

Università degli Studi di Salerno

Dipartimento di Chimica e Biologia “Adolfo Zambelli”



Corso di Dottorato di Ricerca in Chimica

XIV CICLO NUOVA SERIE

(Coordinatore Prof. Gaetano Guerra)

Cavity Filling and Chirality Effects in Calixarene Threading

Candidato:

Concilio Gerardo

Matr. 8880700196

Relatore:

Prof. Placido Neri

Anno Accademico: 2014-2015

Abstract (Italiano)

Recentemente il gruppo di ricerca del Prof. Neri ha messo a punto una efficace strategia di *threading* di ioni dialchilammonio attraverso la cavità di macrocicli calixarenici sfruttando l'effetto scarsamente coordinante dell'anione **Tetrakis[3,5 bis(triFluoromethyl)Phenyl]Borate** (TFPB⁻).¹

Tali strutture interpenstrate sono definite “pseudorotassani” e possono essere considerati i precursori di architetture più complesse come “rotassani” e “catenani”² i quali hanno mostrato accattivanti proprietà nell'ambito della chimica supramolecolare.³ È interessante notare che il *threading* direzionale di *guests* alchilbenzilammonici con macrocicli calix[6]arenici conduceva ad una stereopreferenza del complesso *endo*-alchile rispetto a quello *endo*-benzile portando alla formulazione della cosiddetta “*endo-alkyl rule*”⁴. Questa tesi di dottorato è nata, quindi, con lo scopo di comprendere i fenomeni alla base di tale preferenza studiando la validità della “*endo-alkyl rule*” ed investigando, inoltre, l'effetto della lunghezza e della ramificazione della porzione achilica dell'asse nel *threading* calixarenico. In altre parole, lo studio è stato rivolto a comprendere come il grado di riempimento della cavità calixarenica, ovvero il *cavity filling*, fosse correlato alla costante di formazione delle specie pseudorotassaniche.

Il lavoro di tesi è stato poi esteso allo studio del *threading* di sistemi chirali. Un'attenzione particolare è stata rivolta alla possibilità di ottenere, in seguito a *threading*, fenomeni di riconoscimento chirale di ioni alchilbenzilammonici chirali utilizzando derivati calix[6]arenici chirali. Le tecniche d'indagine scelte a tale scopo sono state la spettroscopia NMR e la spettrometria di massa per mezzo dell'applicazione dell' “*Enantiomer Labelled Method*”.

Infine la ricerca di nuovi ed attraenti potenziali *hosts* chirali ha portato all'applicazione della “*p-bromodienone route*” per la prima volta su derivati calix[6]arenici⁵ e lo studio delle proprietà ottiche ed elettroniche di derivati inerentemente chirali a base resorcin[4]arenica.

¹ C. Gaeta, F. Troisi, P. Neri, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2092–2095.

² E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72-191.

³ a) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Academic Press, New York, USA, **1971**; b) J. P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker, eds. *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots: A Journey through the World of Molecular Topology*, Wiley VCH, Weinheim, **1999**; c) G. G. Ramírez, D. A. Leigh, A. J. Stephens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6110-6150.

⁴ a) R. Ciao, C. Talotta, C. Gaeta, P. Neri, *Supramolecular Chemistry* **2014**, *26*, 569-578; b) C. Talotta, C. Gaeta, Z. Qi, C. A. Schalley, P. Neri, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *125*, 7585-7589.

⁵ M. De Rosa, A. Soriente, G. Concilio, C. Talotta, C. Gaeta, P. Neri, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7295–7300.