

## PREMIO NOBEL PER LA CHIMICA 2025 *PER I RETICOLI METALLORGANICI*

*di Emanuele Ortoleva\**

*Il vincitore del premio Nobel 2025 per la chimica sono stati premiati per lo sviluppo di strutture metallorganiche, sostanze interamente nuove che possiedono «proprietà inaspettate», con possibili importanti applicazioni.*



*\* Già Professore di Chimica Fisica presso l'Università degli Studi di Milano*



Il Nobel per la Chimica 2025 è stato attribuito a (in figura, da sinistra): Susumu Kitagawa della Kyoto University (nato in Giappone nel 1951), Richard Robson della University of Melbourne (nato in Inghilterra nel 1937) e Omar M. Yaghi della University of California di Berkeley (nato in Giordania nel 1965).



Susumu Kitagawa

Richard Robson

Omar M. Yaghi

Illustrations: Niklas Elmehed

Tutto cominciò nel 1989 quando Richard Robson attaccò ai vertici di un tetraedro quattro ioni rame a una molecola organica, 4',4'',4''',4'''' *tetracianotetrafenilmetano*, che presenta quattro gruppi ricchi, quindi donatori, di elettroni (nitrile); le diverse unità del complesso così formato si associarono in una struttura simile a quella del diamante con grandi cavità all'interno (Figura 1) in cui era contenuto il controione BF<sub>4</sub>.

Composti metallorganici erano già sintetizzati da più di un secolo ed erano formati da un atomo metallico centrale, in genere un metallo pesante, attorno a cui si dispongono molecole organiche<sup>1</sup>. L'atomo centrale deve avere orbitali vuoti, in genere del gruppo d, per agire da accettore di elettroni mentre le molecole organiche (leganti) devono avere una coppia di elettroni liberi da donare all'atomo centrale (Figura 2).

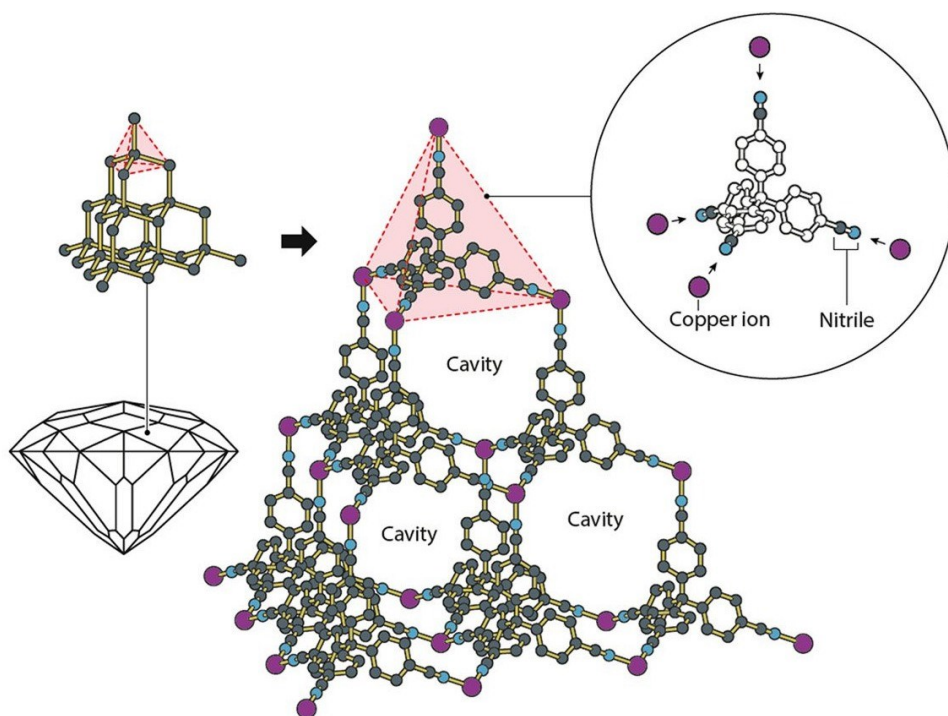


Figura 1

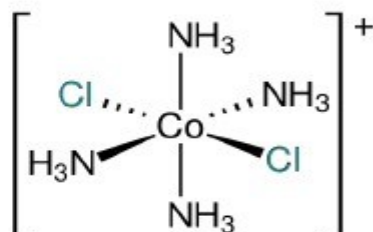
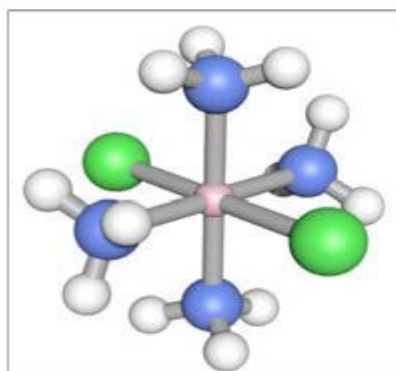


Figura 2

Il chimico svizzero Alfred Werner, nel 1893, razionalizzò i composti di coordinazione e per questo ottenne il premio Nobel nel 1913.

La novità dell'idea di Robson è stata quella di usare molecole piuttosto rigide con più gruppi donatori di elettroni in modo da formare reticoli metallo-legante-metallo. La struttura risultante è rigida perché gli angoli legante-metallo-legante sono ben determinati. Inoltre dimostrò che era possibile scambiare gli ioni BF<sub>4</sub>- con PF<sub>6</sub>- senza che la struttura collassasse. Bisogna dire che il cristallo era formato da legami covalenti, come il diamante, anziché ionici o di Van Der Waals, e quindi era particolarmente stabile, d'altra parte proprio alla struttura del diamante si ispirava Robson. Di conseguenza era possibile usare il materiale per operazioni di scambio ionico e per ottenere setacci molecolari. Questo tipo di composti sono stati indicati come MOF: *metallorganic framework*.

Nel 1997 Susumu Kitagawa costruì delle strutture con lunghe catene interconnesse (Figura 3) e dimostrò che una volta eliminata l'acqua dalle cavità la struttura poteva adsorbire gas come  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  in maniera reversibile e a temperatura ambiente senza alterarne la struttura

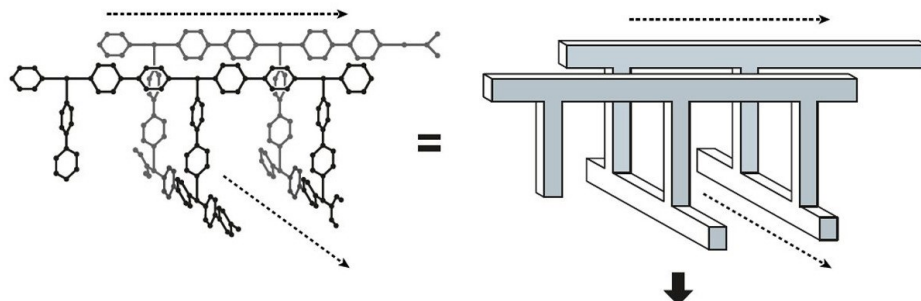


Figura 3

Nel 1998 Omar M. Yaghi studiò la struttura composta da  $\text{Zn}^{2+}$  e 1,4-benzendicarbossilato che permetteva l'adsorbimento reversibile di  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ . In seguito sintetizzò una struttura formata da unità di carbossilato di  $\text{Zn}_4\text{O}$  che risultò stabile all'adsorbimento e desorbimento di gas, essa possedeva una superficie interna, utile all'adsorbimento, molto grande, superiore a quella delle zeoliti, un materiale già molto usato per adsorbire gas. Inoltre Yaghi espanse il concetto delle strutture reticolari per descrivere strutture con la stessa topologia in cui variando la molecola organica legante si poteva controllare le dimensioni delle cavità (Figura 4).

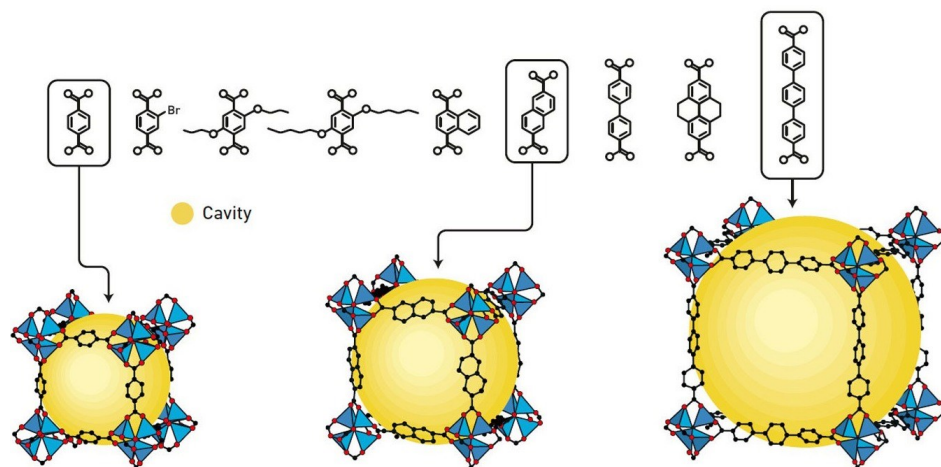


Figura 4. Rappresentazione schematica dei due moduli principali di AlphaFold.

Il campo di utilizzo dei MOF è in parte sovrapponibile a quello delle zeoliti ma molto più esteso, perché possono essere progettate in maniera molto più flessibile. Le zeoliti sono minerali, anche artificiali, composti da alluminosilicati che presentano grandi cavità a in cui possono essere adsorbiti piccole molecole che possono poi essere lentamente rilasciate. Sono utilizzate come scambiatori ionici, per esempio nei detersivi per addolcire l'acqua, in catalisi eterogenea, come setacci molecolari per separare miscele. Il vantaggio dei MOF è che possono essere più facilmente progettate per uno scopo specifico, questo è dato dalla grande varietà delle molecole organiche che si possono utilizzare. Le cavità possono essere molto più grandi che nelle zeoliti tanto che è stato possibile ospitare intere proteine come la mioglobina.

*Emanuele Ortoleva* (già Professore di Chimica Fisica presso l'Università degli Studi di Milano)

