo studio condotto sulla stabilità termica dei materiali ottenuti in funzione della concentrazione, anche in questo caso i due sali oggetto di studio, mostrano un comportamento notevolmente differente. Infatti, mentre il sale dell'[1,5-NDS²⁻] mostra un processo di gelazione ad un unico *step* che ha inizio quasi istantaneamente, quello del [2,6-NDS²⁻] mostra un tempo di induzione e un successivo aumento di intensità fino a raggiungere un valore massimo (*I*_{max}). Raggiunto tale punto il sistema sembra riorganizzarsi in aggregati di più piccole dimensioni, fino a giungere ad un'intensità costante di equilibrio, che caratterizza la fase gel (*I*_{gel}). Tale andamento può essere spiegato sulla base di quanto riportato in letteratura circa ciò che avviene a livello microscopico durante la formazione di una fase gel.¹⁴ Infatti, ipotizzando che tale processo coinvolga la formazione di fibrille prima e fibre poi che, aggrovigliandosi, inglobano il solvente per forze capillari, sembrerebbe che l'intermedio sia caratterizzato dalla principale presenza delle fibre elongate, che via via si intrecciano in strutture più compatte, ma più piccole, presenti nella fase gel.¹⁵ Purtroppo, i tempi in cui

l'intermedio evolve a gel non permettono di condurre ulteriori studi per accertare la correttezza di tale ipotesi, per via sperimentale, tramite, ad esempio, un'indagine morfologica. È interessante notare che le dimensioni dell'intermedio sono pressoché uguali, indipendentemente dalla concentrazione di *gelator* utilizzato, invece, la dimensione degli aggregati all'equilibrio sembra essere tanto minore quanto maggiore è la concentrazione di sale. Questo dato, apparentemente contraddittorio, può essere spiegato considerando l'accrescimento del polimero supramolecolare. Infatti, la presenza di più "monomeri" in soluzione dovrebbe portare al simultaneo accrescimento di un maggior numero di catene polimeriche che, di conseguenza, risulteranno più corte. Inoltre, anche il tempo di gelazione è influenzato dalla concentrazione del sale, diminuendo all'aumentare di quest'ultima. I dati ottenuti mostrano, inoltre, che il tempo di esistenza dell'aggregato è tanto minore quanto più veloce è il processo di gelazione, pertanto potrebbe essere ipotizzato che, nel corso della formazione dei gel dell'[1,5-NDS²⁻], tale intermedio non risulti visibile a causa della velocità con cui esso evolve alla fase gel. Per chiarezza, è giusto puntualizzare che sono state determinate anche le tracce cinetiche a concentrazioni superiori a quelle riportate in Figura 11a-b. Tuttavia queste risultavano, pressoché sovrapponibili a quelle riportate al 7% (w/w) per il sale **P8-1,5NDS** e all'8% (w/w) per i gel del **P8-2,6NDS**, sia in termini di intensità che di tempi di nucleazione ed equilibrio. Per quanto riguarda l'effetto del solvente è possibile osservare che questo non influisce sulla forma della traccia cinetica, piuttosto esso ha effetto sulla velocità del processo e sulle dimensioni degli aggregati all'equilibrio. Infatti, passando dal propanolo al butanolo, il processo diventa notevolmente più veloce e gli aggregati più piccoli. Il tentativo di effettuare lo stesso studio per il sale dell'[1,5-NDS²⁻], non ha dato risultati significativi a causa della eccessiva velocità della gelazione in butanolo che non ha permesso di ottenere l'intera traccia cinetica.

Al fine di vedere come tali osservazioni si traducevano, a livello morfologico, sull'organizzazione tridimensionale dei sistemi in esame sono state registrate le immagini SEM dei diversi gel preparati. Le immagini ottenute sono riportate in Figura 12. Anche queste mostrano un diverso comportamento, nella morfologia determinata dai due *gelator*. Il gel del sale **P8-2,6NDS** ha, infatti, una struttura

fibrillare in propanolo con aggregati aventi lunghezza media di 40 μm (Figura 12a) mentre quello del **P8-1,5NDS** presenta una struttura lamellare con lunghezza media delle lamelle di 50 μm (Figura 12b). Il solvente di gelazione non sembra influenzare il tipo di aggregazione del sale **P8-1,5NDS** che, passando dal propanolo al butanolo, mantiene la morfologia lamellare (Figure 12b-c). Tuttavia, il solvente sembra avere effetto sulla compattezza della matrice gelatinosa e sulle dimensioni degli aggregati che risultano avere larghezza compresa tra 3.4 e 6.4 μm , contro gli 0.9-2.9 μm osservata in propanolo.



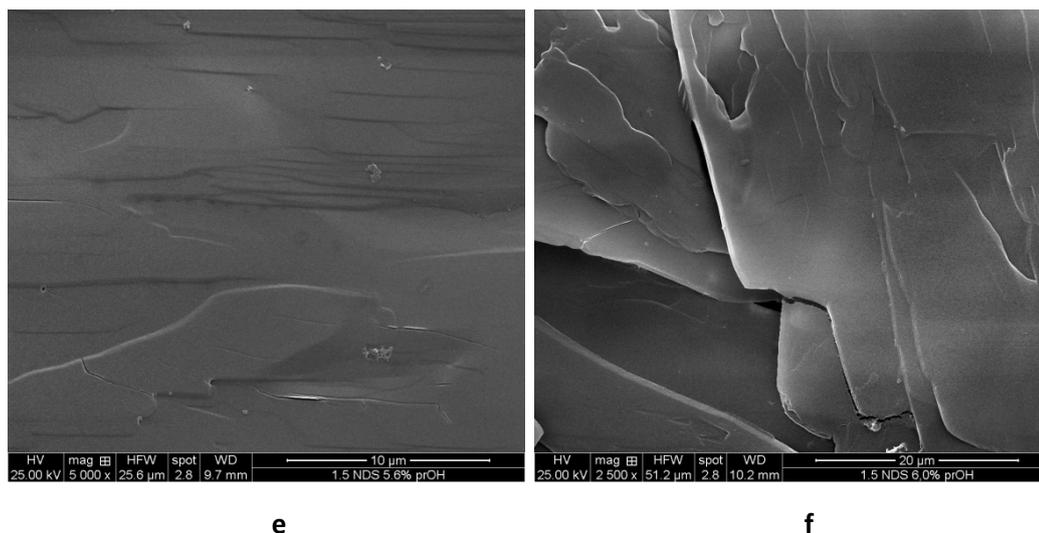
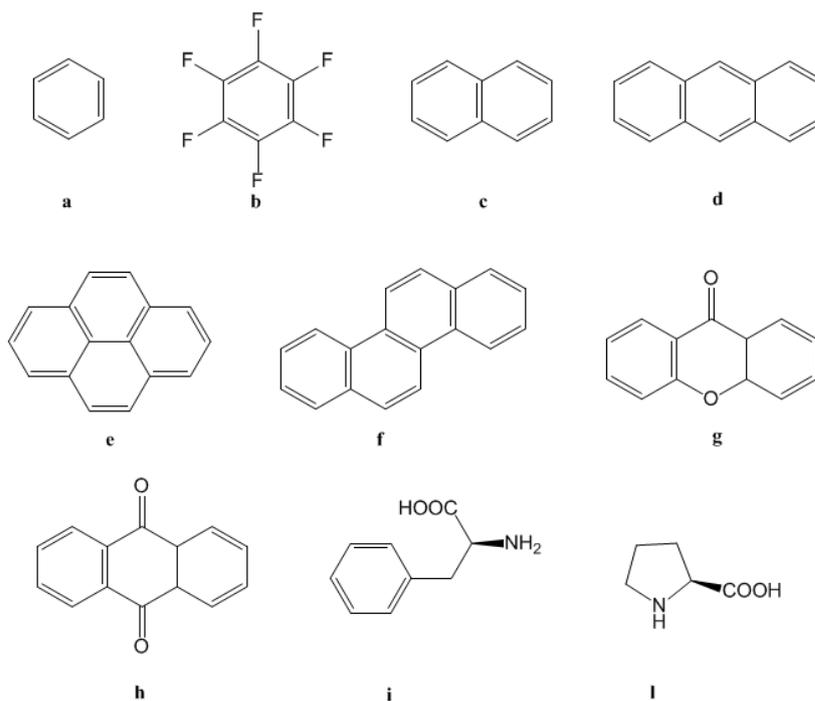


Figura 12: Immagini SEM di a) P8-2,6NDS al 7% (w/w) in propanolo e di P8-1,5NDS b) al 7% (w/w) in propanolo, c) al 7% (w/w) in butanolo, d) al 5.4%, e) al 5.6% e f) 6% (w/w) in propanolo.

Infine, l'analisi morfologica ha permesso di confermare l'ipotesi fatta osservando la parte iniziale della curva di T_{gel} in funzione della concentrazione per questo sale (Figura 9a), il cui andamento era stato attribuito a un possibile cambio di organizzazione della matrice gelatinosa nei diversi tratti mostrati intorno alla concentrazione del 5.6% (w/w). Infatti, sono state registrate le immagini SEM a questo valore di concentrazione, che equivale al minimo del grafico in Figura 9a, e di due fasi gel, aventi stessa stabilità termica, ma che si trovano da lati opposti rispetto al minimo, ovvero 5.4% e 6.0% (w/w). Come ipotizzato, i materiali formati nel primo tratto discendente della curva di T_{gel} in funzione della concentrazione sembrano caratterizzati da una morfologia di tipo fibrillare (Figura 12d). Al minimo di stabilità termica di tali fasi gel si ha una struttura compatta in cui non è possibile distinguere né lamelle né fibre (Figura 12e), mentre incrementando leggermente la concentrazione appare la struttura lamellare che caratterizza il gel anche al 7% (w/w) (Figure 12b e f).

Allo scopo di utilizzare questi materiali come nuovi mezzi di reazione le loro proprietà e il loro comportamento sono stati studiati in presenza di alcuni *guest* organici che differivano per dimensione, distribuzione della densità elettronica, estensione della superficie π , capacità di donare e ricevere legami a idrogeno e presenza di centri chirali. I substrati scelti sono riportati nello Schema 5.



Schema 5: *Guest* utilizzati nello studio del riconoscimento molecolare da fasi gel. a) benzene, b) esafluorobenzene, c) naftalene, d) antracene, e) pirene, f) crisene, g) antrachinone, h) xantone, i) L-fenilalanina e l) L-prolina.

Riconoscimento molecolare da fasi gel

Con la sola eccezione della L-prolina tutti i substrati scelti posseggono una porzione aromatica più o meno estesa. Il confronto tra i *guest* **a** e **b** dovrebbe fornire informazioni circa l'effetto, sul processo di *self-assembly*, della distribuzione elettronica sull'anello aromatico. L'effetto che la sostituzione degli atomi di idrogeno, con i più elettronegativi atomi di fluoro, ha sul *core* aromatico è già stato ampiamente discusso nel capitolo precedente. Il confronto, invece, della risposta delle fasi gel in presenza dei *guest* **a**, **c**, **d** ed **e** dovrebbe permettere di ricavare informazioni circa l'effetto dell'estensione della superficie π e, allo stesso tempo, dell'ingombro del substrato, sul processo di aggregazione. Inoltre, sono presi in considerazione, a parità di numero di anelli aromatici, i *guest* **e** ed **f**, che posseggono quattro anelli aromatici con diversa orientazione nello spazio e i substrati **d**, **g** e **h**, a tre anelli condensati, che variano per la sostituzione sull'anello centrale. Infine, i *guest* **i** ed **l** sono due specie chirali, di cui la prima aromatica e la seconda alifatica, che possono competere con il *gelator* nella formazione di legami a idrogeno. È bene ricordare che la L-prolina è uno dei catalizzatori basici maggiormente utilizzati in chimica organica, pertanto la

conoscenza del suo effetto sulle proprietà delle fasi gel è interessante nell'ottica dell'utilizzo dei materiali studiati come nuovi mezzi di reazione.

Anche in questo caso, per le stesse motivazioni elencate sopra, si è scelto di lavorare con le fasi gel costituite dai sali **P8-1,5NDS** e **P8-2,6NDS** in propanolo. Come concentrazione è stata utilizzata una percentuale di *gelator* pari all'8% (w/w) in quanto, a questa concentrazione i gel di entrambi i sali raggiungono il massimo valore di stabilità termica, che risulta indipendente dalla concentrazione stessa (Figura 9). Inoltre, sulla base di lavori presenti in letteratura si è usato un rapporto $n_{\text{guest}}/n_{\text{gelator}}$ pari a 5/1, in quanto questo è il rapporto che, generalmente, viene usato quando vengono condotte delle reazioni in fase gel.¹⁶ L'approccio utilizzato per condurre lo studio di gel bicomponente è analogo a quello usato fino ad ora per i sistemi contenenti il *gelator* puro. La prima evidenza sperimentale è stata la formazione di fasi gel opache, stabili e termoreversibili per tutti i sistemi considerati, ad eccezione di quello contenente il naftalene con entrambi i sali e indipendentemente dalla concentrazione di *guest* utilizzata. Questo sembra possedere una struttura tale da inibire la formazione delle fibre del gel e favorire, invece, la formazione di un precipitato a seguito del raffreddamento della soluzione calda. Invece, l'aspetto macroscopico del sistema *gelator*/xantone (**h**) è notevolmente differente da quello di tutti gli altri gel sia mono- che bicomponente preparati, presentando una matrice compatta di strutture aghiformi distinguibili a occhio nudo. È bene sottolineare che tra i substrati considerati **h** è l'unico che, alla concentrazione di utilizzo, è in grado di dar vita alla formazione di fasi gel stabili in propanolo. Tenendo a mente quanto riportato nel precedente paragrafo, circa i gel bicomponente, questo è l'unico, tra i gel oggetto di studio ad essere costituito dalla miscela di due specie gelificanti, che possono, quindi, portare alla co-gelazione o all'auto-organizzazione delle fibre. In tutti gli altri casi, il *guest* presente all'interno del *network* fibrillare dovrebbe, invece, comportarsi da semplice additivo.¹⁷

Per tutte le fasi gel ottenute sono stati determinati i valori di T_{gel} nelle suddette condizioni ed è stata valutata la risposta all'irradiazione con ultrasuoni e all'agitazione magnetica dei gel bicomponente. I risultati ottenuti sono riportati nella tabella sottostante.

Tabella 3: Valori di T_{gel} per i sistemi bicomponente di P8-1,5NDS e P8-2,6NDS all'8% (w/w) in propanolo, con rapporto molare 5/1, e loro risposta agli stimoli esterni.

	P8-1,5NDS			P8-2,6NDS		
	T_{gel} (°C) ^a	Comportamento tissotropico	Comportamento Sonotropico	T_{gel} (°C) ^a	Comportamento tissotropico	Comportamento sonotropico
	74	No	No	47	Si	No
Benzene	76	No	No	44	No	No
Esaffluorobenzene	79	No	No	46	No	No
Antracene	74	No	No	48	No	NE
Pirene	81	Si	Si	72	Si	No
Crisene	83	No	No	49	No	No
Xantone	85	No	No	86	Si	Si
Antrachinone	78	No	Si	47	Si	No
L-Fenilalanina	76	No	No	48	Si	NE
L-Prolina	69	No	No	48	No	No

Si = il gel viene distrutto a seguito dello stimolo e si riforma dopo un periodo di riposo; **No** = il gel viene distrutto a seguito dello stimolo ma non si riforma dopo un periodo di riposo; **NE** = lo stimolo esterno non ha effetto sul materiale, che non si distrugge a seguito della sua azione. ^aI valori di T_{gel} sono riproducibili entro 1 °C.

È bene sottolineare che alcuni dei *guest* scelti, quali **d**, **f**, **g** e **i**, alla concentrazione di utilizzo, risultano insolubili in propanolo, anche alla sua temperatura di ebollizione. In questi casi, la soluzione calda, prima di essere posta, a riposo, in frigorifero è stata agitata al fine di sospendere la quantità di *guest* rimasto indisciolto. In tutti i casi in cui si è assistito alla formazione dei gel, questi risultavano macroscopicamente omogenei, anche in presenza dei *guest* parzialmente solubili. Dai valori di T_{gel} si osserva che solo pochi *guest* sono in grado di influenzare la stabilità termica dei materiali ottenuti. In particolare, pare che la presenza di specie con una più estesa superficie π porti alla formazione di un *network* più stabile; mentre le molecole di piccole dimensioni, quali la L-prolina e il benzene, portano alla destabilizzazione dei gel del **P8-1,5NDS** e del **P8-2,6NDS**, rispettivamente. Al fine di rendere più immediata la visualizzazione dell'entità di tale effetto le differenze tra la temperatura di fusione di ciascun sistema bicomponente e quella del *gelator* puro ($\Delta T_{gel} = T_{gel(bicomponente)} - T_{gel(puro)}$) sono state riportate nell'istogramma in Figura 13.

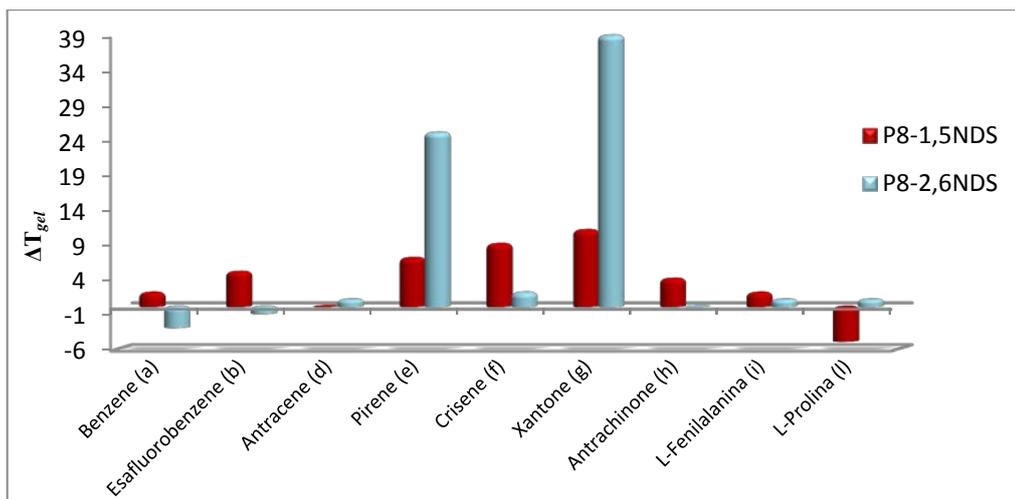


Figura 13: Grafico delle variazioni di T_{gel} per i gel bicomponente rispetto al sistema puro.

L'analisi della Figura 13 e dei dati in Tabella 3 mette in evidenza che l'effetto del *guest* dipende tanto dal *gelator* utilizzato quanto dal substrato scelto. Innanzitutto, indipendentemente dal sale costituente la matrice gelatinosa, il pirene (e) e lo xantone (g) sono i *guest* che hanno sulla stabilità termica dei gel, il maggiore effetto positivo, che, inoltre, è molto più pronunciato quando il [p-xil-(oim)₂][2,6-NDS] è utilizzato come *gelator*. Considerando, invece, i *guest* a ed e, sembra che per entrambi i sali, l'aumento dell'estensione della superficie π comporti un aumento della variazione di stabilità termica del gel bicomponente. Per il sale **P8-1,5NDS**, inoltre, considerando i *guest* a tre anelli condensati, pare che, anche la sostituzione sull'anello centrale, passando dall'antracene allo xantone e all'antrachinone, abbia un effetto stabilizzante sulle fasi gel ottenute. Infine, in riferimento alla destabilizzazione che la presenza della L-prolina induce sul gel di questo sale, questa potrebbe essere dovuta al fatto che il substrato considerato è l'unico, tra quelli utilizzati, avente uno scheletro totalmente alifatico. Inoltre, insieme alla L-fenilalanina, è in grado di dar vita alla formazione di legami a idrogeno che potrebbero competere con quelli che si instaurano tra le molecole di *gelator*. Per questi motivi, la sua presenza in soluzione, nel corso dell'accrescimento dei polimeri supramolecolari, potrebbe causare una perdita delle interazioni utili alla formazione degli aggregati.

Per quanto riguarda l'effetto degli stimoli esterni, sui sistemi bicomponente, questo è analogo a quello precedentemente descritto per i gel monocomponente. Infatti, ancora una volta i gel del sale **P8-2,6NDS** hanno mostrato la maggiore tendenza ad auto-ripararsi. La possibile spiegazione a tale osservazione è già stata fornita in riferimento ai gel composti dai due *gelator* puri e sembra essere valida anche in questo caso. La presenza di *guest* con una elevata superficie π , quali il pirene e l'antrachinone, sembra facilitare il processo di riformazione della rete fibrillare a seguito della sua distruzione indotta dallo stimolo esterno, anche per il sale **P8-1,5NDS**. Questo dato indica il significativo effetto delle interazioni π - π nella formazione della matrice gelatinosa costituita dai sali utilizzati in questa tesi.

Al fine di valutare, come la quantità di *guest* aggiunto influisce sulla stabilità termica dei gel studiati è stata condotta un'indagine al variare del rapporto molare tra *guest* e *gelator*. Nella fattispecie, sono stati scelti, quali sistemi modello i gel bicomponente *gelator*/xantone (**P8-1,5NDS/h** e **P8-2,6NDS/h**), *gelator*/pirene (**P8-1,5NDS/e** e **P8-2,6NDS/e**), *gelator*/esafluorobenzene (**P8-1,5NDS/b** e **P8-2,6NDS/b**), che sono quelli per i quali è stato osservato il maggiore effetto stabilizzante del substrato, e *gelator*/L-prolina (**P8-1,5NDS/l**) per il quale, invece, l'aggiunta del *guest* comportava una destabilizzazione della fase gel. I risultati ottenuti per ciascun gel bicomponente sono stati posti in grafico, riportando i valori di T_{gel} in funzione di $n_{guest}/n_{gelator}$ (Figura 14). Nella maggior parte dei casi il rapporto molare limite considerato è stato pari a 12/1, in quanto, rapporti superiori potevano non essere rappresentativi del sistema gelificante studiato. Inoltre, raramente, nell'utilizzo di gel bicomponente come mezzi di reazione è richiesto l'utilizzo di rapporti così elevati.

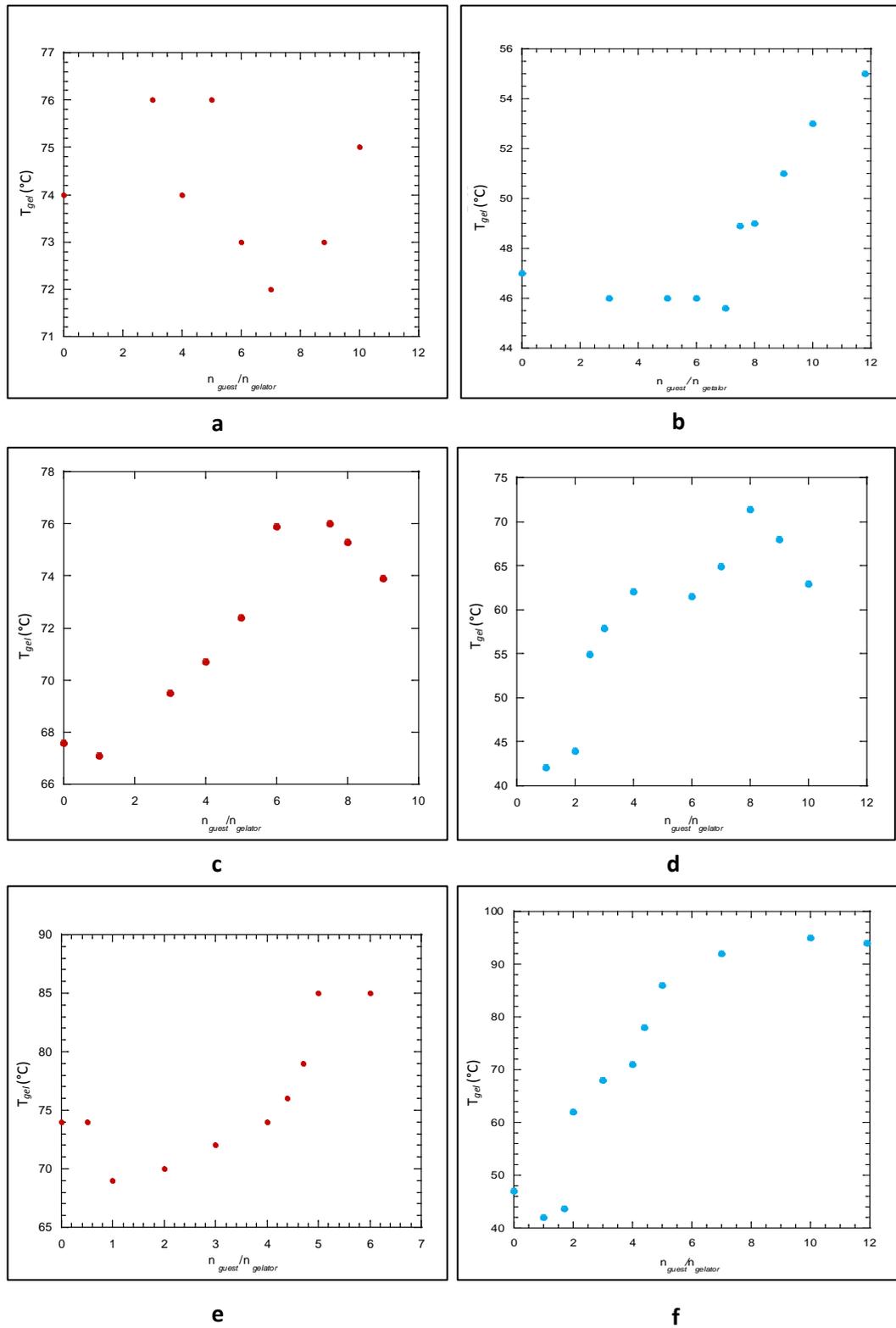


Figura 14: Grafici della variazione di T_{gel} con il rapporto $n_{guest}/n_{gelator}$ per i sistemi a) P8-1,5NDS/b, b) P8-2,6NDS/b, c) P8-1,5NDS/e, d) P8-2,6NDS/e, e) P8-1,5NDS/h e f) P8-2,6NDS/h.

Ancora una volta, i dati ottenuti mettono in luce un effetto, sul sistema bicomponente studiato, che dipende sia dal sale scelto che dal substrato utilizzato.

In generale, con la sola eccezione del sistema **P8-1,5NDS/b**, si può notare che l'aumento della quantità di *guest* aggiunto porta ad un incremento della stabilizzazione della fase gel. L'eccezione relativa alla presenza dell'esafuorobenzene nel sale avente quale anione l'[1,5-NDS²⁻] sembra dovuta al piccolo *range* di temperatura in cui oscillano i valori di T_{gel} , che non consente di determinare un andamento rappresentativo dei dati (Figura 14a). Per l'analogo sistema, avente come *gelator* il sale **P8-2,6NDS**, invece, sembra che la stabilità termica aumenti repentinamente all'aumentare della quantità di esafuorobenzene aggiunta (Figura 14b). È interessante notare, per gli altri materiali studiati, che una volta raggiunto il valore massimo di stabilizzazione ciascun sistema reagisce in maniera differente ad un ulteriore aumento della quantità di substrato aggiunta. Infatti, se per i sistemi di entrambi i sali, contenenti il pirene (Figura 14c-d) a valori elevati di rapporto molare (> 6) si ha una destabilizzazione del gel ottenuto, nel caso dei gel contenenti lo xantone (Figura 14e-f), raggiunto il massimo valore di T_{gel} la stabilità termica dei materiali diventa indipendente dal rapporto molare tra il *guest* e il *gelator*. In riferimento, invece, all'effetto destabilizzante della L-prolina sul gel del [p-xil-(oim)₂][1,5-NDS] tale effetto raggiunge un valore massimo ad un rapporto molare pari a circa 3/1. Raggiunto tale punto l'ulteriore aggiunta di *guest* sembra causare un nuovo incremento della stabilità termica del materiale (Figura 15).

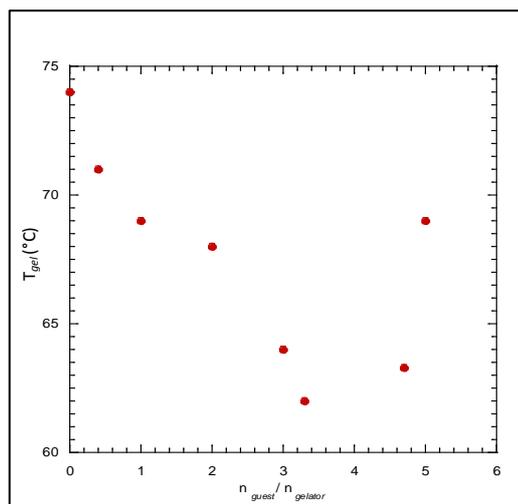


Figura 15: Grafico della variazione di T_{gel} in funzione del rapporto molare tra L-Prolina e $[p\text{-xil}-(\text{oim})_2][1,5\text{-NDS}]$ (P8-1,5NDS/I).

Al fine di comprendere l'effetto della presenza dei diversi *guest* sul processo di gelazione e sulle dimensioni degli aggregati formati, abbiamo scelto di condurre, anche in questo caso, l'indagine RLS, monitorando il processo di formazione delle diverse fasi gel. A tale scopo è stato scelto, come sistema modello quello contenente il sale **P8-1,5NDS**, che era caratterizzato da processi cinetici più veloci e aggregati di più grandi dimensioni. Questo permetteva di lavorare con una scala di intensità RLS più ampia e, per tal motivo, più indicativa delle differenze che hanno luogo nei diversi sistemi bicomponente. Il confronto tra le curve cinetiche registrate è riportato in Figura 16a e, per una più immediata visualizzazione dei risultati ottenuti, i valori di intensità al massimo della banda RLS dei sistemi all'equilibrio sono raccolti in Figura 16b.

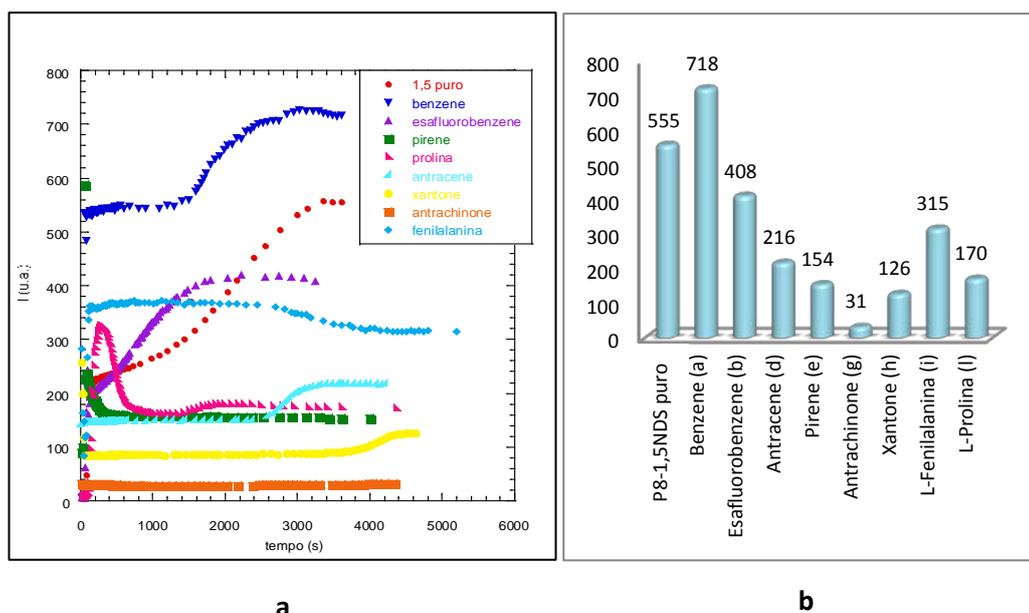


Figura 16: a) Confronto delle curve cinetiche di formazione RLS e b) grafico delle intensità RLS all'equilibrio, per i gel bicomponente P8-1,5NDS/guest.

Come si può osservare dalla Figura 16, la presenza dei *guest*, con la sola eccezione del benzene, il più piccolo tra i substrati aromatici scelti, porta alla formazione di aggregati di più piccole dimensioni rispetto a quelli ottenuti in presenza del *gelator* puro. Per chiarezza, è giusto sottolineare che la cinetica del sistema **P8-1,5NDS/f** non è stata condotta a causa dell'insolubilità del *guest* che non permetteva l'ottenimento di un campione rappresentativo del gel in esame, all'interno della cuvetta di misura. L'analisi dei dati può essere effettuata confrontando i sistemi tra loro analoghi con la traccia cinetica del sale puro. In particolare, in Figura 17a sono riportate le curve cinetiche dei sistemi **P8-1,5NDS/a**, **P8-1,5NDS/d** e **P8-1,5NDS/e**, che permettono di valutare l'effetto dovuto all'aumento della superficie π del *guest*; invece, l'effetto della distribuzione della densità elettronica sull'anello benzenico è mostrato in Figura 17b. A parità di numero di anelli condensati, l'effetto dovuto alla diversa sostituzione sull'anello centrale passando dall'antracene (**d**) all'antrachinone (**g**) e allo xantone (**h**), può essere valutato dal confronto dei grafici in Figura 17c. Infine, le curve dei gel bicomponente ottenuti in presenza delle due molecole chirali, capaci di donare legami a idrogeno, sono riportate in Figura 17d.

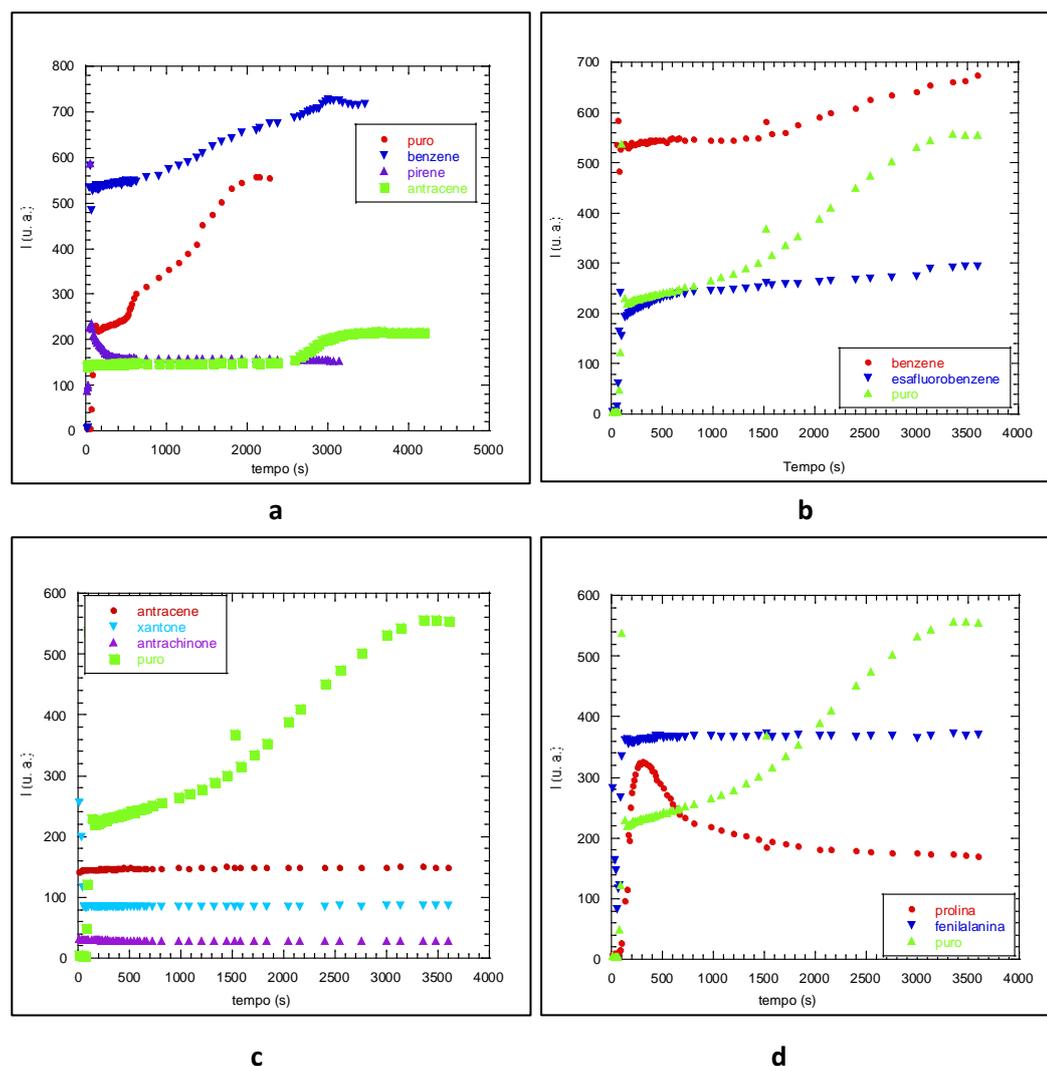
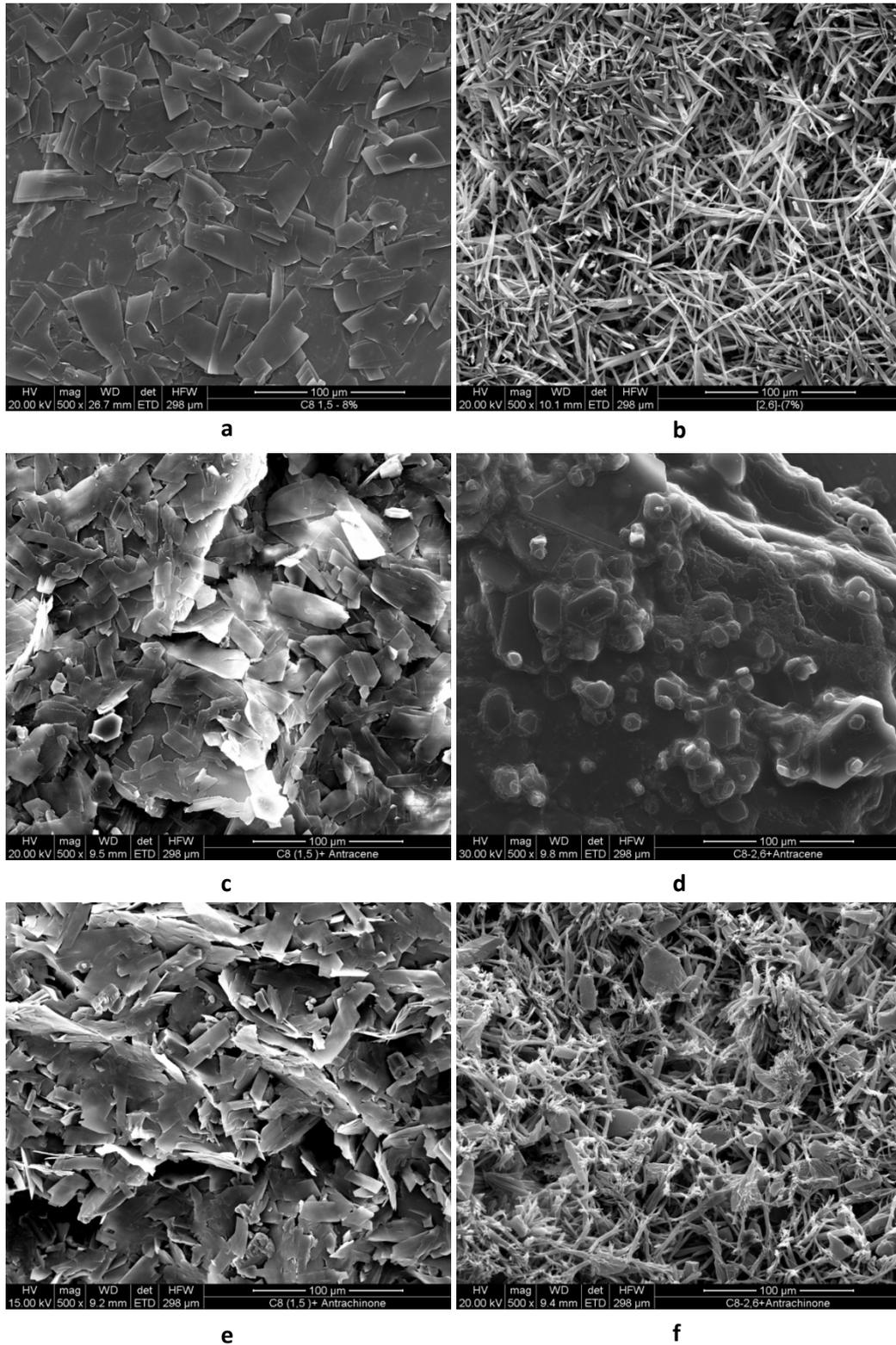


Figura 17: Confronto delle tracce cinetiche relative alla formazione di gel bicomponente in presenza di *guest* con a) estensione della superficie π crescente, b) distribuzione opposta della densità elettronica sul *core* centrale, c) stesso numero di anelli condensati ma diversa sostituzione, d) centri chirali e diversa capacità di donare legami a idrogeno.

Per quanto riguarda la prima immagine (Figura 17a) è possibile osservare che all'aumentare dell'estensione della superficie π del *guest* utilizzato il sistema è in grado di formare aggregati di dimensioni via via più piccole. Sebbene, come suggerito anche dall'aumento della stabilità termica dei gel bicomponente, l'aumento della superficie aromatica dovrebbe comportare un incremento delle interazioni π - π utili all'accrescimento della rete fibrillare, con essa aumenta anche l'area della molecola scelta come *guest*. Questo, pare indurre nel *gelator* una minore capacità di accrescere le dimensioni degli aggregati cui dà vita. Anche la variazione della distribuzione della densità elettronica (Figura 17b), indotta dalla

sostituzione degli atomi di idrogeno con atomi di fluoro sull'anello benzenico, porta ad una diminuzione della dimensione degli aggregati, nonostante i gel contenenti l'esfluorobenzene siano termicamente più stabili di quelli in cui è presente il benzene. Questo comportamento permette di ipotizzare che, a dispetto di quanto si possa immaginare, la formazione di aggregati più estesi non è garanzia della formazione di materiali più stabili. Pertanto, come era stato discusso anche in riferimento ai Liquidi Ionici, è evidente che le proprietà delle fasi gel sono il risultato di un bilancio di diverse interazioni che agiscono in maniera differente sul processo di *self-assembly* e sulla possibilità di formare aggregati supramolecolari, nonostante le analogie strutturali delle specie scelte, sia come *guest* che come *gelator*. Per quanto riguarda i *guest* a tre anelli condensati (Figura 17c) le dimensioni degli aggregati diminuiscono nell'ordine: antracene > xantone > antrachinone indicando che la sostituzione sull'anello centrale ha un effetto significativo sulle dimensioni degli aggregati. Inoltre, il processo di formazione del gel per questi *guest* è molto più veloce di quello osservato per tutti gli altri substrati, infatti non consente di ottenere l'intera traccia cinetica ma soltanto le dimensioni degli aggregati all'equilibrio. Infine, considerando, in Figura 17d, i due amminoacidi si osserva che la presenza della L-fenilalanina porta alla formazione di aggregati più estesi di quelli che si ottengono in presenza della L-prolina. Inoltre, la L-prolina è, l'unico tra i *guest* utilizzati ad indurre una variazione nella forma della traccia cinetica che, in questo caso, diventa paragonabile a quella discussa per i gel del sale **P8-2,6NDS**. Questi risultati sono in accordo con l'importanza delle interazioni di tipo π - π nell'accrescimento delle fibre che compongono il gel, che vengono a mancare quando è utilizzato un substrato alifatico quale la L-prolina. Tuttavia, tenendo a mente quanto osservato, in Figura 17a, circa l'effetto del pirene sulle dimensioni degli aggregati, la presenza di una porzione aromatica nel *guest* non è sufficiente a spiegare la formazione di aggregati di più grandi dimensioni. A tal proposito, probabilmente, anche la maggiore tendenza a donare legami a idrogeno, del gruppo amminico primario presente nel *guest* **1**, rispetto a quello secondario della L-prolina, permette al *gelator* di accrescere maggiormente le dimensioni delle fibre formate. Allo scopo di comprendere come questi risultati fossero indicativi della variazione di morfologia dei materiali preparati, sono state registrate le immagini SEM dei

gel bicomponente di entrambi i sali con quei *guest* che sono risultati particolarmente interessanti dal punto di vista delle variazioni delle proprietà, che inducevano sul gel stesso. In particolare i sistemi analizzati sono stati *gelator*/antracene, *gelator*/antrachinone, *gelator*/xantone e *gelator*/L-prolina, le cui immagini sono riportate in Figura 18.



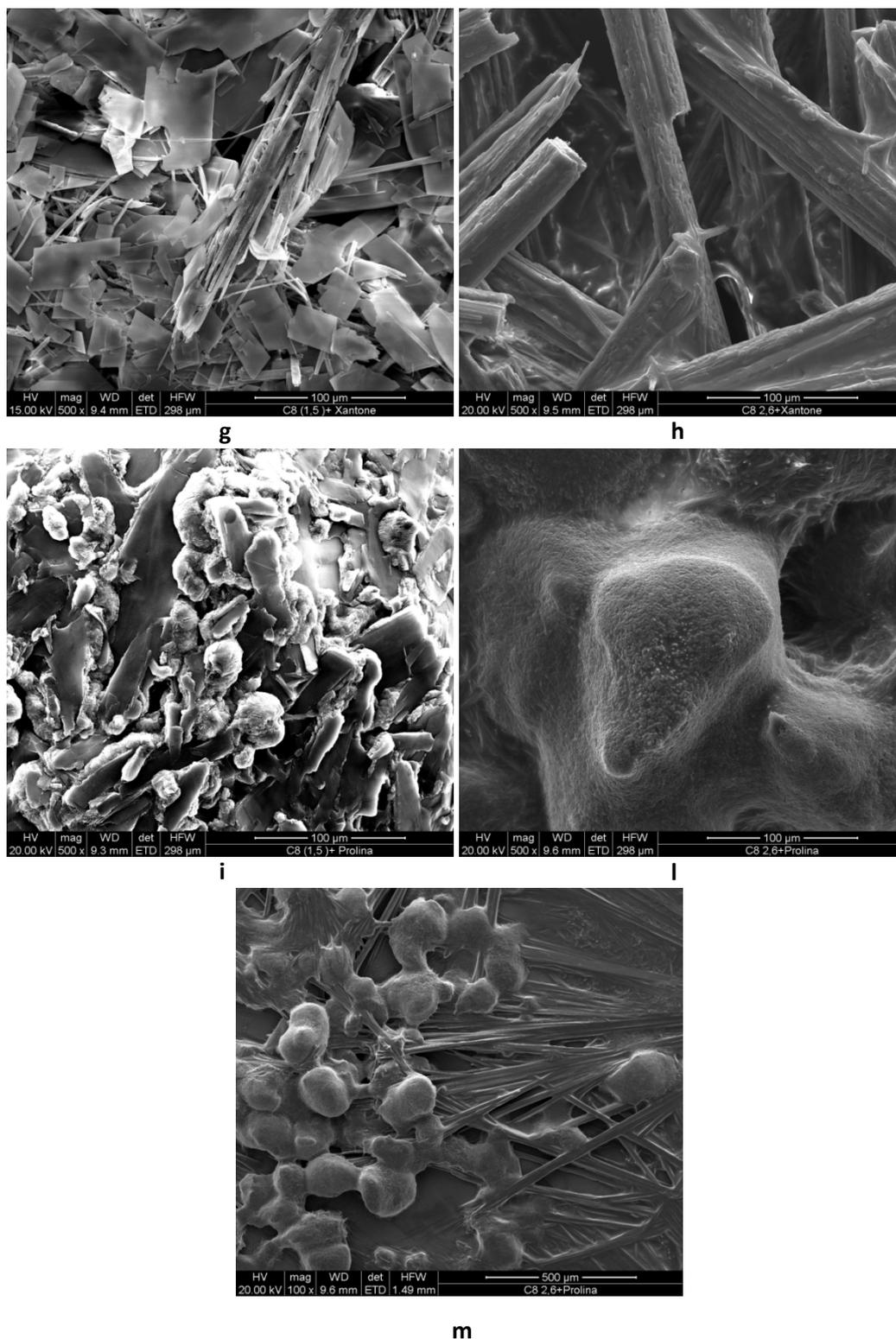
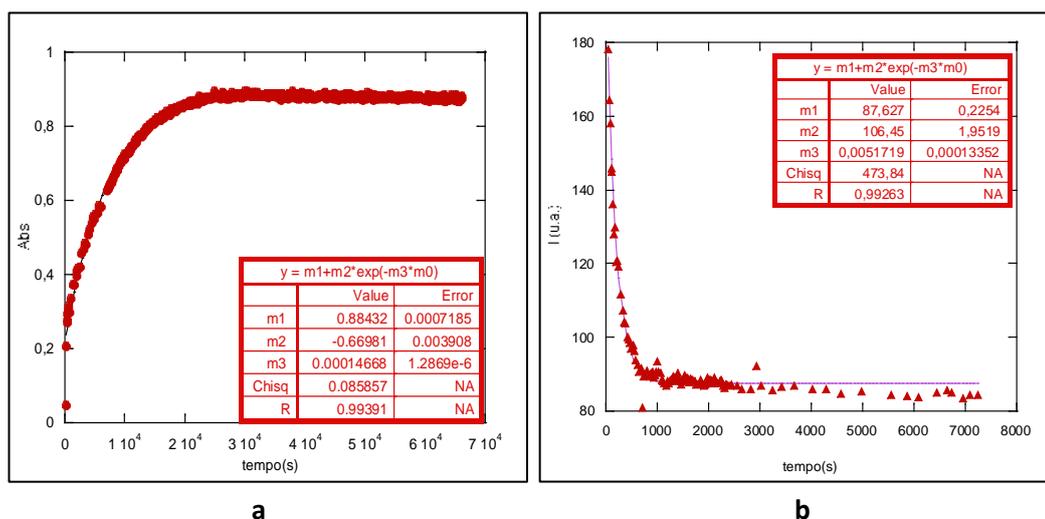


Figura 18: Immagini SEM per i sistemi a) P8-1,5NDS, b) P8-2,6NDS, c) P8-1,5NDS/d, d) P8-2,6NDS/d, e) P8-1,5NDS/g, f) P8-2,6NDS/g, g) P8-1,5NDS/h, h) P8-2,6NDS/h, i) P8-1,5NDS/l, l) P8-2,6NDS/l all'8% (w/w) in propanolo a 100 μm e m) P8-2,6NDS/l a 500 μm .

È bene osservare che, in generale, l'introduzione del *guest*, così come accadeva in risposta al cambio di solvente, non comporta una significativa variazione di morfologia che, nel caso dei gel di **P8-1,5NDS** è di tipo lamellare, mentre nel caso di **P8-2,6NDS**, con la sola eccezione del sistema **P8-2,6NDS/d** (Figura 18d), rimane pressoché fibrillare. Per quanto riguarda i gel del sale **P8-1,5NDS**, nella fattispecie, la presenza di antracene e antrachinone sembra portare alla formazione di un *network* di lamelle più disorganizzato e meno interconnesso, di quello mostrato dal *gelator* puro (Figure 18a-c-e). In accordo con quanto riportato in letteratura e con quanto ipotizzato circa il verificarsi di un processo di co-gelazione, che porta alla formazione di fibre combinate tra sale e xantone, le Figure 18g-h, mostrano, rispettivamente, una matrice lamellare all'interno della quale sono presenti fasci di fibre del sale **P8-1,5NDS** e del substrato e una struttura costituita da fasci di fibre che si organizzano a formare architetture cilindriche, con il sale **P8-2,6NDS**. Invece, in presenza di L-prolina, per entrambi i sali si osserva la presenza di aggregati sferulitici inseriti nella matrice gelatinosa (Figure 18i-l-m). Infine, in riferimento al sale **P8-2,6NDS**, la presenza dell'antracene porta alla formazione di una struttura continua, molto compatta, che non permette l'individuazione di aggregati aventi una forma caratteristica, mentre in presenza di antrachinone, si nota la formazione di strutture lamellari disperse all'interno della matrice fibrosa (Figure 18 d-f, rispettivamente).

Come ripetuto più volte, lo studio, fin qui condotto è finalizzato all'utilizzo delle fasi gel ottenute come nuovi mezzi di reazione. Per tale motivo, si è deciso di studiare i processi di estrazione dei diversi *guest* dalle fasi gel che li contengono. Le informazioni fornite da questo studio, sono, inoltre indicative della possibilità di utilizzare questi materiali come sistemi a rilascio controllato. In particolar modo, sono state studiate le cinetiche di estrazione via UV-vis e tramite RLS, al variare del *gelator*, del *guest*, del solvente di estrazione e della superficie di contatto tra il gel e il solvente. L'indagine UV-vis è stata condotta, facendo formare sul fondo delle cuvette una quantità nota di gel bicomponente, iniettando, delicatamente, un ugual volume di solvente sulla sommità della fase gel e monitorando l'incremento della concentrazione di *guest* nella soluzione surnatante in funzione del tempo. Il volume da utilizzare è stato scelto in modo tale che la

radiazione incidente attraversasse solo la fase liquida e non quella gel. Il campione per le cinetiche RLS è stato preparato allo stesso modo, ma in questo caso sono stati monitorati i cambiamenti delle dimensioni degli aggregati, costituenti la fase gel, indotti dall'estrazione del *guest*. In entrambi i casi le cinetiche sono state seguite fino a che non si aveva più una significativa variazione della grandezza osservata. Una tipica traccia cinetica per l'indagine UV-vis è riportata in Figura 19a, unitamente a una tipica curva cinetica di estrazione RLS (Figura 19b) e all'unica eccezione ottenuta per il sistema **P8-1,5NDS/a**, per via RLS (Figura 19c). È bene sottolineare che, per lo studio condotto via RLS i campioni sono stati preparati, in analogia alle condizioni utilizzate per l'intero studio fin qui condotto, ad una concentrazione di *gelator* pari all'8% (w/w) e un rapporto molare tra *guest* e sale pari a 5/1, per tutti i substrati. Invece, per l'indagine UV-vis, la concentrazione di *guest* utilizzata per ciascun campione è stata scelta in maniera tale che venisse rispettata, in tutti i casi, la legge di Lambert-Beer e, pertanto, le concentrazioni utilizzate differiscono al variare del *guest*. Inoltre, tale indagine è stata condotta solo per i substrati che presentavano un assorbimento significativo, in una zona dello spettro dove, invece, il *gelator* non assorbiva, al fine di evitare la possibile interferenza della banda del sale eventualmente disciolto nel solvente surnatante.



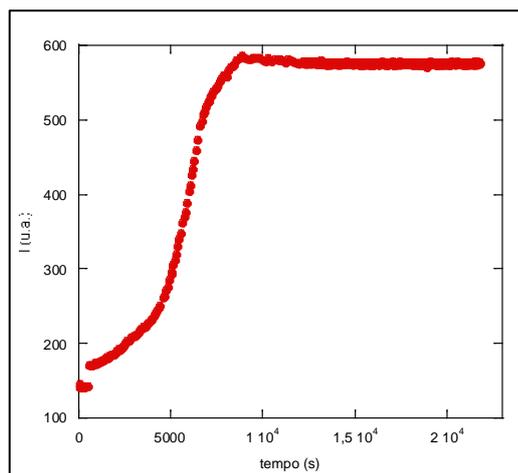

c

Figura 19: Cinetiche di estrazione con propanolo del sistema P8-1,5NDS/antracene ottenute tramite misure a) UV-vis e b) RLS e c) cinetica di estrazione RLS del sistema P8-1,5NDS/a.

Per prima cosa, analizziamo i dati ottenuti tramite l'indagine UV-vis. I valori delle costanti cinetiche determinate in funzione del *guest* scelto sono riportate in Tabella 4. Anche in questo caso i risultati possono essere discussi sulla base delle analogie strutturali tra i *guest*. Inoltre, come è possibile osservare dai dati presenti in tabella, la velocità del processo di estrazione è funzione, anche, del sale utilizzato.

Tabella 4: Costanti cinetiche determinate via UV-vis per il processo di estrazione dei *guest* con propanolo.

	P8-1,5NDS		P8-2,6NDS	
	Concentrazione (M)	$10^6 \cdot k$ (s^{-1})	Concentrazione (M)	$10^6 \cdot k$ (s^{-1})
Antracene	$1.40 \cdot 10^{-4}$	147 ± 1	$1.40 \cdot 10^{-4}$	77 ± 1
Pirene	$3.14 \cdot 10^{-5}$	63 ± 1	$3.15 \cdot 10^{-5}$	63 ± 1
Xantone	$1.29 \cdot 10^{-4}$	86 ± 1	$1.29 \cdot 10^{-4}$	56 ± 1
Antrachinone	$1.37 \cdot 10^{-4}$	69 ± 1	$1.37 \cdot 10^{-4}$	69 ± 1

L'estensione della superficie π del *guest* influenza anche la velocità del processo di estrazione; infatti, tale velocità diminuisce passando dall'antracene al pirene. Questo potrebbe essere dovuto alla minore solubilità della specie più apolare, contenente un maggior numero di anelli condensati, in propanolo. Inoltre, com'è

possibile notare dalla stabilità termica discussa in precedenza, i gel contenenti il pirene sono caratterizzati da elevati valori di T_{gel} quindi, al loro interno dovrebbero operare interazioni più forti tra il *gelator* e il *guest*, che rallentano il rilascio di quest'ultimo. Considerando, invece, i *guest* a tre anelli condensati, l'effetto della sostituzione sull'anello centrale è diverso a seconda del *gelator* scelto. In particolare, per il sale **P8-1,5NDS** i valori delle costanti cinetiche seguono l'ordine: antracene > xantone > antrachinone, mentre, per il sale **P8-2,6NDS** la velocità di estrazione aumenta secondo la serie: antracene > antrachinone > xantone, indicando, ancora una volta, come il tipo di organizzazione tridimensionale delle molecole di *gelator* influenzi le proprietà del materiale ottenuto.

Com'è facile ipotizzare, anche il solvente di estrazione e l'estensione della superficie di contatto tra *gelator* e solvente, devono avere un ruolo importante nel determinare la velocità di estrazione dei *guest*. Per tale motivo, si è scelto di studiare la cinetica di estrazione in presenza di solventi che differissero per polarità e, a parità di costante dielettrica, per struttura. I solventi scelti, oltre all'1-propanolo, sono stati acetonitrile, acetone e 2-propanolo. Per chiarezza, è bene puntualizzare che si era cercato di condurre tale studio con un numero più elevato di solventi; tuttavia, molti di questi distruggevano la matrice del gel dopo pochi minuti di contatto, e per questo motivo, non si sono rivelati adatti per tale indagine. Per quanto, invece, riguarda la superficie di contatto si è scelto di utilizzare cuvette aventi cammino ottico più piccolo. Come sistema modello è stato scelto quello costituito dal sale **P8-1,5NDS** e dall'antracene. I risultati sono riportati in Tabella 5.

Tabella 5: Costanti cinetiche relative al processo di estrazione dal gel P8-1,5NDS/d al variare del solvente e della superficie di contatto gel/liquido e valori di ϵ .

	Acetonitrile l = 1 cm	Acetone l = 1 cm	1-Propanolo l = 1 cm	2-Propanolo l = 1 cm	1-Propanolo l = 0.2 cm
$10^4 \cdot k$ (s ⁻¹)	3.0 ± 0.1	5.4 ± 0.3	1.47 ± 0.01	0.62 ± 0.01	1.09 ± 0.01
ϵ	36.64	21.01	20.08	20.18	

Dai dati ottenuti si osserva che l'andamento delle costanti cinetiche, al variare del solvente di estrazione, non segue l'ordine della costante dielettrica, indicando, così, che il processo di estrazione non è esclusivamente funzione della polarità del solvente scelto; piuttosto, queste aumentano lungo la serie:

acetone > acetonitrile > 1-propanolo > 2-propanolo.

Pare quindi, che il processo di estrazione sia guidato dal bilancio tra le interazioni *gelator-guest*, *gelator-solvente* e *guest-solvente*. Infatti, anche la semplice differenza nella posizione di sostituzione dell'ossidrilico, passando dall'1-propanolo al 2-propanolo, porta ad una significativa variazione della velocità del processo di estrazione. Questo lascia immaginare una minore capacità del 2-propanolo di inserirsi all'interno della rete fibrillare quando il *guest* è rilasciato. Una diminuzione della velocità di estrazione dell'antracene dal gel **P8-1,5NDS/d** è anche osservata in risposta alla minore area superficiale esposta dal gel al solvente, passando dalla cuvette con spessore 1 cm a quella con cammino ottico da 0.2 cm. I dati cinetici fin qui discussi sono stati confermati tramite l'indagine RLS. Come detto in precedenza, in questo caso lo studio è stato condotto sui gel del sale **P8-1,5NDS** contenenti tutti i *guest*. Purtroppo, però, nel caso dell'esafuorobenzene, della L-fenilalanina e della L-prolina, le variazioni dell'intensità della banda RLS osservate variano in un *range* molto ristretto, non permettendo di ottenere un valore di costante cinetica rappresentativo del processo di estrazione. Probabilmente, le variazioni strutturali, indotte dal rilascio di questi *guest* sul *network* fibrillare sono poco significative o, il processo di riorganizzazione del gel, avviene in tempi non compatibili con quelli di osservazione. Per tutti gli altri *guest*, invece, si osserva una variazione di intensità della banda RLS che segue l'andamento mostrato in Figura 19b, con variazioni significative di intensità nel tempo. Per chiarezza è bene sottolineare che, al fine di monitorare se il processo di riorganizzazione della fase gel fosse dovuto all'assorbimento da parte di quest'ultima del solvente di estrazione, è stata registrata la traccia cinetica per il gel composto dal sale **P8-1,5NDS** puro. In questo caso, le piccole variazioni osservate nel tempo rientrano all'interno dell'errore sperimentale della tecnica d'indagine, lasciando ragionevolmente supporre che le variazioni osservate per i sistemi bicomponente siano dovute

esclusivamente al processo di estrazione. La Figura 19c mostra la traccia cinetica ottenuta per il gel **P8-1,5NDS**/benzene. Questa sembra apparentemente indicare che il processo di rilascio del *guest* porti alla formazione di aggregati di più grandi dimensioni. Tuttavia, è bene ricordare che questo *guest* è il più piccolo, tra quelli aromatici scelti e, pertanto potrebbe avere una maggiore mobilità all'interno del sistema. Per tale motivo, probabilmente la traccia cinetica osservata, in questo caso, è il risultato del processo di estrazione del substrato dalla fase gel a quella liquida e il contemporaneo processo di assorbimento dello stesso dalla soluzione surnatante al gel. Per quanto riguarda gli altri *guest*, i risultati ottenuti, seguono l'andamento già osservato e commentato tramite l'indagine UV-vis, confermando così i dati precedentemente ottenuti e mostrando l'analogia tra le due tecniche utilizzate (Tabella 6 e Figura 20).

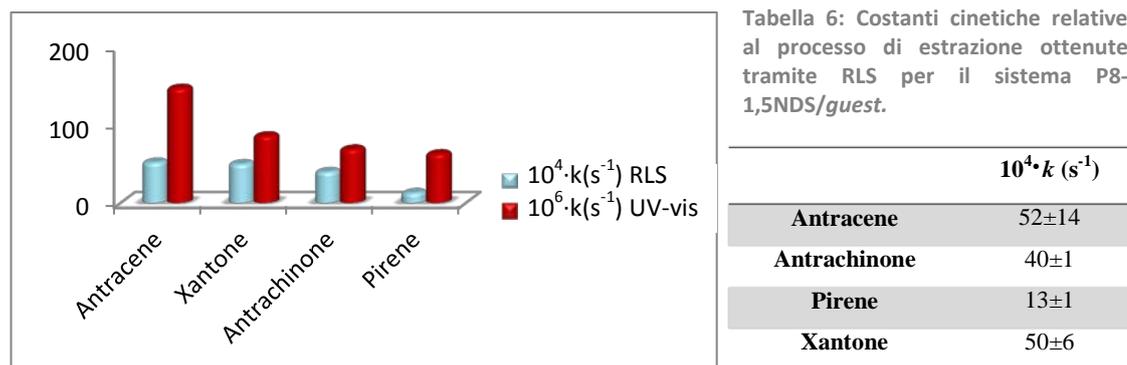


Figura 20: Confronto tra l'andamento delle costanti cinetiche relative al processo di estrazione del sistema P8-1,5NDS/*guest* ottenute tramite RLS e spettroscopia UV-vis.

Nota la tendenza a gelificare dei sali **P8-1,5NDS** e **P8-2,6NDS** e studiato l'effetto che la struttura del catione e dell'anione ha sulle proprietà dei materiali ottenuti, ci siamo interessati all'effetto che l'aumento delle interazioni di van der Waals tra le catene alchiliche del catione ha sulla capacità dei sali di dar vita a fasi gel. Per tale motivo sono stati scelti i sali **P10-Br** e **P12-Br**. Questi differiscono per la lunghezza della catena alchilica che, nel primo caso è costituita da dieci atomi di carbonio, mentre, nel secondo, da dodici. I sali **P12-Br** e **P12-BF₄**, invece, differiscono per l'anione che li costituisce. In particolare, sono stati scelti

bromuro e tetrafluoroborato, due monoanioni classici nell'ambito dei Liquidi Ionici, che differiscono per dimensione e abilità coordinante. Anche in questo caso la tendenza dei sali a dar vita a fasi gel è stata indagata in diversi solventi polari, protici e non e in soluzioni acqua/ciclodestrina (CD). Ancora una volta, per le fasi gel ottenute è stata studiata la stabilità termica in funzione della concentrazione e la capacità dei materiali di auto-ripararsi. Il processo di formazione del gel, oltre che per via RLS, è stato studiato tramite misure di opacità e la morfologia dei materiali ottenuti, è stata analizzata tramite SEM. L'opacità è una tecnica utilizzata per determinare il grado di cristallinità di materiali gelatinosi ed è correlata alla presenza di nanostrutture polidisperse all'interno della fase gel. In particolare, l'esistenza di fibre e di giunzioni tra esse, aventi dimensioni e distanze compatibili con la lunghezza d'onda della radiazione UV-vis, causa la diffrazione di quest'ultima da parte delle matrici gelatinose che essa attraversa. Nel corso di una misura cinetica di opacità, come abbiamo già visto commentando le misure RLS, si osserva una prima zona in cui il valore di assorbanza non cambia nel tempo ed è quello previsto dalla legge di Lambert-Beer, per la concentrazione di *gelator* alla quale si conduce la misura stessa. Questa, non appena ha inizio la nucleazione, è seguita da una zona in cui si ha un repentino aumento di assorbanza, che corrisponde al cosiddetto "salto di gelazione". Tale variazione è tanto più ampia quanto più opaco è il materiale studiato. Nel caso di gel trasparenti la variazione di opacità è talmente piccola che il salto di gelazione è quasi impossibile da osservare. Una volta che il gel è formato, l'assorbanza del campione raggiunge un valore costante, che è quello relativo al materiale all'equilibrio o, in alternativa, mostra una graduale diminuzione se le fibre si contraggono a formare gomitoli.¹⁵

Per i gel formati in soluzioni di acqua/ α -CD sono stati condotti anche studi NMR, mono e bidimensionale, analoghi a quelli condotti per studiare l'organizzazione di Liquidi Ionici aventi una porzione aromatica in catena laterale. Questi, insieme a misure polarimetriche, hanno permesso di comprendere come la presenza di questo oligosaccaride ciclico influisce sulla formazione del gel. In particolare, l'utilizzo di un macrociclo costituito da unità zuccherine fa sì che questo sistema sia attivo nei confronti della luce polarizzata. Inoltre, è noto che i cambiamenti

conformazionali, indotti sulla ciclodestrina a seguito della formazione di complessi di inclusione con una specie *guest*, causano una variazione nella rotazione ottica della stessa.¹⁸

*Sali geminali di bisimidazolio come idro- e organogelator*¹⁹

I risultati ottenuti conducendo i *test* di gelazione, sono riportati in Tabella 7. Essi mostrano come i sali, aventi catena alchilica a dieci e dodici atomi di carbonio siano in grado di comportarsi sia da *organogelator* che da *idrogelator*. Ancora una volta, viene messo in luce il ruolo che piccole variazioni strutturali del *gelator* scelto hanno sul processo di gelazione. In particolare, è possibile osservare come, a parità di catione (**P12**²⁺), il passaggio dal bromuro al tetrafluoroborato comporta una perdita dell'abilità del sale di gelificare in soluzioni acquose di α -CD. È bene sottolineare, che sebbene la formazione di fasi gel, sia per il sale **P12-Br** che per **P12-BF₄**, è stata osservata in glicerolo alla stessa CGC, in entrambi i casi i materiali ottenuti, benché stabili a temperatura ambiente, sono risultati talmente *soft* da non permettere la determinazione della temperatura di fusione, a questa concentrazione, tramite il metodo della pallina di piombo. Per tale motivo i valori di T_{gel} riportati in Tabella 7 sono relativi agli stessi gel alla concentrazione del 5%. Invece, a parità di anione, confrontando i sali, **P10-Br** e **P12-Br**, la diminuzione dell'entità delle forze di van der Waals, al diminuire della lunghezza della catena alchilica, si traduce nell'incapacità del sale **P10-Br** di comportarsi da *organogelator*, nella minore stabilità termica dei materiali ottenuti, a parità di solvente, e in un aumento della concentrazione di sale necessaria a indurre la formazione del gel.

Tabella 7: valori di CGC e di T_{gel} , ottenuti per i sali P10-Br, P12-Br e P12-BF₄ nei diversi solventi.

	(P10-Br)		(P12-Br)		(P12-BF ₄)	
	CGC ^a (w/w)	T_{gel} (°C) ^c	CGC ^a (w/w)	T_{gel} (°C) ^c	CGC ^a (w/w)	T_{gel} (°C) ^c
Acqua	GP		GP		GP	
Acqua/ α -CD (1eq)	GP		OG	3.7	37	GP
Acqua/ α -CD (2 eq)	OG	5.0	32	OG	4.0	52
Etanolo	S		S		CP	
Propanolo	S		S		OG	3.2
2-Propanolo	S		S		OG	4.2
Butanolo	S		CP		OG	2.0
Pentanolo	S		S		OG	4.3
Esanolo	GP		GP		GP	
Glicole etilenico	S		OG	2.6	24	OG
Glicerolo	CP		OG	3.3	32 ^b	OG
Acetone	S		OG	4.8	31	S
Acetonitrile	S		OG	4.7	33	S
DMF	S		S		S	
DMSO	S		S		S	

S = solubile; OG = gel opaco; GP = precipitato gelatinoso; CP = precipitato cristallino; ^ain tutti i casi il *range* di concentrazione indagato è compreso tra 1 e 6% (w/w); ^bvalore determinato ad una concentrazione pari al 5% (w/w). ^cI valori di T_{gel} sono riproducibili entro 1 °C.

Per quanto riguarda la formazione degli idrogel, inoltre, si può osservare un'ulteriore differenza tra i sali utilizzati. Infatti, mentre il sale **P10-Br** è in grado di dar vita alla formazione del gel solo in presenza di due equivalenti di α -CD, il sale con catena alchilica più lunga riesce a formare una fase gel stabile, già in presenza di un solo equivalente di *Host*. Inoltre, i materiali ottenuti usando come *gelator*, il sale **P12-Br**, sia in soluzione acquosa che in solventi organici, sono anche risultati tissotropici, indicando, in questo modo una significativa rilevanza delle interazioni di van der Waals, sul processo di aggregazione. Tornando ad analizzare, invece, l'effetto dell'anione, bisogna tenere a mente la maggiore abilità coordinante del bromuro rispetto al tetrafluoroborato e la maggiore tendenza del primo a ricevere legami a idrogeno, come mostrato dai valori di β , riportati in letteratura per i più comuni sali monocationici ($\beta = 0.55$ per [bmim][BF₄] e 0.87 per [bmim][Br]).²⁰ Allo stesso tempo, il raggio dell'anione [BF₄]⁻, risultando paragonabile a quello di [I]⁻,²¹ è notevolmente più grande rispetto a quello di [Br]⁻. Queste differenze tra i due anioni presi in considerazione, portano ad un diverso comportamento dei sali scelti nei diversi solventi. Infatti, pare che l'utilizzo di solventi protici favorisca l'aggregazione del sale caratterizzato dalle minori interazioni anione-solvente. A parità di solvente, per questi due sali, è stato

osservato che la stabilità termica dei materiali ottenuti aumenta notevolmente passando dal sale **P12-Br** al sale **P12-BF₄**, in accordo con la differente capacità dei due anioni di dar vita a interazioni a lungo raggio, che favoriscono l'accrescimento degli aggregati. Tuttavia, è interessante notare l'inversione dell'andamento, in glicerolo e glicole etilenico, dei valori di T_{gel} per i due sali aventi differente anione. La stabilità termica di questi gel, infatti, è maggiore in glicerolo per **P12-Br** e in glicole etilenico per **P12-BF₄**. Questo, probabilmente, è il risultato di un bilancio tra la capacità del solvente di donare legami a idrogeno e quella dell'anione di dar vita a un reticolo tridimensionale. Infine, il sale **P12-Br**, forma organogel in solventi polari aprotici come acetone e acetonitrile, non mostrando però, significative differenze né nella stabilità termica dei materiali ottenuti né nella CGC, confermando, ancora una volta, che il processo di gelazione non è funzione della polarità del solvente scelto.

Per prima cosa, abbiamo cercato di comprendere il ruolo della α -CD nella formazione degli idrogel ottenuti con i sali di dibromo considerati. Come descritto in precedenza, a tale scopo è stata condotta un'indagine polarimetrica, attraverso la quale è stata determinata la rotazione ottica molare della α -CD in presenza dei sali **P10-Br** e **P12-Br**. Considerando che il potere ottico rotatorio può essere influenzato dalla forza ionica del mezzo, abbiamo condotto la misura anche in presenza di due sali, uno organico e uno inorganico, che non dovrebbero dar vita alla formazione di complessi supramolecolari con la α -CD, quali NaBr e Bu₄NBr. È bene puntualizzare che a causa della bassa solubilità in acqua del sale avente la catena alchilica più lunga, non è stato possibile determinare la rotazione ottica molare del campione avente stechiometria **P12-Br**/ α -CD pari a 1/1. In ciascun caso è stata calcolata la differenza tra la rotazione ottica molare della sola ciclodestrina e quella del campione, contenente l'*Host* con i diversi sali ($\Delta\theta$) e i valori ottenuti sono riportati nell'istogramma seguente (Figura 21).

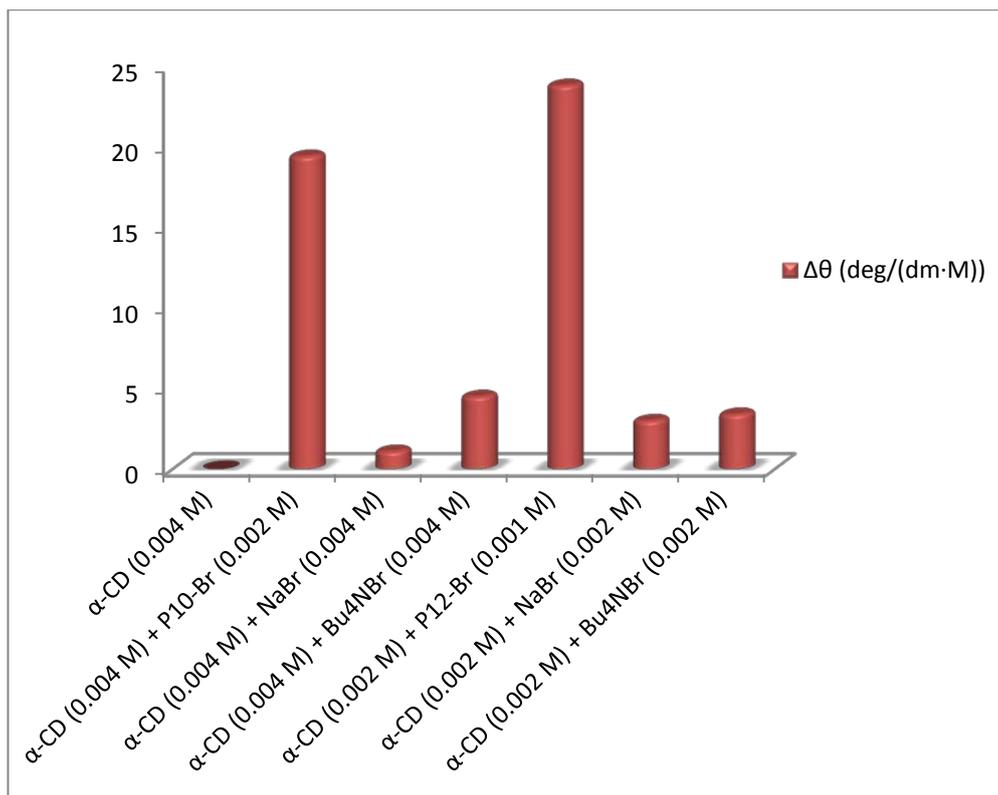


Figura 21: Differenze di rotazione ottica molare rispetto alla α -CD nativa, per i sistemi bicomponente studiati (i valori di rotazione ottica molare sono riproducibili entro 2.0 deg/dm·M).

Come si può osservare, la presenza di NaBr e Bu₄NBr causa solo una piccola variazione nella rotazione ottica della ciclodestrina, che in alcuni casi è all'interno dell'errore sperimentale della tecnica. Invece, considerando i due sali dicationici utilizzati in questo lavoro, si ha una variazione molto più ampia ($\Delta\theta = 19.4$ deg/(dm·M) per **P10-Br** e 23.8 deg/(dm·M) per **P12-Br**). Questo pare indicare che i due sali monocationici sono in grado di interagire con la cavità della ciclodestrina in maniera meno significativa rispetto ai due *gelator*. La natura di tale interazione è stata messa in luce dall'indagine NMR. Infatti, gli spettri ¹H-NMR del sistema α -CD/sale hanno mostrato un allargamento dei picchi relativi alla catena alchilica del catione, insieme alla perdita della molteplicità dei segnali relativi a questi protoni. Allo stesso tempo, si è osservata una variazione di *chemical shift* dei protoni metilenici, verso campi più bassi, di circa 0.11 ppm e dei protoni metilici di circa 0.06 ppm. Gli spettri bidimensionali, 2D ROESY, hanno mostrato che tale variazione è dovuta ad un'interazione delle catene

alchiliche con i protoni in posizione 5 e 3 delle unità zuccherine della CD. Nella fattispecie, dagli spettri riportati in Figura 22, si osserva la presenza di picchi di correlazione tra i protoni del gruppo metilico, a circa 0.97 ppm, con quelli in posizione 5 della α -CD, a 3.44 ppm, e un'interazione tra i protoni a circa 1.57 ppm con quelli in posizione 3 della stessa.

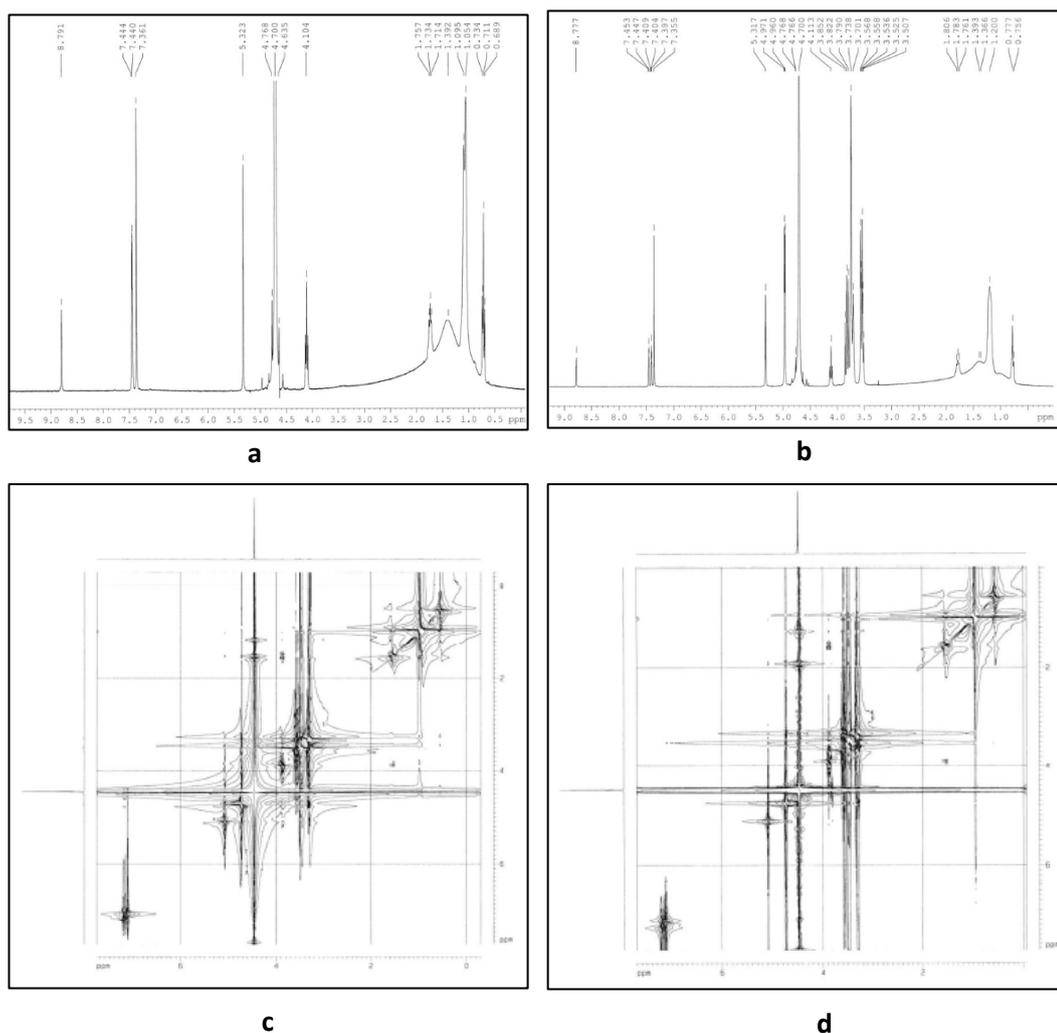
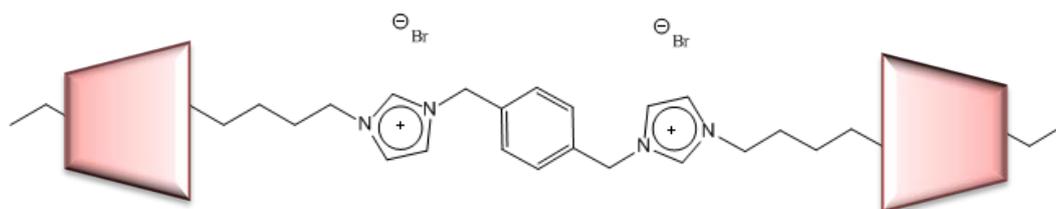


Figura 22: Spettri $^1\text{H-NMR}$ in D_2O di a) P10-Br e b) P10-Br/ α -CD 1/2 e 2D ROESY di c) P10-Br/ α -CD 1/2 e c) P12-Br/ α -CD 1/2.

Considerando le caratteristiche strutturali dei sali scelti e analizzando i risultati appena mostrati, è stato possibile ipotizzare la formazione di complessi supramolecolari in cui le lunghe catene alchiliche, legate agli anelli imidazolici,

sono incluse all'interno della cavità della ciclodestrina. Si ha, così, la formazione di una struttura tipo pseudorotaxano, in cui il catione del sale utilizzato costituisce l'asse, mentre la α -CD funge da ruota (Schema 6). La formazione di questi complessi supramolecolari sembra conferire ai cationi la giusta rigidità strutturale per favorire l'accrescimento delle fibre del gel, lasciando la porzione aromatica disponibile a stabilizzare il polimero supramolecolare tramite interazioni π - π .



Schema 6: Rappresentazione del complesso supramolecolare P10-Br/ α -CD responsabile della formazione degli idrogel.

Gli organogel formati da **P12-Br** e **P12-BF₄**, sono stati invece usati per studiare la dipendenza della stabilità termica dei materiali ottenuti in funzione della concentrazione di *gelator* e il processo di gelazione, per via cinetica. Nella fattispecie, è stato scelto, come solvente, il glicole etilenico grazie alla stabilità dei materiali *soft* cui dà vita con entrambi i sali. I grafici ottenuti riportando i valori di T_{gel} in funzione della concentrazione di sale sono riportati in Figura 23 e, anche in questo caso, sono stati utilizzati per ricavare i valori di ΔH_{fus} per i sistemi presi in esame, secondo l'equazione 2, descritta in precedenza.¹³ I valori delle entalpie di fusione sono risultati pari a 91.5 kJ/mol per **P12-Br** e 76.5 kJ/mol per **P12-BF₄**, in accordo con la maggiore tendenza ad accettare legami a idrogeno da parte dell'anione [Br⁻] rispetto al [BF₄⁻].

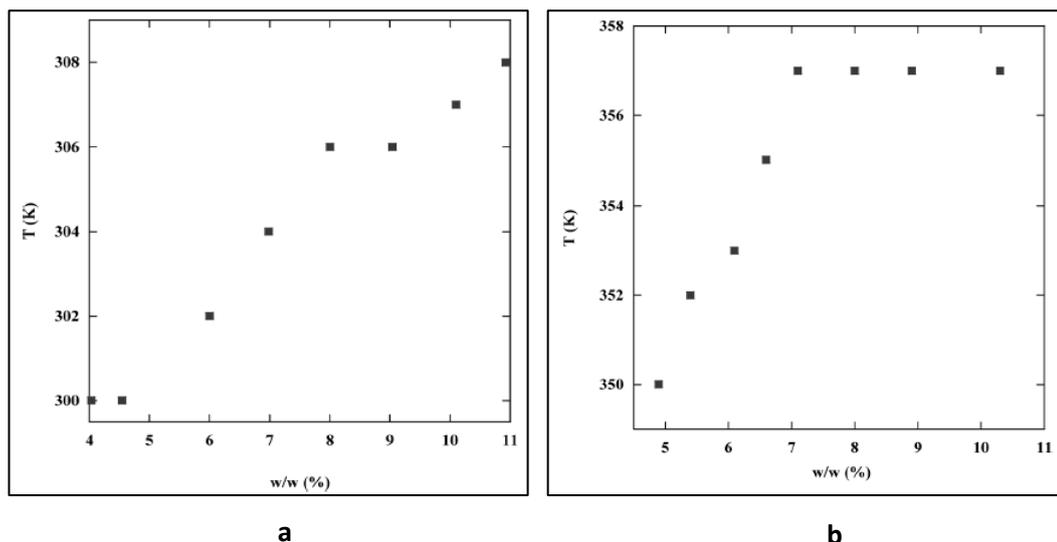


Figura 23: Grafici di T_{gel} in funzione della concentrazione di *gelator* per a) P12-Br e b) P12-BF₄ in glicole etilenico.

Come si può osservare, le curve mostrate in Figura 23 hanno la stessa forma di quella ottenuta per il sale **P8-2,6NDS**, pertanto pare che non avvenga un cambio di morfologia del materiale a seguito dell'aggiunta di quantità crescenti di *gelator*, come invece si osservava per il sale **P8-1,5NDS**. Piuttosto, tutto il sale aggiunto contribuisce alla formazione di un *network* più stabile, fino a giungere, per il sale **P12-BF₄** ad un valore massimo di T_{gel} oltre il quale la stabilità termica diventa indipendente dalla concentrazione. È bene notare che nel caso del sale **P12-Br** tale zona del grafico non è presente per il *range* di concentrazioni studiato. Tuttavia, abbiamo deciso di non incrementare ulteriormente la quantità di sale utilizzato in quanto in letteratura è riportato come i materiali caratterizzati da basse concentrazioni di *gelator* siano più interessanti da un punto di vista applicativo.²² Come detto precedentemente, il processo di formazione delle fasi gel dei due sali che differivano per l'anione, in glicole etilenico, è stato studiato tramite misure RLS. Per le stesse motivazioni descritte in precedenza per i sali aventi catena alchilica a otto atomi di carbonio e dianioni aromatici, le proprietà dei materiali ottenuti al 7% (w/w) sono state studiate anche in presenza di un *guest* organico quale il *Nile Red*. In questo caso, però, la concentrazione di substrato scelta è molto più bassa rispetto a quella utilizzata nei casi precedenti ($1 \cdot 10^{-4}$ M), tanto che questa non influisce, in maniera significativa, sulla stabilità termica dei

materiali ottenuti ($T_{gel} = 31$ e 33 °C per il *gelator* puro e il gel bicomponente, rispettivamente). Piuttosto, in questo studio esso agisce più come una sonda avente proprietà spettroscopiche dipendenti dal microambiente nel quale si trova disciolto, che da vero e proprio *guest*. Le tracce cinetiche ottenute per i due sali puri, al variare della concentrazione di *gelator*, sono riportate in Figura 24. Esse mostrano, anche in questo caso, una significativa dipendenza dall'anione, sia del tipo di processo che porta alla formazione del gel che delle dimensioni degli aggregati ottenuti all'equilibrio. Infatti, mentre per il sale avente anione $[Br^-]$ la traccia cinetica è analoga a quella precedentemente descritta per il sale **P8-2,6NDS**, con una prima zona in cui si ha un tempo necessario alla nucleazione, la formazione di un intermedio di più grandi dimensioni e la contrazione del reticolo fino a giungere all'equilibrio; per il sale **P12-BF₄**, così come avevamo visto per l'**P8-1,5NDS**, la gelazione avviene istantaneamente e mostra un processo a unico *step* (Figura 24b). Ancora una volta, si può osservare, in accordo con quanto già detto, come l'aumento della concentrazione del *gelator*, porti alla formazione di materiali gelatinosi in cui la dimensione degli aggregati caratterizzanti lo stato di equilibrio è via via inferiore. È bene osservare come, quanto ipotizzato circa la dipendenza del tipo di processo che porta alla formazione del gel dalla natura dell'anione utilizzato, sia confermato dalla registrazione delle curve cinetiche anche per gli *idrogelator* aventi anione $[Br^-]$. In tutti i casi considerati, infatti, l'indagine ha mostrato la presenza di due *step* consecutivi nel corso del fenomeno di gelazione per i sali aventi questo anione e differente catione (Figure 24a-c-d).

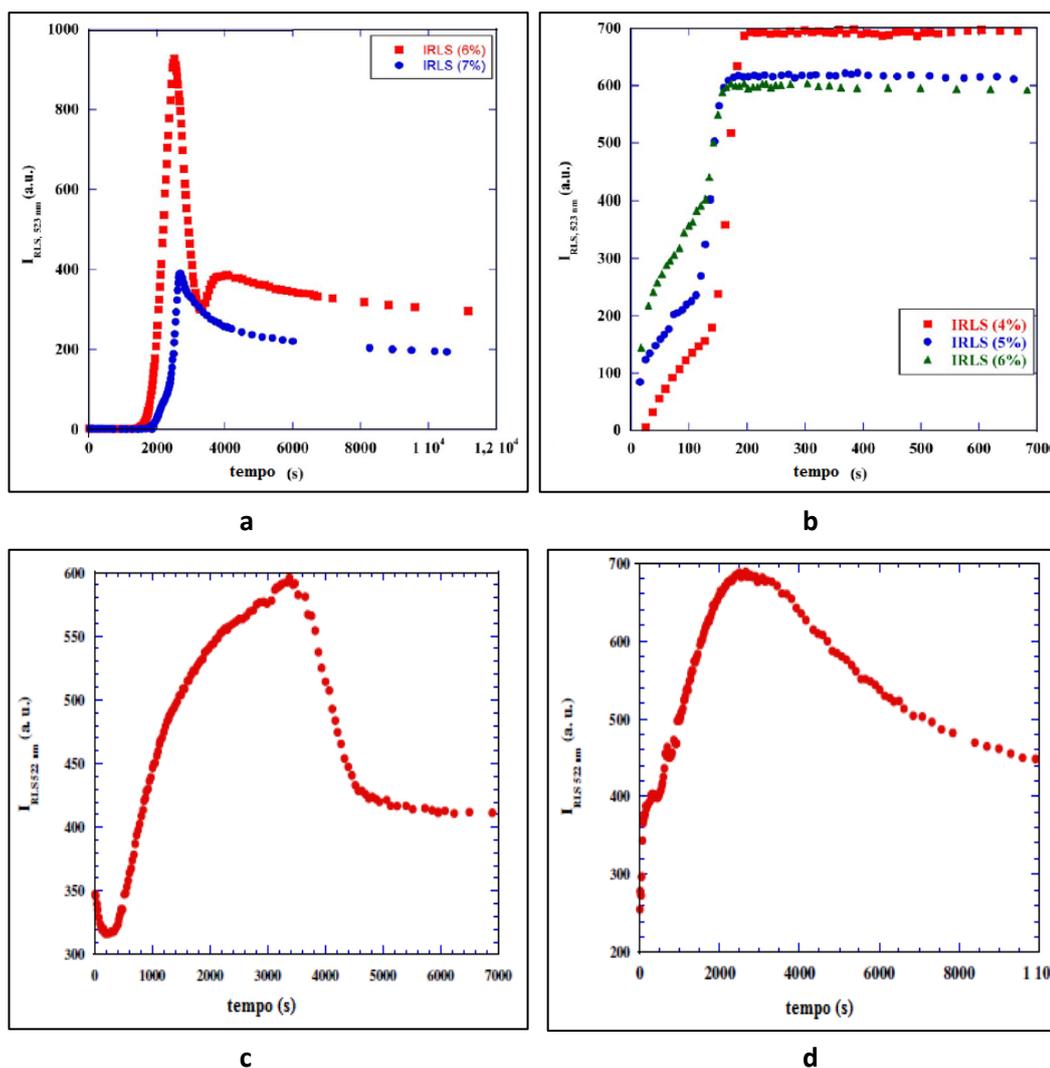


Figura 24: Curve cinetiche RLS di a) P12-Br e b) P12-BF₄ in glicole etilenico e c) P12-Br/ α -CD 1/2 e d) P10-Br/ α -CD 1/2 in acqua.

In riferimento al sistema bicomponente, invece, in Figura 25 sono riportate le curve RLS e di opacità ottenute in presenza del sale **P12-Br** al 7% (w/w), in glicole etilenico, sia nel sistema puro che in presenza del *guest* organico. Anche in questo caso, in accordo con quanto descritto nello studio dei processi di riconoscimento molecolare da fasi gel, l'aggiunta del *Nile Red* nella matrice gelatinosa non ha un effetto sul processo di gelazione, ma sulle dimensioni degli aggregati che compongono il materiale *soft*. Questi, infatti, risultano più piccoli in presenza del *guest* nel materiale all'equilibrio e più grandi nell'intermedio

fibrillare. Inoltre, in Figura 25b, è riportato il confronto tra la misure di opacità dei due sistemi.

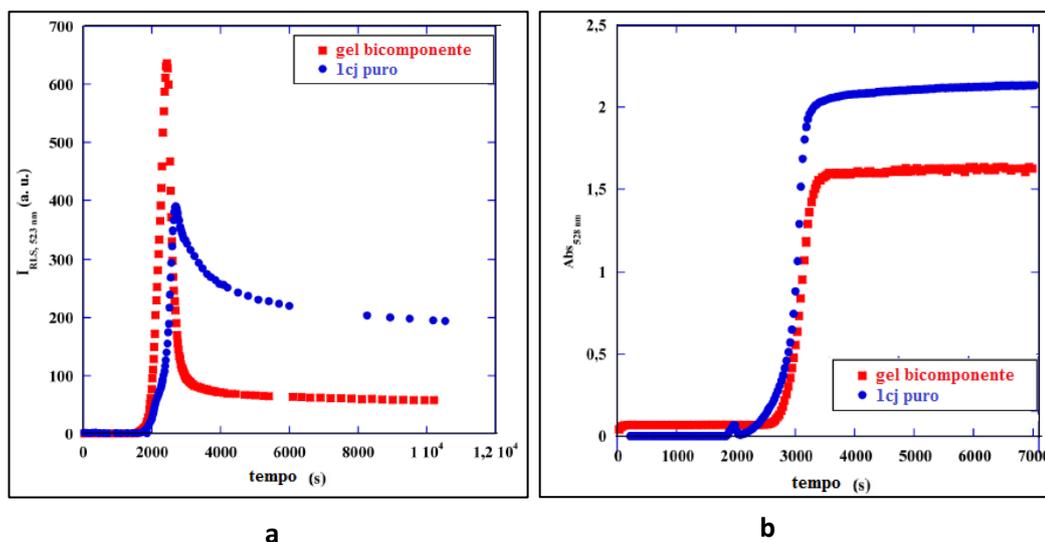
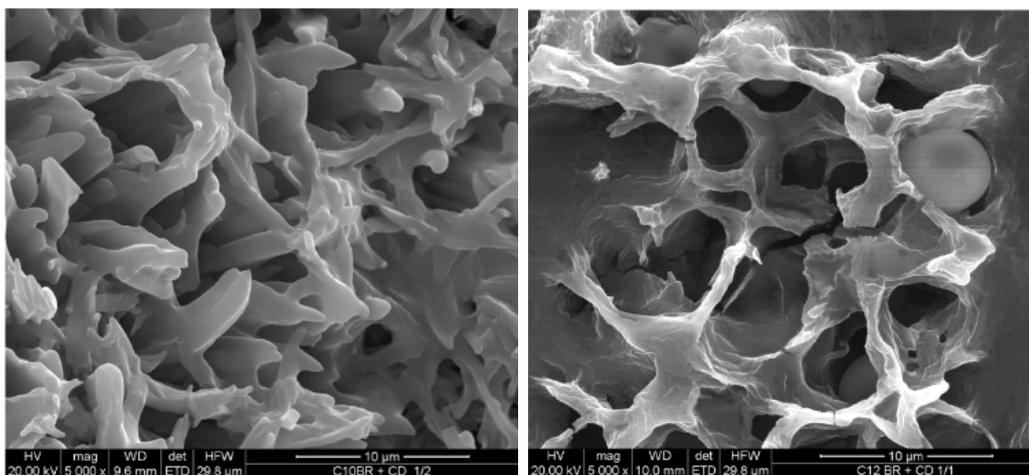


Figura 25: Confronto tra le curve cinetiche a) RLS e b) di opacità del sistema P12-Br al 7% (w/w) in glicole etilenico puro e in presenza di *Nile Red* $1 \cdot 10^{-4}$ M.

Dal confronto tra queste ultime sembra, inoltre, che la presenza del *Nile Red* comporti una diminuzione di opacità del materiale e, di conseguenza, della sua cristallinità.

L'analisi dei risultati ottenuti sembra indicare che nei solventi organici il processo di formazione, che porta alla crescita del polimero supramolecolare e all'ottenimento di matrici gelatinose, sia guidato, principalmente, da interazioni di tipo π - π tra le porzioni aromatiche del catione, favorito, inoltre, dalla complementarità elettronica tra gli anelli imidazolici e quello fenilico. In acqua, invece l'idrofobicità delle lunghe catene alchiliche dovrebbe portare queste ultime ad assumere una conformazione ripiegata che ne minimizza in contatto con il solvente. In questi casi, solo la possibilità di inclusione di queste all'interno della cavità idrofobica della ciclodestrina induce l'estensione delle catene laterali²³ che sembrano, quindi, acquisire la giusta conformazione necessaria alla formazione del gel.

Dal punto di vista morfologico, i materiali ottenuti mostrano un'organizzazione che è fortemente dipendente dal catione e dall'anione costituenti il *gelator*, nonché dal solvente di gelazione. In Figura 26 sono riportate le immagini SEM registrate per i diversi gel ottenuti con i sali **P10-Br**, **P12-Br** e **P12-BF₄**. È bene puntualizzare che le immagini relative al sistema **P12-Br/α-CD1/2** non sono riportate in quanto non è stato possibile ottenere un campione omogeneo e rappresentativo del sistema a seguito della formazione dello xerogel, necessario a condurre l'indagine di microscopia. È interessante notare, nel caso degli idrogel, che nonostante l'ingrandimento maggiore (Figure 26a-b) la morfologia del materiale appaia abbastanza simile; le immagini riportate in Figura 26c-d mettono in luce le differenze dovute alla diversa lunghezza della catena alchilica. Infatti, mentre il sale **P10-Br** mostra un aspetto spugnoso, in cui le architetture di più grandi dimensioni sono composte da un insieme di fibre, quello dell'**P12-Br**, mostra una matrice compatta all'interno della quale sono dispersi aggregati sferici.



a

b

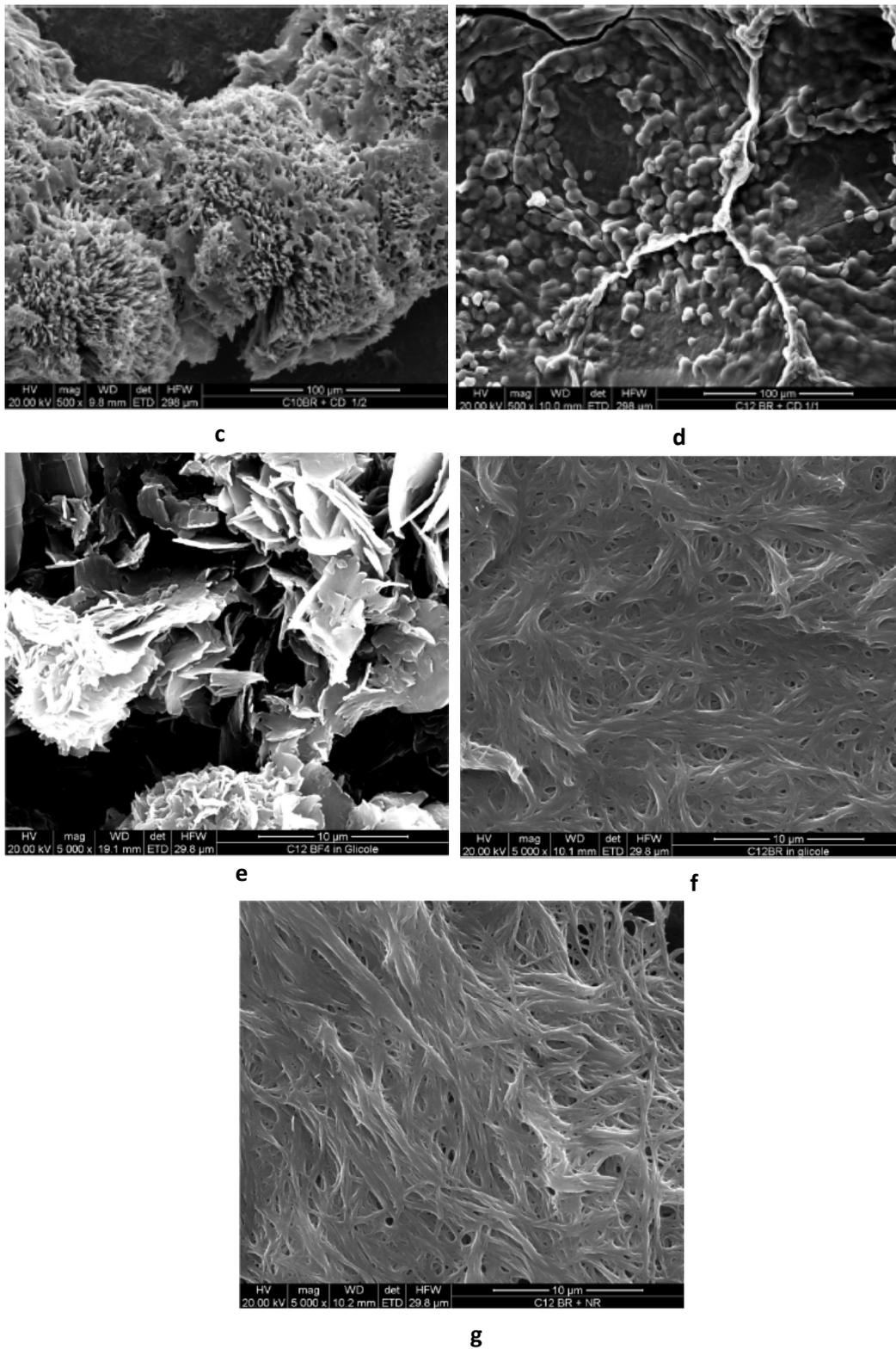


Figura 26: Immagini SEM di a) P10-Br/ α -CD 1/2 in acqua al 5% (w/w), b) P12-Br/ α -CD 1/1 in acqua al 5% (w/w), c) P10-Br/ α -CD 1/2 in acqua al 5% (w/w) a 100 μ m, d) P12-Br/ α -CD 1/1 in acqua al 5% (w/w) a 100 μ m, e) P12-BF₄ in glicole etilenico al 7% (w/w), f) P12-Br in glicole etilenico al 7% (w/w) e g) P12-Br in glicole etilenico al 7% (w/w) con Nile Red ($1 \cdot 10^{-4}$ M).

A parità di catione, il sale avente quale anione il $[\text{BF}_4^-]$ mostra la presenza di aggregati sferici composti da lamelle interconnesse tra loro (Figura 26e), invece, il passaggio all'anione di più piccole dimensioni come il $[\text{Br}^-]$, mostra la formazione di una fitta rete di fibre (Figura 26f). Infine, il confronto tra le Figure 26f e 26g mostra, in accordo con quanto discusso in presenza degli altri *guest* organici con i sali a catena alchilica più corta e con quanto ottenuto conducendo l'analisi RLS e di opacità del sistema bicomponente, che la presenza del *Nile Red* non sembra influire sul tipo di aggregati formati, ma porta ad una minore interconnessione tra le fibre che costituiscono il gel.

Bibliografia

- (1) (a) Tu, T.; Assenmacher, W.; Peterlik, H.; Schnakenburg, G.; Dötz, K. H., **Pyridine-Bridged Benzimidazolium Salts: Synthesis, Aggregation, and Application as Phase-Transfer Catalysts**, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7127; (b) Das, U. K.; Trivedi, D. R.; Adarsh, N. N.; Dastidar, P., **Supramolecular Synthons in Noncovalent Synthesis of a Class of Gelators Derived from Simple Organic Salts: Instant Gelation of Organic Fluids at Room Temperature via in Situ Synthesis of the Gelators**, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7111.
- (2) Raghavan, S.; Cipriano, B. In *Molecular Gels*; Weiss, R., Terech, P., Eds.; Springer Netherlands, 2006, 241.
- (3) (a) Haddleton, D. M.; Welton, T.; Carmichael, A. J. In *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, 619; (b) Davis, J. H.; Gordon, C. M.; Hilgers, C.; Wasserscheid, P. In *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, 7.
- (4) (a) Dinares, I.; Garcia de Miguel, C.; Ibanez, A.; Mesquida, N.; Alcalde, E., **Imidazolium ionic liquids: A simple anion exchange protocol**, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1507; (b) Alcalde, E.; Dinares, I.; Elguero, J.; Fayet, J. P.; Vertut, M. C.; Miravittles, C.; Molins, E., **Azinium azolate inner salts: synthesis and structural studies**, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5009.
- (5) D'Anna, F.; Vitale, P.; Ferrante, F.; Marullo, S.; Noto, R., **The Gelling Ability of Some Diimidazolium Salts: Effect of Isomeric Substitution of the Cation and Anion**, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 331.
- (6) (a) Kaszyńska, J.; Łapiński, A.; Bielejewski, M.; Luboradzki, R.; Tritt-Goc, J., **On the relation between the solvent parameters and the physical properties of methyl-4,6-O-benzylidene- α -D-glucopyranoside organogels**, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 3803; (b) Raynal, M.; Bouteiller, L., **Organogel formation rationalized by Hansen solubility parameters**, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8271.
- (7) Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- (8) (a) Muro-Small, M. L.; Chen, J.; McNeil, A. J., **Dissolution Parameters Reveal Role of Structure and Solvent in Molecular Gelation**, *Langmuir* **2011**, *27*, 13248; (b) Chen, J.; Kampf, J. W.; McNeil, A. J., **Comparing Molecular Gelators and Nongelators Based on Solubilities and Solid-State Interactions**, *Langmuir* **2010**, *26*, 13076.
- (9) (a) Beiny, D. H. M.; Mullin, J. W., **Solubilities of higher normal alkanes in m-xylene**, *J. Chem. Eng. Data* **1987**, *32*, 9; (b) Mullin, J. W. In *Crystallization (Fourth Edition)*; Mullin, J. W., Ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2001, 86.
- (10) Jeon, I.-Y.; Choi, H.-J.; Bae, S.-Y.; Chang, D. W.; Baek, J.-B., **Wedging graphite into graphene and graphene-like platelets by dendritic macromolecules**, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7820.
- (11) Piepenbrock, M.-O. M.; Clarke, N.; Steed, J. W., **Shear induced gelation in a copper(II) metallogel: new aspects of ion-tunable rheology and gel-reformation by external chemical stimuli**, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3541.
- (12) Yu, X.; Liu, Q.; Wu, J.; Zhang, M.; Cao, X.; Zhang, S.; Wang, Q.; Chen, L.; Yi, T., **Sonication-Triggered Instantaneous Gel-to-Gel Transformation**, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9099.

- (13) Murata, K.; Aoki, M.; Suzuki, T.; Harada, T.; Kawabata, H.; Komori, T.; Ohseto, F.; Ueda, K.; Shinkai, S., ***Thermal and Light Control of the Sol-Gel Phase Transition in Cholesterol-Based Organic Gels. Novel Helical Aggregation Modes As Detected by Circular Dichroism and Electron Microscopic Observation***, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6664.
- (14) Escuder, B.; Rodríguez-Llansola, F.; Miravet, J. F., ***Supramolecular gels as active media for organic reactions and catalysis***, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1044.
- (15) Terech, P.; Pasquier, D.; Bordas, V.; Rossat, C., ***Rheological Properties and Structural Correlations in Molecular Organogels***, *Langmuir* **2000**, *16*, 4485.
- (16) Rodríguez-Llansola, F.; Escuder, B.; Miravet, J. F., ***Remarkable increase in basicity associated with supramolecular gelation***, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3091.
- (17) Buerkle, L. E.; Rowan, S. J., ***Supramolecular gels formed from multi-component low molecular weight species***, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6089.
- (18) (a) Saenger, W., ***Cyclodextrin Inclusion Compounds in Research and Industry***, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1980**, *19*, 344; (b) Lo Meo, P.; D'Anna, F.; Riela, S.; Gruttadauria, M.; Noto, R., ***Binding equilibria between β -cyclodextrin and p-nitro-aniline derivatives: the first systematic study in mixed water-methanol solvent systems***, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2037; (c) Lo Meo, P.; D'Anna, F.; Riela, S.; Gruttadauria, M.; Noto, R., ***Polarimetry as a useful tool for the determination of binding constants between cyclodextrins and organic guest molecules***, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 9099; (d) Lo Meo, P.; D'Anna, F.; Riela, S.; Gruttadauria, M.; Noto, R., ***Host-guest interactions involving cyclodextrins: useful complementary insights achieved by polarimetry***, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9163.
- (19) D'Anna, F.; Vitale, P.; Marullo, S.; Noto, R., ***Geminal imidazolium salts: a new class of gelators***, *Langmuir* **2012**, *28*, 10849.
- (20) Lungwitz, R.; Friedrich, M.; Linert, W.; Spange, S., ***New aspects on the hydrogen bond donor (HBD) strength of 1-butyl-3-methylimidazolium room temperature ionic liquids***, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1493.
- (21) Hideo, O.; Kazuo, F., ***Phase diagrams in the pseudobinary systems of Li₂BeF₄, alkali fluoroborates and alkali fluorides***, *J. Nucl. Mater.* **1977**, *64*, 37.
- (22) (a) Braga, D.; d'Agostino, S.; D'Amen, E.; Grepioni, F., ***Polymorphs from supramolecular gels: four crystal forms of the same silver(i) supergelator crystallized directly from its gels***, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5154; (b) Tiefenbacher, K.; Dube, H.; Ajami, D.; Rebek, J., ***A transparent photo-responsive organogel based on a glycoluril supergelator***, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7341; (c) Vidyasagar, A.; Handore, K.; Sureshan, K. M., ***Soft Optical Devices from Self-Healing Gels Formed by Oil and Sugar-Based Organogelators***, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8021; (d) Moyano, S.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Gimenez, R., ***Self-assembly and luminescence of pyrazole supergelators***, *Soft Matter* **2012**, *8*, 6799; (e) Qi, Z.; Wu, C.; Malo de Molina, P.; Sun, H.; Schulz, A.; Griesinger, C.; Gradzielski, M.; Haag, R.; Ansorge-Schumacher, M. B.; Schalley, C. A., ***Fibrous Networks with Incorporated Macrocycles: A Chiral Stimuli-Responsive Supramolecular Supergelator and Its Application to Biocatalysis in Organic Media***, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10150.
- (23) (a) Bojinova, T.; Coppel, Y.; Lauth-de Viguerie, N.; Milius, A.; Rico-Lattes, I.; Lattes, A., ***Complexes between β -Cyclodextrin and Aliphatic Guests as New Noncovalent Amphiphiles: Formation and Physicochemical Studies***, *Langmuir* **2003**, *19*, 5233; (b) Gao, Y. a.; Zhao, X.; Dong, B.; Zheng, L.; Li, N.; Zhang, S., ***Inclusion Complexes of β -Cyclodextrin with Ionic Liquid Surfactants***, *J. Phys.*

Chem. B **2006**, *110*, 8576; (c) Jiang, L.; Yan, Y.; Huang, J., **Versatility of cyclodextrins in self-assembly systems of amphiphiles**, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, *169*, 13.

Parte Sperimentale

Materiali

L' α,α' -*p*-dibromoxilene, l' α,α' -*m*-dibromoxilene, l'N-ottylimidazolo, l'N-decilimidazolo, l'N-dodecilimidazolo, l'acido 1,5-naftalenedisolfonico tetraidrato, il sale disodico dell'acido 2,6-naftalenedisolfonico, la soluzione acquosa al 50% (w/w) di HBF₄, l'1-propanolo, il 2-propanolo anidro, l'etanolo, il butanolo, il pentanolo, l'esanolo, il glicole etilenico, il glicerolo, l'acetone anidro, la DMF, il DMSO, il benzene, l'esfluorobenzene, il toluene, lo xilene, il naftalene, l'antracene, il pirene, il crisene, lo xantone, l'antrachinone, la L-prolina e la L-fenilalanina sono stati acquistati e utilizzati senza ulteriore purificazione.

Le resine a scambio ionico Amberlite IRA-400 (Cl⁻ form) e Amberlite IR 120 plus (Na⁺ form) sono state acquistate alla Aldrich e usate dopo lavaggio con acqua.

La α -ciclodestrina è stata essiccata per 24h e conservata sottovuoto a 90 °C su P₂O₅.

Il metanolo è stato anidrificato e distillato prima dell'uso e conservato in atmosfera di argon.

L'acetone è stato distillato prima dell'uso.

Sintesi**Procedura generale per la sintesi dei sali dicationici di bromuro:¹**

In un pallone a due colli sono stati pesati 2.48g di α,α' -dibromoxylene (10.8 mmol) che sono stati solubilizzati in 10 mL di 2-propanolo anidro. La soluzione ottenuta è stata posta in un bagno ad olio a 85 °C. A questa è stata aggiunta, goccia a goccia, una soluzione contenente 2 equivalenti di N-alcilimidazolo in 10 mL di 2-propanolo. La miscela di reazione è stata lasciata a 85 °C per 24 h e, successivamente, raffreddata a temperatura ambiente. Il sale [*m*-xil-(oim)₂][Br]₂ è stato concentrato a pressione ridotta e l'olio giallo viscoso ottenuto, è stato lavato diverse volte con etere dietilico. Successivamente, questo è stato solubilizzato in metanolo anidro e agitato per una notte a temperatura ambiente, in presenza dell'1% in peso di carbone attivo. Il sale desiderato è stato ottenuto dopo filtrazione della sospensione su una colonna di allumina neutra e rimozione del solvente a pressione ridotta. Nel caso di tutti gli altri sali, invece, la miscela di reazione è stata diluita con 200 mL di acetone e il solido bianco precipitato è stato raccolto per filtrazione.

[*p*-xil-(oim)₂][Br]₂:

Resa% = 82%;

aspetto: solido bianco;

punto di fusione: 150-152 °C;

caratterizzazione: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 9.40 (s, 2H), 7.82 (d, J = 1.5 Hz, 4H), 7.47 (s, 4H), 5.44 (s, 4H), 4.16 (t, J = 7.3 Hz, 4H), 1.79 (m, 4H), 1.19 (m, 20H), 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 6H);

¹³C-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 136.3, 135.6, 129.0, 123.0, 122.7, 51.6, 49.1, 31.2, 29.4, 28.6, 28.4, 25.6, 22.2, 14.1.

[*m*-xil-(oim)₂][Br]₂:

Resa% = 86%;

aspetto: olio viscoso giallo;

caratterizzazione: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 9.44$ (s, 2H), 7.83 (dd, $J = 1.2, 4.2$ Hz, 4H), 7.59 (s, 1H), 7.43 (m, 3H), 5.45 (s, 4H), 4.18 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 1.79 (q, $J = 6.7$ Hz, 4H), 1.23 (m, 20H), 0.86 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 137.1, 136.5, 130.6, 129.4, 129.3, 123.7, 123.4, 52.5, 49.9, 32.0, 30.1, 29.3, 29.2, 26.4, 22.9, 14.8$.

[p-xil-(decim) $_2$][Br] $_2$:

Resa% = 41%;

aspetto: solido bianco;

punto di fusione: 184-187 °C;

caratterizzazione: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 9.44$ (s, 2H), 7.88 (s, 4H), 7.53 (s, 4H), 5.50 (s, 4H), 4.22 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.84 (m, 4H), 1.29 (m, 28H), 0.91 (t, $J = 6.5$ Hz, 6H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 136.3, 135.6, 129.1, 123.0, 122.7, 51.6, 49.2, 31.4, 29.4, 29.0, 28.9, 28.8, 28.5, 25.7, 22.2, 14.1$.

[p-xil-(dodecim) $_2$][Br] $_2$:

Resa% = 75%;

aspetto: solido bianco;

punto di fusione: 163-170 °C;

caratterizzazione: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 9.44$ (s, 2H), 7.83 (s, 4H), 7.47 (s, 4H), 5.44 (s, 4H), 4.16 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H), 1.77 (m, 4H), 1.23 (m, 36H), 0.84 (t, $J = 5.7$ Hz, 6H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 136.3, 135.9, 129.2, 123.2, 122.9, 51.7, 49.3, 31.6, 31.1, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.7, 25.9, 22.4, 14.32$.

Procedura generale di scambio anionico su resina:²

Per lo scambio dello ione bromuro con lo ione idrossido è stata usata una colonna contenente 11.50g di Amberlite IRA- 400 (Cl^- form). Questa è stata preventivamente convertita nella forma idrossido tramite lavaggio con una soluzione acquosa di NaOH al 10 % (w/v) (570 mL) e successivamente con acqua per eliminare l'eccesso di ioni idrossido. Il pH dell'eluato è stato controllato

tramite cartina al tornasole e, non appena questo era neutro, la colonna è stata equilibrata con una miscela metanolo/acqua (70/30, v/v). 50 mL di una soluzione contenente 2.69 mmoli di sale di bromuro nella miscela solvente è stata eluita lentamente tramite la colonna. L'eluato è stato raccolto in una beuta contenente una soluzione dell'acido dell'anione desiderato in quantità equivalente al sale. La soluzione neutra è stata concentrata sottovuoto e il residuo è stato cristallizzato da etanolo. Nel caso dei sali aventi catione $[m\text{-xil}-(\text{oim})_2^{2+}]$ i sali sono stati solubilizzati a caldo in etanolo in presenza di carbone attivo e, le sospensioni ottenute, filtrate e concentrate a pressione ridotta. In tutti i casi, è stato condotto il *test* del nitrato d'argento, per verificare l'assenza di residui dell'anione bromuro. L'acido 2,6-naftalenedisolfonico è stato ottenuto tramite un processo analogo usando come resina a scambio ionico l'Amberlite IR 120 plus, convertita in forma acida tramite lavaggio con una soluzione acquosa al 10% (w/v) di HCl, e successiva eluzione di una soluzione acquosa del sale sodico dell'acido stesso.

[p-xil-(oim)₂][1,5-NDS]:

Resa% = 95%;

aspetto: solido bianco;

punto di fusione: 198-204 °C;

caratterizzazione: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 9.31 (s, 2H), 8.87 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.92 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 7.76 (m, 4H), 7.37 (m, 6H), 5.37 (s, 4H), 4.13 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 1.76 (m, 4H), 1.23 (m, 20H), 0.84 (t, J = 6.6 Hz, 6H);

¹³C-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 144.1, 136.3, 135.5, 129.7, 129.2, 128.9, 124.1, 123.9, 123.0, 122.6, 51.6, 49.1, 31.2, 29.4, 28.6, 28.4, 25.6, 22.2, 14.1.

[p-xil-(oim)₂][2,6-NDS]:

Resa% = 92%;

aspetto: solido bianco;

punto di fusione: 228-231 °C;

caratterizzazione: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 9.32 (s, 2H), 8.11 (s, 2H), 7.87 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.79 (m, 4H), 7.70 (dd, J = 1.2, 8.4 Hz, 2H), 7.39

(s, 4H), 5.39 (s, 4H), 4.14 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 1.76 (m, J = 6.6 Hz, 4H), 1.25 (m, 20H), 0.84 (t, J = 6.7 Hz, 6H);

¹³C-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 146.2, 136.4, 135.5, 132.1, 128.9, 128.1, 124.4, 123.9, 123.1, 122.7, 51.6, 49.2, 31.3, 29.4, 28.6, 28.4, 25.7, 22.2, 14.1.

[m-xil-(oim)₂][1,5-NDS]:

Resa% = 96%;

aspetto: olio incolore;

caratterizzazione: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 9.35 (s, 2H), 8.9 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.93 (dd, J = 1.1, 7.2 Hz, 2H), 7.78 (m, 4H), 7.51 (s, 1H), 7.40 (m, 6H), 5.38 (s, 4H), 4.13 (t, J = 7.3 Hz, 4H), 1.76 (m, 4H), 1.23 (m, 20H), 0.87 (t, J = 6.3 Hz, 6H);

¹³C-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 144.1, 136.4, 135.7, 129.9, 129.7, 129.2, 128.7, 128.7, 124.2, 124.0, 123.0, 122.7, 51.8, 49.2, 31.3, 29.4, 28.6, 28.5, 25.7, 22.2, 14.1.

[m-xil-(oim)₂][2,6-NDS]:

Resa% = 97%;

aspetto: olio giallo;

caratterizzazione: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 9.38 (s, 2H), 8.17 (s, 2H), 7.95 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.86 (m, 4H), 7.76 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.60 (s, 1H), 7.42 (s, 3H), 5.47 (s, 4H), 4.20 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 1.82 (m, 4H), 1.28 (m, 20H), 0.91 (t, J = 4.2 Hz, 6H);

¹³C-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 146.2, 136.4, 135.7, 132.1, 129.9, 128.7, 128.7, 128.2, 124.4, 123.9, 123.0, 122.7, 51.8, 49.1, 31.3, 29.4, 28.6, 28.5, 25.7, 22.2, 14.1.

[p-xil-(dodecim)₂][BF₄]₂:

Resa% = 95%;

aspetto: solido bianco;

punto di fusione: 131-135 °C;

caratterizzazione: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta(\text{ppm}) = 9.34$ (s, 2H), 7.85 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 7.51 (s, 4H), 5.47 (s, 4H), 4.21 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 1.84 (m, 4H), 1.30 (m, 36H), 0.91 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta(\text{ppm}) = 136.3, 135.6, 129.1, 123.1, 122.7, 51.7, 49.2, 31.5, 29.4, 29.2, 29.1, 29.0, 28.9, 28.5, 25.7, 22.3, 14.2.$

Preparazione dei gel e determinazione dei valori di T_{gel}

I gel sono stati preparati pesando all'interno di una fiala con tappo a vite (diametro 1 cm) la quantità necessaria di sale, eventuale *guest* o *co-gelator* e solvente (~250 mg). La fiala contenente la sospensione è stata scaldata in un bagno ad olio fino alla completa dissoluzione del solido. Questa è stata poi raffreddata e conservata a 4 °C per almeno una notte. Il *test* dell'inversione della fiala è stato effettuato, a temperatura ambiente, per verificare la formazione dei gel e la loro stabilità nel tempo. Per determinare i valori T_{gel} , una pallina di piombo (peso = 42 mg) è stata posta sulla superficie del gel e la fiala scaldata gradualmente all'interno di un bagno d'acqua dotato di termometro digitale. Il valore di T_{gel} è stato registrato in corrispondenza della temperatura alla quale la pallina di piombo, muovendosi attraverso il gel raggiungeva il fondo della fiala.³ I valori di T_{gel} sono risultati riproducibili entro 1 °C.

Test di Tisotropia

Sulla sommità di una fase gel formata ed equilibrata è stata posta un'ancoretta magnetica (lunghezza 8 mm, altezza 3 mm). Il campione è stato agitato per 5 min a 1000 rpm e lasciato riposare, a temperatura ambiente, per 12h. La stabilità della fase gel ottenuta è stata verificata tramite *test* dell'inversione della fiala.

Test di Sonotropia

Per condurre le prove di sonotropia i gel preformati ed equilibrati all'interno di fiale con tappo a vite, sono stati immersi in un bagno a ultrasuoni in modo tale che la superficie del liquido del bagno fosse tangente al menisco della fase gel. I campioni sono stati irradiati per 5 min alla frequenza di 45 kHz e con una potenza

di 200 W. La sospensione ottenuta è stata lasciata riposare per 12h a temperatura ambiente. I materiali sonotropici ottenuti risultavano stabili al *test* dell'inversione della fiala.

Microscopia elettronica a scansione

Le immagini SEM sono state registrate utilizzando un strumento FEI Quanta 200 operante con una tensione di 20 kV. Il gel è stato posto direttamente sullo *stub* di alluminio e il solvente è stato evaporato sottovuoto per formare uno xerogel. I materiali così ottenuti sono stati ricoperti da uno strato di oro per massimizzare la risposta di questi al fascio di elettroni del SEM.

Misure UV-vis

Le misure UV-vis sono state effettuate usando uno spettrofotometro Beckman DU 800 dotato di sistema per il controllo della temperatura. La lunghezza d'onda di lavoro è quella relativa al massimo dello spettro registrato.

Cinetiche di opacità:

I campioni per una tipica cinetica di opacità sono stati preparati iniettando all'interno di cuvette di quarzo con cammino ottico da 0.2 cm, la soluzione calda contenente il *gelator* e il solvente. Gli spettri sono stati registrati fino alla formazione di gel e il materiale *soft* ottenuto al termine è risultato stabile al *test* dell'inversione della fiala. Nel caso dei gel bicomponente preparati in presenza di *Nile Red*, la sonda è stata solubilizzata in acetone ad una concentrazione tale che prelevandone 100 μL , evaporando il solvente e aggiungendo 500 μL di soluzione di misura si ottenesse una concentrazione della sonda pari a $2 \cdot 10^{-4}$ M.

Cinetiche di estrazione dei *guest* dalla fase gel:

Per le cinetiche di estrazione i gel sono stati preparati utilizzando una concentrazione di *gelator* pari al 16% (w/w) e una concentrazione di *guest* tale da rispettare la legge di Lambert-Beer per ciascun substrato. Il gel è stato preparato iniettando sul fondo della cuvetta la soluzione calda del gel bicomponente e lasciando formare ed equilibrare il gel in frigorifero per una notte a 4 °C. La scelta del volume di gel e di solvente di estrazione è stata effettuata in modo tale che il raggio incidente attraversasse la fase liquida surnatante, in particolare V_{solvente} è stato uguale a 400 μL per le misure effettuate in cuvette con cammino ottico pari a

1 cm e 100 μL per quella con cammino ottico da 0.2 cm. Per effettuare la misura un volume equivalente di solvente di estrazione è stato iniettato delicatamente sulla sommità del gel e gli spettri registrati in funzione del tempo. Al termine della misura la fase gel risultava ancora compatta e stabile al *test* dell'inversione della fiala. Il *fit* delle curve cinetiche è stato effettuato tramite il *software* Kaleidagraph 4.0 utilizzando la classica equazione cinetica di primo ordine.

Determinazione dei valori di ΔH_{diss} e ΔS_{diss}

All'interno di una fiala con tappo a vite sono stati pesati 5 mg di sale al quale è stato aggiunto 1 mL di solvente. La fiala è stata lasciata per 24h senza agitazione, in un bagno termostatico preimpostato alla temperatura desiderata (compresa tra 10 e 140 °C). Dopo 24 h, 100 μL della soluzione surnatante sono stati prelevati e diluiti a 1 mL. Per ciascuna soluzione, la quantità di sale disciolta è stata dosata tramite spettroscopia UV-vis. La lunghezza d'onda di lavoro è stata scelta in base al massimo di assorbanza dello spettro ottenuto. I logaritmi dei valori di frazione molare di sale disciolto sono stati posti in grafico in funzione di $1/T$. Il *fit* della curva, tramite l'equazione di van't Hoff⁴ ha permesso di ottenere i valori di ΔH_{diss} e ΔS_{diss} per ciascun sale nei solventi utilizzati.

Dettagli computazionali

Le ottimizzazioni della geometria molecolare sono state effettuate tramite calcoli DFT utilizzando il nuovo *hybrid meta exchange-correlation functional* M062X di Truhlar e Zhao,⁵ raccomandato per l'accurata descrizione di interazioni non covalenti. Come *set* di base è stato usato *Dunning's correlation-consistent polarized valence double zeta, cc-pvdz*.⁶ La natura dei minimi delle superfici di energia potenziale, per tutti i sistemi, è stata controllata mediante l'analisi delle frequenze vibrazionali armoniche calcolate. I valori di energia sono stati corretti considerando il contributo dell'energia vibrazionale di punto zero. Le cariche centrate sugli atomi sono state determinate utilizzando il potenziale elettrostatico molecolare calcolato tramite il metodo perturbativo di secondo ordine di Moeller-Plesset. Tutti i calcoli sono stati eseguiti utilizzando il pacchetto *software* Gaussian 09.⁷

Misure polarimetriche

I campioni per le misure polarimetriche sono stati preparati pesando, all'interno di matracci tarati da 10 mL, l'opportuna quantità di sale e α -CD. Questi sono stati solubilizzati e diluiti con acqua bidistillata. I valori di rotazione ottica sono stati determinati utilizzando una cella in vetro avente cammino ottico di 1 dm e mediando il segnale su un *set* di 50 scansioni.

Misure RLS

Le misure di *Resonance Light Scattering* sono state effettuate usando uno spettrofluorimetro Jasco FP-777W operante in modalità sincrona, impostando la lunghezza d'onda di eccitazione ed emissione allo stesso valore. Lo spettro RLS è stato registrato da 300 a 650 nm, leggendo il valore di intensità al massimo della banda di *scattering* ottenuta per ciascun campione. In tutti i casi la cella di misura era termostata a 20 °C.

Cinetiche di formazione dei gel:

I campioni per una tipica cinetica di formazione sono stati preparati iniettando all'interno di una cuvetta di quarzo con cammino ottico da 0.2 cm, la soluzione calda contenente il *gelator* e il solvente, insieme all'eventuale *guest* o *co-gelator*. Gli spettri sono stati registrati fino alla formazione di gel e il materiale *soft* ottenuto al termine è sempre risultato stabile al *test* dell'inversione della fiala. Nel caso dei gel bicomponente preparati in presenza di *Nile Red*, 100 μ L di una soluzione concentrata della sonda in acetone sono stati posti all'interno della fiala dove doveva essere preparato il gel. Dopo la rimozione dell'acetone a pressione ridotta, il sale e il solvente sono stati pesati e la fiala posta in un bagno ad olio alla temperatura richiesta per la solubilizzazione del *gelator*.

Cinetiche di estrazione dei *guest* dalla fase gel:

Per le cinetiche di estrazione i gel sono stati preparati utilizzando un volume di solvente pari a 350 μ L, una concentrazione di *gelator* dell'8% (w/w) rispetto al solvente e un rapporto molare *guest/gelator* pari a 5/1. Il gel è stato preparato iniettando sul fondo della cuvetta la soluzione calda del gel bicomponente e lasciato formare e equilibrare in frigorifero per una notte a 4 °C. Successivamente

350 μL di propanolo sono stati iniettati delicatamente sulla sommità del gel e gli spettri RLS registrati in funzione del tempo. Al termine della misura la fase gel risultava ancora compatta e stabile al *test* dell'inversione della fiala. La scelta del volume di gel e di solvente di estrazione è stata effettuata in modo tale che il raggio incidente colpisse la fase gel. Il *fit* delle curve cinetiche è stato effettuato tramite il *software* Kaleidagraph 4.0 utilizzando la classica equazione cinetica di primo ordine.

Misure NMR

Gli spettri ^1H -NMR, ^{19}F -NMR e 2D ROESY sono stati registrati su uno strumento operante alla frequenza di 300 MHz. Nel caso degli spettri bidimensionali la misura è stata condotta a 27 °C, usando un tempo di mescolamento *spin/lock* di 300 ms e 64 scansioni.

Bibliografia

- (1) D'Anna, F.; Ferrante, F.; Noto, R., ***Geminal Ionic Liquids: A Combined Approach to Investigate Their Three-Dimensional Organisation***, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13059.
- (2) (a) Dinares, I.; Garcia de Miguel, C.; Ibanez, A.; Mesquida, N.; Alcalde, E., ***Imidazolium ionic liquids: A simple anion exchange protocol***, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1507; (b) Alcalde, E.; Dinares, I.; Elguero, J.; Fayet, J. P.; Vertut, M. C.; Miravittles, C.; Molins, E., ***Azinium azolate inner salts: synthesis and structural studies***, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5009.
- (3) Takahashi, A.; Sakai, M.; Kato, T., ***Melting Temperature of Thermally Reversible Gel. VI. Effect of Branching on the Sol-Gel Transition of Polyethylene Gels***, *Polym. J.* **1980**, *12*, 335.
- (4) Beiny, D. H. M.; Mullin, J. W., ***Solubilities of higher normal alkanes in m-xylene***, *J. Chem. Eng. Data* **1987**, *32*, 9.
- (5) Zhao, Y.; Truhlar, D., ***The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals***, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- (6) Dunning, T. H., ***Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen***, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- (7) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. In *Gaussian 09, Revision D.01*; Inc., G., Ed. Wallingford CT, 2009.

Conclusioni

Conclusioni

Nell'ambito dei processi di *self-assembly* la formazione di polimeri supramolecolari costituisce un'interessante applicazione di sistemi supramolecolari nel campo della scienza dei materiali. La possibilità di utilizzare specie cariche, quali i sali organici, nella costruzione di tali polimeri apre nuove vie che li porta ad essere considerati come ottimi candidati per implementare dispositivi fotovoltaici, preparare nuovi vettori di farmaci, sviluppare processi di riconoscimento molecolare e migliorare reazioni organiche classiche e non.

L'utilizzo di un approccio combinato di tecniche e sonde diverse ha permesso, in particolare, di comprendere la correlazione tra struttura e proprietà di sali organici di imidazolio mono e dicationici. In particolare, tecniche spettroscopiche quali UV-vis, RLS, NMR mono e bidimensionale e polarimetria, unitamente a studi computazionali, hanno permesso di comprendere come variazioni nella struttura sia del catione che dell'anione influiscono sulla capacità, dei sali organici studiati e di loro miscele, di dar vita a strutture supramolecolari ordinate e di grandi dimensioni. È stato, ad esempio, dimostrato come la presenza di superfici π particolarmente estese, nella struttura di sali monocationici, porti alla formazione di aggregati aventi dimensioni paragonabili a quelle ottenute per sali notevolmente più strutturati come quelli dicationici, legati da uno spaziatore rigido e aromatico. In riferimento a questi ultimi si è visto come la possibilità del dicatione di assumere conformazioni differenti, come conseguenza della diversa sostituzione isomerica sullo spaziatore centrale, porti ad una tendenza molto diversa ad aggregare, dei sali studiati. Questa dipende, inoltre, dalla lunghezza della catena alchilica legata all'anello imidazolico e dalla struttura dell'anione utilizzato. Nella fattispecie, in riferimento ai sali dicationici aventi un anello benzenico 1,3 sostituito come *core* centrale, mentre catene alchiliche più corte e monoanioni portano i due anelli carichi ad assumere una conformazione che ne impedisce un "impacchettamento" efficace all'interno del reticolo ionico, la presenza di lunghe catene alchiliche e dianioni aromatici porta alla formazione di una gabbia del catione attorno all'anione, che massimizza le interazioni all'interno

della coppia ionica, sfavorendo così l'accrescimento del polimero supramolecolare.

Partendo dalle informazioni così ricavate è stato possibile razionalizzare la capacità di diversi **RTIL** di influire sul decorso di alcune reazioni scelte come sonda, quali la trasposizione dello (*Z*)-fenilidrazone del 3-benzoil-5-fenil-1,2,4-ossadiazolo nel corrispondente triazolo o la sintesi di arilazidi tramite S_NAr . Questi due processi hanno messo in luce come la presenza di domini polari e non polari all'interno dei Liquidi Ionici utilizzati e la formazione di *network* a blocchi all'interno di loro miscele porta ad una organizzazione nanoscopica di questi mezzi solvente tale da non consentire risultati omogenei per le diverse reazioni studiate. Sebbene in entrambi i casi il processo risulti ottimizzato in presenza di Liquidi Ionici, in termini di resa, tempi di reazione o quantitativi di solventi e reattivi utilizzati, lo stato di transizione ciclico quasi aromatico caratterizzante la prima reazione viene stabilizzato da solventi più ordinati in cui le interazioni π - π risultano essere più efficaci, mentre nel secondo caso i risultati ottenuti sembrano essere maggiormente influenzati dalle proprietà degli anioni scelti. Allo stesso tempo, il medesimo approccio ha consentito di analizzare gli effetti che entrano in gioco durante il processo di gelazione dei sali oggetto di studio. Infatti, ancora una volta, la diversa lunghezza della catena alchilica legata al catione e la differente simmetria, abilità coordinante, dimensione e distribuzione di carica dell'anione, hanno permesso di ottenere dai sali studiati in diverse condizioni di temperatura, solvente e concentrazione sia organogel che idrogel. Questi ultimi, in particolare, sono originati come conseguenza della formazione di complessi supramolecolari sale/ α -CD che portano all'ottenimento di pseudorotaxani che sembrano essere caratterizzati dal corretto bilancio tra rigidità e capacità di dar vita a interazioni non covalenti cooperative, necessario per la formazione di fasi gel in acqua. Lo studio di tali materiali in presenza di molecole organiche che differivano per dimensione, struttura, ingombro, estensione della superficie π e distribuzione della densità elettronica ha posto le basi per il successivo utilizzo delle fasi gel preparate e caratterizzate come nuovi mezzi di reazione altamente ordinati.

In tutti i casi considerati è stato messo in luce come a differenza di ciò che accade nei solventi molecolari, la polarità del solvente, sia esso un **RTIL** o il solvente di gelazione, non ha una rilevanza significativa nel condurre il processo di

aggregazione verso una determinata direzione e determinare la morfologia degli aggregati ottenuti. Piuttosto, solo le caratteristiche strutturali degli ioni costituenti il sale oggetto di studio sono in grado di influire sull'organizzazione strutturale di questi sistemi a livello microscopico e sulla loro risposta a stimoli esterni e alla presenza di specie estranee quali reattivi, solventi, additivi o, più in generale, *guest* aventi proprietà molto diverse tra loro.

Valutati i risultati ottenuti nel corso di questo triennio, è possibile concludere che sia nell'ambito dei Liquidi Ionici che in quello delle fasi gel, l'accurata scelta della coppia catione/anione costituente il sale è di particolare importanza al fine di modulare in maniera oculata la tendenza ad aggregare di questi sistemi, le loro proprietà e, di conseguenza, la loro applicazione. Benché non esista un metodo assoluto per prevedere tali comportamenti, lo studio di un elevato numero di sistemi tra loro analoghi, ma che presentano piccole variazioni strutturali può permettere, sempre più, un'accurata comprensione delle forze coinvolte durante il processo di *self-assembly* di questi sali e facilitare lo sviluppo di sistemi adatti ad applicazioni specifiche. Infine, l'impiego di US e IL ha permesso di condurre la reazione di sintesi di arilazidi in condizioni blande, con alte rese di reazione e con un utilizzo di energia significativamente più basso di quello necessario per condurre la reazione in condizioni *silent*. Questo risultato mette in luce come l'utilizzo combinato di mezzi di reazione alternativi a basso impatto ambientale e di nuove tecniche per fornire energia, permettano di condurre reazioni di interesse industriale nel pieno rispetto dei principi della *Green Chemistry*.

Ringraziamenti

Ringraziamenti

Per lo svolgimento di questa tesi di dottorato devo, innanzitutto, ringraziare i miei tutor, il Prof. Renato Noto e la Dott.ssa Francesca D'Anna, per avermi permesso di lavorare presso i loro laboratori e avermi avvicinata, con la loro immensa passione e il loro entusiasmo, al mondo della Chimica Supramolecolare. In particolare, sono infinitamente grata al Prof. Noto che mi ha sempre spronata e aiutata a dare il meglio di me stessa. Un ringraziamento particolare va alla Dott.ssa D'Anna, tutor e amica, che in questi anni mi ha vista crescere professionalmente e umanamente, non sarei riuscita ad ottenere questi risultati senza la sua costante supervisione e il confronto di ogni giorno. Un grazie ai miei inseparabili compagni di laboratorio, la Dott.ssa Carla Rizzo e il Dott. Salvatore Marullo, per le risate, l'amicizia, il dibattito professionale e l'aiuto costante. A tutti loro va, inoltre, il grande merito di aver saputo costruire un gruppo di ricerca unito, che grazie al lavoro di squadra riesce sempre ad ottenere ottimi risultati. A tal proposito, grazie a tutti i ragazzi che, svolgendo la loro tesi di laurea, o per periodi di formazione, in questi anni sono stati parte del nostro gruppo, in quanto la loro presenza mi ha aiutata a confrontarmi con diverse realtà e mi ha abituata a far fronte a tanti problemi che possono sorgere nel corso di questo lavoro. Un grazie al Dott. Francesco Ferrante per la parte computazionale di questa tesi che ha permesso di razionalizzare molte delle osservazioni sperimentali, al Dott. Marco Cascino per gli spettri NMR e la costante disponibilità in laboratorio, al Dott. Paolo Guerra per le immagini SEM e l'entusiasmo con cui si appresta ad osservare qualsiasi campione gli venga sottoposto e a tutto il personale tecnico della sezione di Chimica del dipartimento STEBICEF.

Grazie, di cuore, ai Prof. Beatriu Escuder e Juan Felipe Miravet dell'Universidad Jaume I di Castellon de la Plana, e a tutto il loro gruppo di ricerca, Cristina, Marta, Maria Dolores, Vincent, Juanjo e Cesar. Nei mesi trascorsi nei loro laboratori ho appreso tanto sui fenomeni di gelazione e mi sono misurata con percorsi sintetici che mai avrei pensato di intraprendere. Grazie a loro per avermi considerata, fin dal primo giorno, un membro del loro gruppo e per avermi fatto sentire a casa.

Grazie a Camillo, marito perfetto e prezioso collega, per l'immenso amore, i consigli, la costante presenza e l'immane aiuto morale, professionale e materiale.

Grazie, infine, alla mia meravigliosa famiglia, agli amici, ai colleghi di università e a quelli conosciuti ai convegni e ai professori che in questi anni mi sono stati accanto, mi hanno permesso di prendere consapevolezza delle mie capacità e mi hanno aiutata a crescere. Grazie a tutti!

Appendice – Curriculum Vitae et Studiorum

Curriculum Vitae et Studiorum

Dati personali

Nome: Paola Vitale

Data e luogo di nascita: 04 Ottobre 1984, Agrigento

Residenza: Via Porta Madonna degli Angeli, 7, Agrigento

Domicilio: Via Generale Michele Grisanti, 5B, Palermo

E-mail: paola_vitale@virgilio.it

Tel: 389 1823862

Esperienza lavorativa

Maggio 2009-Dicembre 2010 Ricercatore Chimico Volontario presso il Dipartimento di Chimica Organica “E. Paternò”, Università degli Studi di Palermo.

Formazione scolastica e accademica

• **1 gennaio 2011-31 dicembre 2013** Università degli studi di Palermo, Dipartimento STEBICEF, dottoranda, con un progetto di ricerca dal titolo: “**Strutture organizzate formate da sali organici: sintesi, studio delle proprietà e applicazioni**”, Tutor: Prof. Renato Noto, Co-tutor: Dott.ssa Francesca D’Anna.

• **14 Maggio 2012- 14 Luglio 2012** Periodo di formazione presso Universidad Jaume I di Castellón de la Plana, Comunidad Valenciana, Spagna, lavorando con il gruppo di ricerca dei Prof. Beatriu Escuder e Prof. Juan Felipe Miravet.

• **2007-2009** Università di Palermo, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., Laurea Specialistica in Chimica (classe: 62/S) Curriculum: Metodologie Avanzate per la Sintesi e la Caratterizzazione di Molecole Organiche, conseguita con la votazione di

110/110 e lode, discutendo una tesi dal titolo: "**Determinazione di Costanti di formazione di coppie ioniche in Liquidi Ionici**".

• **2003-2007** Università di Palermo, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., Laurea in Chimica, conseguita con la votazione di 105/110, discutendo una tesi dal titolo: "**Basicità di ammine in Liquidi Ionici**".

• **1998-2003** Liceo Scientifico "Leonardo", Viale della Vittoria, Agrigento.

Informazioni aggiuntive

Lingue parlate: Lingua madre: Italiano; Altre lingue: Inglese, Francese, Spagnolo.

Dal 2009 Membro della Società Chimica Italiana.

Conseguimento dell'abilitazione alla Professione di Chimico durante la sessione di Luglio del 2009.

Pubblicazioni

1. C. Rizzo, F. D'Anna, P. Vitale, S. Marullo, R. Noto, *Two-component Hydrogels formed by Cyclodextrins and Dicationic Imidazolium salts*, *Eur. J. Org. Chem.*, DOI: 10.1002/ejoc.201301428.
2. F. D'Anna, P. Vitale, F. Ferrante, S. Marullo, R. Noto, *The Gelling Ability of Some Diimidazolium Salts: Effect of Isomeric Substitution of the Cation and Anion*, *ChemPlusChem*, **2013**, 78, 331-342.
3. F. D'Anna, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto, *Geminal Imidazolium Salts: A New Class of Gelators*, *Langmuir*, **2012**, 28, 10849-10859.

4. F. D'Anna, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto, *Binary Mixtures of Ionic Liquids: A Joint Approach to Investigate their Properties and Catalytic Ability*, *Chem. Phys. Chem.*, **2012**, *13*, 1877-1884.
5. F. D'Anna, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto, *Synthesis of Aryl Azides: A Probe Reaction to Study the Synergetic Action of Ultrasounds and Ionic Liquids*, *Ultrason. Sonochem.*, **2012**, *19*, 136-142.
6. F. D'Anna, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto, *The Effect of the Cation π -surface Area on the 3D Organization and Catalytic Ability of Imidazolium-based Ionic Liquids*, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, *28*, 5681-5689.
7. F. D'Anna, S. Murullo, P. Vitale, R. Noto, *Electronic and Steric Effects: How Do They Work in Ionic Liquids? The Case of Benzoic Acid Dissociation*, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 4828-4834.
8. F. D'Anna, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto, *A Preliminary Investigation of the Combined Effect of Ultrasounds and Ionic Liquids on the Synthesis of Aryl Azides by SNAR*, *Acc. Scienze Lettere Arti Palermo*, **2009**, Serie Quinta, *25*, tomo I: Scienze, 19-28.
9. F. D'Anna, P. Vitale, R. Noto, *Determination of Basic Strength of Aliphatic Amines through Ion Pair Formation in Some Ionic Liquid Solutions*, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 6224-6230.

Comunicazioni a Congresso

1. **Comunicazione Poster:** 1th Euchems Congress on Green and Sustainable Chemistry, Budapest, 13-15 Ottobre 2013; Titolo: Ionic Liquids Binary Mixtures: Promising Reaction Media for Carbohydrates Conversion in 5-HMF, Autori: F. D'Anna, S. Marullo, C. Rizzo, P. Vitale, R. Noto.
2. **Comunicazione Orale:** Suprachem 2013. XI Congresso Nazionale di Chimica Supramolecolare, Padova, 24-27 Settembre 2013; Titolo: Two components

- hydrogels formed by host-guest interactions, Autori: C. Rizzo, F. D'Anna, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto.
3. **Comunicazione Orale:** XXXVIII "A. Corbella" Summer School, Gargnano (BS), 17-21 Giugno 2013; Titolo: Two Components Organogels as molecular recognition systems: properties, behavior and future applications, Autori: F. D'Anna, P. Vitale, S. Marullo, C. Rizzo, R. Noto.
 4. **Comunicazione Poster + Flash:** 12° Sigma Aldrich Young Chemists Symposium (SAYCS), Riccione, 1-3 Ottobre 2012; Titolo poster: Studio delle proprietà di ionogel formati da sali organici dicationici; Autori: C. Rizzo, F. D'Anna, G. Lazzara, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto.
 5. **Comunicazione Poster:** XXIV Convegno Nazionale Divisione di Chimica Organica della SCI, Pavia, 9-14 Settembre 2012; Titolo poster: Anion and ionic liquid effects on ionogel phases formation; Autori: F. D'Anna, C. Rizzo, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto.
 6. **Comunicazione orale:** XIII RSC-SCI Joint Meeting on Heterocyclic Chemistry, Catania, 10- 12 Maggio 2012; Titolo: Ionogels formed by geminal imidazolium salts: a preliminary investigation, Autori: F. D'Anna, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto.
 7. **Comunicazione Poster:** X Congresso Nazionale di Chimica Supramolecolare, Perugia, 25- 28 settembre 2011; Titolo: Organogel formed by imidazolium salts: molecular recognition processes; Autori: F. D'Anna, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto.
 8. **Comunicazione Poster:** X Congresso Nazionale di Chimica Supramolecolare, Perugia, 25- 28 settembre 2011; Titolo: A preliminary study on the anion binding ability of geminal diimidazolium salts; Autori: F. D'Anna, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto.
 9. **Comunicazione Poster:** Faraday Discussion 154, Belfast, 22-24 agosto 2011; Titolo: Ionic Liquids binary mixtures: the influence of the composition on their properties and catalytic ability, Autori: F. D'Anna, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto.
 10. **Comunicazione Poster:** European-Winter School on Physical Organic Chemistry (E- WiSPOC), Bressanone, 30 gennaio-4 febbraio 2011; Titolo: Geminal imidazolium salts: a new class of gelators, Autori: F. D'Anna, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto.

11. **Comunicazione orale:** Convegno Congiunto Sezioni Calabria e Sicilia, Palermo, Dicembre 2010; Titolo: Sali di dialchilimidazolio: dai Liquidi Ionici agli Organogel; Autori: F. D'Anna, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto.
12. **Comunicazione orale:** Convegno Congiunto Sezioni Calabria e Sicilia, Palermo, Dicembre 2010; Titolo: Organizzazione strutturale di Liquidi Ionici mono- e dicationici: un approccio combinato; Autori: F. D'Anna, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto.
13. **Comunicazione Poster:** XXXIV Convegno Nazionale della Divisione di Chimica Organica della Società Chimica Italiana, S. Benedetto del Tronto, 12-16 settembre 2010; Titolo: Ionic Liquids: as the different structural order degree can affect the outcome of a reaction Autori: F. D'Anna, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto.
14. **Comunicazione orale:** Accademia di Scienze, Lettere e Arti di Palermo, Palermo, luglio 2009; Titolo: Studio dell'effetto combinato di liquidi ionici e ultrasuoni sulla sintesi di azidi aromatiche; Autori: F. D'Anna, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto.
15. **Comunicazione Poster + Flash:** 9° Sigma Aldrich Young Chemists Symposium (SAYCS), Pesaro, 12-14 ottobre 2009; Titolo: Determinazione di costanti di formazione di coppie ioniche in Liquidi Ionici; Autori: P. Vitale, F. D'Anna, R. Noto.
16. **Comunicazione Poster:** 42nd IUPAC CONGRESS Chemistry Solutions, Glasgow, 2-7 agosto, 2009; Titolo: A joint of experimental investigations about the structural organization of two geminal ionic liquids; Autori: F. D'Anna, F. Ferrante, P. Vitale, R. Noto
17. **Comunicazione Poster:** XXXI Convegno Nazionale della Divisione di Chimica Organica della Società Chimica Italiana, Rende, 10-14 settembre 2007; Titolo: Studio Spettrofotometrico della Formazione di Coppie Ioniche Ammina/p-nitrofenolo in Liquido Ionico; Autori: F. D'Anna, P. Vitale, R. Noto.

Partecipazione a seminari

10 Ottobre 2012: Dr. Andrei Rotaru, “Thermal stability and dynamics of dipoles in lead-free relaxor dielectric ceramics with tetragonal tungsten bronze structure”, National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Bucharest, Romania.

9 Ottobre 2012: Dr. Andrei Rotaru, “Combustion kinetics of biomass and of other complex natural-composites. The standard procedure and how to choose the appropriate methods”, National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Bucharest, Romania.

28 Settembre 2012: Prof. Ilan Marek, “Recent Advances in Stereoselective Synthesis”, Israel Institute of Technology, Haifa, Israele.

12 Giugno 2012: Prof. Robert H. Crabtree, “Organometallic Ir precatalysts for heteroarene hydrogenation, water oxidation & C-H activation”, in occasione del XXX GEQO, Presso l’Universidad Jaume I, Castellòn de la Plana, Spagna.

9 Maggio 2012: Prof. G. Ashkenasy, “The systems chemistry of peptide networks”, Ben Gurion University of the Negev, Beer Sheva, Israele. Presso il dipartimento di “Química Organica y Inorganica” della Universidad Jaume I, Castellòn de la Plana, Spagna.

26 Aprile 2012: Prof. H. Tenhu, “Self-assemblyng amphiphilic polymers and some other matters”, University of Helsinki, Finlandia. Presso il dipartimento di “Química Organica y Inorganica” della Universidad Jaume I, Castellòn de la Plana, Spagna.

27 Marzo 2012: Prof. Antonio Facchetti, “MaterialiOrganici ed Inorganici per "Printed Electronics", PolyeraCorporation e Northwestern University, Department of Chemistry, Chicago, USA.

14 Marzo 2012: Prof. Vincenzo Barone, “Spettroscopia computazionale: un ponte tra risultati sperimentali e loro interpretazione”, Scuola Normale Superiore di Pisa.

7 Marzo 2012: Prof. Domenico Spinelli, “Sull'ossidazione diastereoselettiva dell'8-(4-bromofenil)-8-etossi-5-metil-8-H[1,4]tiazino[3,4-c][1,2,4]ossadiazol-3-one: una ricerca sperimentale e computazionale”, Università di Bologna.

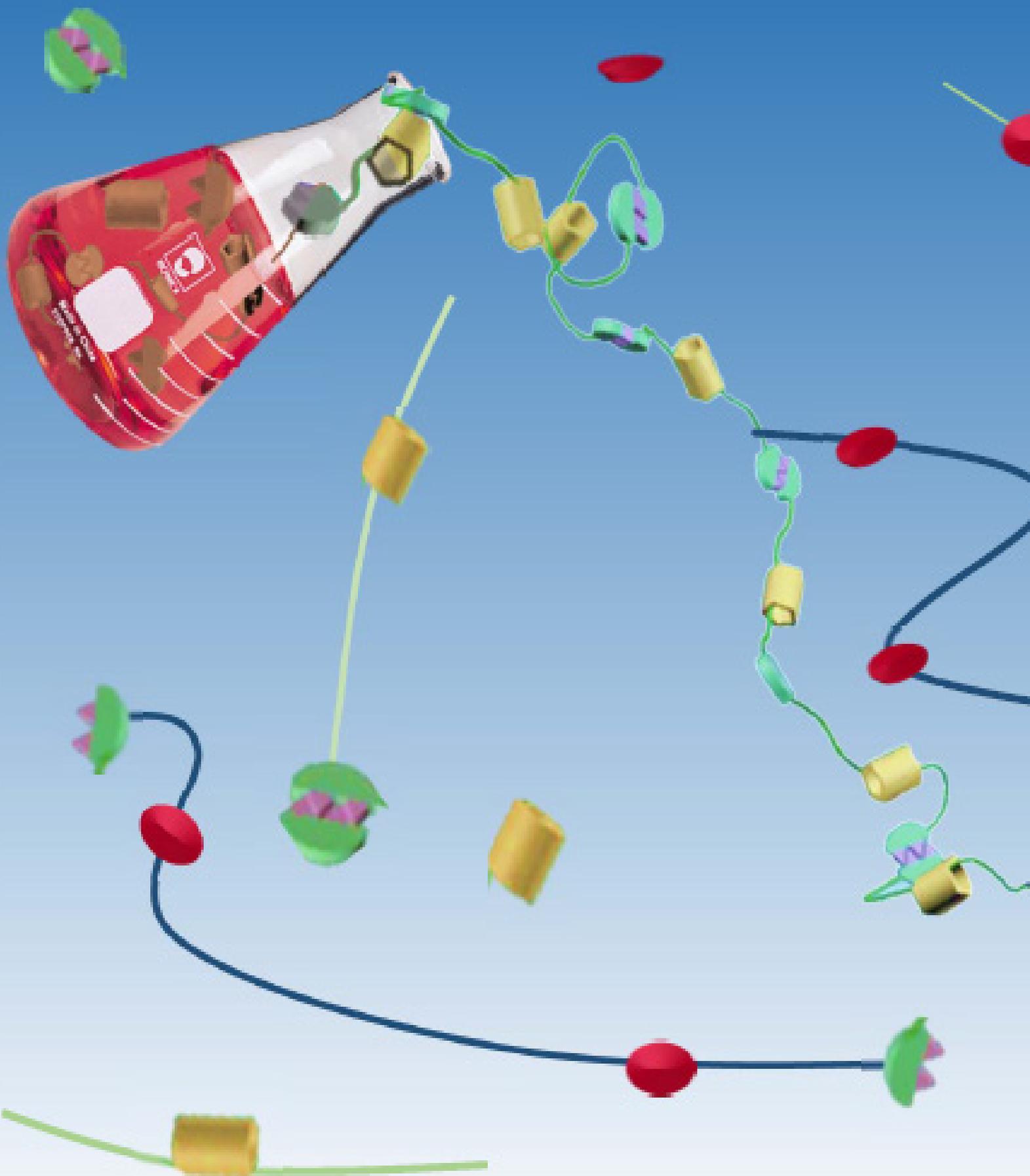
25 Gennaio 2012: Prof. Leroy Cronin, “Engineering Systems using Molecules”, School of Chemistry dell'Università di Glasgow, Scozia.

19 Dicembre 2011: Prof. Wiesław Stręk “Broad band white emission of nanomaterials doped with rare-earth ions under infra-red excitation”, Department of Spectroscopy of Excited States, Institute of Low temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences in Wrocław, Polonia;

19 dicembre 2011: Dr. Elias Motaung Tshwafo, “The mechanical characterization of composites”, University of the Free State, Qwaqwa Campus, Sud Africa.

30 Novembre 2011: Dr. Frederic Labat, "Modeling dye-sensitized solar cells using DFT", Ecole National Supérieur de Chemie, Parigi, Francia.

1 Aprile 2011: Prof. Pablo Ordejón “Density Functional Simulations in Large Scale Systems with the SIESTA Method”, Centro de Investigacion en Nanociencia y Nanotecnologia - CIN2 (CSIC-ICN), Barcelona, Spain.



Dottorato di ricerca in Scienze Chimiche - XXIV Ciclo

Triennio 2011-2013