

L'ARTE DI COSTRUIRE LA MATERIA: ROBSON, KITAGAWA E YAGHI, PIONIERI DEI MOF

Nel 2025 il Premio Nobel per la Chimica è stato assegnato a Richard Robson, Susumu Kitagawa e Omar M. Yaghi per aver aperto la strada ai Metal-Organic Frameworks (MOF), una nuova classe di materiali cristallini porosi costruiti come veri e propri “reticoli molecolari” fatti di ioni metallici e leganti organici. Queste strutture, leggere e modulabili come un gioco di costruzioni, hanno rivoluzionato il modo di pensare ai materiali porosi, offrendo spazi infinitamente grandi al loro interno e una precisione mai vista prima nel controllare forma e funzionalità.

Un riconoscimento alla chimica che “costruisce lo spazio”

I chimici, di solito, si occupano di ciò che esiste: atomi, legami, molecole. Studiano la loro posizione nella tavola periodica, il numero di elettroni, la natura dei legami e le interazioni che tengono insieme la materia. Ma esiste una chimica diversa, più silenziosa e concettuale, che guarda non tanto a ciò che c'è, quanto a ciò che *manca*: il vuoto. È

la chimica dei materiali porosi, dove l'assenza di materia diventa spazio utile, struttura, funzione.

Quando negli anni Novanta i chimici cominciarono a parlare di *reti metallorganiche*, la comunità scientifica guardava con curiosità, e con una certa dose di scetticismo, a quei cristalli fatti di ioni metallici e molecole organiche legate tra loro in strutture ordinate. Sembravano fragili, instabili... troppo complessi per trovare un'applicazione concreta. Oggi, a distanza di trent'anni, quelle stesse reti hanno un nome noto a ogni scienziato dei materiali: Metal-Organic Frameworks, o semplicemente MOF.

Il Premio Nobel per la Chimica 2025 (Fig. 1) è stato assegnato a Richard Robson, Susumu Kitagawa e Omar M. Yaghi “per lo sviluppo dei Metal-Organic Frameworks” [1].

Il riconoscimento celebra più di trent'anni di ricerca che hanno trasformato un'elegante idea, in una vera e propria rivoluzione nella chimica dei materiali. I MOF, infatti, non sono semplicemente solidi porosi: sono reticoli disegnati atomo per atomo, dove lo spazio libero tra le sottili pareti atomiche - il vuoto, appunto - è la componente più preziosa. In un'epoca in cui la sfida della chimica è controllare la materia con precisione atomica, i MOF hanno introdotto un'idea radicale: progettare solidi come si progettano le molecole. In questi materiali, la posizione degli atomi, la simmetria, la distanza tra i nodi metallici e la forma dei pori non sono più lasciate al caso, ma diventano parametri progettuali, ride-

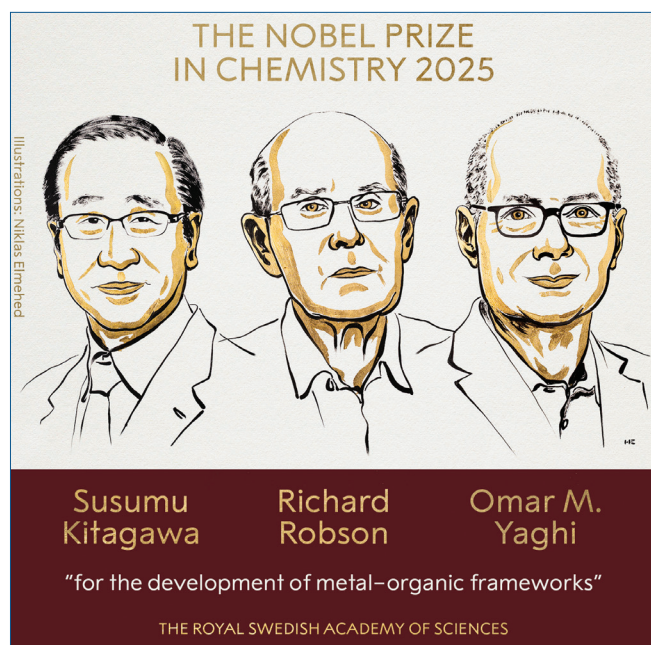


Fig. 1 - I vincitori del premio Nobel per la Chimica 2025: Susumu Kitagawa, Richard Robson e Omar M. Yaghi



finendo il concetto stesso di solido poroso. Con i MOF la chimica dello stato solido si è trasformata da disciplina descrittiva a disciplina progettuale, segnando quindi una delle più profonde rivoluzioni nella scienza dei materiali contemporanea.

Dietro questa rivoluzione si intrecciano tre percorsi scientifici complementari: Robson, pioniere delle reti di coordinazione, mostrò che era possibile ottenere solidi infiniti partendo da semplici complessi metallici. Kitagawa introdusse la flessibilità dinamica, rivelando che i MOF potevano “respirare” e adattarsi ai gas ospiti. Yaghi, infine, diede forma e linguaggio a tutto questo, fondando la chimica reticolare (*reticular chemistry*) e trasformando la costruzione del vuoto in un’arte razionale, riproducibile e universale.

Dai principi alla rivoluzione dei materiali

Nei MOF la struttura di un solido non è più il risultato casuale di un processo di cristallizzazione, ma il prodotto intenzionale di un vero e proprio progetto molecolare. L’idea di fondo è tanto elegante quanto potente: gli ioni metallici - singoli atomi o piccoli cluster - agiscono come nodi di una rete tridimensionale. Le molecole organiche, invece, fungono da ponti (linkers) che connettono i nodi metallici secondo geometrie definite dalla forma del legante stesso e dalla sua capacità coordinativa verso i centri metallici. Combinando questi due elementi, si ottengono reticoli ordinati, in cui la disposizione degli atomi determina la forma e la dimensione dei pori (http://chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2020_5_30_ca.pdf).

Il risultato è un materiale cristallino ed estremamente poroso, con una superficie interna che può superare di migliaia di volte quella di un solido convenzionale. Per dare un’idea: un solo grammo di un MOF può presentare un’area superficiale equivalente a quella di un campo da calcio!

A differenza di zeoliti e dei materiali micro- o mesoporosi tradizionali, i MOF offrono un grado di modularità senza precedenti. Variando il metallo o il legante, si possono regolare dimensione e forma dei pori, polarità,

flessibilità strutturale e presenza di siti attivi. Le loro cavità sono microambienti reattivi progettati con precisione, in cui le molecole ospiti interagiscono con i nodi metallici e i leganti organici attraverso siti coordinativi definiti. Nei canali possono essere intrappolate molecole di gas o vapori, oppure attivati processi chimici selettivi come reazioni catalitiche o separazioni molecolari complesse. Con il crescente interesse scientifico, la loro complessità strutturale e funzionale si è rapidamente evoluta, fondendo i principi della chimica organometallica con quelli della chimica organica. In questi materiali, il confine tra le due discipline tende a dissolversi, dando origine a una visione integrata della progettazione dei solidi funzionali. In poco più di vent’anni, i MOF sono diventati una piattaforma universale per la progettazione razionale di materiali multifunzionali. La loro versatilità ha generato migliaia di strutture diverse, catalogate in database internazionali come il *Cambridge Structural Database* [2] o il *CoRE MOF Database* [3].

I tre protagonisti del Nobel e le loro scoperte

Richard Robson: le prime reti di coordinazione

Alla fine degli anni Ottanta, mentre la maggior parte dei chimici di coordinazione studiava complessi discreti - molecole isolate con uno o più centri metallici - Richard Robson, dell’Università di Melbour-

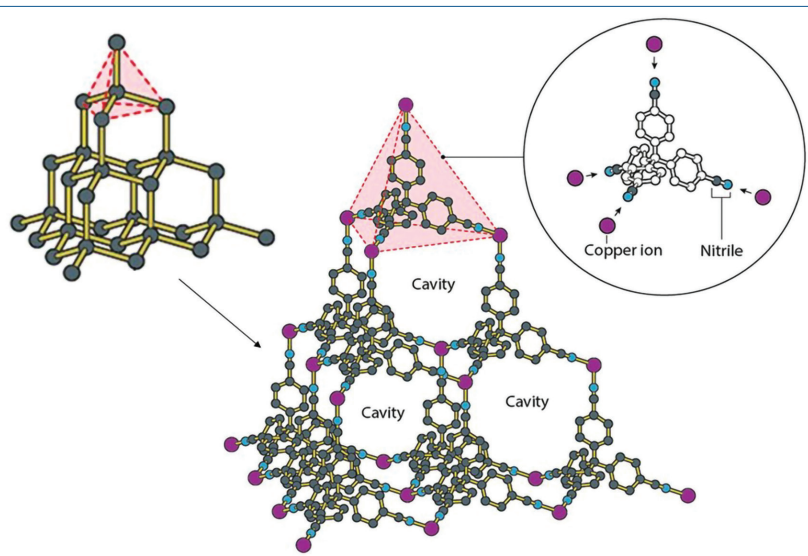


Fig. 2 - Esempificazione del concetto di *reti estese* di Richard Robson: reticolo cristallino con connettività tetraedrica analoga a quella del diamante, basato su nodi di Cu(I) collegati da leganti tetrafunzionali, con ampie cavità contenenti solvente e controioni

ne, cominciò a ragionare in termini di *reti*. La sua intuizione fu quella di considerare gli ioni metallici non come semplici centri reattivi, ma come nodi di connessione capaci di legarsi a più molecole organiche, creando così strutture tridimensionali infinite e ripetitive. Con una visione quasi cristallografica della chimica di coordinazione, Robson cercò di progettare reticoli regolari basandosi su principi geometrici. Scelse lo ione rame(II) come nodo metallico e un legante organico nitrilico, relativamente rigido (il tetracianotetrafenilmetano) per forzare una coordinazione tetraedrica e ottenere una rete ordinata (Fig. 2) [4, 5]. La sua strategia portò alla formazione di un reticolo cristallino di forma analoga al diamante con ampie cavità riempite da molecole di solvente e controioni mobili. Questi solidi erano instabili e difficili da caratterizzare, ma il principio fondante era chiaro: la geometria di coordinazione del metallo e la direzionalità del legante organico potevano determinare in modo razionale la forma del reticolo. È interessante leggere un estratto del primo lavoro di Robson: “We propose that a new and potentially extensive class of solid polymeric materials with unprecedented and possibly useful properties may be afforded by linking together centers with either a tetrahedral or an octahedral array of valencies by rod-like connecting units.” e poi “An enormous range of different approaches to such frameworks can be conceived...” [4]. Con queste parole, Robson pose le basi di una nuova sintassi per costruire la materia. Il suo contributo, spesso poco visibile al grande pubblico, fu in realtà cruciale per aprire la strada a chi, qualche anno dopo, avrebbe portato questa visione all'estremo.

Susumu Kitagawa e i “soft porous crystals”

Negli anni Novanta, Susumu Kitagawa, all'Università di Kyoto, iniziò a studiare materiali porosi in grado di interagire con molecole ospiti. Nel 1997 il suo gruppo descrisse uno dei primi materiali di questo tipo, basato su Co(II), 4,4'-bipiridina e ione nitrato, con struttura “tongue-and-groove”: le creste e i solchi delle catene di coordinazione si interdigitavano formando cavità occupate inizialmente da acqua, ma capaci di adsorbire gas come CH₄, N₂ e O₂ a temperatura ambiente (Fig. 3) [6, 7]. Solo in seguito si comprese che questi reticoli possedevano una flessibilità intrinseca, adattandosi localmente agli ospiti: nacque così il concetto di porosità dinamica e dei “soft porous crystals”, aprendo la strada allo studio dei MOF flessibili capaci di rispondere selettivamente a gas, vapori o molecole target [8]. L'approccio pionieristico di Kitagawa, che combinava chimica di coordinazione e fisica dei materiali, dimostrò che la flessibilità strutturale poteva essere non un limite, ma una risorsa per funzioni avanzate. Questo concetto ha ispirato lo sviluppo delle moderne tecniche di diffrazione *in situ* in condizioni di adsorbimento di gas, oggi tecniche d'elezione per osservare i MOF “in azione” e comprenderne il comportamento dinamico [9]. In tema di flessibilità strutturale nei MOF, è importante ricordare un altro scienziato che avrebbe certamente meritato di concorrere con i tre vincitori del Premio Nobel per la Chimica: Gérard Férey, dell'Università di Versailles. Il suo gruppo sviluppò la celebre famiglia di materiali MIL (Matériaux de l'Institut Lavoisier), tra cui spiccano MIL-100, noto

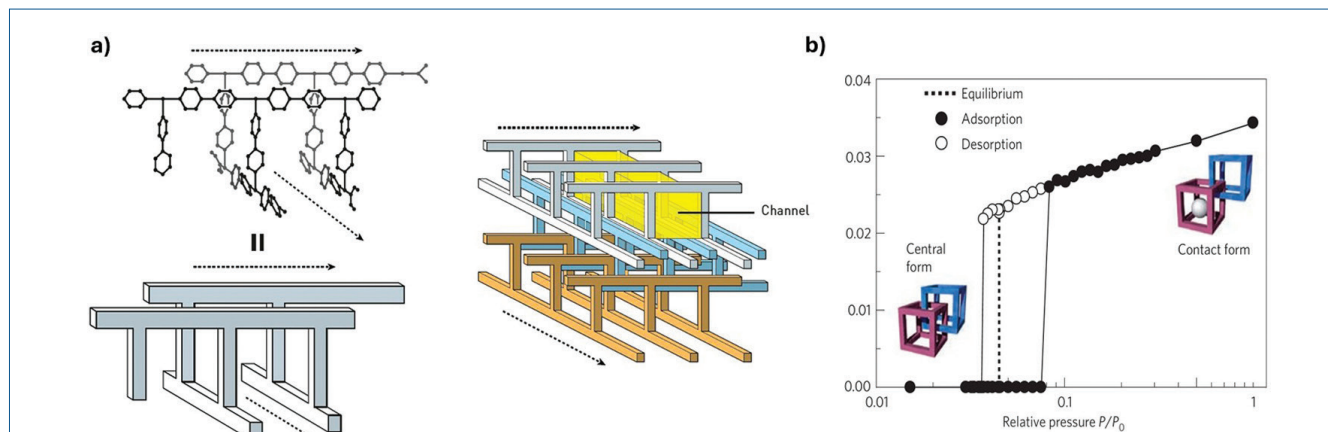


Fig. 3 - a) La struttura “tongue-and-groove” di un MOF a base di Co(II) proposta da Kitagawa nel 1997 e b) un'isoterma di adsorbimento teorica per un MOF flessibile interpenetrato, con apertura dei pori (*gate-opening*) alla pressione critica di adsorbimento



per la sua eccezionale area superficiale e stabilità chimica, e MIL-53, il MOF che "respira" [10, 11]. Alcuni dei materiali ideati da Férey aprirono la strada a applicazioni pratiche immediate, dimostrando come la chimica dei MOF potesse tradursi in tecnologie scalabili e sostenibili. Considerato da sempre uno tra i pionieri del campo, Férey lasciò la comunità scientifica nel 2017, ma la sua eredità rimane fondamentale nella storia dei materiali porosi.

Omar M. Yaghi: la chimica reticolare

Il salto concettuale definitivo arrivò con Omar M. Yaghi, allora giovane professore all'Università

dell'Arizona, e in seguito all'Università del Michigan e poi della California - Los Angeles e infine a Berkeley. Yaghi ebbe il merito di trasformare un'idea intuitiva in un linguaggio di progettazione, coniando prima l'acronimo MOF, Metal-Organic Framework e poi, nel 1999, il termine *reticular chemistry* [12-14]. La chimica reticolare si fonda su un principio semplice: conoscendo la geometria dei nodi metallici e quella dei leganti organici, è possibile prevedere e costruire un numero teoricamente illimitato di architetture cristalline, dotate di pori, canali e superfici specifiche. Già nel 1998, utilizzando la porosimetria a basse temperature, Yaghi dimostrò che era possibile ottenere strutture orga-

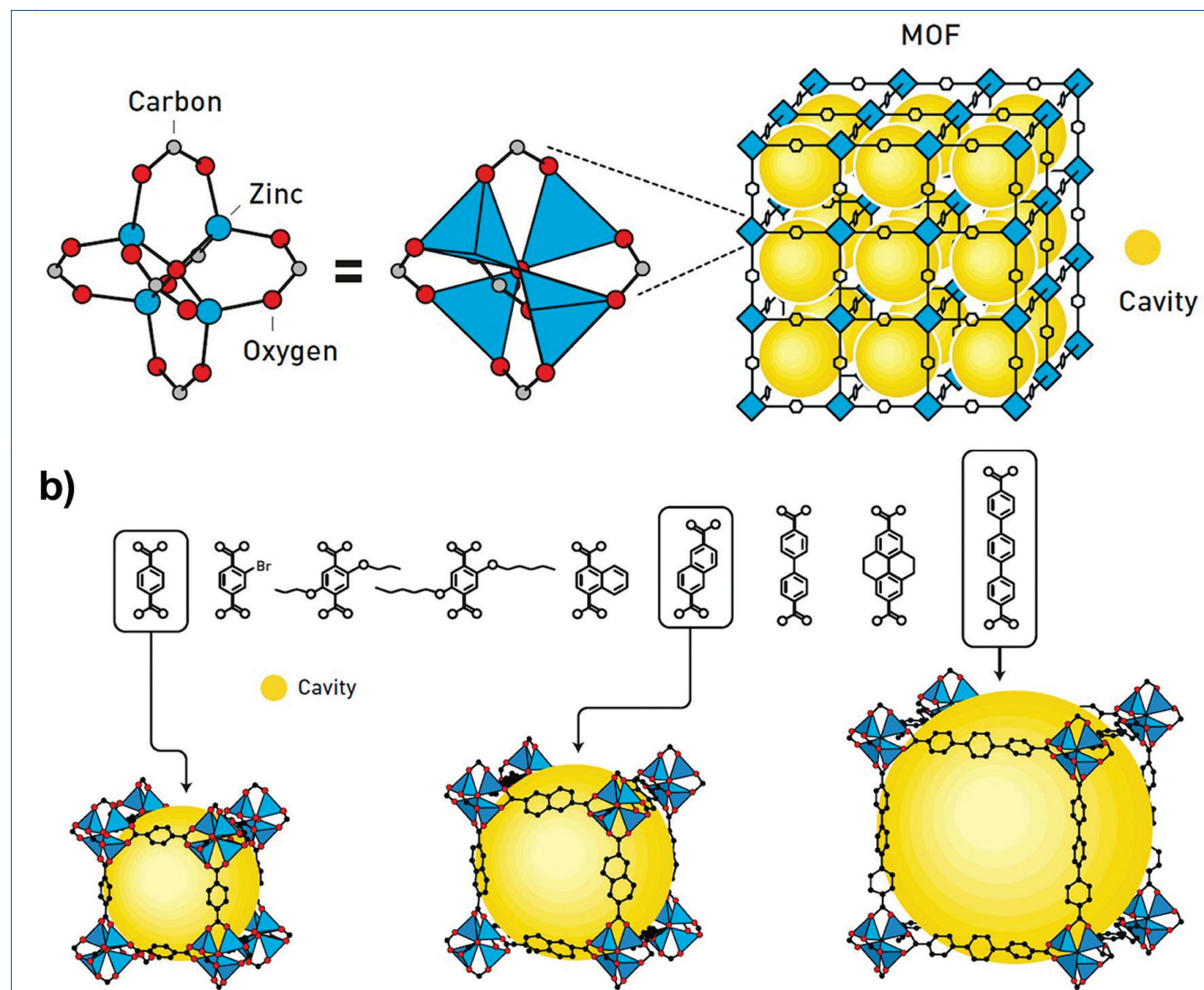


Fig. 4 - a) Struttura del MOF-5, archetipo dei *metal-organic frameworks* sintetizzato da Yaghi, b) rappresentazione del concetto di chimica reticolare: ampliamento sistematico dei pori mediante l'estensione modulare dei linker organici

nometalliche con microporosità permanente, sebbene con valori ancora modesti di area superficiale [13]. L'anno successivo, ispirandosi alla chimica dei cluster di carbossilati metallici, il suo gruppo sintetizzò la struttura iconica del MOF-5, basata su unità Zn_4O -carbossilato (Fig. 4a). Il risultato fu un reticolo stabile, cristallino e permanentemente poroso, con un'area superficiale di circa $2900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e un volume di pori di $0,6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ - valori nettamente superiori a quelli di zeoliti o carboni attivi [14]. Questa scoperta dimostrò che i MOF potevano combinare ordine cristallino, elevata porosità e stabilità termica, suscitando immediato interesse anche in ambito industriale e consacrando il MOF-5 come capostipite di una nuova generazione di materiali porosi. Da allora, il gruppo di Yaghi e molti altri laboratori nel mondo hanno sviluppato migliaia di varianti, estendendo i principi della chimica reticolare ai COF (Covalent Organic Frameworks), aprendo così il campo dei materiali porosi al controllo razionale di reti completamente organiche. Più di ogni altro, Yaghi ha saputo unire eleganza concettuale e potenzialità applicativa, mostrando che la chimica può essere non solo analitica o sintetica, ma anche architettonica: una disciplina capace di costruire lo spazio vuoto e di attribuirgli una funzione (Fig. 4b) [15].

Dalle scoperte alle applicazioni: cattura, separazione e oltre

Negli ultimi anni, l'evoluzione dei MOF ha superato la fase della dimostrazione di principio, approdando a sistemi funzionali in grado di operare in condizioni realistiche e aprendo quindi la strada a numerose applicazioni industriali. MOF con nodi metallici stabili all'umidità e leganti termicamente robusti vengono oggi impiegati per la cattura selettiva di CO_2 , lo stoccaggio reversibile di H_2 e CH_4 e la separazione di idrocarburi leggeri, con prestazioni comparabili o superiori a quelle dei materiali industriali convenzionali. L'integrazione di centri catalitici eterogenei all'interno del MOF - o la loro generazione *in situ* per attivazione termica - ha aperto inoltre la strada alla catalisi su MOF, dove la matrice cristallina funge da reattore nanostrutturato.

Una delle applicazioni più emblematiche viene ancora dal gruppo di Yaghi: l'estrazione di acqua pulita dall'aria. Alcuni MOF, come MOF-801 e MOF-

303, assorbono umidità notturna e la rilasciano al sole, producendo acqua nel deserto! [16] Un'idea semplice, ma simbolica della potenza di questa chimica: costruire materiali funzionali al servizio della sostenibilità e dello sviluppo dell'essere umano.

Prospettive future e impatto scientifico

A oltre trent'anni dalle prime intuizioni di Richard Robson, i MOF hanno ormai conquistato uno spazio stabile nella scienza dei materiali. Da curiosità accademica, sono diventati una nuova lingua per progettare la materia.

Il contributo dei tre Nobel 2025 - Robson, Kitagawa e Yaghi - non è solo quello di aver inventato un materiale innovativo, ma di aver ridefinito il concetto stesso di costruzione molecolare. Hanno dimostrato che la chimica può superare i confini della reazione per diventare architettura razionale, dove legami e simmetrie si combinano come mattoni di una struttura programmata.

Oggi i MOF non sono più soltanto oggetto di studio: sono strumenti di design molecolare. Con il supporto della modellistica computazionale, dell'intelligenza artificiale ma anche delle tecniche di caratterizzazione *in situ*, è possibile prevedere e controllare il comportamento di nuovi framework prima ancora della loro sintesi. La "reticular chemistry" [15] sta infatti entrando nell'era digitale, fondendo sperimentazione e simulazione in un ciclo virtuoso di scoperta accelerata.

Il futuro di questi materiali si muove lungo due direzioni complementari. Da un lato, verso l'integrazione industriale, con MOF prodotti su larga scala mediante sintesi sostenibili e incorporati in membrane, rivestimenti o supporti catalitici, che ne facilitano l'impiego nei processi di impianto. Dall'altro, verso la miniaturizzazione funzionale, con MOF ibridi o multicomponenti capaci di rispondere a stimoli esterni - luce, calore, campi elettrici - aprendo la via a materiali intelligenti, dinamici e programmabili.

Le sfide restano importanti: stabilità chimica, costi di produzione, processabilità e scalabilità. Ma la direzione è chiara, e la comunità scientifica è ormai proiettata oltre la prova di principio, verso la traduzione tecnologica.

Più che una scoperta isolata, quella dei MOF è diventata una rivoluzione culturale nella chimica: la prova che la materia può essere concepita come



A sinistra: la MOFsSchool 2023 nella splendida Villa del Grumello, Como.
A destra: la delegazione italiana a EuroMOF 2025 (Creta): Valentina Colombo (Univ. Milano), Bartolomeo Civalleri, Silvia Bordiga, Valentina Crocellà (Univ. Torino), Andrea Rossin (CNR-ICCOM), Ferdinando Costantino (Univ. Perugia), Marco Taddei, Giulio Bresciani (Univ. Pisa), Angiolina Comotti (Univ. Milano-Bicocca), Simona Galli (Univ. Insubria), Alessia Tombesi (Univ. Camerino) e Maria Laura Mercuri (Univ. Cagliari)

Dalla MOFsSchool a EuroMOF 2027: l'Italia al centro della chimica dei materiali porosi

Sulle scenografiche rive del Lago di Como, tra ville storiche e panorami mozzafiato, la MOFsSchool - *International School on Porous Materials* (<https://mofs.lakecomoschool.org/>) è oggi una tappa imprescindibile per chiunque voglia avvicinarsi al mondo dei MOF. Fondata nel 2019 e parte del programma di scuole di studi avanzati della *Lake Como School*, accoglie ogni anno una cinquantina

di selezionatissimi giovani ricercatori da tutto il mondo. Un numero volutamente ristretto dove le idee si intrecciano, nascono collaborazioni e si formano i futuri protagonisti della ricerca sui materiali porosi. Fin dalla prima edizione la scuola è sostenuta da Omar Yaghi, che con la sua presenza costante ne ha sancito il riconoscimento internazionale. Punto d'incontro tra formazione e ricerca, la MOFsSchool riflette anche la vitalità italiana in questo campo. Grazie a questo impegno, l'Italia ha ottenuto l'assegnazione della conferenza EuroMOF2027, *7th European Conference on Metal-Organic Frameworks and Porous Polymers*, che si svolgerà nella splendida cornice di Villa Erba a Cernobbio, con oltre 700 partecipanti attesi, segnando una prestigiosa prima volta nel nostro Paese.

un linguaggio, con la sintassi dei legami e la semantica delle funzioni. È in questa visione, dove la costruzione del vuoto diventa costruzione di possibilità, che risiede il vero significato del Nobel 2025: riconoscere una nuova forma di pensiero reticolare, destinata a lasciare un'impronta profonda non solo nella chimica, ma in tutta la scienza dei materiali.

REFERENCES

- [1] Nobel 2025, Scientific Background <https://www.nobelprize.org/uploads/2025/10/advanced-chemistryprize2025-1.pdf>
- [2] C.R. Groom, I.J. Bruno *et al.*, *Acta Cryst.*, 2016, **B72**, 171.
- [3] G. Zhao *et al.*, *Matter*, 2025, **8**(6), 102140.
- [4] B.F. Hoskins, R.J. Robson, *Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 5962.
- [5] B.F. Hoskins, R.J. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1546.
- [6] M. Kondo, T. Yoshitomi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 1725.
- [7] S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, **71**, 1739.
- [8] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nature Chemistry*, 2009, **1**, 695.
- [9] H. Sakamoto, Ki Otake, S. Kitagawa, *Commun. Mater.*, 2024, **5**, 171.
- [10] P. Horcajada, S. Surblé *et al.*, *Chem. Commun.*, 2007, 2820.
- [11] F. Millange, C. Serre, G. Férey, *Chem. Commun.*, 2002, 822.
- [12] O.M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, 1995, **378**, 703.
- [13] H. Li, M. Eddaoudi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 8571.
- [14] H. Li, M. Eddaoudi *et al.*, *Nature*, 1999, **402**, 276.
- [15] O.M. Yaghi, M. O'Keeffe *et al.*, *Nature*, 2003, **423**, 705.
- [16] W. Xu, O.M. Yaghi, *ACS Cent. Sci.*, 2020, **6**, 1348; S. Kaskel *et al.*, *Angew. Chem.*, 2018, **42**, 13780.

The Art of Building Matter: Robson, Kitagawa & Yaghi - Pioneers of MOFs

Awarded in 2025 to Richard Robson, Susumu Kitagawa, and Omar M. Yaghi, the Nobel Prize in Chemistry recognised the conception and development of Metal-Organic Frameworks (MOFs): crystalline materials that integrate coordination chemistry and molecular design. MOFs enable precise control over porosity, topology, and reactivity, establishing a new paradigm in materials chemistry.