



SVELARE LA RISPOSTA STRUTTURALE DEI MOF

Mediante alcuni casi di studio si intende evidenziare il ruolo di tecniche di indagine avanzata - quali diffrazione di raggi X, spettroscopie di risonanza magnetica nucleare e infrarossa e modellizzazione teorica - per caratterizzare la risposta strutturale dei MOF a corto e lungo raggio e ottenere informazioni chiave per razionalizzare le loro prestazioni funzionali e promuoverne le applicazioni.

Introduzione

Grazie a natura modulare, eccezionale versatilità chimica nonché cristallinità e porosità elevate, i *framework* metallorganici (MOF) hanno suscitato un interesse crescente come materiali funzionali. La loro caratterizzazione strutturale a lungo e corto raggio presenta tuttavia diversi livelli di complessità: i) anche in virtù delle librerie di unità costruttive secondarie (SBU) in costante espansione, i MOF sintetizzati o ipotizzati superano oggi le 100.000 unità; ii) le dimensioni del sistema possono variare considerevolmente, da MOF con meno di 30 atomi a MOF con migliaia di atomi per cella unitaria; e, in particolare, iii) le molteplici combinazioni possibili di SBU portano a un'ampia varietà di architetture 3D e a loro "varianti supramolecolari", dovute e.g. a fenomeni di interpenetrazione o all'insorgenza di interazioni tra adsorbente e adsorbato. La complessità del sistema MOF è ulteriormente accresciuta dalla presenza di difetti strutturali o dalla capacità di reagire a stimoli esterni attraverso una risposta meccanica. Tale scenario rappresenta un'interessantissima sfida per le odierne tecniche di indagine avanzata. Nel seguito verrà illustrato come la diffrazione di raggi X da polveri, la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare dello stato solido, la spettroscopia nella regione degli infrarossi e la modellizzazione teorica permettano di comprendere e razionalizzare le relazioni struttura-proprietà nei MOF, con particolare riferimento alla flessibilità strutturale, alla dinamica reticolare e alle interazioni adsorbente-adsorbato, aspetti fon-

damentali per ottimizzarne le prestazioni funzionali e promuoverne le applicazioni.

Diffrazione da polveri: le proprietà strutturali dei MOF in condizioni ambientali e *in situ*

La diffrazione di raggi X da cristallo singolo e da polveri [1] rappresenta il metodo di caratterizzazione non distruttivo più utilizzato per studiare le proprietà strutturali di materiali funzionali quali i MOF. Esperimenti di diffrazione da polveri in condizioni ambientali vengono eseguiti routinariamente con strumentazione da laboratorio per determinare la struttura cristallina dei MOF e per effettuare studi *ex situ* successivi alla loro esposizione a stimoli esterni. Tra le applicazioni *ex situ* più comuni rientra la valutazione della stabilità cristallochimica dei MOF dopo averli sottoposti a condizioni operative che simulino quelle dell'applicazione di interesse. Si tratta di un approccio versatile, di immediata applicabilità ed estendibile anche a MOF in forme funzionali: in seguito a *pellettizzazione*, il MOF superidrofobico $\text{Ag}_2[\text{Ag}_4\text{Tz}_6]$ [HTz = 3,5-bis(trifluorometil)-1,2,4-triazolo] conserva le caratteristiche strutturali anche dopo un'esposizione di 70 giorni a un'atmosfera satura di umidità (Fig. 1a) [2]. La diffrazione da polveri *ex situ* possiede in realtà una versatilità applicativa più ampia, come dimostrato da $\text{Zn}(\text{BPE})$ [$\text{H}_2\text{BPE} = (1H\text{-pirazol-4-il})\text{etino}$]. In seguito alla sospensione del MOF in soluzioni acquose di HgCl_2 a diverse concentrazioni, è stato possibile investigare alcuni aspetti del processo di adsorbimento, tra cui: i) la transizione da una fase

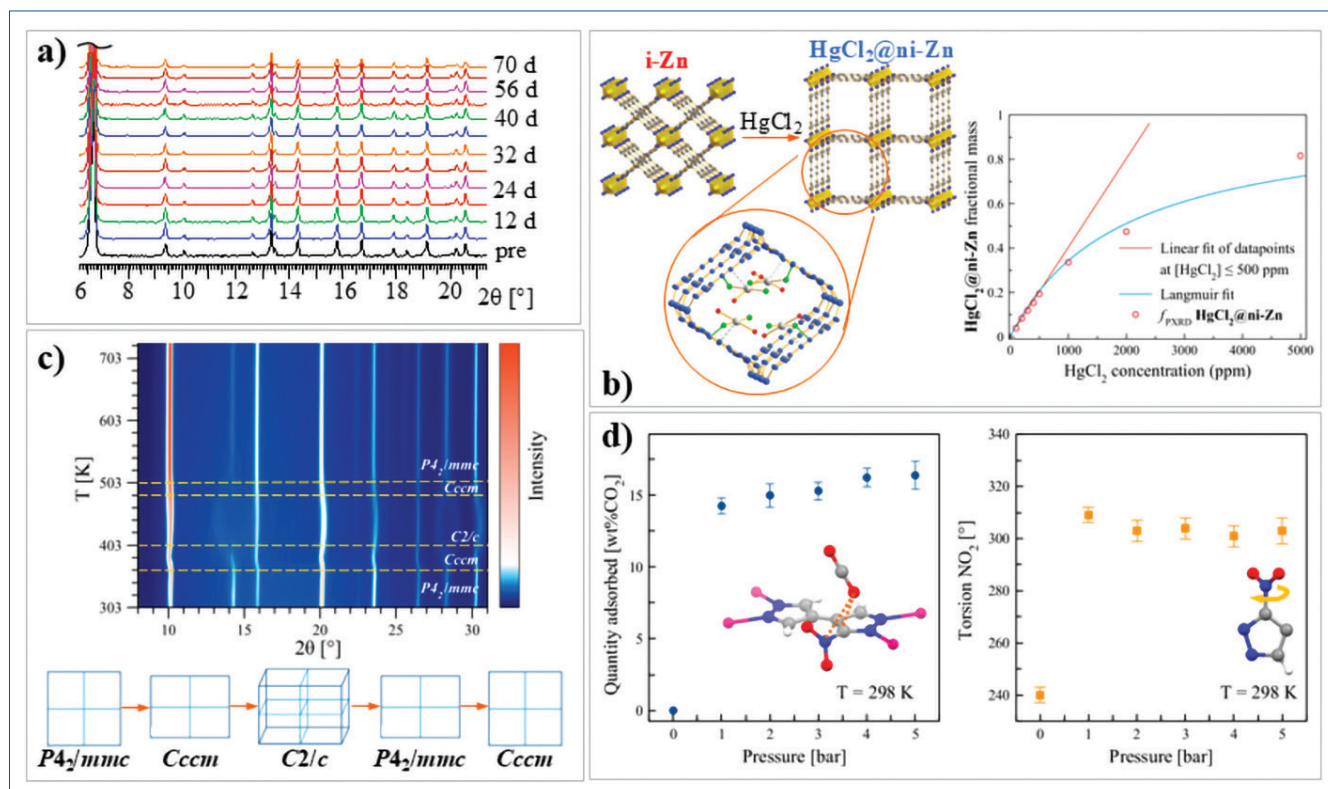


Fig. 1 - a) $\text{Ag}_2[\text{Ag}_4\text{Tz}_6]$: figure di diffrazione da polveri acquisite su una pastiglia del MOF esposta a un'atmosfera saturata di umidità per 70 giorni (adattato da [2]); b) Zn(BPE) : a sinistra, transizione di fase indotta dalla cattura di HgCl_2 ; in evidenza le interazioni MOF- HgCl_2 per $[\text{HgCl}_2] = 200$ ppm e, a destra, modellizzazione della quantità di inquinante catturata in funzione della concentrazione della soluzione iniziale (adattato da [3]); c) $\text{Zn(BPz)}_{0.6}(\text{BPzNO}_2)_{0.4}$: in alto, figure di diffrazione da polveri acquisite sul MOF al variare della temperatura; in evidenza le transizioni di fase, la cui sequenza è schematizzata in basso (adattato da [4]); d) $\text{Zn(BPzNO}_2)_2$: a sinistra, quantificazione della CO_2 adsorbita dal MOF; l'inserito mostra le interazioni MOF- CO_2 a $P_{\text{CO}_2} = 2$ bar e, a destra, variazione dell'angolo torsionale del gruppo NO_2 durante l'adsorbimento. Adattato da [6]

interpenetrata a una non-interpenetrata, con inevitabile rottura dei legami metallo-legante - fenomeno inatteso per un MOF stabile in acqua - e la formazione, modulata dall'inquinante, di una nuova architettura 3D porosa; ii) i siti di adsorbimento; iii) le interazioni MOF-inquinante; iv) la quantità di inquinante adsorbito (Fig. 1b) [3].

La diffrazione da polveri offre un portfolio di approcci all'avanguardia anche per osservare la risposta strutturale dei MOF *in situ*, durante l'esposizione a stimoli esterni. Esperimenti *in situ* che non richiedano condizioni operative complesse possono essere condotti con strumentazione da laboratorio. Esempificativo in questo senso lo studio *in situ* del MOF a leganti misti $\text{Zn(BPz)}_{0.6}(\text{BPzNO}_2)_{0.4}$ ($\text{H}_2\text{BPz} = 1H\text{-}4,4'\text{-bipirazolo}$; $\text{H}_2\text{BPzNO}_2 = 1H\text{-}3\text{-nitro-}4,4'\text{-bipirazolo}$), che ne ha rivelato la flessibilità strutturale: i canali del materiale si deformano temporaneamente durante la desolvatazione in-

dotta dall'aumento della temperatura, con diminuzione della simmetria cristallografica ma ritenzione dell'architettura 3D (Fig. 1c) [4].

L'accoppiamento tra diffrazione da polveri *in situ* e radiazione di sincrotrone [5], che garantisce maggiore brillantezza, miglior rapporto segnale/rumore, tempi di misura inferiori ed esecuzione di esperimenti a maggior complessità, può essere estremamente vantaggioso per la caratterizzazione approfondita dei MOF su scala atomica, anche se è di accessibilità non immediata. L'acquisizione di dati di diffrazione da polveri ad alta risoluzione dosando *in situ* CO_2 su $\text{Zn(BPzNO}_2)_2$ ha permesso di: i) verificare la stabilità strutturale del MOF che, nelle condizioni adottate, non collassa né è oggetto di perdita di cristallinità o transizioni di fase; ii) localizzare i siti di adsorbimento, osservando per la prima volta un'interazione MOF-adsorbato che coinvolge l'atomo di azoto del gruppo funzionale NO_2 e un atomo di os-

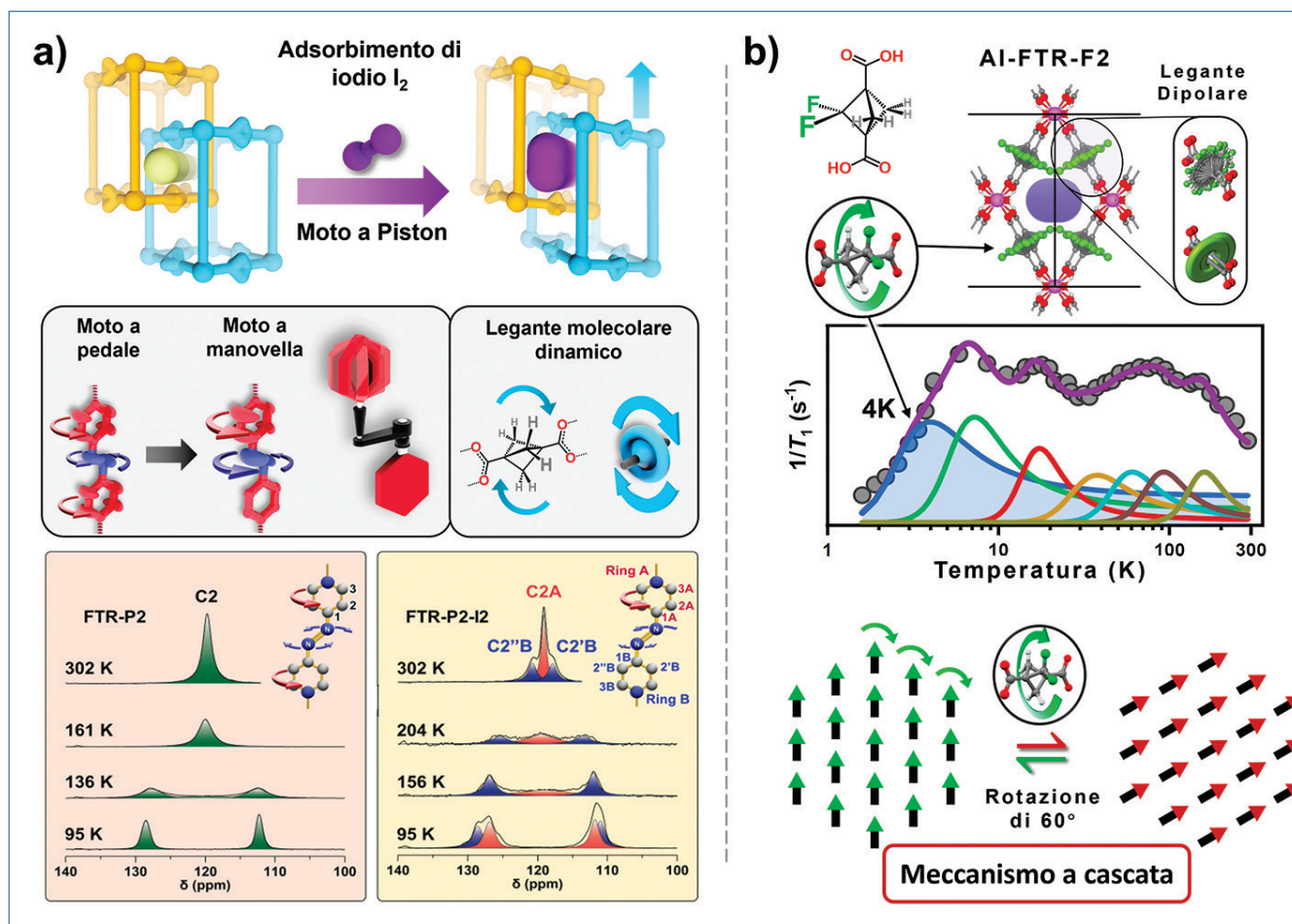


Fig. 2 - a) Flessibilità strutturale di FTR-P2 indotta dall'adsorbimento di I_2 (in alto). Moto "a pedale" e "a manovella" del legante azobipiridinico in FTR-P2 e FTR-P2- I_2 , rispettivamente, e moto del rotore biciclopentano (nel mezzo). Spettri ^{13}C CP MAS del carbonio C2 del legante azobipiridinico (in basso). b) Struttura del legante e cristallina di Al-FTR-F2 (in alto). Velocità di rilassamento 1H $1/T_1$ in funzione della temperatura (nel mezzo). Rappresentazione degli strati contenenti i rotori dipolari e del loro meccanismo di rotazione a cascata (in basso)

sigeno di CO_2 ; iii) quantificare il gas adsorbito; iv) evidenziare la cooperazione del *framework* al processo di adsorbimento (Fig. 1d) [6]. Acquisire dati di diffrazione *in situ*, nelle stesse condizioni operative, ad alta risoluzione e ad alta energia, è una strategia vincente per effettuare osservazioni altamente complementari. Per un MOF a cristallinità limitata come $Fe_2(BPEB)_3$ [H_2BPEB = 1,4-bis(1*H*-pirazol-4-iletinil) benzene], le informazioni strutturali locali estratte mediante un approccio di *total scattering* sui dati misurati ad alta energia sono state fondamentali per fornire una visione cristallografica completa sul sistema [7]: l'insorgenza di interazioni tra adsorbato e densità elettronica π del legante in un MOF rigido e privo di ulteriori gruppi funzionali a decorazione dei pori razionalizza l'inattesa capacità di adsorbimento

di CO_2 in condizioni blande, tra le migliori all'epoca dello studio [8].

I casi di studio presentati concorrono a dimostrare che, nell'ambito di un approccio multi-tecnica, la diffrazione da polveri in condizioni ambientali, *ex situ* o *in situ* dà accesso a dettagli cristallografici indispensabili per razionalizzare il comportamento funzionale del MOF in esame e ottimizzare, nel contesto applicativo investigato, MOF di nuova generazione.

Risonanza Magnetica Nucleare dello stato solido: riconoscimento della struttura e dinamica nei MOF

La spettroscopia mono- e bi-dimensionale di risonanza magnetica nucleare (NMR) dello stato solido ad alta risoluzione applicando tecniche di *Magic*

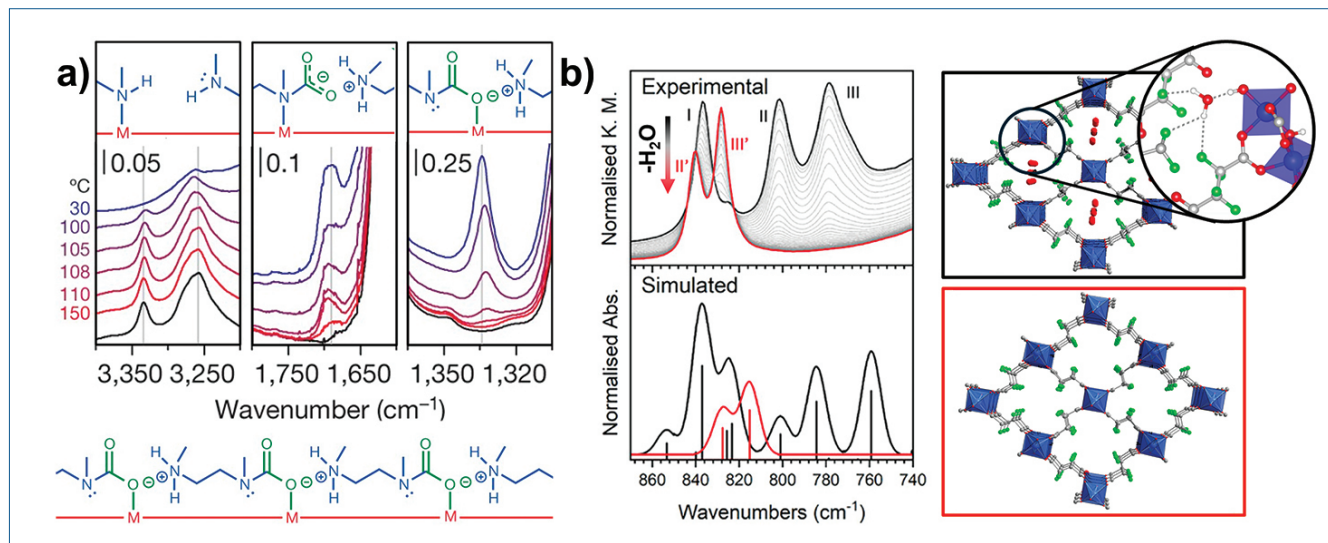


Fig. 3 - a) Spettri IR di $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$ acquisiti in atmosfera contenente CO_2 e a diverse temperature (adattato da [15]); b) spettri IR di Al-TFS acquisiti durante il desorbimento di acqua e spettri IR simulati per le fasi idrata (traccia nera) e anidra (traccia rossa), le cui strutture cristalline sono mostrate nei riquadri a destra con lo stesso codice colore (adattato da [16])

Angle Spinning (MAS) e *Cross-Polarization* (CP) è uno strumento che fornisce informazioni importanti su connettività chimica, simmetria strutturale e difetti chimici o cristallografici. Ottenere tali informazioni è possibile mediante l'osservazione di nuclei "spin attivi", quali ^{13}C , ^1H , ^{19}F , ^{15}N per la componente organica dei MOF e ^{27}Al , ^{113}Cd e ^{91}Zr per quella metallica [9]. Inoltre, è possibile studiare la dinamica dei singoli elementi molecolari e la flessibilità della struttura osservando i tempi di rilassamento [10] o effettuando analisi del profilo spettrale di ^2H NMR [11] e ^{13}C MAS NMR in funzione della temperatura [12].

Un esempio interessante in questo senso è il MOF a struttura pilastrata FTR-P2 in cui, in condizioni operative differenti, sono stati osservati il movimento coordinato di due leganti, dotati di due tipi diversi di mobilità, e lo scorrimento delle due architetture 3D interpenetrate. Prendendo come riferimento l'atomo di carbonio C2 del pilastro azobipiridinico, che risente sia della simmetria cristallografica, sia della mobilità dei *framework* interpenetrati, la presenza di due segnali distinti nello spettro ^{13}C NMR a bassa temperatura indica l'esistenza di due ambienti chimici non equivalenti (Fig. 2a). La coalescenza osservata a temperatura ambiente (anche mediante ^{15}N MAS NMR) evidenzia l'insorgenza di una dinamica locale veloce, nel regime dei 10^5 Hz, degli anelli piridinici del pilastro, consisten-

te con un movimento "a pedale" del gruppo azo. L'adsorbimento di vapori di I_2 (a dare FTR-P2-I2) provoca un cambiamento strutturale imputabile a uno scorrimento concertato "a pistone" dei *framework* interpenetrati, evidenziato dallo sdoppiamento dei tre segnali dell'anello piridinico e dalla complessa modulazione in funzione della temperatura. Uno dei due anelli bipiridinici perde gradi di libertà rispetto all'altro, che viene coinvolto dal gruppo azo in un movimento "a manovella". Il MOF presenta ulteriori elementi mobili (rotori) nel legante biciclopentano, che concorre alla formazione degli strati 2D pilastrati: a 85 K, tale legante raggiunge una velocità di rotazione di 10^7 Hz, con una dinamica modulata dalla presenza di CO_2 adsorbita nei pori, come dimostrato dai tempi di rilassamento spin-reticolo (T_1) dello spettro ^1H NMR in funzione della temperatura [12].

La presenza di dipoli orientabili nei MOF offre la possibilità di produrre materiali responsivi a campi elettrici statici e oscillanti. L'inserimento di funzionalità dipolari, come CF_2 , sul legante cicloalifatico di un MOF di Al^{III} ha permesso di generare un moto concertato di dipoli innescato dalle interazioni con i leganti vicini caratterizzato da una barriera energetica estremamente bassa (17 cal/mol) (Fig. 2b). Questo risultato dimostra l'estrema facilità di riorientazione dei dipoli allo stato solido e con una minima dissipazione dell'energia [13].

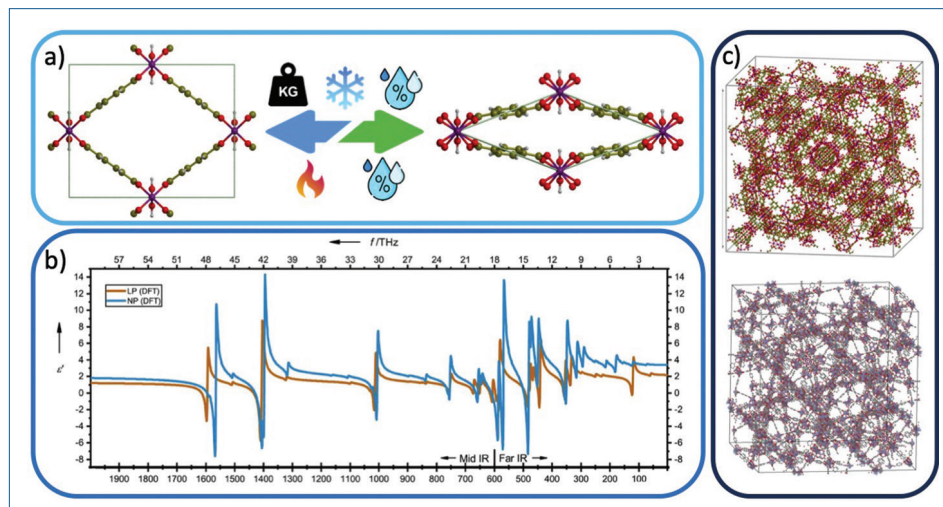


Fig. 4 - a) Transizione di fase di MIL-53(Al) da pori aperti a pori chiusi; b) parte reale della funzione dielettrica di MIL-53(Al) calcolata per la fase a pori aperti (in arancio) e quella a pori chiusi (in blu) (adattata da [19]); c) struttura di MIL-100 (in alto) e MIL-101 (in basso)

La spettroscopia infrarossa: un occhio sulle interazioni MOF-adsorbato

La spettroscopia infrarossa (IR) è uno strumento di notevole utilità nella caratterizzazione delle proprietà di adsorbimento nei MOF, grazie alla sua ampia disponibilità, semplicità di utilizzo e specificità verso le interazioni adsorbato-adsorbente [14]. Casi di applicazione tipici della spettroscopia IR sono lo studio di siti metallici accessibili a opportune molecole sonda o l'indagine dei meccanismi di adsorbimento di molecole di interesse.

In un caso studio sulla cattura di CO_2 in un MOF di formula $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$ ($\text{dobpdc}^{4-} = 4,4'$ -diidrossobifenil-3,3'-dicarbossilato) modificato con N,N' -dimetiletildiammina, la spettroscopia IR ha fornito prove decisive per chiarire il meccanismo di adsorbimento di CO_2 (Fig. 3a) [15]. Raffreddando il MOF in atmosfera contenente CO_2 , la scomparsa delle bande associate ai gruppi amminici è simultanea alla crescita di modi caratteristici dei gruppi ammonio e carbammato. Rilevante è il ritardo tra la formazione della banda caratteristica dei carbammati "liberi" e quella dovuta a carbammati in interazione con il sito metallico, che porta a ipotizzare un meccanismo di adsorbimento cooperativo con formazione di catene unidimensionali di carbammato di ammonio. Questo processo destabilizza progressivamente i legami metallo-ammina, favorendo l'inserzione di CO_2 nei siti vicini e causando un repentino aumento della quantità di gas adsorbita.

In un altro esempio, la spettroscopia IR accoppiata a simulazioni DFT ha permesso di chiarire la natura di una transizione di fase in un MOF a base di Al^{III} e acido tetrafluorosuccinico (Al-TFS) [16]. Il confronto di dati sperimentali e teorici ha consentito l'identificazione di bande diagnostiche dei gruppi carbossilato e della loro interazione con H_2O . Durante il desorbimento di quest'ultima, la scomparsa o lo spostamento di tali bande hanno evidenziato la modifica dell'ambiente locale dei gruppi carbossilato dovuta alla presenza di due fasi distinte (Fig. 3b). I risultati IR hanno quindi dimostrato l'insorgenza di una transizione di fase attivata e reversibile legata a un'alterazione conformazionale del *linker* indotta dall'interazione con l'acqua adsorbita.

Questi casi di studio dimostrano come la spettroscopia IR non solo fornisce informazioni dirette sull'adsorbato, ma restituisce anche una visione sulla risposta dell'adsorbente in relazione alle specifiche interazioni *host-guest* che si realizzano.

Modellizzazione teorico-computazionale di MOF

Le tecniche di simulazione dei MOF sono sempre più utilizzate sia a supporto dell'attività di caratterizzazione sperimentale, sia come strumento predittivo [17]. Occorre però una scelta appropriata del livello di teoria da adottare. A questo riguardo, le metodologie di calcolo spaziano dalla meccanica quantistica alla meccanica molecolare e a modelli "coarse-graining", attraverso approcci statici e dinamici di esplorazione della superficie di energia potenziale e dello spazio delle fasi.

Esemplificativo è lo studio computazionale della flessibilità strutturale dei MOF, ovvero della capacità del sistema di rispondere a stimoli esterni attraverso transizioni di fase solido-solido. L'esempio più noto è quello relativo a MIL-53(Al) (Fig. 4a), che subisce una transizione di fase per effetto della temperatura, passando da una struttura a pori chiusi ad una a pori aperti. I calcoli quanto-mecca-



nici hanno permesso di chiarire il meccanismo chimico-fisico che innesca la transizione di fase [18] mostrando che, a bassa temperatura, la struttura è stabilizzata da interazioni di tipo van der Waals che concorrono alla chiusura dei pori; al crescere della temperatura, i modi vibrazionali di reticolo contribuiscono a un aumento dell'entropia che porta all'apertura dei pori. Questa risposta meccanica ha conseguenze significative su altre proprietà del materiale. In un altro caso di studio, calcoli teorici sono stati combinati con esperimenti di riflessione speculare IR per studiare la variazione della risposta dielettrica di MIL-53(Al) in funzione della pressione [19]. Il passaggio dalla struttura aperta a quella chiusa, accompagnato da riduzione della porosità, provoca una progressiva diminuzione del *band gap* e un aumento della costante dielettrica (Fig. 4b), dimostrando la possibilità di modulare le proprietà del materiale.

Nonostante la loro complessità strutturale, fin dove si può spingere la modellizzazione di MOF? Recentemente, con lo sviluppo di metodi quantistici a basso costo [20], è stato possibile studiare MOF "giganti" come MIL-100 [21] e MIL-101 [17] (Fig. 4c). Per quest'ultimo, la predizione della struttura cristallina ha permesso un confronto puntuale tra il valore sperimentale dell'asse di cella, 88,87 Å, e quello calcolato, 88,83 Å. Anche l'energia di interazione di CO₂ con i centri metallici del MOF è in ottimo accordo con il dato sperimentale: -40 vs -44 kJ/mol. Nell'insieme, i risultati ottenuti sono di grande rilevanza se si tiene conto della complessità della struttura, della presenza di un metallo di transizione come il Cr e che il calcolo quanto-meccanico è stato realizzato su un singolo nodo di calcolo equipaggiato con 80 CPU.

Gli esempi riportati dimostrano che la modellizzazione teorica permette di caratterizzare materiali complessi come i MOF e, in prospettiva, evidenziano la capacità predittiva dei moderni metodi di calcolo per la progettazione *in-silico* di MOF con struttura e proprietà definite.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Petersen *et al.*, *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 94244.
- [2] S. Galli *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 1904707.
- [3] M. Moroni, *et al.*, *Chem. Mater.*, 2023, **35**, 2892.
- [4] R. Vismara *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 26956.
- [5] B.T.W. Lo *et al.*, *Chem*, 2018, **4**, 1778.
- [6] N. Mosca *et al.*, *Chem. Eur J.*, 2018, **24**, 13170.
- [7] C. Giacobbe *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 16964.
- [8] S. Galli *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 12208.
- [9] A. Rigamonti *et al.*, *Chem. Mater.*, 2026, **38**, 4038.
- [10] J. Perego *et al.*, *Nat. Chem.*, 2020, **12**, 845.
- [11] J. Perego *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 13082.
- [12] J. Perego *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63**, e202317094.
- [13] J. Perego *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**, e202215893.
- [14] S. Bordiga *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 4885.
- [15] T.M. McDonald *et al.*, *Nature*, 2015, **519**, 303.
- [16] V. Guiotto *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2025, **31**, e202500130.
- [17] L. Donà *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2022, **156**, 094706.
- [18] A.M. Walker *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 7501.
- [19] K. Titov *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 5035.
- [20] L. Donà *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2019, **151**, 121101.
- [21] M. D'Amore *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 28677.

Unveiling the Structural Response of MOFs

Through selected case studies, we aim to highlight the key role of advanced investigation techniques - such as X-ray diffraction, nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy, and theoretical modelling - in characterising the short- and long-range structural response of MOFs, a basket of key information to understand their functional performance and promote their applications.