

RAPPORTO FINALE SUI RISULTATI DEL PROGETTO COMUNE DI RICERCA
FINAL REPORT ON RESULTS OF JOINT RESEARCH PROJECT

1. Accordo /Agreement CNR / CAS anni/ years 2014-2016	
2. Titolo del progetto Studio sperimentale e teorico di cristalli liquidi ionici basati su viologeni per lo sviluppo di materiali responsivi 2. Title of the project Experimental and theoretical studies of viologen based ionic liquid crystals for the development of stimuli-responsive materials	
Parole chiave (massimo 3) Liquidi Ionici, Cristalli Liquidi, Membrane Key words (max. 3) Ionic Liquids, Liquid Crystals, Membranes	
(solo per parte italiana) Area scientifica / Scientific area (tabella 1/ table1) 4 - Dipartimento Scienze chimiche e tecnologie dei materiali / 4 - Department of Chemical Sciences and Technology of Materials	
3. Responsabili del progetto Project leaders	
Responsabile italiano DR. GIACOMO SAIELLI	Chinese project leader DR. YANTING WANG
istituto di appartenenza ISTITUTO PER A TECNOLOGIA DELLE MEMBRANE, SEDE SECONDARIA DI PADOVA indirizzo VIA MARZOLO, 1 – 35131 PADOVA, ITALY	affiliation INSTITUTE OF THEORETICAL PHYSICS – CHINESE ACADEMY OF SCIENCES address 55 EAST ZHONGGUANCUN RD., P.O. BOX 2735, BEIJING, 100190, CHINA

4. Obiettivi del progetto

- 1) Sintesi di nuovi cristalli liquidi ionici dimerici basati su viologeni
- 2) Sintesi di nuovi cristalli liquidi ionici con catene polifluorurate e polietere
- 3) Contributo allo sviluppo di Force Fields per simulazioni MD di sistemi a base di viologeni
- 4) Comprensione delle proprietà strutturali e dinamiche di cristalli liquidi ionici tramite simulazioni MD
- 5) Preparazione di membrane polimeriche contenenti cristalli liquidi ionici

4. Aims of the project

- 1) Synthesis of novel viologen-based dimeric ionic liquid crystals
- 2) Synthesis of novel ionic liquid crystals with polyfluorinated and polyether chains
- 3) Contribution to the development of novel Force Fields for MD simulations of viologen based systems.
- 4) Understanding of structural and dynamic properties of ILCs by means of MD simulations
- 5) Preparation of novel polymeric membranes based on ionic liquid crystals

5. Risultati ottenuti per obiettivo (1 pagina)

Lo scopo di questo progetto cooperativo era, per iniziare, di porre le basi per uno studio sperimentale e teorico di Cristalli Liquidi Ionici (CLI), sia composti convenzionali basati su imidazolio che sistemi nuovi basati su viologeni, nonché comprendere il loro ruolo nella preparazione e nelle proprietà di membrane polimeriche. Ci aspettavamo che questi composti potessero essere usati per la preparazione di membrane polimeriche con particolari proprietà strutturali e di trasporto. D'altra parte la loro natura ionica è stata considerata necessaria per sfruttare le loro proprietà di liquidi ionici e.g. l'assenza di volatilità. Quindi, nei primi due anni, abbiamo continuato gli studi sperimentali sulla sintesi di nuovi cristalli liquidi ionici basati su viologeni, una linea di ricerca dell'Unità di Padova. Nel progetto avevamo elencato, come obiettivi, la sintesi e caratterizzazione di sistemi dimerici basati su sali di bipyridinio dialchilati, un obiettivo raggiunto, vedi Rif. [1] e [2], e la sintesi di viologeni con catene polifluorurate e polietere. Anche il secondo obiettivo, viologeni con catene polifluorurate, è stato raggiunto ed un lavoro è ora in preparazione; i risultati sono stati presentati ad una conferenza internazionale [16]. Il terzo obiettivo, viologeni con catene polietere, non è stato ancora completato ed è attualmente in corso. Questi studi hanno permesso di ottenere una profonda comprensione delle proprietà mesomorfiche dei sali di viologeno e dell'effetto della lunghezza e parità della catena centrale che unisce le due unità monomeriche. In parallelo con la sintesi e caratterizzazione avevamo pianificato, in cooperazione con l'Unità CAS di Pechino, simulazioni MD per una descrizione dettagliata dei CLI. Come discusso nella recente review di Goossens et al. (*Chem. Rev.* **2016**, 116, 4643), le simulazioni MD di CLI sono ancora piuttosto scarse e i lavori congiunti delle nostre due unità sono stati fra i pochi discussi nella sezione computazionale della review. Alcuni risultati relativi a questo punto, molti dei quali lavori in comune fra le unità CAS e CNR, sono i Rif. [3]-[10]. In particolare nel Rif. [3], insieme ad uno studio sull'effetto della rigidità sulle proprietà dei liquidi ionici, è stato presentato un Force Field atomistico per la simulazione di sali di viologeno, sviluppato dall'Unità CAS di Pechino, uno degli obiettivi del progetto iniziale. Quindi anche questo obiettivo è stato raggiunto anche se è necessaria l'estensione a cationi con catene più lunghe. Un altro contributo dell'Unità CAS di Pechino, Rif. [9], ha fatto luce sull'effetto della lunghezza della catena sulle proprietà di liquidi ionici con gruppi idrossilici mentre uno studio sulla doppia natura dei liquidi ionici è stato pubblicato in Rif. [10]. Questi studi computazionali saranno la base del prossimo sviluppo sintetico dell'Unità di Padova riguardo l'effetto di gruppi idrossilici sulle proprietà mesomorfiche di liquidi ionici a catena lunga. Infine, nel progetto originale, dopo lo studio delle proprietà fondamentali dei cristalli liquidi ionici, sia da un punto di vista teorico che sperimentale, avevamo programmato, per il terzo anno, di iniziare uno studio più applicativo, grazie alle competenze sulla scienza delle membrane dell'Unità CNR di Rende (CS). Questo lavoro, ancora in itinere (Settembre 2016), ha già fornito risultati molto interessanti sul ruolo dei CLI sul controllo strutturale di membrane porose preparate mediante tecnologia 'Breath figure', ma anche su proprietà di trasporto di vapore acqueo attraverso membrane dense. Un manoscritto (lavoro comune fra le Unità di Rende e Padova) è stato appena spedito [12] e i risultati sono stati presentati a due conferenze internazionali, Rif. [13] e [14], insieme ad un lavoro dell'Unità di Rende relativo alla preparazione di membrane con struttura honeycomb ottenute per self-assembly. Questo lavoro rappresenta una caratterizzazione strutturale di membrane con la stessa topologia di quelle usate per preparare membrane con viologeni. Inoltre sono state preparate membrane dense basate su elastomeri e contenenti CLI, valutandone le proprietà di permeabilità al vapore acqueo in funzione della temperatura. Un secondo manoscritto al riguardo è in preparazione e questo argomento sarà approfondito nel corso del progetto 2017-2019. Siamo quindi ora nella posizione di poter estendere ed ampliare i nostri studi avendo posto solide basi, sia sperimentali che teorico-computazionali sui CLI ed avendo accertato la possibilità di realizzare membrane polimeriche basate su viologeni con topologie e proprietà ben caratterizzate e controllate. Gli sviluppi futuri del nostro lavoro sono discussi in dettaglio nel progetto bilaterale per il triennio 2017-2019 a cui questo rapporto è allegato.

5. Achieved results (one page)

The aim of this cooperative project was, as a start, to set the ground for a comprehensive experimental/theoretical study of Ionic Liquid Crystals (ILCs), both the conventional compounds based on imidazolium salts, as well as novel systems based on viologens, and to understand their interaction with, and effect on the properties, of polymeric membranes. These compounds were then expected to be used for the preparation of membranes with specific chemical and structural features. On the other hand, the ionic nature of the compounds was deemed necessary to exploit the solvation properties of Ionic Liquids (ILs) and their lack of volatility.

Thus, in the first two years, we continued the experimental studies on the synthesis of novel viologen-based ionic liquid crystals, a research line pursued in Padova. In the project we listed, as objectives, the synthesis and characterization of dimers, based on common alkylated bipyridinium salts, a target successfully achieved, see [1] and [2], as well as the synthesis of viologens with polyfluorinated chains and polyether chains. The second target, viologens with polyfluorinated chains, has been achieved recently and is the subject of a forthcoming paper now in preparation; however preliminary results have been presented at an international conference [16]. The third target, viologens with polyether chains, has not yet been completed and it is currently in progress. These studies provide an insightful understanding on the mesomorphic properties of viologen salts and the effect of the length and parity of the spacers connecting the two monomeric units.

In parallel with the synthesis and characterization we planned, in cooperation with the Beijing Unit, MD simulations aimed at a deeper understanding of ionic liquid crystals. As acknowledged in the recent review by Goossens et al. (*Chem. Rev.* **2016**, 116, 4643), MD simulations of ILCs are relatively scarce and the recent papers by our Units were among the few cited and discussed in the Computational Section of the Review. Papers addressing these issues (several of them are joint papers between Padova and Beijing Unit) are Refs. [3]-[10]. In particular in Ref. [3], together with a study of the effect of rigidity and flexibility on the properties of Ionic Liquids, we present the Force Field, developed by the Beijing Unit, for MD simulations of viologen systems as stated in the Objectives of the original project. Therefore, this target has been also successfully achieved, though an extension to dimers and long chains systems is required and will be the work of the next year. Another contribution from the Beijing CAS Unit, Ref. [9] has shed light on the effect of chain length on the properties of imidazolium ILs with hydroxyl groups in the chain while a thorough investigation of the dual nature of Ionic Liquids has been published in Ref. [10]. This computational studies will serve as a reference for an experimental investigation to be carried out in the Padova Unit, concerning the effect of hydroxyl groups on the mesomorphic properties of ILCs.

Finally, in the original project, after an insightful investigation of the fundamental properties of ILCs, both from an experimental and theoretical point of view, we also planned, for the third year, to start a more application-oriented investigation, thanks to the expertise on membrane science of the ITM Unit of Rende (CS). This work is still in progress (September 2106) and is expected to yield very interesting outputs for future collaborative actions on applicative topics. Indeed, very encouraging results have been obtained concerning both porous and dense membranes with viologen-based ILCs deposited. A manuscript (joint between Padova and Rende Unit) has been just submitted [12] and some results have been presented at two international conferences, [13] and [14], together with a manuscript of the Rende Unit concerning the preparation of honeycomb membranes through assisted self-assembly, Ref. [11]. This work represents a structural characterization of polymeric membranes with the same topological features as the ones used to prepare extensively ordered porous membranes based on ILCs. Also, dense elastomeric membranes embedding ILCs have been prepared already and studied in relation to their capability to adjust the water vapour transport with temperature. A second manuscript on this topic is in preparation.

Therefore, we are now in a position to extend and improve our work having laid solid foundations, both experimental and computational, on the properties of ILCs assembly and having assessed the feasibility of the preparation of morphologically and chemically controlled materials based on the combination of polymeric membranes with Ionic Liquid Crystals. The future developments of our cooperative work are described in details in the project we are submitting for the years 2017-2019. 4

6. Prodotti del progetto / Results obtained

	n./no.
Publicaz. scient. su riviste internaz./ scientific publications on international reviews con IF----- 12 senza IF	12
Publicaz. in atti congressi internaz./ publications in international congress proceedings	3
Publicazioni in atti congressi nazionali / publications in national congress proceedings	1
Publicazione libri nazionali / Publication of national books	
Publicazione libri internazionali / Publication of international books	1
Altre pubblicazioni / other publications	
Brevetti / Patents	
Prototipi / Prototypes	
Strumentazione / Equipment and /or Devices	
Programmi software / Software	
Banche dati / Data bases	
Protocolli / Protocols	
Nuovi Materiali / New Materials	
Nuovi processi / New processes	
Cataloghi/inventari/repertori / Catalogues/Inventories	
Atlanti/Carte/Mappe / Atlases/Charts/Maps	
Progetti di ricerca / Reserch project	
Trasferimento innovazioni / Knowledge transfer	
Laboratori congiunti / Joint laboratories	
Alta formazione / Training	
Altro / Other	

7. Informazioni dettagliate sui risultati indicati sub 6

Vedere sotto al punto 7 in inglese la lista pubblicazioni e atti di conferenze.

7. Detailed information on results indicated under point 6

- 1) G. Casella, V. Causin, F. Rastrelli, **G. Saielli**; “Ionic liquid crystals based on viologen dimers: tuning the mesomorphism by varying the conformational freedom of the ionic layer.” *Liq. Cryst.* **2016**, *43*, 1161-1173. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/02678292.2016.1161852>
- 2) G. Casella, V. Causin, F. Rastrelli, **G. Saielli**; “Viologen-based ionic liquid crystals: induction of a smectic A phase by dimerisation.” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5048-5051. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP54628d>
- 3) P.E. Ramirez-Gonzalez, G. Ren, **G. Saielli**, **Y. Wang**; “Effect of ion rigidity on physical properties of ionic liquids studied by molecular dynamics simulation.” *J. Phys. Chem. B.* **2016**, *120*, 5678-5690. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03379>
- 4) **G. Saielli**, **Y. Wang**; “Role of the electrostatic interaction in the stabilization of ionic liquid crystals: insights from coarse-grained MD simulations.” *J. Phys. Chem. B.* **2016**, *120*, 9152-9160. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04717>
- 5) **G. Saielli**, A. Bagno, **Y. Wang**, “Insights on the Isotropic-to-Smectic A Transition in Ionic Liquid Crystals from Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations: the Role of Microphase Segregation.” *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 3829-3836. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp5104565>
- 6) D. Frezzato, A. Bagno, F. Castiglione, A. Mele, **G. Saielli** “MD simulation of xenon in ionic liquids: disentangling the cationic and anionic cage effects on the structural and dynamic properties.” *J. Mol. Liq.* **2015**, *210*, 272-278. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.03.039>
- 7) D. Frezzato, **G. Saielli**; “Distribution and dynamic properties of xenon dissolved in the ionic smectic phase of [C₁₆mim][NO₃]: MD simulation and theoretical model.” *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 2578-2585. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12470>
- 8) **G. Saielli**; “Fully-atomistic simulations of the ionic liquid crystal [C₁₆mim][NO₃]: orientational order parameters and voids distribution.” *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 2569-2577. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12469>
- 9) K. Wei, L. Deng, **Y. Wang**, Z.C. Ou-Yang, G. Wang, Effect of Side-Chain Length on Structural and Dynamic Properties of Ionic Liquids with Hydroxyl Cationic Tails *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 3642-3649. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp410168t>
- 10) R. Shi, **Y. Wang**, Dual Ionic and Organic Nature of Ionic Liquids. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 19644. <http://dx.doi.org/10.1038/srep1964>
- 11) **A. Gugliuzza**, M. L. Perrotta, E. Drioli, Controlled Bulk Properties of Composite Polymeric Solutions for Extensive Structural Order of Honeycomb Polysulfone Membranes, *Membranes* **2016**, *6*, 27. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/membranes6020027>
- 12) M. L. Perrotta, **G. Saielli**, G. Casella, F. Macedonio, E. Drioli, **A. Gugliuzza**, Hyflon-AD nano-membrane suspended on PES honeycomb pattern for a highly productive and thermally efficient membrane distillation process, **2016**, submitted.
- 13) **A. Gugliuzza**, M.L. Perrotta, **G. Saielli**, G. Casella, F. Macedonio, E. Drioli, “Breathable honeycomb membranes for water desalination”; 2nd Int. Workshop on Membrane Distillation and Innovating Membrane Operations in Desalination and Water Reuse, Ravello (SA) Italy, 1-4 July **2015**.
- 14) **A. Gugliuzza**, M. L. Perrotta, **G. Saielli**, G. Casella, F. Macedonio E. Drioli, Fabrication of hierarchically structured honeycomb PES/hyflon ad membranes and potential use in water desalination, PERMEA, Membrane Conference of Visegrad Countries, May 15.19, **2016** – Prague, Czech Republic.
- 15) **G. Saielli**, M. Bonchio, M. Carraro, G. Casella, V. Causin, F. Rastrelli; “Viologen-based ionic liquid crystals”. XXV Congresso della Società Chimica Italiana, Rende 7-12 Settembre **2014**.
- 16) I. Pibiri, A. Riccobono, A. Pace, A. Palumbo, S. Buscemi, G. Casella, V. Causin, F. Rastrelli, **G. Saielli**; “Polyfluoroalkyl viologen-based ionic liquid crystals.” 21st International Symposium on Fluorine Chemistry, Como-Italy (23-28 Aug. **2015**).
- 17) **G. Saielli**; “Computational Modeling of Sensing Membranes and Supramolecular Interactions”, in: **A. Gugliuzza**, Ed.: *Smart Membranes and Sensors: Synthesis, Characterization, and Applications*. Chapt. 4, pp. 107-144, Wiley-Scrivener (**2014**). ISBN: 978-1-118-423790 <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-1118423798.html>

8. Formazione di giovani ricercatori

Training of young researchers

Pedro Ezequiel Ramirez-Gonzalez, post-doc, ITP-CAS, Beijing. PERG contributed, during the first year of the project, to the development of the FF parameters for methylviologen bistriflimide MD simulations, see ref. [3].

Maria Luisa Perrotta, Ph.D. student ITM-CNR Rende (CS). MLP contributed, in the second and third year of the project, to the preparation and characterization of membranes with ILCs, see refs. [11]-[13].

Tommaso Margola, post-doc, ITM-CNR, Padova. TM is contributing, during this last year, to the fully atomistic MD simulations of ionic liquid crystals.

Shen Li, Ph.D. student, ITP-CAS, Beijing. SL is now visiting GS in Padova for two months during his PhD (Sept.-Oct. 2016) with a project concerned with MD simulations of the effect of external electric fields on the structural and dynamic properties of ILCs.

9. Motivazione degli sviluppi della collaborazione negli anni successivi

(eventuali estensione ad altri paesi, collaborazioni multilaterali, contratti nazionali o internazionali)

Il principale motivo per continuare la collaborazione è la perfetta complementarità, riguardo le competenze e capacità, delle Unità CAS e CNR. L'Unità CAS ha l'esperienza necessaria e la competenza per sviluppare nuovi Force Fields atomistici per simulazioni MD dei sistemi prodotti dall'Unità CNR e di sviluppare versioni Coarse-Grained dei FF atomistici. Questi sono necessari per descrivere sistemi complessi come membrane polimeriche con topologie ordinate e organizzate che contengono CLI. D'altra parte l'Unità CNR ha esperienza per la sintesi e preparazioni dei sistemi da studiare ed anche la capacità di fare simulazioni MD in collaborazione con l'Unità CAS, usando i FF sviluppati dall'Unità CAS.

A livello nazionale l'Unità CNR è coinvolta in collaborazioni con Unità di UniCAL e di UniPD. A livello internazionale l'Unità CNR è coinvolta in una collaborazione con una Unità giapponese della Università Sangyo di Osaka. Queste collaborazioni esistenti ci hanno spinto a presentare due progetti nazionali, uno per il bando PRIN 2015 ed uno per il bando MAECI (Ministero Affari Esteri e Cooperazione Internazionale) 2016, progetti attualmente in corso di valutazione.

9. Reasons for cooperative project developments in the following years, if any

(extension to other countries, multilateral collaboration, national or international contracts)

The main reason to continue in our cooperative project is the perfect match, concerning the competencies and expertise, of the CAS and CNR Unit. The CAS Unit have the expertise to develop new fully atomistic Force Fields for MD simulations of the systems studied by the CNR Unit and to develop Coarse-Grained versions of the fully atomistic versions. These FF are necessary to describe complex systems such as polymeric membranes with highly organized and ordered topologies embedding ILCs. On the other hand the CNR Unit has all the competencies for the synthesis, preparation and characterization of the systems, as well as the necessary expertise for MD simulations, in cooperation with the CAS Unit, using the Force Fields developed by the CAS Unit. At the national level, the CNR Unit is also involved in a collaboration with Units of UniCAL and UniPD. At the international level the CNR Unit is involved in a cooperation with a Japanese Unit of the Osaka Sanyo University. These existing cooperations encouraged us to present a project within the national PRIN 2105 call and a second project for a Italy-Japan cooperation within a MAECI call (Ministero Affari Esteri e Cooperazione Internazionale); these projects are currently under evaluation.



(firma del responsabile italiano del progetto)



(signature of the Chinese project leader)
(anche fax)



(firma del direttore)

date: 23/09/2016

TABELLA 1

- 1 – Dipartimento Scienze del sistema terra e tecnologie per l'ambiente
- 2 – Dipartimento Scienze bio-agroalimentari
- 3 – Dipartimento Scienze biomediche
- 4 – Dipartimento Scienze chimiche e tecnologie dei materiali
- 5 – Dipartimento Scienze fisiche e tecnologie della materia
- 6 – Dipartimento Ingegneria, ICT e tecnologie per l'energia e i trasporti
- 7 – Dipartimento Scienze umane e sociali, patrimonio culturale