



METAL-ORGANIC FRAMEWORKS: SPUGNE MOLECOLARI AL SERVIZIO DELLA SOSTENIBILITÀ

Rispetto ai tradizionali adsorbenti porosi, l'unicità della struttura cristallina dei metal-organic frameworks (MOF) permette di progettare strutture con dimensioni e proprietà chimico-fisiche della superficie interna dei pori pre-determinate, per applicazioni specifiche. I MOF hanno quindi attratto l'interesse di molti scienziati e ingegneri, spingendo verso la loro ottimizzazione per applicazioni industriali, come lo stoccaggio e la separazione di gas, la sensoristica, la purificazione dell'acqua e del suolo, la biomedicina, ma anche la microelettronica.

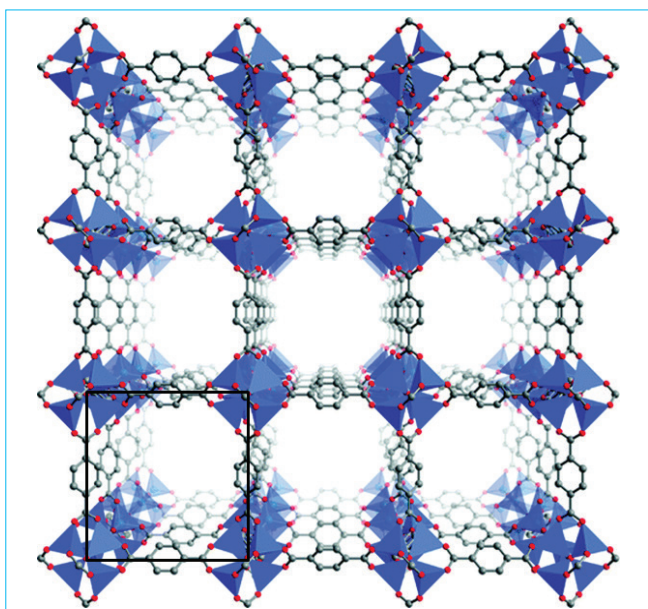


Fig. 1 - L'architettura cubica cristallina del MOF-5, $Zn_4O(bdc)_3$ - gruppo spaziale $Fm-3m$, $a=25,6690(3)$ Å, $V=16913,2(3)$ Å³ - costituita da clusters tetraedrici di formula Zn_4O connessi tra loro da leganti organici lineari (tereftalato, bdc^{2-}). Otto clusters costituiscono una cella unitaria che racchiude una grande cavità vuota di diametro di 18,5 Å. La densità del materiale è eccezionalmente bassa, 0,59 g cm⁻³. Codice colore: Zn, azzurro; O, rosso; C, grigio. Gli H non sono mostrati per semplicità grafica

Chimici si interessano normalmente a quello che c'è, piuttosto che a ciò che non c'è: è tutta una questione di atomi, della loro posizione nella tavola periodica, del numero di elettroni "di valenza", di quali legami sono in grado di formare tra loro e di come interagiscono con le radiazioni elettromagnetiche, con la materia inorganica, organica e persino con i sistemi biologici. Tuttavia, quando si tratta di materiali porosi l'approccio è decisamente diverso. L'attenzione viene rivolta non più alla materia, bensì alla sua assenza e all'enorme spazio vuoto che separa le sottili pareti atomiche di queste speciali architetture porose.

Storicamente, quando è sorto il bisogno di utilizzare un materiale adsorbente e, quindi, poroso - per applicazioni industriali importanti come il cracking dei prodotti petrolchimici, la rimozione del calcio dall'acqua o persino nelle lettiere per gatti - i chimici hanno sfruttato e, successivamente ottimizzato in laboratorio, ciò che la natura aveva da offrire: le zeoliti. Esse prendono il nome dal greco ζέω (zéo), bollire, e λίθος (líthos), pietra, da cui *pietra che bolle*, dato che, scaldate, rilasciano l'acqua occlusa nei pori. Le zeoliti costituiscono una clas-



se di tectoalluminosilicati cristallini scoperti nel 1756 da Axel Fredrik Cronstedt [1]; ad oggi se ne conoscono circa 200, di cui 40 naturali e il resto da sintesi ottimizzate dai chimici in laboratorio [2]. Fin dalla loro scoperta ed evoluzione industriale, le zeoliti hanno detenuto il record come materiali più porosi mai scoperti, fino a quando, alla fine del XX secolo, è stato sintetizzato in laboratorio, dal gruppo del Prof. Yaghi, il cosiddetto MOF-5 (Fig. 1) [3]. Il MOF-5 è un materiale microporoso di formula $Zn_4O(bdc)_3$, dove il legante bdc^{2-} è l'anione dell'acido tereftalico. Ciò che entusiasmò gli scienziati a seguito della sintesi del MOF-5 fu l'eccezionale area superficiale misurata: $2700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Langmuir), un valore mai ottenuto fino ad allora, ovvero più di tre volte superiore rispetto alla superficie interna della zeolite più porosa. L'area superficiale di questo materiale è così elevata che se fosse possibile dispiegare il MOF-5 su una superficie planare, poco più di due grammi di questo materiale sareb-

bero in grado di ricoprire l'intero campo da gioco dello stadio di San Siro. Ma non è solo questione di numeri: la scoperta di Yaghi è stata eccezionale perché fino ad allora le strutture organometalliche potenzialmente porose si erano mostrate incapaci di sostenere una porosità permanente e di evitare il collasso e la perdita di cristallinità in assenza di molecole *guests*, come, ad esempio, il solvente di reazione.

Dal 1999, l'affascinante MOF-5 costituisce il capostipite di una nuova classe di materiali ultraporosi (con aree superficiali che vanno da 1000 a $10.000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), da allora chiamati metal-organic frameworks (MOF): solidi cristallini composti da ioni metallici o cluster di ioni metallici (i "nodi" o "secondary building units, SBU"), collegati tra loro da molecole organiche, (i "linkers" - si veda il riquadro di approfondimento) [4]. Spesso associati ai mattoncini Lego® o, per i più nostalgici, al Meccano®, i MOF hanno dal quel momento iniziato una vera

Metal-Organic Frameworks

I MOF sono materiali ibridi, cristallini e porosi costituiti da architetture metallorganiche che, in linea di principio, si estendono all'infinito. Nella loro struttura, i nodi inorganici sono costituiti da semplici ioni metallici nella loro geometria di coordinazione (e.g. Fe(II)/(III), Al(III), Mg(II), Co(II), Cu(I)/(II), Zn(II) e Zr(IV)) o da unità secondarie, chiamate secondary-building units (SBUs) [7], ovvero piccoli clusters metallici ad alta nucle-

arità (fino a 8 o più, e.g., $Zn_4O(\text{COO})_6$, $\text{Cu}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ o $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{COO})_6$), Fig. 2. Questi nodi sono collegati tra loro da forti legami di coordinazione tramite leganti organici polidentati (forme bi-, tri- e tetrapotiche sono le più diffuse ma non ci si limita a queste), chiamati "linkers". Comunemente, i linkers contengono gruppi funzionali quali carbossilati, fosfonati, piridile, imidazolati o altri gruppi funzionali azolati. La combinazione dei linkers organici e dei nodi metallici o delle SBUs dà origine a una vasta gamma di topologie strutturali. In particolare, rispetto al singolo ione metallico, le SBUs costituite da ioni metallici e atomi non metallici (tipicamente ossigeno e azoto), offrono la possibilità di aumentare la diversità strutturale in termini di topologie, connettività e funzionalità. Ad oggi sono state sintetizzate SBUs che comprendono la maggior parte dei metalli di transizione, diversi metalli alcalini e alcalino terrosi, lantanidi e anche attinidi. L'uniformità strutturale a livello atomico, garantita dalla cristallinità di questi materiali, l'elevatissima porosità e la possibilità di modificare i leganti organici e i nodi metallici è, in larga misura, ciò che distingue i MOF dagli altri materiali porosi come le zeoliti o i carboni attivi.

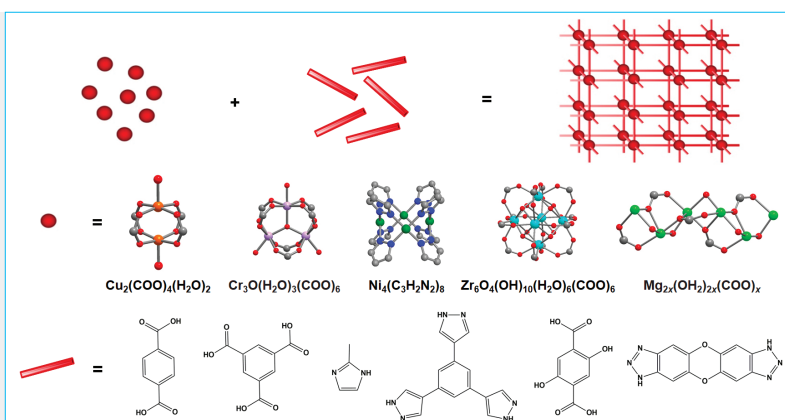


Fig. 2 - Descrizione schematica del concetto di "reticular chemistry"

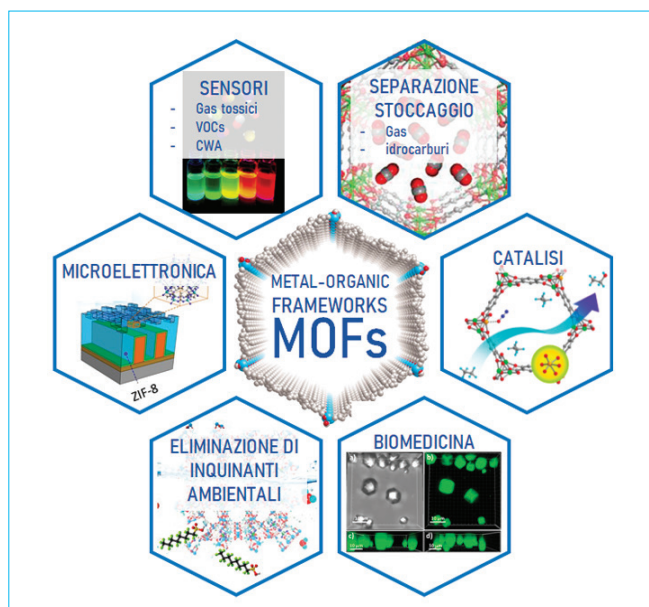


Fig. 3 - Applicazioni dei metal-organic frameworks

e propria colonizzazione della letteratura scientifica con una varietà strutturale mai vista prima [5]. Il limite è dettato quasi dall'immaginazione e dalla manualità del chimico di sintesi nell'assemblare ioni metallici e leganti organici diversamente funzionalizzati. Questa varietà strutturale ha portato negli ultimi vent'anni ad una crescita esponenziale delle strutture cristalline di MOF depositate al Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Ad oggi, sono infatti presenti più di 84.000 strutture cristalline, ora raccolte in un sottoinsieme specifico del CCDC dedicato esclusivamente a questi materiali [6].

Dal design in laboratorio all'applicazione industriale

Relativamente a questi materiali, ciò che affascina maggiormente i chimici è la possibilità di controllare la materia a livello molecolare avvicinandosi sempre di più a quello che tutt'ora è un miraggio: la predizione, nonché l'intera ingegnerizzazione, delle strutture cristalline. La caratteristica chiave dei MOF è, infatti, la possibilità di progettare *a priori* e per applicazioni specifiche, strutture cristalline con proprietà chimico-fisiche della superficie interna dei pori pre-determinate. Modificando il centro metallico, la geometria di coordinazione della SBU e il legante organico (in termini di geometrie, con-

formazioni, numero e tipologia di gruppi funzionali) è infatti possibile generare una grande varietà di topologie predeterminate grazie al concetto di *reticular chemistry*, introdotto da Yaghi e oggi ampiamente riconosciuto dalla comunità scientifica [4, 7]. Questo concetto - *reticular chemistry* - esprime l'abilità di connettere tra loro le unità costituenti dei MOF con legami forti, fornendo il controllo sulla struttura tramite geometrie ben definite. Questi legami garantiscono elevata stabilità termica e chimica e generano network cristallini e con architetture stabili, che non collassano una volta evacuate dal solvente di sintesi. La natura cristallina dei MOF rende questi materiali piattaforme ideali per l'identificazione di chiare correlazioni struttura-proprietà, utili per la comprensione accurata della reattività e delle proprietà fisiche e meccaniche, ma anche per dettare linee guida al chimico di sintesi per la progettazione di materiali sempre più performanti. Tecnica regina nella caratterizzazione di questi materiali è la diffrazione di raggi X che, accoppiata a sofisticate tecniche spettroscopiche *in situ*, come le spettroscopie di raggi X o IR, permette lo studio dettagliato dei processi di adsorbimento e della reattività del materiale [8].

Alla luce di queste caratteristiche, uniche nel reame dei materiali solidi, i MOF hanno trovato il loro ruolo in numerosissime applicazioni e processi industriali, tanto da indurre grandi industrie petrolchimiche, come Chevron, Exxon Mobil Corp. e Basf, per citarne alcune, ad investire nel loro sviluppo. È un dato di fatto che il catalogo Aldrich (oggi Merck) offre il "MOF constructor tool" per selezionare i 'mattoncini' migliori per ottenere strutture archetipiche di MOF ed ha aggiunto a catalogo la serie "Basolite", prodotta da Basf, e contenente MOF *ready-to-use* per numerose applicazioni [9].

I MOF sono stati quindi ampiamente studiati per una vasta gamma di applicazioni e processi industriali (Fig. 3), tra i quali lo stoccaggio e la separazione di gas o di idrocarburi [10], i processi catalitici [11], la decontaminazione del suolo o dell'acqua da inquinanti ambientali [12], ma anche per applicazioni in campo biomedicale, come l'imaging o il drug delivery [13]. Inoltre, la possibilità di processare i MOF e depositarli su membrane, tessuti o in forma di film sottili ha portato al loro sviluppo nell'ambito

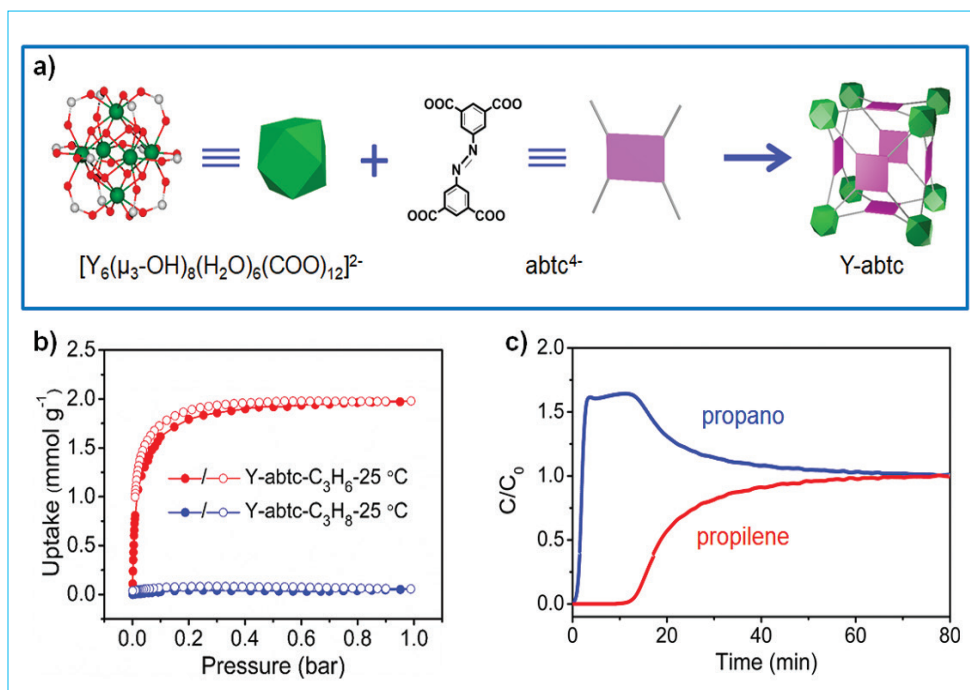


Fig. 4 - a) Unità costituenti e struttura cristallina di Y-abtc, codice colore Y, verde; O, rosso; C, grigio; b) isoterme di adsorbimento e desorbimento di C_3H_6 (blu) e C_3H_8 (rosso) a 25 °C; c) curva breakthrough multicomponente a 25 °C per una miscela equimolare C_3H_8/C_3H_6

dei processi di separazione a membrana [14] e della sensoristica [15]. Ciò risulta possibile grazie alla capacità tecnologica di produrre piccoli sensori o filtri tessili per la protezione contro gas o vapori tossici, come possono essere potenzialmente gli agenti occasionalmente rilasciati da incidenti industriali o deliberatamente impiegati in caso di guerra chimica [16]. Inoltre, nonostante i MOF siano tipicamente materiali isolanti a bassa costante dielettrica, utili quindi per potenziali applicazioni in microelettronica [17], si stanno recentemente sviluppando applicazioni in campo energetico, mirando alla sintesi di MOF ad elevata conducibilità protonica e/o elevato trasporto di ioni [18].

La letteratura è ricca di esempi applicativi in cui i MOF offrono numerosi vantaggi rispetto ai tradizionali materiali porosi (zeoliti e carboni attivi); il segreto di questo successo sta principalmente nella già citata versatilità nell'ottimizzazione delle strutture, delle proprietà chimico-fisiche dei pori e della dimensione delle cavità, modificando i costituenti organici e inorganici del framework.

Grazie anche all'aiuto derivato dall'accoppiamento di alcune importanti tecniche, come la gascroma-

grafia, le curve di breakthrough a letto fisso e la determinazione cristallografica *in situ* dei siti di adsorbimento preferenziali, l'applicazione di punta dei MOF è, e rimane, la separazione e lo stoccaggio di gas, con sistemi adsorbenti ad alta efficienza energetica sempre più performanti. Tali processi utilizzano i MOF con differenti meccanismi di adsorbimento: come setacci molecolari, sfruttando la forma e la dimensione dei pori o l'elevata interazione host-guest determinata dall'affinità con le unità costituenti (metalli, SBUs, linkers), ma anche come serbatoi ad elevatissima area superficiale per lo stoccaggio delle molecole ospiti. Ad oggi i MOF hanno fornito importanti risultati per numerose tipologie di separazioni industriali. Per citarne alcune: etilene/etano, propilene/propano, acetilene/etilene, acetilene/anidride carbonica, propilene/propilene, separazione di idrocarburi C-4, di isomeri C-6 o C-8, cattura e separazione di CO_2 , N_2 , O_2 , CO, rimozione di gas tossici e stoccaggio di H_2 e CH_4 [10]. Ad esempio, a dimostrazione dell'elevato potenziale dei MOF come adsorbenti alternativi per separazioni sempre più efficienti e sostenibili, la quasi-perfetta separazione propilene/propano per esclusione selettiva dimensionale è stata ben esemplificata dal MOF Y-abtc, $Y_6(OH)_8(abtc)_3(H_2O)_6(DMA)_2$, ove $abtc = 3,3',5,5$ -azobenzene-tetracarbossilato e $DMA =$ dimetilammonio (Fig. 4a). [19]. Questo materiale, oltre ad avere elevata stabilità idrotermale, possiede una dimensione ottimale della finestra di apertura dei pori (4,72 Å), che cade esattamente tra i diametri cinetici di C_3H_6 (4,68 Å) e C_3H_8 (5,1 Å). Y-abtc possiede quindi un'eccellente capacità di escludere completamente e con cinetiche molto veloci, il componente saturo, C_3H_8 , da una miscela propano/propilene, restituendo per

desorbimento il C_3H_6 con elevato grado di purezza (99,5%) (Fig. 4b,c).

Sintesi green, stabilità termica e chimica e processabilità per lo sviluppo industriale

È importante sottolineare che nel primo decennio di studi condotti sui MOF, le applicazioni industriali erano in un certo modo impedita da alcuni fattori chiave: la stabilità termica e chimica, i costi e l'impatto ambientale delle sintesi solvotermali, spesso eseguite con solventi tossici, inquinanti e costosi come la *N,N*-dimetilformamide. Questi inconvenienti sono stati oggi ampiamente superati in due modi:

- i) applicando alla sintesi dei MOF le teorie classiche della chimica di coordinazione, come la teoria HSAB (hard-soft acid-base) [20], ampiamente usate per prevedere la stabilità di composti chimici;
- ii) ottimizzando le sintesi e lo scale-up ispirandosi ai principi della "green chemistry" [21].

Il risultato dell'applicazione della teoria HSAB ha portato a straordinari esempi di stabilità chimica e termica nei MOF, tra questi, la serie chiamata in letteratura UiO-X (UiO, da University of Oslo) la cui struttura rigida è stabile fino ai 500 °C grazie ai forti legami instaurati tra le SBU di $[Zr_6O_4(OH)_10(H_2O)_6]^{6+}$ e i leganti carbossilati [22]. Altri esempi che, al contrario, sfruttano interazioni soft-soft metallo/legante sono ben rappresentati dall'utilizzo dei leganti azolati, come gli imidazolati o i pirazolati, in grado di generare strutture robuste quando coordinati a metalli come Ni(II) e Ag(I) [23]. Tra questi meritano di essere citati gli Zeolitic-Imidazolate Frameworks, ZIFs, in cui la connessione tra leganti imidazolati e metalli di transizione genera strutture con topologie tipiche delle zeoliti (come il network sodalitico dello ZIF-8) con elevata stabilità termica ($T_{dec} \sim 550$ °C) e chimica (fino a 14 gg in acqua bollente basica e solventi organici) [24].

Per quanto riguarda l'ottimizzazione delle sintesi, abbiamo oggi numerosi MOF stabili, scalabili oltre il chilogrammo e ottenuti in acqua, con metodi solvent-free o in flusso; di conseguenza stanno crescendo numerose le start-up che producono e commercializzano questi materiali con lo scopo di velocizzarne il trasferimento tecnologico e il loro utilizzo in ampia scala [25].

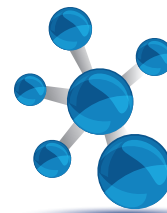
Open Metal Sites: strategie dalla chimica di coordinazione per aumentare la selettività molecolare

Analogamente a quanto accade nella chimica di coordinazione, anche nei MOF è possibile che alcune particolari strutture cristalline presentino i siti di coordinazione del centro metallico occupati sia dai ligandi organici che da una, o più, molecole di solvente di sintesi. Ciò che rende estremamente interessanti queste particolari strutture è la possibilità di evacuare le molecole di solvente coordinate e produrre siti metallici esposti (chiamati *open metal sites*, OMS), senza compromettere la struttura porosa del MOF. Questi centri metallici, coordinativamente insaturi, possono a loro volta interagire con nuove molecole come, ad esempio, molecole di gas o specifici recettori, utilizzati a loro volta per ottimizzare le proprietà adsorbenti e aumentare la selettività del materiale verso una specifica molecola target.

Nel 2006 è stato riportato uno dei primi esempi di desolfurazione selettiva del gas naturale utilizzando il $Cu_3(btc)_2$ ($btc^{3-} = 1,3,5$ -benzene tri-carbossilato) contenente siti metallici di Cu(II) insaturi (SBU, $Cu_2(COO)_4(H_2O)_2$ rappresentata in Fig. 2) [8b]. Nello stesso anno, il primo esempio di adsorbimento selettivo di H_2 su centri metallici di Mn(II) nella struttura sodalitica del Mn-btt ($Mn_3[(Mn_4Cl)_3btt]_8$; $H_3btt = 1,3,5$ -tris (tetrazol-5-il)benzene) ha confermato l'elevato potenziale che poteva avere l'incorporazione di OMS sulle superfici porose di questi materiali [26].

Questi primi report hanno portato la comunità scientifica a progettare e sintetizzare nuovi MOF con un numero sempre maggiore di OMS dimostrando, attraverso analisi strutturali e spettroscopiche che la forza di legame tra il metallo e la molecola target, rispetto alle specie indesiderate, è influenzata da una combinazione della carica cationica, del raggio ionico e delle interazioni orbitaliche. Questa interazione può quindi essere modificata a piacimento cambiando gli ioni metallici che costituiscono la struttura cristallina ed il loro intorno coordinativo [27].

Tra i gruppi più attivi nella ricerca sui MOF contenenti OMS, troviamo quello di J.R. Long, che opera all'Università della California - Berkeley - che,



nell'ultimo decennio, ha dato il maggior contributo a sintesi, caratterizzazione e ottimizzazione di MOF contenenti metalli coordinativamente insaturi. Tra gli esempi più rilevanti si possono citare i materiali per la rimozione a bassa energia di CO_2 dal gas di combustione delle centrali elettriche [28], per l'estrazione di CO da rifiuti industriali [29], per la separazione metallo-coordinata di olefine e paraffine [30]; ulteriori esempi notevoli sono l'utilizzo di MOF con centri metallici con attività redox in grado di separare O_2 dall'aria tramite un meccanismo di trasferimento elettronico [31] o con ioni di V(II) in grado di adsorbire selettivamente N_2 tramite un meccanismo di retrodonazione al centro metallico (Fig. 5) [32]. Le selettività mostrate da questi materiali contenenti metalli esposti nei confronti dei gas target sono eccezionali, e sono uno o due ordini di grandezza superiori rispetto a quelle osservate per i materiali tradizionali, dove la principale forza motrice del processo di adsorbimento è costituita da deboli interazioni di van der Waals. La completa caratterizzazione funzionale dei MOF

contenenti OMS è risultata possibile grazie a misure spettroscopiche (NMR, IR, XAS, Mössbauer) e diffrattometriche (da raggi X o neutroni su materiali policristallini) condotte *in situ*, che si sono rivelate fondamentali per studiare come i centri metallici esposti all'interno dei pori siano in grado di interagire con elevata selettività con le molecole gas target (Fig. 5).

Adsorbimento cooperativo di CO_2 : futuro per il nostro pianeta?

La sfida più grande del nostro tempo, ovvero l'emergenza climatica globale derivante dalle emissioni di gas serra, è sotto gli occhi di molti. C&EN riporta ogni anno le "start-ups to watch" [33], ovvero le migliori start-up che lavorano con tecnologie all'avanguardia, con l'obiettivo di migliorare la vita degli individui e delle comunità sulla Terra. Infatti, chi ha a cuore la salute del nostro pianeta, avrà piacere di sapere che tra le 10 migliori start-ups to watch del 2019 è stata inserita Mosaic Materials [25] che, anno dopo anno, sta compiendo

enormi progressi con i MOF che catturano CO_2 dall'aria e dagli scarichi industriali. Basati su un brevetto depositato dal gruppo di Long, questi MOF con metalli esposti sono considerati ad oggi la tecnologia più promettente per la cattura di CO_2 . Essi nascono dal concetto che sta alla base della tecnologia attualmente applicata industrialmente, ovvero lo *scrubbing* della CO_2 con ammine liquide (un processo costoso, energeticamente poco efficiente ed inquinante). In questo caso, però, le diammine vengono coordinate ai metalli allineati

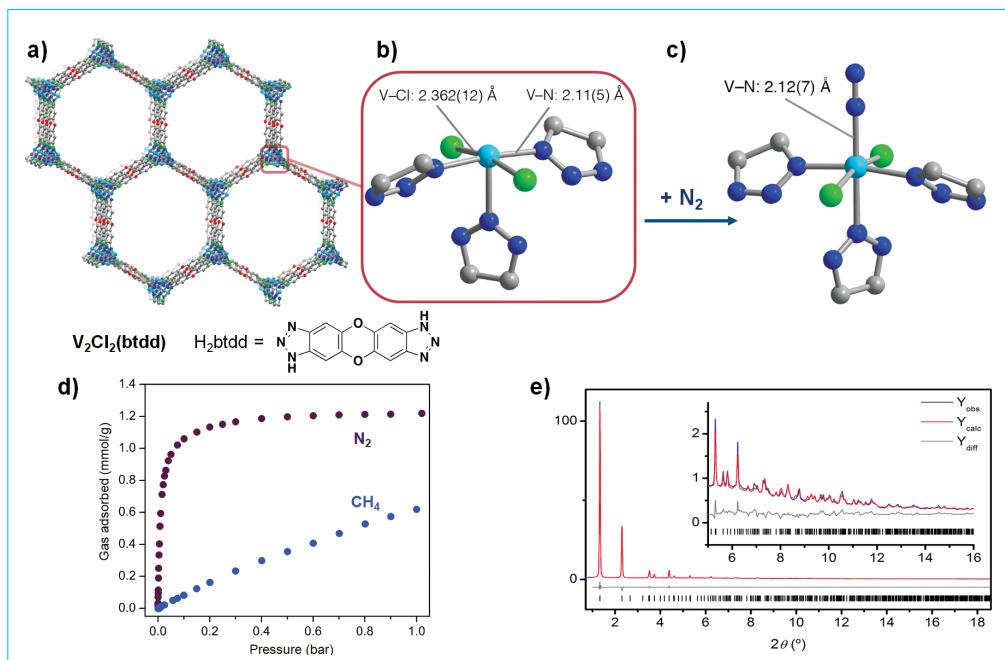


Fig. 5 - a) Struttura a canali esagonali del $\text{V}_2\text{Cl}_2(\text{btdd})$ ($\text{H}_2\text{btdd} = \text{bis}(1\text{H}-1,2,3\text{-triazolo}[4,5\text{-}b],[4',5'\text{-}i])\text{dibenzo}[1,4]\text{diossina}$); b) coordinazione al centro metallico V(II) con geometria piramidale a base quadrata dopo attivazione e rimozione del solvente di reazione; c) coordinazione *end-on* dell' N_2 al centro di V(II) in geometria ottaedrica; d) isoterme di adsorbimento di N_2 e CH_4 a 25 °C; e) raffinamento di Rietveld dei dati da sincrotrone di diffrazione di raggi X, misurati in atmosfera di N_2 per la caratterizzazione dell'interazione V- N_2 [32]. Codice colore: V, azzurro; Cl, verde; O, rosso; N, blu. Gli H sono omessi per semplicità

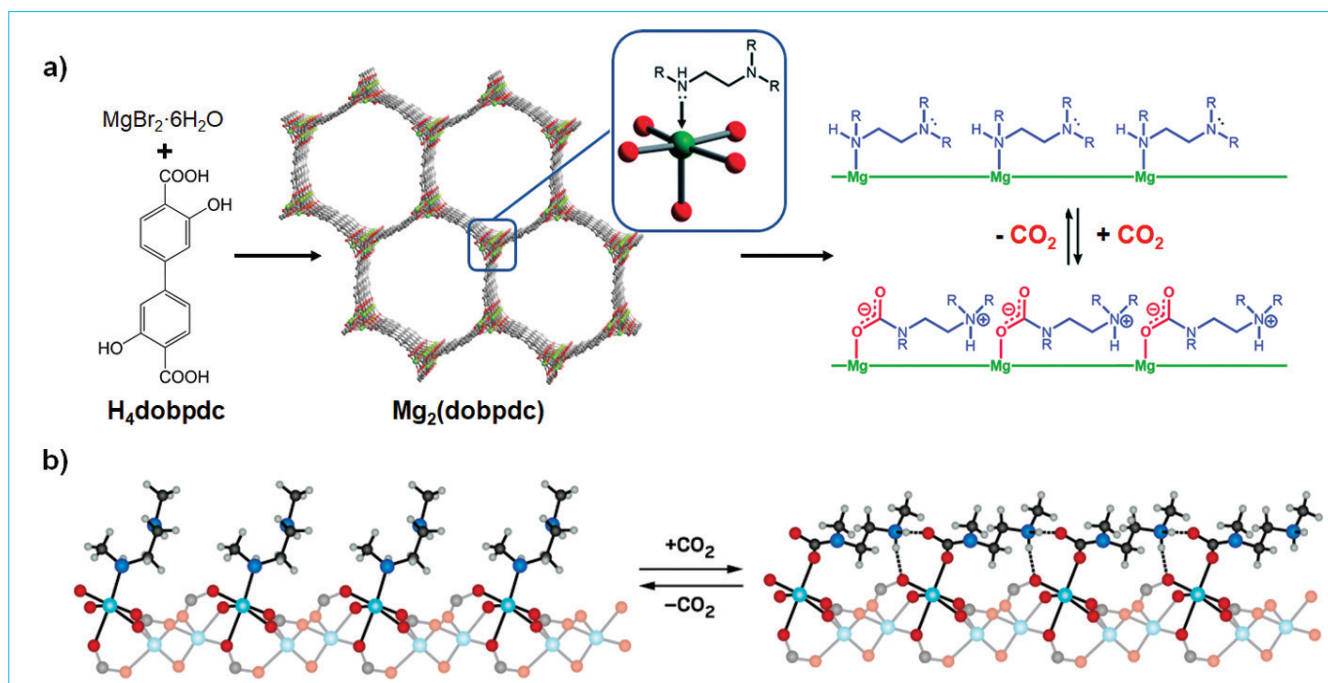


Fig. 6 - a) Unità costituenti, struttura cristallina di $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$ e descrizione del processo di coordinazione delle diammine al centro metallico e di inserimento della CO_2 nel legame metallo-ammina; b) processo di adsorbimento cooperativo di CO_2 osservato tramite diffrazione di raggi X da cristallo singolo su $\text{Zn}_2(\text{dobpdc})$. Codice colore: Mg, verde; Zn, azzurro; O, rosso; C, grigio; N, blu

all'interno di MOF con canali monodimensionali, come il $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$ (dobpdc^{4-} = 4,4'-dioxidobifenil-3,3'-dicarbossilato, Fig. 6a), funzionalizzando in maniera intelligente la superficie interna. La diammina, a sua volta, è in grado di interagire con CO_2 , immagazzinando in modo estremamente efficiente questo gas. La tecnologia è senza precedenti perché si è osservato che la CO_2 non interagisce in maniera classica con l'ammina, portando alla formazione del carbammato, bensì si inserisce nel legame metallo-ammina del MOF inducendo una riorganizzazione cooperativa delle ammine allineate (in canali bidimensionali) in catene di carbammato di ammonio (Fig. 6b) [28]. Grazie a questa riorganizzazione molecolare, battezzata in letteratura adsorbimento cooperativo (*cooperative adsorption*), questo materiale è in grado di adsorbire rapidamente grandi quantità di CO_2 da miscele di gas di composizione variabile e temperature e pressioni moderate, aumentando quindi l'efficienza energetica del processo e riducendone i costi. Inoltre, il MOF è riutilizzabile per numerosi cicli perché il desorbimento avviene applicando un piccolo aumento di temperatura. La tecnologia

è così promettente che ExxonMobil Corp. ha da poco annunciato di aver raggiunto un accordo con Mosaic Materials per accelerare ulteriormente l'impatto industriale di questa tecnologia.

'Ginnastica' strutturale

Le strutture porose dei MOF producono solidi incredibilmente leggeri e con densità molto basse - a volte fino a $0,2 \text{ g cm}^{-3}$. Non solo, alcuni MOF, abilmente progettati *ad hoc*, possono persino flettersi e piegarsi su se stessi senza collassare. Il network cristallino infatti, in alcuni casi, è in grado di muoversi senza compromettere la stabilità dei legami chimici che lo compongono [34]. Questi movimenti strutturali sono legati alla modifica reversibile della porosità (porosity switching), osservata solo in un numero limitato di materiali porosi nello stato solido cristallino e identificata per la prima volta nel 1998 da Kitagawa [35]. Si tratta di un fenomeno unico nel quale, come accade per gli enzimi, i cambiamenti strutturali sono attivati da stimoli esterni (fisici e/o chimici) o da specifiche molecole *guest* che si inseriscono nei pori del materiale portando il framework a "respirare" (con l'apertura e chiusu-



MECCANISMI DI FLESSIBILITÀ STRUTTURALE

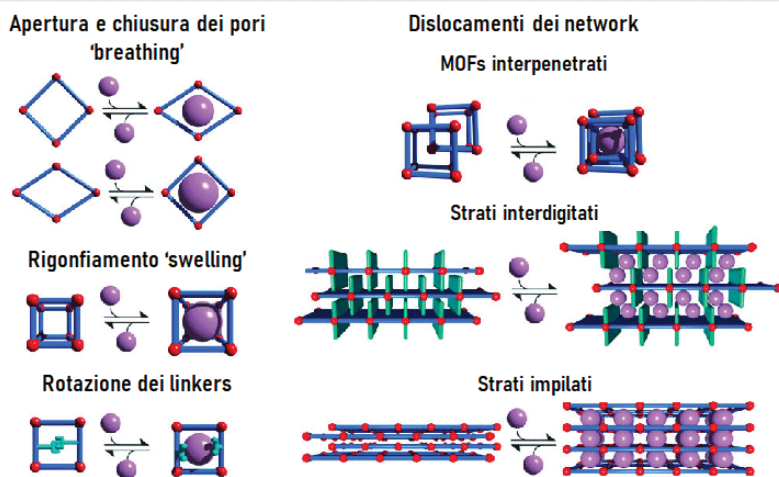


Fig. 7 - Flessibilità strutturale indotta da molecole ospiti osservata nei MOF. Adattata da [34]

ra reversibile dei pori) con variazioni significative dei volumi di cella che, in alcuni casi, raggiungono anche il 200/300% (Fig. 7). Questi cambiamenti nelle dimensioni e nella forma dei pori, indotti da molecole target, sono una caratteristica affascinante dei MOF e stanno aprendo la strada a numerose applicazioni industriali. Infatti, al contrario di ciò che si osserva per i MOF rigidi, che mostrano isoterme di adsorbimento classiche di tipo I (Langmuir, Fig. 8), i MOF flessibili possono mostrare isoterme a gradini, generate dalla contrazione strutturale sotto pressione ridotta (completamente reversibile) dovute alla variazione della pressione dell'adsorbato (Fig. 8). In particolare, i materiali che mostrano trasformazioni dei pori *closed-to-open*, ovvero, il passaggio improvviso da una fase non

porosa (a basse pressioni) a una fase porosa (o aperta, ad alte pressioni) sono sotto i riflettori per processi industriali come il Pressure Vacuum Swing Adsorption (PVSA). Questi processi sono molto più efficienti dal punto di vista energetico rispetto alla classica distillazione e hanno quindi spinto la ricerca di base a muoversi rapidamente nel tentativo di trovare sistemi porosi adatti per renderli sempre più competitivi [36]. È noto infatti che, al giorno d'oggi, la metà dell'energia industriale di un Paese come gli Stati Uniti è consumata in processi di separazione, e che ai soli processi di distillazione viene attribuito fino al 49% dei costi relativi [37]. L'utilizzo dei MOF flessibili nelle applicazioni di stoccaggio dei gas è quindi molto promettente, perché la chiusura dei pori durante il processo di desorbimento bilancia parte dell'energia necessaria all'allonta-

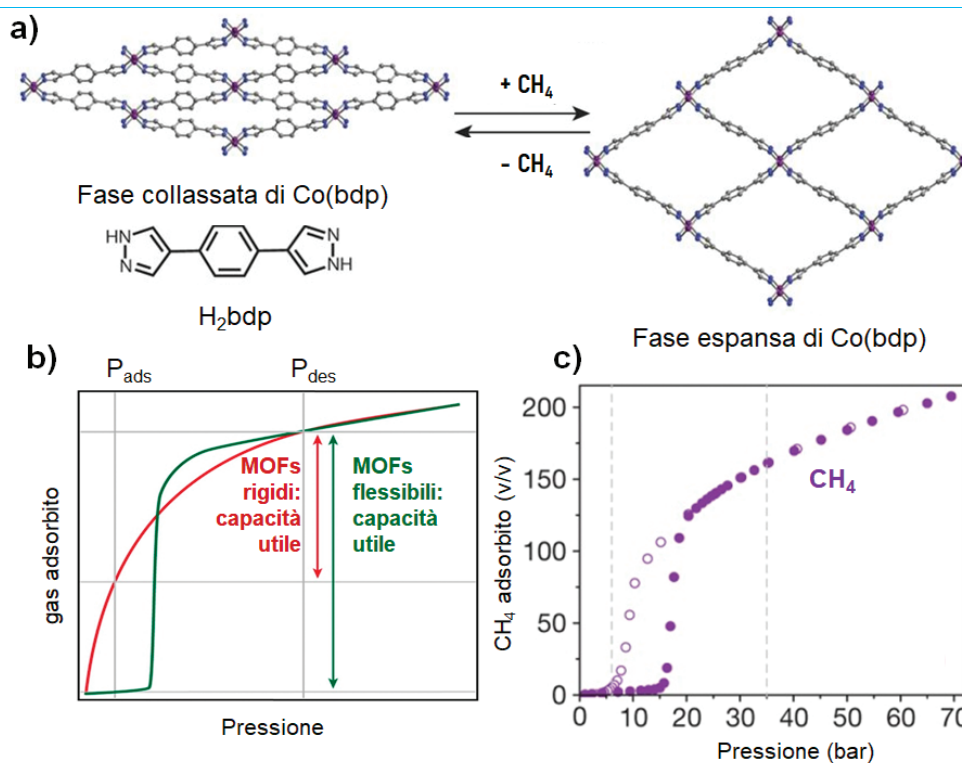


Fig. 8 - a) Struttura cristallina del Co(bdp) nella sua fase chiusa (in vuoto) e nella sua fase espansa (ad alte pressioni di CH_4); b) descrizione schematica della capacità di adsorbimento utile per una isoterma tipo I (Langmuir, rosso) e a step (verde); c) isoterma di adsorbimento di CH_4 a 25 °C del Co(bdp)

namento dei gas, fornendo quindi una capacità di erogazione quasi ideale, assente nei materiali porosi rigidi (Fig. 8). Questo vantaggio, accoppiato alla risposta selettiva del materiale nell'adattare la forma dei pori rispetto ad una molecola specifica, porta anche ad un aumento significativo della selettività di adsorbimento. A titolo di esempio, il MOF Co(bdp) ($\text{bdp}^{2-} = 1,4$ benzen-bis-pirazolato) è in grado di stoccare in maniera molto efficiente il CH_4 , con una gestione termica ottimizzata del calore di adsorbimento durante il processo, grazie alla completa e reversibile chiusura/apertura dei pori durante il processo diretto e inverso [38].

La letteratura scientifica riporta, inoltre, numerosi e affascinanti casi di applicazioni che sfruttano la flessibilità di solidi porosi cristallini, come sistemi dinamici di cattura e rilascio molecolare biomimetici. Questi materiali sono in grado di aprire selettivamente i pori solo in presenza di una singola specie molecolare, generando quindi un riconoscimento specifico [35]. Un esempio spettacolare è il riconoscimento selettivo di CO vs. N_2 in un MOF dinamico, che consente la separazione dei due gas nonostante le loro caratteristiche chimico-fisiche estremamente simili [39]. In ultimo, è significativo sottolineare che il riconoscimento selettivo di piccole molecole e le modifiche graduali associate a proprietà fisiche (ottiche, elettriche e magnetiche) nei MOF flessibili, consentono la progettazione di sensori concettualmente avanzati e altamente selettivi. Questi sensori possono funzionare segnalando la presenza di composti tossici, ad esempio, attraverso un cambiamento delle proprietà ottiche del sensore in risposta alle trasformazioni strutturali del MOF quando viene superata una concentrazione soglia.

Conclusioni

Lo sviluppo della *reticular chemistry*, la possibilità di controllare la struttura dei pori a livello atomico, l'accessibilità dei siti funzionali e dei metalli coordinativamente insaturi, nonché la possibilità di introdurre modifiche post-sintetiche e difetti strutturali, offrono un immaginario esteso per il chimico di quali siano le (infinite?) possibilità da esplorare con i MOF. L'omogeneità periodica delle strutture, garantita dall'elevata cristallinità di questi materiali,

massimizza le proprietà che li contraddistinguono e rappresenta, inoltre, una piattaforma ideale per il cristallografo, perché permette un uso estensivo dei metodi cristallografici per la descrizione accurata delle strutture, dei fenomeni di adsorbimento osservabili tramite esperimenti *in situ*, ma anche dell'identificazione di specifiche correlazioni struttura-proprietà, garantendo un continuo sviluppo di materiali sempre più sofisticati. I MOF si stanno dimostrando, giorno dopo giorno, altamente competitivi e, in molti casi, possono rappresentare soluzioni che la comunità scientifica cerca da tempo per risolvere, o mitigare, problemi energetici e ambientali che affliggono la nostra epoca. A sostegno di quanto detto, la IUPAC ha recentemente inserito i MOF tra le 10 innovazioni che hanno il potenziale di cambiare il mondo e di renderlo più sostenibile [40]. Tocca ai chimici di buona volontà esperire nuove pratiche e valorizzare le proprie ambiziose idee alla ricerca di nuove sfide che vecchi e nuovi MOF possono stimolare. Un esempio virtuoso è quello del gruppo del Prof. Yaghi, che lavora alacremente per avverare un sogno: la cattura di acqua dall'aria (*water harvesting from air*), ovvero riuscire a produrre, grazie ai MOF, acqua nelle zone desertiche del nostro pianeta [41].

Certo è che non sembra che si esauriranno presto le idee su cosa fare con questi, affascinanti, metal-organic frameworks.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Si veda e.g. J. Čejka, A. Corma, S. Zones, *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2010, ISBN 9783527325146.
- [2] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [3] H. Li, M. Eddaoudi *et al.*, *Nature*, 1999, **402**, 276.
- [4] O.M. Yaghi, M. O'Keeffe *et al.*, *Nature*, 2003, **423**, 705.
- [5] J.R. Long, O.M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1213, numero speciale "Metal-organic frameworks".
- [6] P.Z. Moghadam, A. Li *et al.*, *Chem. Mater.*, 2017, **29**(7), 2618.
- [7] M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2012, **11**(2), 675.



- [8] a) F. Gándara, T.D. Bennett, *IUCrJ*, 2014, **1**(6), 563; b) C. Prestipino, L. Regli *et al.*, *Chem. Mater.*, 2006, **18**(5), 1337.
- [9] P. Silva, S.M.F. Vilela *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6774.
- [10] H. Li, L. Li *et al.*, *Energy Chem.*, 2019, **1**(1), 100006.
- [11] D. Yang, B.C. Gates, *ACS Catal.*, 2019, **9**(3), 1779.
- [12] S. Rojas, P. Horcajada, *Chem. Rev.*, 2020, in stampa, DOI: [10.1021/acs.chemrev.9b00797](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00797)
- [13] J. Yang, Y.-W. Yang, *Small*, 2020, **16**, 1906846.
- [14] M.S. Denny Jr., J.C. Moreton *et al.*, *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **1**, 16078.
- [15] H. Wang, W.P. Lustig, J. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 4729.
- [16] T. Islamoglu, Z. Chen *et al.*, *Chem. Rev.*, 2020, DOI: [10.1021/acs.chemrev.9b00828](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00828)
- [17] K. Zagorodniy, G. Seifert, H. Hermann, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 251905.
- [18] L. Sun, M.G. Campbell, M. Dincă, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 3566.
- [19] H. Wang, X. Dong *et al.*, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1805088.
- [20] a) R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**(22), 3533; b) A.J. Howarth, Y. Liu *et al.*, *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **1**, 15018.
- [21] P.A. Julien, C. Mottillo, T. Friščić, *Green Chem.*, 2017, **19**, 2729.
- [22] J. Hafizovic Cavka, S. Jakobsen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(42), 13850.
- [23] V. Colombo, S. Galli *et al.*, *Chem. Science*, 2011, **2**(7), 1311.
- [24] K.S. Park, Z. Ni *et al.*, *PNAS*, 2006, **103**(27), 10186.
- [25] Si veda, e.g., MOF Technologies, www.moftechnologies.com; NuMat Technologies, www.numat-tech.com; NovoMOF, <https://novomof.com>; MOSAIC, <https://mosaicmaterials.com/>.
- [26] M. Dincă, A. Dailly *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16876.
- [27] W.L. Queen, M.R. Hudson *et al.*, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 4569.
- [28] a) T.M. McDonald, J.A. Mason *et al.*, *Nature*, 2015, **519**(7543), 303; b) R.L. Siegelman, T.M. McDonald *et al.*, *JACS*, 2017, **139**(30), 10526.
- [29] D.A. Reed, B.K. Keitz *et al.*, *Nature*, 2017, **550**(7674), 96.
- [30] E.D. Bloch, W.L. Queen *et al.*, *Science*, 2012, **335**, 1606.
- [31] J. Oktawiec, H.Z.H. Jiang *et al.*, *Nat. Comm.*, 2020, **11**(1), 1.
- [32] D.E. Jaramillo, D.A. Reed *et al.*, *Nat. Mat.*, 2020, **19**(5), 517.
- [33] <https://cen.acs.org/business/start-ups/CENs-2019-10-Start-Ups-Watch/97/i44>
- [34] a) A. Schneemann, V. Bon *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6062; b) G. Férey, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 4073.
- [35] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 695.
- [36] S. Hiraide, Y. Sakanaka *et al.*, *Nat. Commun.*, 2020, **11**, 3867.
- [37] D.S. Sholl, R.P. Lively, *Nature*, 2016, **532**, 435.
- [38] J.A. Mason, J. Oktawiec *et al.*, *Nature*, 2015, **527**, 357.
- [39] H. Sato, W. Kosaka *et al.*, *Science*, 2014, **343**, 167.
- [40] F. Gomollón-Bel, *Chem. Int.*, 2019, **41**, 12.
- [41] W. Xu, O.M. Yaghi, *ACS Cent. Sci.*, 2020, **6**(8), 1348.

Metal-Organic Frameworks:

Molecular Sponges for a Sustainable Living

MOF are composed by metal ions or clusters held together by organic linkers to make highly ordered, crystalline 3D structures with ultra-high porosity. The phenomenally large internal surface areas (more than 10.000 m²g⁻¹) are one of the reasons for the buzz around these materials, which have captured the imagination of scientists and engineers, with significant progresses being made in their development. Compared with traditional porous adsorbents, such as zeolites and activated carbons, MOF are promising for high-density gas storage, gas separation and many other industrial applications, such as chemical sensing, water/soil purification, biomedicine and microelectronics, owing to their unique structural features and tunability.