



Demetra Giuri, PhD

Peptide Foldamers and Materials Lab

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

demetra.giuri2@unibo.it

DOI: <http://dx.doi.org/10.17374/CI.2023.105.2.60>

GEL MULTICOMPONENTE PER CRESCERE CRISTALLI

La preparazione di gel supramolecolari multicomponenti offre la possibilità di ottenere materiali inaccessibili con le singole componenti. In questo lavoro abbiamo miscelato un gelator stabile ed uno in grado di cristallizzare nel tempo. Il gelator stabile è in grado di allinearsi in un campo magnetico, formando un gel allineato che influenza la morfologia dei cristalli in crescita al suo interno.

I gelatori a basso peso molecolare (*Low-Molecular-Weight Gelators*, LMWG) sono molecole a basso peso molecolare (solitamente inferiore ai 1000 Da) in grado di auto-assemblarsi in strutture supramolecolari, come fibre e gel. Negli ultimi vent'anni hanno ricevuto una grande attenzione grazie alla loro versatilità e alla facilità di modifica della loro struttura chimica, che permette di ottenere materiali adatti a diverse applicazioni, dalla bonifica ambientale [1, 2] alla crescita di cristalli [3], al campo medico [4] e cosmetico [5].

Gli LMWG si assemblano attraverso interazioni non covalenti, come il legame a idrogeno, lo stacking π - π e le interazioni di Van der Waals. La natura dinamica delle interazioni non covalenti permette di preparare materiali reversibili, cosa che distingue questi materiali *supramolecolari* dai materiali polimerici. I peptidi e i derivati peptidici sono particolarmente interessanti come LMWG, per la loro semplicità di sintesi anche su larga scala, per la varietà di interazioni non-covalenti che possono instaurare e per le loro biocompatibilità e biodegradabilità. Il processo di gelificazione inizia quando alla soluzione del gelatore viene aggiunto uno stimolo (*trigger*) che porta a una riduzione della sua solubilità. L'innesco può essere un input fisico o chimico, come una variazione di temperatura, un cambio di solvente, una variazione di pH. Il *trigger* provoca l'assemblaggio delle molecole di gelator in strutture lunghe, più comunemente fibre, che si aggrovigliano tra loro formando un reticolo tridimensionale in grado di intrappolare

il solvente. Questo materiale si definisce *gel* se non fluisce quando sottoposto alla forza di gravità. Il gel è infatti un materiale considerato "solido" nel suo comportamento reologico, anche quando più del 99% in peso del materiale è liquido (il solvente).

Combinare due o più gelatori nella formazione di gel *multicomponente* permette di ottenere materiali con proprietà innovative, che non si avrebbero utilizzando le singole componenti. La miscelazione dei due o più gelatori può portare a diversi risultati, da un'intima miscelazione (gel *co-assembled*), in cui ogni fibra è mista e contiene tutte le componenti, fino alla totale auto-selezione (gel *self-sorted*), in cui ogni gelator assembla con se stesso, formando fibre "pure". Il tipo di reticolo risultante determina le proprietà finali del materiale.

Nel lavoro "*Exploiting and controlling gel-to-crystal transitions in multicomponent supramolecular gels*" (<https://doi.org/10.1039/D1SC02347K>), per cui ho ricevuto il Premio Primo Levi 2021 della Società Chimica Italiana (https://www.youtube.com/watch?v=7wBfTy2mWQU&t=17s&ab_channel=SCI-Giovani) abbiamo studiato un gel *multicomponente* costituito da due gelatori (A e B) [6]. Il gelatore A è un raro esempio di gelatore *metastabile*. Utilizzando il cambiamento di pH (da basico ad acido) come trigger del processo di gelificazione, esso, infatti, forma un gel dal quale, con il tempo, parte un processo di cristallizzazione, che dissolve il network del gel, lasciando una soluzione con cristalli (Fig. 1) [7]. Il gelatore B, invece, ha la peculiarità di formare in

Demetra Giuri (Divisione di Chimica Organica), autrice del lavoro "Exploiting and controlling gel-to-crystal transitions in multicomponent supramolecular gels", pubblicato su *Chemical Science*, 2021, 12, 9720 (DOI: <https://doi.org/10.1039/D1SC02347K>) e condotto presso l'Alma Mater Studiorum - Università di Bologna, è risultata vincitrice del Premio Levi 2021 attribuito dal Gruppo Giovani della Società Chimica Italiana.

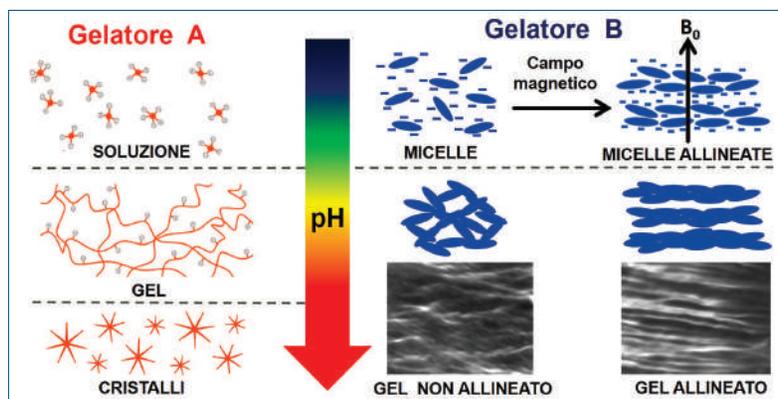


Fig. 1 - Rappresentazione schematica del comportamento di A e B in soluzione a pH basico e in gel a pH acido

soluzione a pH basico delle micelle allungate (*worm-like*) che si allineano se messe in presenza di un forte campo magnetico [8]. Queste micelle mantengono l'allineamento nel momento in cui il pH della soluzione viene abbassato per formare il gel, portando alla formazione di un gel con fibre allineate.

Innanzitutto, abbiamo caratterizzato i gel delle componenti singole, solo A e solo B, in termini di proprietà reologiche, morfologia (sia dei gel che dei cristalli) e raggi X. Siamo poi passati alla caratterizzazione del gel multicomponente (AB) ottenuto miscelando le soluzioni a pH basico di A e di B, e aggiungendo poi un acido per abbassare il pH e formare il gel. Nel sistema misto si forma inizialmente un gel, ma dopo circa 20 minuti dall'aggiunta dell'acido, si osserva la formazione di cristalli. La loro morfologia è diversa da quella dei cristalli formati nel gel monocomponente di A: in presenza di B, essi appaiono più simili ad aggregati dendritici. Nonostante le differenze visive, i raggi X di polveri hanno confermato che i cristalli formati nel gel multicomponente sono uguali ai cristalli di A. Questo primo indizio, insieme alle analisi NMR (Nuclear Magnetic Resonance) e SANS (Small Angle Neutron Scattering), hanno dimostrato che il sistema AB è di tipo *self-sorted* sia in soluzione che in stato gel, quindi ognuno dei due gelatori assembla solo con se stesso, creando due network indipendenti (Fig. 2). Con il

passare del tempo, il reticolo fibroso di A converte in cristalli, che rimangono intrappolati e sospesi nel gel di B. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, il gel misto AB risulta complessivamente più rigido dei gel delle singole componenti, probabilmente grazie alla presenza dei cristalli che fungono da riempitivo di rinforzo.

Tuttavia la caratteristica più interessante in questo sistema misto è costituita dalla possibilità di utilizzare il componente gelificante (B) per influenzare la cristallizzazione dell'altro componente, A. Abbiamo quindi miscelato le due soluzioni di A e B, aggiunto l'acido per iniziare il processo di gelificazione e inserito il campione all'interno di un forte campo magnetico. I cristalli formati nel gel allineato grazie al campo magnetico mostrano un evidente allungamento nella direzione di allineamento. Le lunghezze delle strutture dendritiche sono state misurate lungo le direzioni x e y per i cristalli cresciuti in presenza e in assenza di campo magnetico ed è poi stato calcolato il rapporto medio y/x. I dendriti cresciuti senza campo magnetico hanno un rapporto medio y/x molto vicino ad 1 ($1,09 \pm 0,104$) e sono essenzialmente sferici. Tuttavia, quando i dendriti sono cresciuti in presenza di campo magnetico, la media y/x aumenta fino a $1,849 \pm 0,418$ in direzione del campo magnetico, mostrando un aumento di lunghezza di circa due volte nella direzione y. Non è stato invece osservato alcun effetto sulla formazione di cristalli quando A è stato cristallizzato da solo all'interno del campo magnetico, cioè in assenza della componente B allineata. Abbiamo quindi dimostrato che il

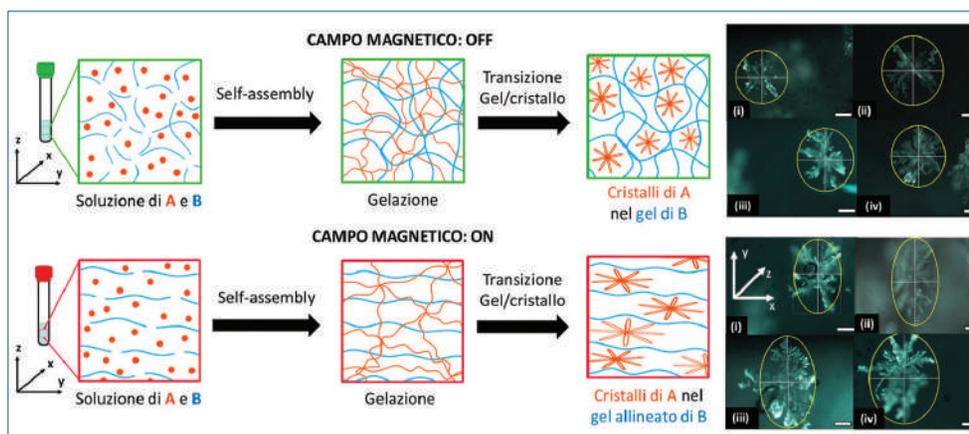


Fig. 2 - Rappresentazione della formazione del gel multicomponente AB in assenza e in presenza di campo magnetico

campo magnetico induce l'allineamento delle fibre formate da uno dei due gelatori e che questo influenza la morfologia dei cristalli che crescono all'interno di questo mezzo supramolecolare allineato (Fig. 2). In molti materiali compositi gli additivi vengono aggiunti al materiale e devono essere stabilmente dispersi durante il processo di gelificazione. In questo lavoro formiamo gli additivi cristallini direttamente nel gel. Questo metodo permette quindi di preparare strutture *in situ*, la cui forma e dimensione sono controllate dalla velocità di gelificazione e dalla presenza di un campo esterno. Una prospettiva futura per questo lavoro può essere quella di usare il gel allineato per crescere altri tipi di cristalli, per vedere se è possibile ottenere polimorfi diversi; si potrebbero anche preparare campioni con gradienti di struttura e composizione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Guidetti, D. Giuri *et al.*, *ACS Omega*, 2018, **3**, 8122.
- [2] D. Giuri, S. D'Agostino *et al.*, *ChemNanoMat*, 2022, **8**, e202200093.
- [3] D. Giuri, L. Jurković *et al.*, *ACS Appl. Bio Mater.*, 2019, **2**, 5819.
- [4] M.F. Di Filippo, D. Giuri *et al.*, *Mater. Today Chem.*, 2022, **24**, 100991.
- [5] G. Nicastro, L.M. Black *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, **23**, DOI [10.3390/ijms23063105](https://doi.org/10.3390/ijms23063105).
- [6] D. Giuri, L.J. Marshall *et al.*, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 9720.
- [7] D. Giuri, L.J. Marshall *et al.*, *Soft Matter*, 2021, **17**, 7221.
- [8] M. Wallace, A.Z. Cardoso *et al.*, *Chem. - A Eur. J.*, 2014, **20**, 16484.

A Multicomponent Gel for Crystal Growth

Multicomponent supramolecular gels provide opportunities to form materials that are not accessible when using single components alone. Here we mix a stable gelator with another which undergoes a gel-to-crystal transition. The stable gelling component is able to align in a magnetic field, thus it is possible to influence the morphology of the crystals growing in an aligned supramolecular gel.

NUOVA
ENERGIA PER LA
TUA AZIENDA

 **AGICOM** S.r.l.
CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ PER QUESTA RIVISTA
www.agicom.it

