



LIQUIDI IONICI E CARBON DOTS UNITI NEI GEL IBRIDI!

La ricerca di materiali sempre più efficienti abbraccia svariati campi della società attuale e l'unione di due componenti con peculiarità complementari può generare materiali altamente innovativi. I gel formati da carbon nanodots e liquidi ionici non soltanto preservano le caratteristiche dei singoli componenti, ma ne migliorano le prestazioni, generando così un materiale ibrido performante e facilmente modulabile in base alle applicazioni richieste.

Materiali come i *carbon nanodots* (CNDs) suscitano grande interesse nella comunità scientifica grazie alla loro spiccata luminescenza, biocompatibilità e attività antiossidante [1]. Tuttavia, l'incorporazione di questi materiali in una matrice semisolidata risulta necessaria per applicazioni in sistemi in cui non è possibile usarli in soluzione, ad esempio sistemi fotovoltaici o LED. Inoltre, riuscire ad ottenere una dispersione omogenea dei CNDs, evitando di incorrere in processi di *quenching* di fluorescenza dovuti a processi di aggregazione, è una sfida abbastanza ardua.

I gel supramolecolari sono dei materiali *soft* altamente versatili grazie alla differente funzionalizzazione delle molecole da cui sono formati, pertanto, sono degli ottimi candidati per la dispersione di nanomateriali di carbonio [2]. I gel supramolecolari, infatti, sono formati da molecole a basso peso molecolare, che, grazie ad interazioni di tipo non covalente, quali legami ad idrogeno, interazioni di

van der Waals o di π - π stacking, formano un reticolo tridimensionale all'interno del quale è intrappolato un solvente [3]. Se il solvente intrappolato è un liquido ionico (IL), le proprietà del solvente, come la bassa tensione di vapore, la buona stabilità termica e l'alta conduttività sono preservate e migliorate in fase gel e quest'ultimo prende il nome di ionogel [4].

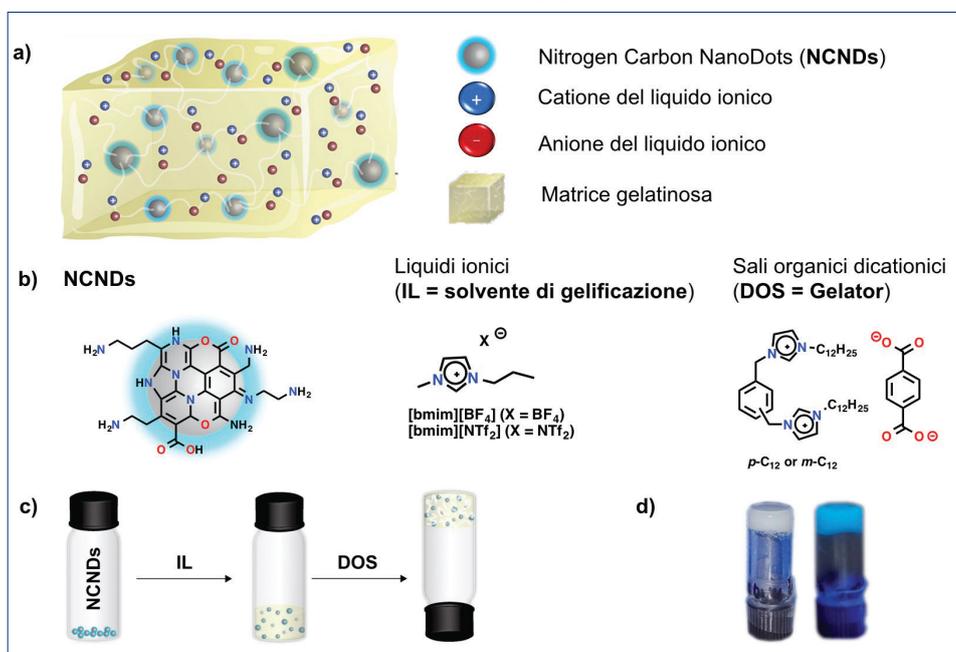


Fig. 1 - a) Rappresentazione schematica del gel; b) strutture dei componenti del gel ibrido; c) metodologia per la preparazione del gel; d) foto del gel ibrido osservato sotto la luce normale (bianco) e irradiato a 365 nm, il gel mostra emissione nel blu

Nell'ambito del Premio Primo Levi 2018 il Consiglio Direttivo del Gruppo Giovani ha deciso di assegnare la menzione "The Most Popular Video" per la più apprezzata disseminazione scientifica sui canali social alla dott. Carla Rizzo (Divisione di Chimica Organica), autrice del lavoro "Nitrogen-doped carbon nanodots-ionogels: Preparation, characterization, and radical scavenging activity", pubblicato su *ACS Nano*, 2018, **12**, 1296 e condotto presso l'Università degli Studi di Palermo.



Con queste premesse, per la prima volta sono stati preparati gel ibridi formati da Nitrogen CNDs (NCNDs) e ionogel supramolecolari, dato che questi ultimi sono termicamente e meccanicamente reversibili e possono facilmente interagire con componenti esterni [5].

Gli ionogel ibridi ottenuti presentano una dispersione omogenea dei NCNDs all'interno della matrice gelatinosa, come è possibile osservare dalla rappresentazione schematica riportata in Fig. 1a. I NCNDs utilizzati contengono molteplici funzionalità amminiche e alcune funzionalità carbossiliche nel guscio esterno [6]. I liquidi ionici impiegati come solventi di gelificazione sono, invece, fra i più comuni sali di imidazolio, come gelator, infine, sono stati scelti dei sali organici dicationici di imidazolio (Fig. 1b) [7]. Questi tre componenti possono facilmente interagire fra di loro per via supramolecolare.

La preparazione degli ionogel ibridi prevede pochi e semplici passaggi: innanzitutto i NCNDs vengono dispersi in soluzione di IL, tramite ultrasuoni, successivamente si aggiunge il gelator ed infine il tutto viene riscaldato a 90 °C per 1 h (Fig. 1c). Dopo una notte in frigo si ottiene la formazione di gel bianchi opachi, fluorescenti nel blu, se irradiati a 365 nm (Fig. 1d).

Nel gel puro, le interazioni prevalenti sono di tipo legame ad idrogeno e π - π *stacking*, ma è stato dimostrato che l'aggiunta dei NCNDs in alcuni casi favorisce la formazione di gel anche per sistemi che in assenza di NCNDs non gelificano. Quindi i NCNDs, grazie alla presenza di gruppi amminici e carbossilici nella superficie esterna, riescono ad interagire con il gelator instaurando legami ad idrogeno addizionali.

Per confermare questa ipotesi, è stato valutato il processo di gelificazione

in presenza di CNDs diversamente funzionalizzati nella superficie esterna. Quando nel guscio esterno sono presenti pochi gruppi amminici, non si ha la formazione dei gel ibridi. Invece, in presenza di CNDs ricchi di gruppi carbossilici si ottiene la formazione di gel. Questo non soltanto dimostra la presenza di interazioni multiple fra i gruppi funzionali dei CNDs e quelli del network gelatinoso, ma anche che all'interno del gel possono essere inclusi CNDs diversamente funzionalizzati a seconda delle proprietà e delle applicazioni desiderate. Le interazioni fra i CNDs e il network gelatinoso sono inoltre corroborate dall'analisi microscopica dei gel ibridi, che mostra la presenza di aggregati fibrosi ascrivibili alla struttura del gel e di aggregati sferici ascrivibili ai NCNDs. È possibile osservare come gli aggregati sferici siano fortemente interconnessi con quelli fibrosi (Fig. 2a).

È importante sottolineare il fatto che i gel, anche in presenza dei NCNDs, hanno mantenuto le loro proprietà chimico-fisiche peculiari. Presentano, infatti, un comportamento reologico intermedio fra quello di un solido e quello di un liquido. Quando la forza meccanica applicata sul materiale è bassa, presenta il comportamento di un solido, mentre all'aumentare dello sforzo si ha un'inver-

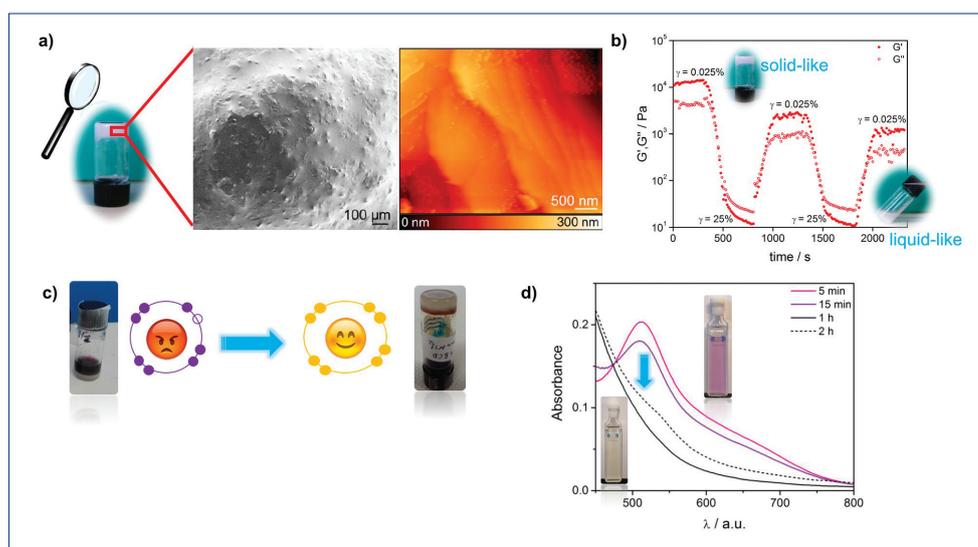


Fig. 2 - a) Indagini morfologica sui gel, immagini del gel tramite microscopia SEM e AFM; b) misure reologiche di tiorotropia dei gel, valori del modulo elastico (cerchi pieni) e viscoso (cerchi vuoti) in funzione del tempo a diverse percentuali di sforzo; c) test del DPPH, soluzione viola di DPPH subito a contatto con il gel, a destra, e dopo l'azione del gel, a sinistra; d) spettri di assorbanza della soluzione di DPPH a diversi intervalli di contatto con il gel, viola all'inizio e gialla dopo il contatto

sione dell'andamento reologico e il materiale ha il comportamento di un liquido. Una delle proprietà dei gel supramolecolari è la loro reversibilità; essi, infatti, sono in grado di riformarsi in seguito a rottura dovuta a stimoli esterni. Questo è possibile grazie alle interazioni supramolecolari che riescono a instaurarsi nuovamente fra le molecole di gelator in seguito alla rottura del reticolo del gel [8]. Gli ionogel ibridi in questione, oltre ad essere termoreversibili, sono anche tissotropici, sono cioè capaci di riformarsi in seguito ad una rottura meccanica. Questa proprietà si evince dal grafico reologico in Fig. 2b, infatti, a basse percentuali di sforzo, 0,025%, il materiale è un gel, mentre quando lo sforzo è maggiore, 25%, il gel si rompe e si riforma non appena viene applicato nuovamente uno sforzo basso (Fig. 2b). Così come i NCNDs non inficiano le proprietà degli ionogel, a loro volta i gel preservano le proprietà dei NCNDs, infatti, la fluorescenza tipica dei NCNDs rende fluorescenti anche gli ionogel.

Infine, abbiamo valutato il possibile impiego dei gel ibridi per la preservazione dei materiali da processi di degradazione studiandone l'attività anti-radicalica attraverso il test del DPPH, un radicale libero. Quando il DPPH è in forma libera le sue soluzioni sono colorate in viola (Fig. 2c), ma una volta poste a contatto con il gel, con il passare del tempo, virano verso il giallo, segno dello spegnimento del radicale. Questo processo è stato investigato per via spettrofotometrica al variare del tempo di contatto fra il gel e la soluzione di DPPH (Fig. 2d). Il dato sorprendente è che il gel presenta prestazioni di gran lunga superiori rispetto ai singoli componenti, con un tempo di azione pari a soli 5 minuti. Inoltre, i gel ibridi hanno un'attività anti-radicalica migliore rispetto ad altri sistemi sia in termini di efficienza che di tempo di azione [9]. In conclusione, variando opportunamente la funzionalizzazione dei CNDs o la composizione del gel, è possibile ottenere materiali funzionali per diverse applicazioni. Pertanto lo scopo del lavoro è stato, non soltanto mettere a punto un nuovo sistema che, grazie alla spiccata attività anti-radicalica può trovare applicazione in ambito biomedico, per il rivestimento di polimeri e per la preservazione/conservazione di beni culturali, ma

soprattutto la realizzazione di un metodo per l'ottenimento di gel ibridi formati da nanomateriali di carbonio. Questi gel ibridi a base di CNDs sono dei materiali versatili ed efficienti che si prestano per l'impiego in diversi ambiti dalla sensoristica alla biomedicina [10].

BIBLIOGRAFIA

- [1] a) S.Y. Lim, W. Shen, Z. Gao, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 362; b) F. Arcudi, L. Đorđević, M. Prato, *Acc. Chem. Res.*, 2019, **52**, 2070.
- [2] C. Rizzo, S. Marullo *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, **556**, 628.
- [3] N.M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 821.
- [4] P.C. Marr, A.C. Marr, *Green Chem.*, 2016, **18**, 105.
- [5] C. Rizzo, F. Arcudi *et al.*, *ACS Nano*, 2018, **12**, 1296.
- [6] F. Arcudi, L. Đorđević, M. Prato, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 2107.
- [7] C. Rizzo, F. D'Anna *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 11269.
- [8] C.D. Jones, J.W. Steed, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 6546.
- [9] S. Zhao, M. Lan *et al.*, *Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 17054.
- [10] a) F. Du, S. Shuang *et al.*, *Talanta*, 2020, **206**, 120243; b) S. Song, D. Song *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, **8**, 759.

Ionic Liquids & Carbon Nanodots together in Hybrid Gels!

The research of more efficient materials held together several application fields of modern society. Two components with complementary features can generate new innovative materials. Gels formed by carbon nanodots and ionic liquids preserve the characteristic properties of single components, improving them. In this way, a new hybrid material, more performant and tunable, is obtained in dependence on the applications needed.