



DALLA STRUTTURA ALLA FUNZIONE: I MOF TRA RICERCA FONDAMENTALE E INDUSTRIA

Negli ultimi trent'anni i *Metal-Organic Frameworks* (MOF) hanno trasformato il modo di concepire i materiali cristallini porosi. La loro storia, tuttavia, non nasce improvvisamente da un acronimo fortunato, ma affonda le proprie radici nella chimica di coordinazione, nella cristallografia strutturale e nell'idea che complessi metallici e leganti organici potessero organizzarsi non solo in entità molecolari finite, ma anche in architetture estese: catene, strati e reticoli tridimensionali. Questo sviluppo si è inserito in un panorama più ampio di studi sui materiali porosi, dialogando con la lunga tradizione, accademica e industriale, maturata nel campo delle zeoliti e dei materiali micro e mesoporosi affini. Alla fine degli anni Ottanta Richard Robson diede nuovo impulso a questa visione, proponendo reti di coordinazione nelle quali geometria e connettività diventavano veri strumenti di progetto. Quelle strutture, talvolta descritte come mineralomimetiche, ad esempio diamantoidi, aprivano un campo in cui il cristallo non era più soltanto un oggetto da determinare, ma un'architettura da concepire. La lettura dei lavori di Robson ispirò Gianfranco Ciani a mettere in dialogo la competenza sintetica di Lucia Carlucci con la tradizione cristallografica del gruppo milanese, anche grazie al contributo di Davide M. Proserpio nell'analisi e razionalizzazione topologica delle strutture. A partire dal 1994 nacque una stagione di studi sui polimeri di coordinazione che avrebbe anticipato molti dei temi centrali della moderna *crystal engineering* e di quella che oggi definiamo *topological crystal chemistry*. La complessità delle reti di coordinazione - interpenetrazione, policatenazione, intrecci e chi-

ralità emergente - poteva finalmente essere letta attraverso il linguaggio rigoroso della topologia, consentendo di comprendere in profondità il rapporto tra struttura e funzione [1]. Successivamente, lo sviluppo e la diffusione di strumenti come il programma ToposPro, grazie al lavoro di Vladislav Blatov e collaboratori [2], hanno fornito alla comunità internazionale un lessico computazionale condiviso per l'analisi di reti cristalline sempre più complesse [3].

Negli stessi anni, Omar M. Yaghi contribuiva in modo decisivo a spostare l'attenzione verso la costruzione di framework robusti, stabili sia chimicamente sia meccanicamente, potenzialmente porosi e funzionalizzabili: i MOF, appunto. Il Premio Nobel per la Chimica 2025 assegnato a Susumu Kitagawa, Richard Robson e Omar M. Yaghi ha riconosciuto, anche sul piano simbolico, l'impatto profondo che questa rivoluzione ha avuto sulla chimica contemporanea.

A differenza di quanto avvenuto nel caso delle zeoliti, dove ricerca accademica e industriale si sono sviluppate parallelamente fin da subito, nel caso dei MOF le attività iniziali sono maturate quasi esclusivamente in ambiente accademico. Occorre attendere la fine degli anni 2000 per vedere comparire i primi MOF commercialmente disponibili nel catalogo Sigma-Aldrich, con la serie Basolite® (licenza BASF). Il panorama sta tuttavia cambiando rapidamente e oggi si contano numerose iniziative industriali, spesso nate come spin-off di laboratori di ricerca, tra cui MOF Technologies/Nuada, Immaterial, novoMOF, SquairTech, ACSYNAM, ProfMOF.

Oggi i MOF rappresentano una delle piattaforme più versatili della chimica dei materiali funzionali. La loro peculiarità risiede nella possibilità di progettare lo spazio vuoto. Nodi metallici e linker organici definiscono cavità, canali, superfici interne e siti funzionali: la porosità diventa così un parametro chimico, ricco di conseguenze per l'energia, l'ambiente, la salute e la trasformazione industriale e non più un semplice accidente strutturale. Nelle cavità è possibile adsorbire gas, separare molecole quasi indistinguibili, trasportare carica o ioni, ospitare molecole biologicamente attive, riconoscere analiti e catturare contaminanti.

Questo numero de *La Chimica e l'Industria* propone un percorso, dalle basi strutturali della chimica reticolare alle sue prospettive tecnologiche, ponendo particolare attenzione al dialogo tra ricerca fondamentale e applicata. Al centro vi è il contributo della comunità scientifica italiana, con l'auspicio che queste competenze possano accrescere l'interesse nel mondo imprenditoriale, promuovendo investimenti e un efficace trasferimento tecnologico. Pur nella consapevolezza che questa raccolta non possa essere esaustiva, la varietà dei contributi, consente di apprezzare la diversificazione delle competenze, la vivacità e la maturità scientifica raggiunta dal settore nel nostro Paese.

Il contributo di Ferdinando Costantino, Paolo Pelagatti e Marco Taddei affronta una questione cruciale: come produrre MOF in modo sostenibile e su larga scala. La transizione dal grammo di laboratorio al chilogrammo, fino alla tonnellata, impone infatti di ripensare il costo dei precursori, il recupero dei solventi, la sicurezza dei processi e le vie sintetiche alternative, incluse le sintesi *solvent-free* e gli approcci mecanochimici.

La comprensione della risposta strutturale è invece il tema sviluppato da Bartolomeo Civalleri, Angiolina Comotti, Simona Galli, Claudio Pettinari e Matteo Signorile. I MOF non sono solidi immobili: respirano, modificano localmente la propria geometria e interagiscono con molecole ospiti e stimoli esterni. Diffrazione di raggi-X, spettroscopie NMR e IR, modellizzazione teorica e approcci

integrati permettono oggi di collegare l'ordine a lungo raggio con la struttura locale, rivelando ciò che accade quando la struttura diventa funzione. Valentina Colombo, Valentina Crocellà, Erica Montanari e Caterina Rizzo ci conducono poi nel cuore di una delle applicazioni più rilevanti per l'industria chimica: la cattura e la separazione di piccole molecole. Separare molecole con dimensioni e polarità molto simili è spesso un processo ad elevato consumo energetico ed i MOF possono offrire soluzioni estremamente efficaci.

Andrea Lazzarini e Bernard Fioretti ampliano l'orizzonte verso salute e ambiente. La modularità dei MOF consente di immaginare materiali per diagnostica per immagini, terapie antitumorali e rilascio controllato di farmaci, ma anche per la rimozione di contaminanti da acque e matrici complesse. È un ambito nel quale la promessa tecnologica deve procedere insieme alla valutazione di biocompatibilità, destino ambientale e sicurezza. Maria Laura Mercuri, Alessandro Piovano e Andrea Rossin mostrano come i MOF stiano ormai superando la loro originaria identità di materiali per adsorbimento e separazione. Sensori luminescenti per il monitoraggio ambientale, conduttori ionici per batterie di nuova generazione e conduttori misti di elettroni e protoni per dispositivi intelligenti delineano una nuova frontiera, nella quale struttura, dinamica e proprietà elettroniche si intrecciano. Dalla Milano dei primi polimeri di coordinazione alla dimensione globale dei MOF, la chimica costruisce relazioni tra metalli e leganti, tra topologia e funzione, tra laboratorio e impianto, tra ricerca fondamentale e bisogni della società. Questo numero vuole essere un invito a leggere i MOF come un nuovo modo di progettare la materia: una grammatica della struttura che, organizzando il vuoto, apre nuovi spazi alla chimica e all'industria.

BIBLIOGRAFIA

- [1] [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00126-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00126-7)
- [2] <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cg500498k>
- [3] <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5c01054>