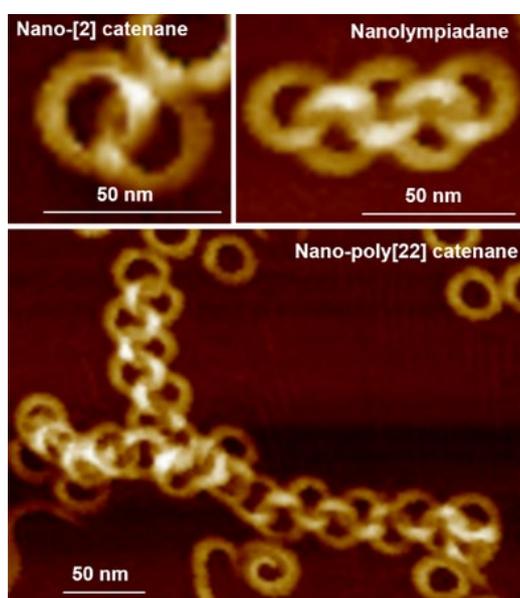


## POLIMERI CHE SI AUTO-ASSEMBLANO COME ANELLI DI UNA CATENA PER MATERIALI INNOVATIVI

Publicata su *Nature* una ricerca a cui ha preso parte il professor Giovanni M. Pavan del Politecnico di Torino che riporta "Poli-catenani auto-assemblati" senza precedenti

Torino 16 luglio 2020 - Ha l'aspetto dei cinque cerchi olimpici il "nanolimpiadano", come è stata definita la struttura complessa di anelli auto-assemblati che può diventare la base per nuovi materiali polimerici dalle proprietà innovative.



Immagini AFM di un nano-[2]catenano, un nano-[5]catenano and un nano-poli[22]catenano.

Una collaborazione tra gruppi di ricerca provenienti da Giappone (Università di Chiba), Italia (Politecnico di Torino), Svizzera (SUPSI) e Regno Unito (Università di Keele, Diamond Light Source, e ISIS Pulsed Neutron e Muon Source) è infatti riuscita a generare e studiare strutture gerarchiche composte da anelli auto-assemblati (generati da un unico ingrediente molecolare elementare) legati meccanicamente tra di loro: si tratta di *poli-catenani supramolecolari*.

Nel 2016, il premio Nobel per la chimica (per il contributo alla sintesi di macchine molecolari) è stato assegnato a Ben Feringa, Fraser Stoddart e a Jean-Pierre Sauvage, quest'ultimo per essere riuscito a collegare due molecole a forma di anello in quello che viene chiamato un "catenano". A differenza dei normali polimeri, composti da monomeri interconnessi tramite legami chimici

covalenti, i *catenani* sono formati da unità interconnesse tra di loro come anelli di una catena (mechanically interlocked). Ciò consente agli anelli di muoversi l'uno rispetto all'altro, conferendo a questi materiali proprietà uniche in termini ad esempio di assorbimento, conversione e dissipazione di energia, di super-elasticità, ecc.

La sintesi e la caratterizzazione di tali strutture sono notoriamente difficili, in particolare quando gli anelli fondamentali stessi non sono tenuti insieme da forti legami covalenti.

Questo lavoro di ricerca, coordinato da Shiki Yagai (Università di Chiba), è stato pubblicato sulla prestigiosa rivista [Nature](#).

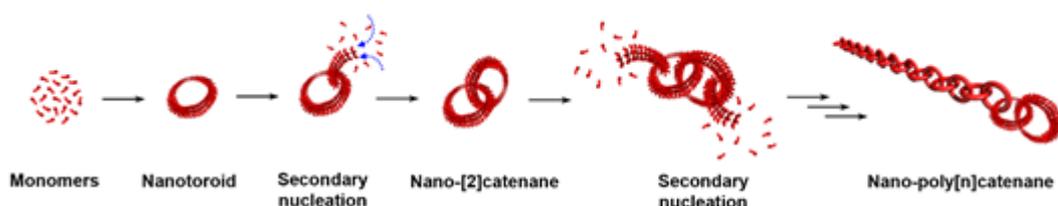
Si tratta del primo rapporto sulla creazione di *nano-poli[n]catenani* tramite **auto-assemblaggio spontaneo, e senza l'uso di modelli, supporti o guide**. Modificando le condizioni di auto-assemblaggio, i ricercatori hanno creato strutture complesse, tra cui un *nano-[5]catenano* con anelli interconnessi linearmente, che è stato chiamato "nanolimpiadano", in omaggio al sistema *[5]catenano* "olimpiadano", riportato per la

prima volta da Fraser Stoddart e colleghi nel 1994, così chiamato per la somiglianza con il noto simbolo dei giochi olimpici.

Gli scienziati sono stati in grado di osservare queste impressionanti strutture composte da nano-anelli mediante microscopia a forza atomica, diffrazione a raggi-X e scattering a neutroni.

Ogni anello (o *nano-toroide*, di ~30 nm di diametro) è formato da circa 600 piccole molecole identiche (monomeri). Questi monomeri si assemblano spontaneamente dapprima in “rosette” piatte (assemblaggi esagonali di 6 monomeri), che poi si impilano l'una sull'altra per formare collettivamente un anello. Gli autori hanno progettato metodi per purificare gli anelli, rimuovendo qualsiasi materiale che non si era assemblato come desiderato, e hanno scoperto che l'aggiunta di tali anelli a una soluzione calda contenete monomeri facilita la formazione di nuovi assemblaggi sulla superficie degli anelli preesistenti: un processo noto come nucleazione secondaria. Sulla base di queste osservazioni, sono stati quindi in grado di creare *poli-[n]catenani* composti da un massimo di 22 anelli tramite addizione sequenziale di monomeri nel sistema.

Le simulazioni molecolari multiscala condotte nel [gruppo di ricerca di Giovanni M. Pavan](http://www.gmpavanlab.com) [www.gmpavanlab.com](http://www.gmpavanlab.com), professore ordinario del Politecnico, sono state fondamentali per comprendere il meccanismo di formazione dei *poli-catenani*. Questo lavoro computazionale è stato supportato dallo European Research Council (ERC) sotto lo European Union's Horizon 2020 research and innovation program, dallo Swiss National Science Foundation (SNSF) e dalle risorse computazionali messe a disposizione dal Centro Svizzero di Calcolo Scientifico (CSCS) e dal CINECA. Le simulazioni condotte hanno permesso di modellizzare la nucleazione secondaria che avviene sulla superficie degli anelli e, insieme agli esperimenti di scattering, di caratterizzare il processo.



Auto-assemblaggio dei monomeri (molecole a base di acido barbiturico) in nano-poli[n]catenani.

modelli molecolari hanno dimostrato che la causa principale che innesca la nucleazione secondaria e la crescita di nuovi anelli sulla superficie di quelli preesistenti è la limitata solubilità, che fa aderire i monomeri e le rosette sulla superficie dei *toroidi* presenti nel sistema. L'aggiunta sequenziale di monomeri ha quindi permesso agli scienziati di massimizzare l'interconnessione tra gli anelli, generando *poli-catenani* con lunghezza senza precedenti. Le dimensioni di queste strutture concatenate consentiranno uno studio approfondito delle proprietà fisiche uniche che può avere una struttura a catena composta da minuscole maglie molecolari interconnesse tra di loro, e di esplorare il loro potenziale per la creazione di nuovi tipi di macchine molecolari e materiali attivi.

#### L'articolo scientifico:

Sougata Datta, Yasuki Kato, Seiya Higashiharaguchi, Keisuke Aratsu, Atsushi Isobe, Takuho Saito, Deepak D. Prabhu, Yuichi Kitamoto, Martin J. Hollamby, Andrew J. Smith, Robert Dagleish, Najet Mahmoudi, Luca Pesce, Claudio Perego, Giovanni M. Pavan & Shiki Yagai

“Self-assembled poly-catenanes from supramolecular toroidal building blocks”

Nature 2020, Nature 583, 400–405 (2020) <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2445-z>

URL: <https://www.nature.com/articles/s41586-020-2445-z>

RELAZIONI CON I MEDIA - POLITECNICO DI TORINO

Resp. Elena Foglia Franke, Marzia Brandolese, Silvia Brannetti - tel. +390110906286 -

[relazioni.media@polito.it](mailto:relazioni.media@polito.it)