

Lucia Maini, Dario Braga*
 *Coordinatore Nazionale del PRIN2004
 Dipartimento di Chimica "G. Ciamician"
 Università di Bologna
 luciamaini@unibo.it

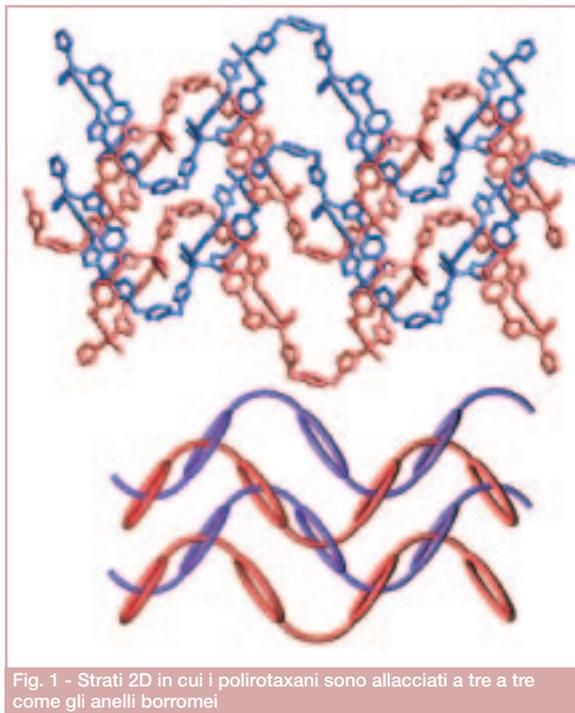


Fig. 1 - Strati 2D in cui i polirotaxani sono allacciati a tre a tre come gli anelli borromei

MATERIALI MOLECOLARI PER REAZIONI "SOLVENT FREE" ED ASSORBIMENTO DI GAS

Il seguente articolo riassume gli ultimi risultati ottenuti dai gruppi che fanno parte del PRIN 2004 dal titolo "Ingegneria cristallina di materiali a base molecolare e loro utilizzo per assorbimento di gas e per reazioni 'solvent-free'", presentati durante un workshop svoltosi lo scorso maggio a Bologna.

Il Progetto di Ricerca d'Interesse Nazionale 2004 "Ingegneria cristallina di materiali a base molecolare e loro utilizzo per assorbimento di gas e per reazioni 'solvent-free'" coinvolge cinque gruppi ovvero l'unità di Cagliari (Dr. M.C. Aragoni), Milano (Prof. G. Ciani), Pavia (Dr. D. Pasini), Venezia (Prof. L. Canovese), Bologna (Prof. D. Braga, coordinatore nazionale) che hanno esperienze diverse nella sintesi e caratterizzazione di materiali cristallini a base molecolare, macrociclica e dendrimerica.

L'obiettivo comune è quello di esplorare la reattività ed il comportamento di nuovi

materiali appositamente sintetizzati in reazioni 'solvent free' con gas e solidi molecolari. L'interesse per questo tipo di reazioni è motivato dalla necessità, da una parte, di sviluppare processi chimici eco-sostenibili, e dall'altra, di ottenere materiali economici e riciclabili, che possano essere utilizzati sia per riconoscere e catturare molecole nocive, sia per immagazzinare e trasportare gas utili. Utilizzare le strategie della chimica supramolecolare per costruire nuovi materiali cristallini è il compito dell'ingegneria cristallina ("crystal engineering", CE). Il successo della CE, infatti, è dovuto all'interazione sinergica tra la capacità di progettare

e sintetizzare supermolecole da una parte, e quella di costruire materiali cristallini con proprietà desiderate dall'altra. Le proprietà 'collettive' di un aggregato dipendono dalla scelta delle interazioni intermolecolari ed inter-ioniche tra i componenti e dalla convoluzione delle proprietà dei 'building blocks' con la periodicità del cristallo. Alla luce di queste considerazioni si è aperto il workshop internazionale dello scorso maggio con il primo intervento tenuto da Guy A. Orpen della School of Chemistry della Università di Bristol. Orpen ha studiato le interazioni di tipo C-H...N dimostrandone l'utilità come sintone supramolecola-

re nel costruire nuove strutture aventi come anioni complessi metallici (PtCl_4^{2-} e $[\text{PdCl}_4]^{2-}$) con cationi organici come la 4,4'-bipiridina. L'interazione Cl-H-N risulta molto interessante perché in alcuni casi è stata il precursore della formazione del legame di coordinazione metallo azoto. Infatti nei sali di 4-picolinio con $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ e $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ per riscaldamento si ha il rilascio di acido cloridrico e si forma il complesso metallo piridina. È interessante notare che la coordinazione della piridina è subordinata alla struttura cristallina di partenza [1]. La conferenza di Joel Bernstein del Department of Chemistry dell'Università Ben Gurion del Negev (Beer Sheva) è stato focalizzato sull'ottenimento di polimorfi di cristalli molecolari. Il polimorfismo cristalli-

"dinamico" in quanto le molecole ospite sono rimosse e riacquistate attraverso modificazioni cristalline reversibili (per esempio da cristallino ad amorfo e viceversa). È stato inoltre evidenziato il fenomeno dell'isomeria supramolecolare, vale a dire la possibilità per un polimero di uguale composizione chimica di possedere organizzazioni supramolecolari differenti (perfino nello stesso cristallo). Di grande rilievo è la struttura di due polimeri di tipo polirotaxano (vedi Fig. 1). Infine è stata evidenziata la trasformazione per via termica di un polimero 1D semplice nel polirotaxano di tipo inclinato attraverso un intermedio che presenta la curiosità di contenere strati 2D di quadrati allacciati a tre a tre come gli anelli borromei.

ridurre i gradi di libertà del sistema e di prevedere con maggior sicurezza la topologia molecolare del composto polimerico. Il gruppo di ricerca di Cagliari studia in particolare l'uso di complessi ditiofosfonato neutri quadrato-planari di Ni(II) (Fig. 2a) [3]. Numerosi polimeri di coordinazione monodimensionali sono stati sintetizzati utilizzando leganti di-piridilici (Fig. 2b). La forma (lineare, ondulata, zigzag), e la distanza nel polimero tra due centri metallici consecutivi può essere agevolmente controllata modificando opportunamente la flessibilità e la direzionalità di legame del legante di-piridilico. Le catene polimeriche interagiscono tra loro via legami a idrogeno per dare strati paralleli bidimensionali in cui i centri metallici sono disposti in griglie di

no è una delle sfide aperte per l'ingegneria cristallina, non solo perché la possibilità di ottenere solidi cristallini diversi a partire dalla stessa molecola è di grande interesse per l'industria farmaceutica, ma anche perché forme polimorfe possono avere proprietà chimico-fisiche estremamente differenti e migliorare così le caratteristiche del materiale sintetizzato [2].

Le due conferenze sono state seguite da una serie di relazioni sullo stato delle ricerche nell'ambito del progetto PRIN. Lucia Carlucci dell'Università di Milano ha presentato i risultati ottenuti nella sintesi di polimeri di coordinazione costruiti con leganti flessibili imidazolici di diversa lunghezza. Questi leganti si sono rivelati particolarmente adatti alla costruzione di architetture policatecate che mostrano comportamento di materiale nanoporoso

Vito Lippolis dell'Università di Cagliari ha riferito della progettazione di polimeri di coordinazione multi-dimensionali. Nuovi materiali con architettura molecolare pre-determinata possono trovare innumerevoli applicazioni in molti campi della chimica e della fisica per via delle loro proprietà ottiche, magnetiche e catalitiche, strettamente legate alla topologia molecolare ed alla natura dei mattoni costituenti l'impalcatura polimerica. L'approccio sintetico più comune nella costruzione di polimeri di coordinazione prevede la reazione tra ioni metallici (generalmente di transizione) ed opportuni leganti organici polidentati. L'uso di composti di coordinazione pre-formati al posto di ioni metallici liberi consente di

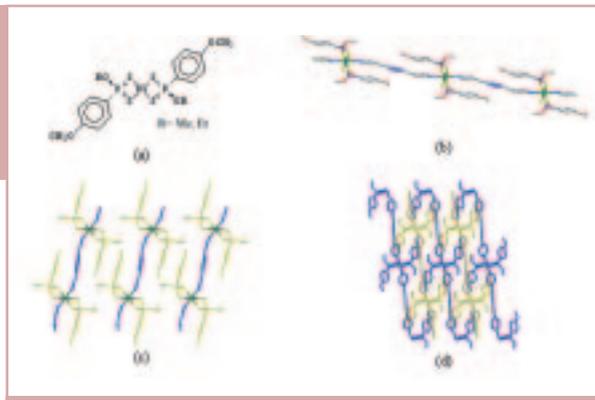


Fig. 2 - a) Complesso ditiofosfonato quadrato-planare di Ni(II), $[\text{Ni}(\text{ROdpt})_2]$; b) polimero di coordinazione monodimensionale; c) legame idrogeno tra i polimeri di

dimensioni e forma strettamente dipendenti dalle caratteristiche strutturali dei polimeri interagenti (Fig. 2c). La natura e l'orientamento dei sostituenti e del gruppo aromatico determina quindi la disposizione tri-dimensionale di strati consecutivi generando in alcuni casi nella struttura cristallina cavità di dimensione controllata che potrebbero ospitare piccole molecole gassose (Fig. 2d).

Dario Pasini dell'Università di Pavia ha presentato le strategie sintetiche utilizzate allo

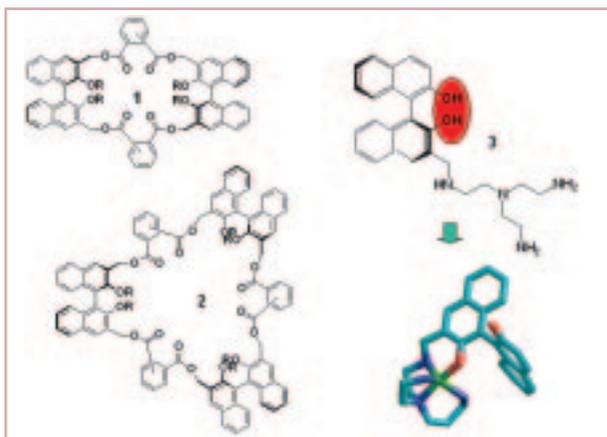


Fig. 3 - Macrocioli aventi simmetria D_2 (1) e D_3 (2). Composti basati sulla condensazione di un binaftolo con poliammina (3)

scopo di ottenere macrocioli otticamente attivi come sintoni ad alto grado di com-

plexità per l'ingegneria cristallina. Questi sintoni dovrebbero garantire l'ottenimento di nanotubi elicoidali tridimensionali come risultato dell'associazione supramolecolare di unità di riconoscimento debitamente organizzate. È stata descritta la sintesi e la caratterizzazione di macrocioli otticamente attivi, ottenuti da un diolo contenente unità binaftiliche e spaziatori aromatici aventi simmetria D_2 e D_3 (composti 1 e 2 in Fig. 3). Come mostrato da studi NMR a temperatura variabile, particolarmente per i macrocioli [3+3], la preferenza conformazionale presente a temperatura ambiente non è accessibile a temperature più basse:

Fabrizia Grepioni dell'Università di Bologna ha presentato i risultati dello studio di rea-

zioni senza solvente che impiegano solidi molecolari. La strategia di sintesi si basa sulla possibilità di fare reagire un composto cristallino con altra sostanza sia essa in forma cristallina sia in forma di gas. Nel caso di due reagenti solidi la reazione viene attivata per macinazione meccanica o manuale, ed eventualmente accelerata mediante l'aggiunta di una quantità "catalitica" di solvente (tecnica del "kneading"). Oppure la reazione avviene tra il composto cristallino e vapori. Queste tecniche non solo

non sono estremamente rigidi ma una certa flessibilità è concessa. Sono anche stati presentati composti basati su condensazioni di binaftoli con poliammine (composto 3 in Fig. 3) che presentano selettività nelle proprietà leganti nei confronti di metalli di transizione, e possono perciò svolgere funzione di sensori per un determinato metallo (Cu^{2+}).

permettono di ottenere nuovi composti ma sono interessanti per produrre nuovi polimeri o forme solvate della stessa sostanza. Le potenzialità di questa strategia di sintesi sono ben illustrate dalle prove effettuate con acetato di argento e il *trans*-1,4-diamminocicloesano. In questo caso, tre polimeri di coordinazione isomeri tra loro si ottengono con diverse condizioni di cristallizzazione, mentre una forma cristallina diversa si ottiene per macinazione [4, 5] (Fig. 4).

Conclusioni

Il workshop di Bologna ha permesso non solo un confronto interno al "network" costituito intorno Progetto di Ricerca

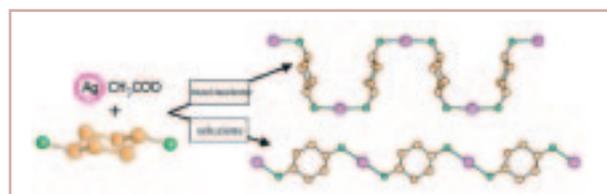


Fig. 4 - Rappresentazione schematica dei polimeri di coordinazione ottenuti

d'Interesse Nazionale intitolato "Ingegneria cristallina di materiali a base molecolare e loro utilizzo per assorbimento di gas e per reazioni 'solvent-free'" ma anche offerto la possibilità di acquisire la opinione ed i suggerimenti di esperti internazionalmente riconosciuti.

Bibliografia

- [1] C.J. Adams *et al.*, *Chem. Commun.*, 2005, 2457.
- [2] J. Bernstein, *Polymorphs in Molecular Crystals*, Oxford University Press, 2002.
- [3] M.C. Aragoni *et al.*, *CrystEngComm*, 2005, **7**, 363.
- [4] D. Braga, F. Grepioni, *Ang. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 4002.
- [5] D. Braga *et al.*, *Chem. Commun.*, 2005, 2915.