



LUKA ĐORĐEVIĆ

Department of Chemistry and Simpson Querrey Institute
Northwestern University, Chicago (USA)
luka.dordevic@northwestern.edu

APPROCCI SUPRAMOLECOLARI PER NUOVI MATERIALI

La chimica supramolecolare utilizza interazioni non-covalenti per trasferire informazioni dal livello molecolare al livello supramolecolare. Negli ultimi anni, la sua applicazione in diverse discipline ha permesso di espandere l'applicabilità di interazioni non-covalenti alla preparazione di nuovi materiali, dispositivi e processi fotocatalitici.

La chimica supramolecolare ha rivoluzionato il concetto di chimica tradizionale e, negli ultimi decenni, ha avuto un grosso impatto su svariate discipline [1a]. Dal suo impiego risultano strategie molto promettenti per lo sviluppo di sistemi complessi che possono contribuire allo sviluppo di nuove tecnologie. Questa chimica “lego” consente lo sviluppo di sistemi basati sulla associazione di molecole funzionali (che integrano componenti attivi in grado di operare tramite fotoni, elettroni, ioni, ecc.) con informazioni non-covalenti [1b]. Pertanto, opportune informazioni vengono memorizzate a livello molecolare sotto forma di gruppi funzionali, per poi essere riprese, trasferite e sviluppate a livello supramolecolare [1c]. Queste strutture complesse possiedono uniche proprietà e funzionalità rispetto ai sistemi molecolari, aprendo così il campo ad altrettante uniche possibilità tecnologiche. In questo articolo, mi soffermerò in particolare su tre delle mie recenti ricerche al fine di mostrare la versatilità degli approcci supramolecolari per la creazione di materiali e la modulazione delle loro proprietà.

Aggregati supramolecolari e trasferimento di chiralità

Le porfirine sono una classe di macrocicli tetrapirrolici particolarmente affascinante per le peculiari proprietà fotofisiche e per le opportunità nel campo della chimica supramolecolare. Le modificazioni strutturali alla loro periferia sono facilmente accessibili mediante consolidati approcci sintetici e consen-

tono di modularne le proprietà elettroniche e ottiche, oltre che la solubilità. Ad esempio, l'introduzione di sostituenti carichi rende le porfirine solubili in acqua pur mantenendone il carattere idrofobico derivante del core macrociclico. Questa dicotomia ne guida la tendenza ad auto-assemblarsi in soluzioni acquose e ad aggregare in presenza di altri templanti, formando architetture predefinite. La natura di questi templanti può influenzare le proprietà degli aggregati, inducendone, ad esempio, la chiralità. In un recente studio con il Prof. M. Prato (Università di Trieste), abbiamo dimostrato che è possibile impiegare nanoparticelle di carbonio chirali (*carbon nanodots*, CNDs) come templanti in grado di modulare le proprietà chiroottiche e le dimensioni di aggregati porfirinici [2].

Le nanoparticelle chirali sono state preparate mediante un innovativo approccio “bottom-up” che prevede l'impiego di diammine chirali, (*R,R*)- o (*S,S*)-1,2-cicloesandiammina, capaci di ritenere la chiralità alle alte temperature richieste per la sintesi idrotermica dei materiali, i quali presentano, quindi, una superficie chirale con un abbondante numero di gruppi amminici. La chiralità delle nanoparticelle ottenute dipende dalla chiralità del precursore utilizzato e i CNDs ottenuti dalla (*R,R*)- o (*S,S*)- cicloesandiammina mostrano spettri speculari (Fig. 1a). È stata, in particolare, utilizzata la tetra(4-sulfonatofenil)porfirina (Fig. 1b), i cui processi di aggregazione possono essere finemente regolati dalle proprietà della soluzione. Attraverso la modulazione del pH abbiamo indotto la formazione di aggregati porfirinici di tipo H e

Nell'ambito del Premio Primo Levi 2018, assegnato ad un Socio Giovane SCI, autore di una ricerca originale e di ampio interesse per le scienze chimiche, pubblicata su una rivista scientifica internazionale nel periodo 1° gennaio - 31 dicembre 2018, il Direttivo del Gruppo Giovani ha assegnato il premio (ex-aequo) al dott. Luka Đorđević (Divisione di Chimica dei Sistemi Biologici), autore del lavoro “Design principles of chiral carbon nanodots help convey chirality from molecular to nanoscale level”, pubblicato su *Nat. Comm.*, 2018, 9, art. no. 3442 e condotto presso l'Università di Trieste.

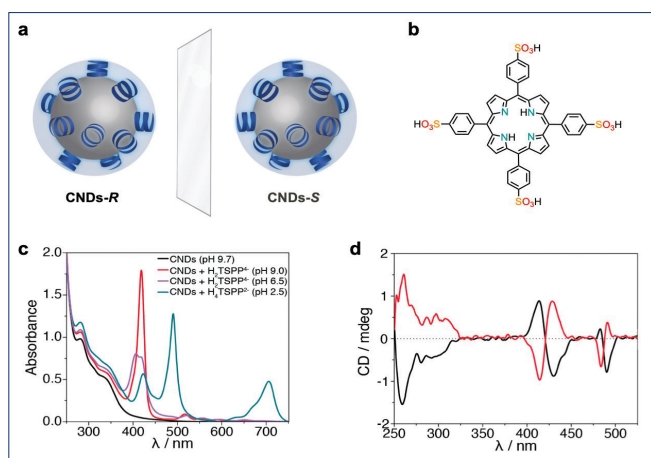


Fig. 1 - Nanoparticelle di carbonio chirali come templanti per aggregati di porfirine: a) rappresentazione schematica di CNDs chirali; b) struttura della porfirina; c) spettri UV-Vis delle soluzioni dei CNDs (linea nera) e di miscele CNDs/porfirina a differenti pH; d) spettri di dicroismo circolare delle nanoparticelle chirali in presenza della porfirina (pH = 2,5)

J, ai quali l'informazione chirale può essere trasferita da nanoparticelle di carbonio cariche positivamente mediante interazioni elettrostatiche (Fig. 1c,d). Pertanto, è stata dimostrata una nuova strategia per la formazione di strutture supramolecolari chirali basate su processi di auto-assemblaggio gerarchico di molecole achirali.

Dall'impilamento supramolecolare ai dispositivi semiconduttori

Lo studio delle interazioni supramolecolari (aromatiche-aromatiche) di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) è un campo in continua evoluzione per lo sviluppo di materiali semiconduttori [3a,b]. La sostituzione di atomi di carbonio, in queste molecole aromatiche, con eteroatomi, comunemente chiamato *doping*, è una strategia interessante per la modificazione delle loro proprietà optoelettroniche [3c,d].

In un recente lavoro, sviluppato con il Prof. D. Bonifazi (Cardiff University), e ispirato da molecole naturali quali i flavonoidi e le antocianine, abbiamo inserito atomi di ossigeno nella struttura di IPA [3e]. L'introduzione di atomi di ossigeno negli anelli benzenici porta ad anelli eterociclici a sei termini, quali il pirano, il quale può essere ossidato a sale di pirilio, un anello coniugato e carico positivamente (Fig. 2a). I nuovi IPA contenenti eterocicli sono stati caratterizzati e, oltre alle loro interessanti proprietà fotofisiche, abbiamo dimostrato che questi composti possono essere facilmente ossidati. Abbiamo sfruttato questa loro

capacità per la crescita di cristalli a valenza mista, ovvero l'impaccamento tra molecole allo stato neutro ricche di elettroni e le molecole ossidate cariche positivamente (Fig. 2b,c). L'organizzazione supramolecolare delle molecole nel cristallo è determinante per la delocalizzazione degli elettroni (attraverso l'asse lungo dell'impilamento aromatico). Infine, le misure elettriche e la preparazione di dispositivi hanno confermato le proprietà elettriche di questi materiali semiconduttori (Fig. 2c).

Nanostrutture organiche auto-assemblate per la fotoriduzione della CO₂

Una promettente strategia nel campo delle energie rinnovabili consiste nello sviluppo di materiali "soffici" che integrano tutti i componenti molecolari necessari per processi fotocatalitici traendo ispirazione dalla natura. Di particolare ispirazione è la struttura interna dei cloroplasti delle piante che regolano finemente la posizione e l'ordine dei componenti necessari per l'assorbimento della luce, il trasporto di carica e catalizzano la formazione di legami chimici. Tale approccio è stato dimostrato dal gruppo del Prof. S.I. Stupp per preparare idrogel supramolecolari per la produzione fotocatalitica di idrogeno (H₂) [4]. Materiali "soffici" auto-assemblati in modo gerarchico possono offrire la possibilità di regolare finemente tutti gli aspetti funzionali di un sistema catalitico attraverso un approccio "bottom-up". La strategia si basa sull'impiego di cromofori anfifilici (CA, derivati

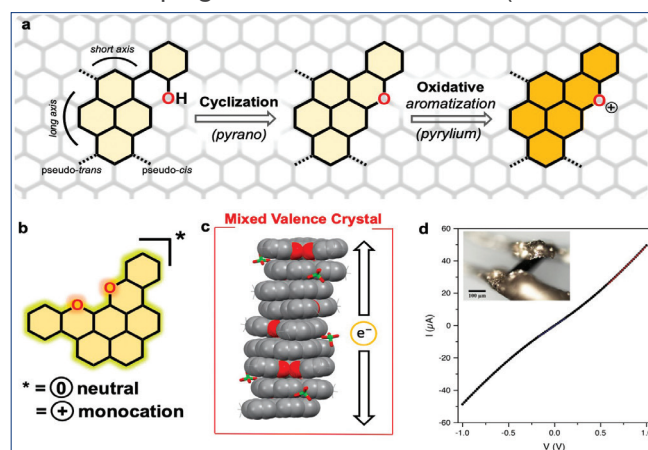


Fig. 2 - Idrocarburi policiclici aromatici dopati con atomi di ossigeno per dispositivi semiconduttori: a) approccio sintetico usato per ottenere composti contenenti anelli di pirano e sale di pirilio; b) struttura chimica della molecola usata per la crescita di c) cristalli a valenza mista; d) dispositivo e risposta elettrica di un cristallo

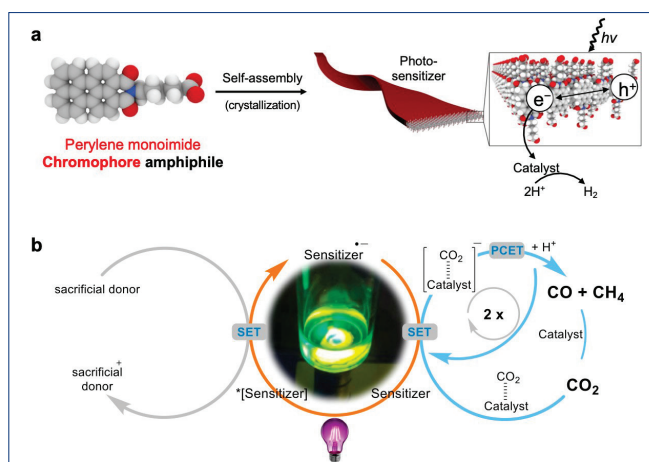


Fig. 3 - Idrogel a base di cromofori anfifilici per la fotocatalisi: a) modello molecolare del perilene monoimmide che forma piccoli nastri in acqua, i quali vengono utilizzati per fotosensibilizzare la produzione di idrogeno; b) meccanismo proposto per la fotoreduzione di CO_2 usando idrogel a base di fibre di ullazine, ammina come agente sacrificale e criptando di cobalto come catalizzatore (usando luce blu a 450 nm)

di perilene monoimmidi) come fotosensibilizzatori, i quali hanno la capacità di auto-assemblarsi in polimeri supramolecolari. La cristallizzazione di questi polimeri supramolecolari, in condizioni di schermaggio elettrostatico, origina una rete tridimensionale (gel) che è composta al 99% da acqua e in cui i CA si comportano come un “ensemble” che produce l'eccitone ad alta energia coinvolto nell'efficiente processo fotocatalitico. Inoltre, è possibile guidare la co-localizzazione spaziale di cromofori e catalizzatori, attraverso l'impiego di interazioni elettrostatiche, ottenendo così un materiale performante (Fig. 3a). Impiegando i principi sopra descritti, la mia attuale ricerca, nel gruppo del Prof. Stupp alla Northwestern University, è indirizzata verso lo sviluppo di materiali soffici per la riduzione fotocatalitica di diossido di carbonio (CO_2), al fine di proporre un'efficiente e valida alternativa all'impiego dei comuni fotosensibilizzatori basati su metalli preziosi (complessi di rutenio e iridio). Questi nuovi idrogel si basano sull'impiego di ullazine, composti eteroaromatici che possiedono potenziali redox appropriati per la fotocatalisi di CO_2 . È stato osservato che questi cromofori organici anfifilici sono capaci di auto-assemblarsi in fibre e il loro intreccio risulta in un robusto e stabile idrogel. Da un lato, questi idrogel hanno mostrato buone prestazioni per la reazione di fotoreduzione di CO_2 , in presenza di un agente sacrificale e un criptando a base di cobalto come catalizzatore. Per esempio, abbiamo

ottenuto numero di turn-over fotocatalitici di 783 per la formazione di monossido di carbonio (CO) e 147 per la riduzione di CO_2 a metano (CH_4). Dall'altro lato, a differenza dei cromofori a base di rutenio che subiscono processi di fotodegradazione dopo neanche 12 ore, questi sistemi basati su cromofori anfifilici mostrano un'invariata attività per almeno 6 giorni, durante i quali forniscono continuamente elettroni per la riduzione di CO_2 a CO e CH_4 . Lo studio del meccanismo fotocatalitico di questi sistemi ha rivelato che lo stato eccitato del fotosensibilizzatore viene spento per trasferimento elettronico dal riducente sacrificale e il fotosensibilizzatore ridotto è poi capace di trasferire elettroni al catalizzatore di cobalto.

Concludendo, questi risultati indicano che la modulazione delle proprietà di molecole anfifiliche in grado di auto-assemblarsi in materiali “soffici” è una promettente strategia per un ventaglio di processi fotocatalitici.

BIBLIOGRAFIA

- [1] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1988, **27**, 89; b) T. Aida, E.W. Meijer, S.I. Stupp, *Science*, 2012, **335**, 813; c) S.I. Stupp, L.C. Palmer, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 507.
- [2] a) L. Đorđević, F. Arcudi *et al.*, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 3442; b) F. Arcudi, L. Đorđević, M. Prato, *Acc. Chem. Res.*, 2019, **52**, 2070.
- [3] a) L. Zhang, Y. Cao *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 500; b) T.B. Schon, B. T. McAllister *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 6345; c) M. Stępień, E. Gońka *et al.*, *Chem. Rev.*, 2016, 117(4), 3479; d) M. Hirai, N. Tanaka *et al.*, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 8291; e) L. Đorđević, C. Valentini *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **10.1002/anie.201914025**.
- [4] a) A.S. Weingarten, R.V. Kazantsev *et al.*, *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 964.

Supramolecular Approaches for New Materials

The chemistry beyond the molecule, supramolecular chemistry, uses non-covalent interactions for transferring information from the molecular scale to the supramolecular one. Recently, the implementation of supramolecular chemistry across various disciplines has allowed to expand its applicability towards the preparation of novel materials, semiconductor devices and photocatalysis.