



GEL SUPRAMOLECOLARI CON ATTIVITÀ CATALITICA (SUPRA-CAGES)

Il progetto SUPRA-CAGES promuove il concetto di “essere efficiente ed ecosostenibile”. Lo scopo del progetto è lo sviluppo di nuovi sistemi catalitici formati da gel supramolecolari a base di solventi eco-compatibili. Lo sviluppo di reazioni organiche in ionogel o in eutectogel permette di avere il solvente e il catalizzatore in unico sistema e di riutilizzare il sistema catalitico per diversi cicli. Questi mezzi di reazione supramolecolari possono, inoltre, offrire la possibilità di lavorare in condizioni più blande senza il problema della perdita del catalizzatore o del solvente.

Nel corso degli anni, è stata rivolta particolare attenzione all'ottenimento di catalizzatori che potessero fornire alte rese e massima stereospecificità nei processi di sintesi, delineando, così, le condizioni di reazione ideali per sviluppare i processi di produzione. Tuttavia l'ottenimento di ottimi risultati, in passato, è stato raramente accompagnato ad un'attenzione sull'impatto del processo sull'ambiente. Soltanto nei primi anni Novanta, con l'avvento dei principi di Green Chemistry, si è iniziato a guardare anche all'ecosostenibilità dei processi sintetici [1].

Quindi, negli ultimi anni, l'interesse della comunità scientifica è stato non soltanto quello di trovare nuovi sistemi catalitici che possano garantire buone rese di reazione e selettività, ma anche che questi risultati venissero ottenuti in condizioni eco-sostenibili. In questo contesto, sono state ampiamente studiate le proprietà dei Liquidi Ionici (IL) e il loro impiego come mezzi di reazione. Gli IL sono sali organici con temperature di fusione al di sotto dei 100 °C che presentano bassa volatilità, infiammabilità e tensione di vapore. Proprietà che, negli anni, hanno incoronato gli IL come solventi alternativi e più eco-compatibili rispetto ai comuni solventi organici [2]. In aggiunta a queste caratteristiche, la

grande varietà di cationi e anioni che possono essere diversamente funzionalizzati permette un utilizzo mirato degli IL per diverse applicazioni. Si è visto, inoltre, che, quando utilizzati come solventi di reazione, in molti casi presentano anche un effetto catalitico. Questa proprietà è principalmente dovuta all'organizzazione supramolecolare che questi composti possono instaurare. Quindi, in alcuni casi, gli IL possono svolgere la duplice funzione di solvente e catalizzatore. Anche i Deep Eutectic Solvents (DES), hanno di recente suscitato l'interesse dei ricercatori come solventi alternativi ai solventi convenzionali. I DES, infatti, sono delle miscele eutettiche formate da donatori e accettori di legami ad idrogeno usualmente di origine naturale [3].

Questi solventi alternativi sono solitamente utilizzati in fase liquida, tuttavia, è stato dimostrato che i processi di self-assembly favoriscono l'attività catalitica di alcuni sistemi. Il processo di self-assembly di più funzionalità catalitiche, infatti, può accrescere il potere catalitico della singola funzionalità grazie alla formazione di siti catalitici addizionali. Questo è stato osservato ad esempio nei gel supramolecolari, in cui l'organizzazione supramolecolare di più siti catalitici sulla superficie delle fibre del gel genera interazioni multiple e maggiore cooperatività fra i

Carla Rizzo è risultata vincitrice del **Reaxys-SCI Small Research Grants 2020**, iniziativa promossa da Società Chimica Italiana ed Elsevier.



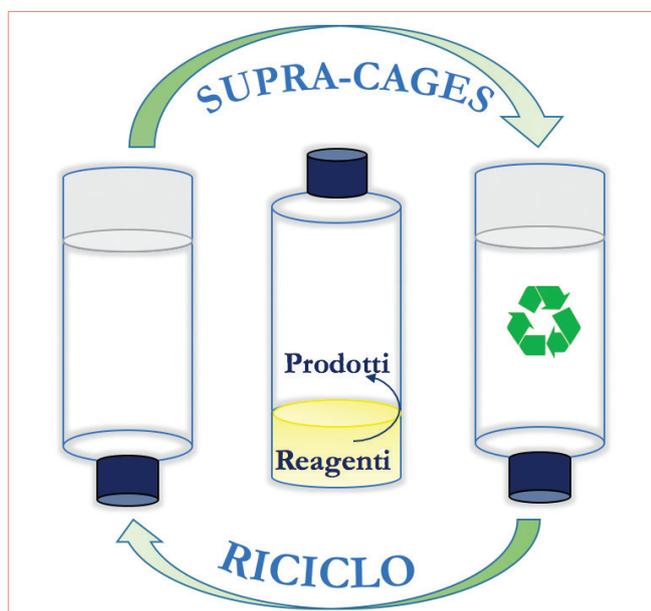


Fig. 1 - Rappresentazione schematica del riciclo del gel dopo l'estrazione dei prodotti dalla miscela di reazione

reagenti e i siti catalitici. In aggiunta, la formazione di zone a diversa polarità genera all'interno del gel regioni interne che possono favorire la selettività e la regioselettività delle reazioni [4]. Queste regioni interne del gel possono essere immaginate come delle "gabbie supramolecolari catalitiche" che possono favorire le reazioni all'interno dei gel, da qui l'acronimo del progetto SUPRA-CAGES.

Le proprietà catalitiche dei gel sono state studiate per lo più in idro- e organogel, mentre sono presenti pochissimi esempi di reazioni condotte in ionogel e in eutectogels. Pertanto, lo scopo del progetto è quello di sviluppare nuovi sistemi catalitici a base di ionogel ed eutectogels eco-compatibili, sfruttando così tutti i vantaggi dei gel supramolecolari e dei sistemi confinati per applicazioni catalitiche, e quelli dei solventi eco-compatibili per ridurre l'impatto ambientale dei processi di sintesi. L'impiego di questi gel, infatti, potrebbe facilitare la separazione

dei prodotti dal sistema catalitico con conseguente riciclo del sistema, riducendo i problemi di perdita del catalizzatore e dell'intero sistema catalitico nella fase del recupero dei prodotti (Fig. 1).

Lo sviluppo del progetto sarà condotto sulla base di tre obiettivi principali:

- 1° obiettivo: progettare e sintetizzare nuovi gelator a basso peso molecolare eco-compatibili. Saranno scelte procedure sintetiche sostenibili e reagenti di partenza provenienti da risorse rinnovabili. I gelator, inoltre possono avere già incorporata nella loro struttura una funzione catalitica e in questo caso si otterrebbe un gel catalitico come mostrato in Fig. 2a; oppure possono svolgere solamente la funzione di gelator, in quest'ultimo caso, il catalizzatore sarà aggiunto al gel preformato per formare il sistema catalitico, Fig. 2b. Anche la scelta dei solventi di gelificazione ricadrà su IL e DES eco-compatibili. Nel primo caso saranno scelti cationi a bassa tossicità, come i cationi alifatici, e anioni totalmente innocui, come acetato, saccarato, docusato [5]. Lo stesso principio prevarrà nella scelta dei componenti costituenti i DES che avranno origine naturale e saranno non tossici, Fig. 3. Una volta ottenuti i gel supramolecolari, le loro proprietà saranno studiate tramite misure microscopiche, reologiche e calorimetriche;
- 2° obiettivo: valutare l'abilità catalitica dei nuovi gel supramolecolari.

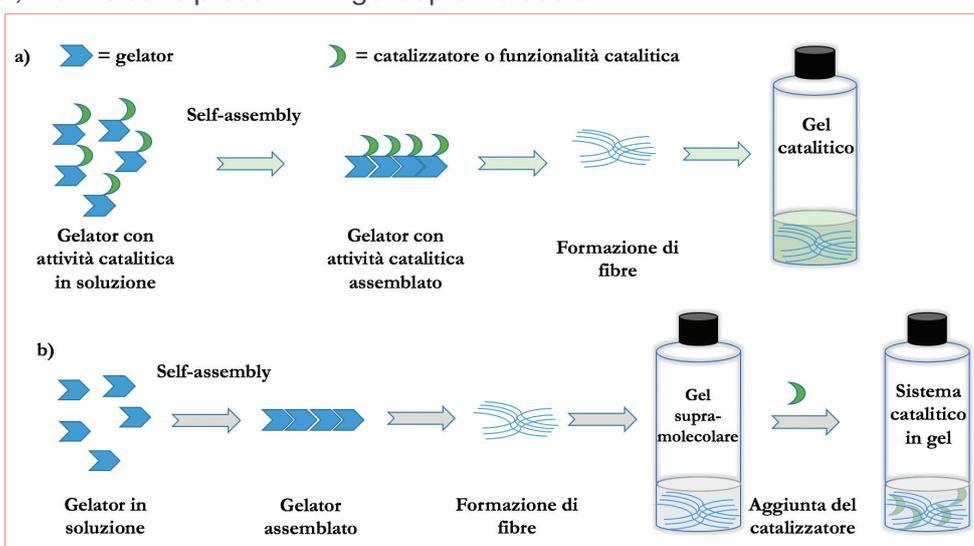


Fig. 2 - Rappresentazione schematica della formazione di gel supramolecolari a) con funzione catalitica incorporata nel gelator e b) con successiva aggiunta del catalizzatore al gel preformato

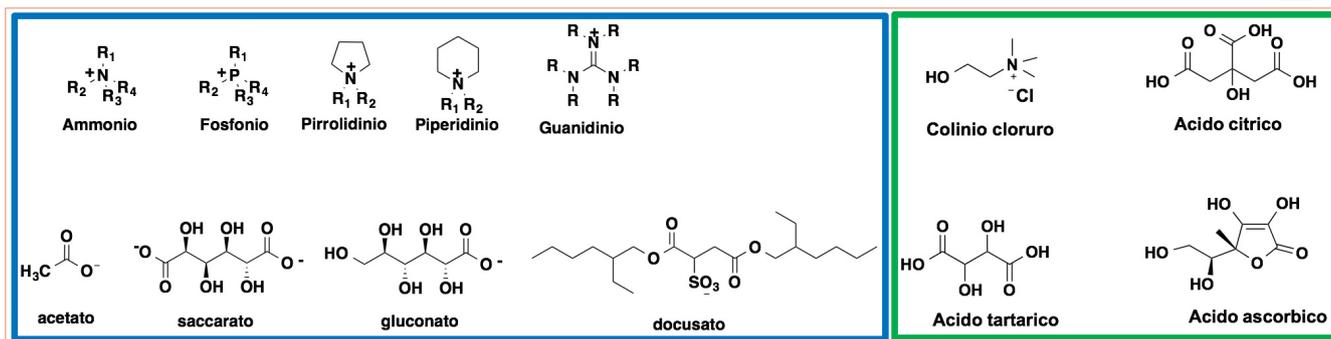
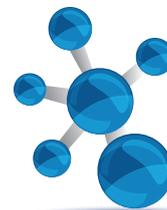


Fig. 3 - Strutture di possibili IL (riquadro blu) e DES (riquadro verde) che saranno usati come solventi di gelificazione

In base alla natura dei componenti del gel saranno valutate il tipo di reazioni sonda da utilizzare, ad esempio se il gelator dovesse essere parzialmente composto da prolina si potrebbe pensare di condurre reazioni aldoliche o di Michael. Se invece il gelator presentasse una spiccata fotosensibilità, potrebbero essere messe a punto reazioni condotte a determinate lunghezze d'onda di irradiazione. D'altro canto, su fasi gel preformate possono essere addizionati catalizzatori chirali come i derivati della cincona che catalizzano in maniera stereospecifica le reazioni anche in fase gel [6]. Il principio fondamentale sarà l'ottenimento delle condizioni di reazione ottimali, il confronto con i dati di letteratura delle stesse reazioni condotte in solventi convenzionali, lo studio delle reazioni in IL e DES in fase liquida. Una volta scelto il sistema gel migliore, lo studio della stessa reazione sarà condotto con diversi substrati di partenza;

- 3° obiettivo: studiare le interazioni del sistema catalitico e provare l'ecocompatibilità del sistema. Una volta note le principali proprietà dei gel, sarà importante correlarle alla loro abilità catalitica. Pertanto, studi di interazione fra i componenti del gel, il catalizzatore e i reagenti potranno essere condotti mediante tecniche NMR bidimensionali o effettuando NMR a temperatura variabile. Il riciclo delle fasi gel avverrà utilizzando solventi ritenuti eco-compatibili e che garantiscono il completo recupero del catalizzatore e del gel. L'ecosostenibilità dell'intero processo può, inoltre, essere soddisfatta utilizzando fonti energetiche alternative al consueto aumento della temperatura, come gli ultrasuoni.

L'utilizzo di nuovi ionogel ed eutectogel per applicazioni catalitiche rappresenta una novità che lentamente si sta facendo strada nella ricerca accademica [7, 8], ma che può trovare largo interesse anche a livello industriale, così come è stato per l'impiego di IL. I vantaggi nell'utilizzo di questi si-

stemi gel consentirebbero di ottenere alte rese e selettività di reazione con un minor impatto ambientale. Inoltre, i gel, essendo facilmente maneggevoli, potrebbero anche essere inclusi all'interno di microreattori a flusso.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 301.
- [2] R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Science*, 2003, **302**, 792.
- [3] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 11060.
- [4] B. Escuder, F. Rodriguez-Llansola, J. F. Miravet, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 1044.
- [5] K.S. Egorova, V.P. Ananikov, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 336.
- [6] C. Rizzo, A. Mandoli *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2019, **84**, 6356.
- [7] R. Porcar, M.I. Burguete *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 6062.
- [8] P.-F. Vittoz, H. El Siblani *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**, 5192.

SUPRAMOLECOLAR CATALYTIC GEIS (SUPRA-CAGES)

SUPRA-CAGES promotes the slogan "be efficient, be green". The aim of the proposal is to develop new catalytic systems in supramolecular gels based on green solvents such as Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents. Performing organic reactions in ionic liquid gels or eutectogels allow having catalyst and solvent in one system, recovering products and reusing the system for several catalytic cycles. These supramolecular and confined reaction media could offer the possibility to work in mild conditions without leaching issues.