

Autoassemblatge dissipatiu de marcs orgànics supramoleculars amb resposta redox: disseny i síntesi de blocs de construcció

Dissipative self-assembly of redox-responsive supramolecular organic frameworks: Design and synthesis of building blocks

María Camacho-Molina¹ i Alessandro Sorrenti^{1,2}

¹ Universitat de Barcelona (UB). Departament de Química Inorgànica i Orgànica. Secció de Química Orgànica

² Institut de Química Teòrica i Computacional. Universitat de Barcelona (IQTCUB)

Resum: Els marcs orgànics supramoleculars (SOF) són materials porosos solubles formats per l'autoassemblatge de blocs de construcció moleculars mitjançant interaccions no covalents. La seva estabilitat estructural en solució els fa especialment atractius per a aplicacions biomèdiques i energètiques. A més, es poden dissenyar per respondre a estímuls externs. En aquest treball es presenta el disseny i la síntesi de nous SOF bicomponents basats en porfirines funcionalitzades amb ferrocè (Fc) i dímers de β -ciclodextrina (β -CD). Aprofitant la naturalesa redox-responsiva de la interacció hoste-convidat β -CD/Fc, es busca controlar temporalment l'autoassemblatge d'aquests sistemes mitjançant el subministrament regulat de combustibles químics redox. Es descriuen la síntesi i la caracterització dels components dels SOF, així com estudis preliminars sobre el seu procés d'assemblatge.

Paraules clau: Marcs orgànics supramoleculars, autoassemblatge dissipatiu, interaccions hoste-convidat, química clic.

Abstract: Supramolecular organic frameworks (SOFs) are soluble porous materials formed via the self-assembly of molecular building blocks by noncovalent interactions. Their structural stability in solution makes them especially suitable for biomedical and energy-related applications. Additionally, they can be designed to respond to external stimuli. Here, we present the design and synthesis of novel bicomponent SOFs based on ferrocene (Fc)-functionalized porphyrins and β -cyclodextrin (β -CD) dimers. By leveraging the redox-responsive nature of the β -CD/Fc host-guest interaction, the goal is to achieve temporal control over the self-assembly of these systems by controlled supply of redox chemical fuels. We report on the synthesis and characterization of the SOF components, along with preliminary studies of their assembly behavior.

Keywords: Supramolecular organic frameworks, dissipative self-assembly, host-guest interactions, click chemistry.

Introducció

Marcs orgànics supramoleculars

Els materials porosos capaços d'acomodar molècules dins de les seves cavitats tenen una gran importància en els camps de la química i la ciència de materials, amb aplicacions en reconeixement molecular, separació i catàlisi [1–3]. En particular, els materials porosos autoassemblats —com ara els marcs metal·loorgànics (MOF, de l'anglès *metal-organic frameworks*), formats per enllaços de coordinació entre metalls i lligands orgànics, i els marcs orgànics covalents (COF, de l'anglès *covalent organic frameworks*), constituïts a partir de monòmers orgànics units per enllaços covalents dinàmics— han despertat un gran interès científic

durant l'última dècada. Tanmateix, la naturalesa cristal·lina dels MOF i dels COF, juntament amb la seva freqüent insolubilitat i/o inestabilitat en solució [4–6], pot dificultar-ne la utilització efectiva en aplicacions com la catàlisi homogènia o l'administració de fàrmacs [7]. Per intentar superar aquestes limitacions, recentment ha sorgit una estratègia alternativa basada en la creació de SOF, els quals són materials porosos tous, amb una estructura en xarxa 2D o 3D, formats per l'autoassemblatge de blocs de construcció moleculars mitjançant interaccions no covalents. Aquests materials poden mantenir la seva estructura reticular periòdica en solució i, pel fet de pertànyer a la família més àmplia dels polímers supramoleculars, presenten estructures dinàmiques. Aquestes propietats els converteixen en candidats prometedors per a aplicacions en medis homogenis; per exemple, en els àmbits biomèdic i energètic [6, 8, 9].

Un pas clau en l'evolució d'aquest àmbit de recerca va ser el desenvolupament de SOF que conserven l'estructura i la porositat en medi aquós. El primer exemple va ser reportat per Li i els seus col·laboradors l'any 2013, amb l'obtenció d'un SOF 2D soluble en aigua d'estructura de monocapa, impulsada per la

Correspondència: Alessandro Sorrenti
Universitat de Barcelona (UB). Departament de Química Inorgànica i Orgànica. Secció de Química Orgànica
Facultat de Química. C. de Martí i Franquès, 1–11. 08028 Barcelona
Tel.: +34 934 020 818
A/e: asorrenti@ub.edu

formació d'un complex hoste-convidat trimolecular entre l'hoste macrocíclic cucurbit[8]uril (CB[8]) i dos fragments hidrofòbics de molècules adjacents que actuaven com a convidats [10]. Des d'aleshores, s'han reportat diversos SOF 2D i 3D solubles en aigua, molts dels quals es basen en interaccions hoste-convidat amb CB[8] com a hoste.

La naturalesa no covalent dels SOF obre notablement la possibilitat de dotar aquests materials de capacitat de resposta a estímuls, ampliant encara més la seva aplicabilitat com a materials intel·ligents [11]. Finalment, els SOF formats per molècules colorants, com ara les porfirines, constitueixen xarxes periòdiques ordenades de cromòfors i, per tant, poden servir com a models útils per estudiar fenòmens com la captació de llum, la transferència d'energia o la fotocatàlisi [12-14].

Interacció hoste-convidat en materials supramoleculars

Les interaccions hoste-convidat tenen un paper fonamental en el disseny i la construcció de materials supramoleculars i d'estructures jeràrquiques autoassemblades [15, 16], incloent-hi, com s'ha esmentat anteriorment, els SOF. Aquestes interaccions tenen lloc entre dues o més molècules amb una relació estructural específica i es basen en la combinació de diverses forces no covalents i factors estèrics. L'hoste és, habitualment, una molècula macrocíclica amb una cavitat capaç d'unir-se de manera reversible a una molècula més petita (el convidat), o bé a motius estructurals d'una molècula més gran, i es forma així un complex d'inclusió. Molècules macrocícliques com els cucurbit[n]urils (CB[n]), els calixarens i les ciclodextrines (CD) s'han utilitzat àmpliament com a hostes, gràcies a la seva capacitat per formar complexos d'inclusió estables amb una gran varietat de molècules convidat hidrofòbiques. Aprofitant la naturalesa reversible de les interaccions hoste-convidat, s'han dissenyat nombrosos sistemes supramoleculars capaços d'assemblar-se o de desassemblar-se en resposta a estímuls externs com ara canvis redox, exposició a la llum o variacions de pH [17].

Autoassemblatge dissipatiu impulsat per combustibles químics

Tradicionalment, els materials supramoleculars artificials s'han dissenyat a partir de consideracions termodinàmiques

i s'han sintetitzat en condicions d'equilibri. La seva formació està impulsada per la major estabilitat termodinàmica de l'estat assemblat en comparació amb els components aïllats. Contràriament, els sistemes vius utilitzen l'autoassemblatge dissipatiu (DSA, de l'anglès *dissipative self-assembly*) controlat per combustibles químics per mantenir les seves estructures assemblades, com ara els filaments d'actina o els microtúbuls del citoesquelet cel·lular, constantment fora de l'equilibri. L'ús continu de combustibles químics permet als éssers vius exercir un control espaciotemporal extraordinari sobre la formació i la funció d'aquestes estructures supramoleculars, essencials per al funcionament cel·lular. Aquesta estratègia també possibilita la generació de materials amb propietats emergents com l'autoreparació, l'adaptabilitat o les oscil·lacions periòdiques [18-23].

Imitant els sistemes biològics, en els darrers anys hi ha hagut un interès creixent per implementar els principis del DSA en sistemes autoassemblats artificials [18-19, 24]. En aquests sistemes, la formació de l'estat assemblat sovint no és espontània, sinó que requereix l'activació dels blocs de construcció mitjançant l'addició d'un combustible químic (subministrament d'energia). D'altra banda, és també necessari un procés de desactivació perquè el sistema torni a l'estat inicial no assemblat. Aquest procés ha de seguir una via diferent de la d'activació i pot (o no) requerir l'ús d'un segon combustible químic. En conseqüència, l'assemblatge i el desassemblatge queden regulats per la cinètica del cicle de conversió del combustible a residus i no depenen estrictament de l'estabilitat termodinàmica relativa dels dos estats. Així, el DSA permet crear materials amb temps de vida programables i comportaments dinàmics adaptatius a l'entorn.

Fins ara, s'han desenvolupat diversos sistemes dissipatius artificials controlats per combustibles químics, com ara gels [21], polímers supramoleculars [23], col·loïdes [20] i coacervats [22]. Recentment, Du i els seus col·laboradors van reportar l'autoassemblatge transitori d'un SOF que s'organitza en presència del combustible químic ditionit (un agent reductor) impulsat per la formació d'un complex hoste-convidat 1:2 entre el CB[8] i el catió radical viologen (generat per la reducció del metil viologen). Aquest SOF es desassembla espontàniament per oxidació en presència d'aire [25]. No obstant el potencial que té de generar materials amb porositat dinàmica, l'aplicació del DSA als SOF continua sent poc explorada.

Dins d'aquest context, una de les línies de recerca del grup se centra en el desenvolupament de nous SOF bidimensionals multicomponents sensibles a estímuls, com ara els canvis redox o la presència d'enzims. L'objectiu és incorporar mecanismes d'autoassemblatge dissipatiu en aquests sistemes, amb la finalitat de regular la durada de l'estat assemblat mitjançant el subministrament controlat de combustibles químics adequats.

Disseny de nous SOF amb resposta redox

En aquest treball es presenten el disseny i la síntesi d'un nou SOF bicomponent basat en la interacció hoste-convidat redox-responsiva entre l'hoste β -ciclodextrina (β -CD) —un heptàmer cíclic de glucosa— i el convidat ferroccè (Fc). Aquesta interacció només té lloc quan el ferroccè es troba en forma reduïda (neutra), constituint un complex d'inclusió estable 1:1 amb la β -CD. Tanmateix, aquest complex es dissocia quan el Fc s'oxida a l'ió ferroceni (Fc^+), que és més hidròfil [15, 17, 25–27]. Concretament, el SOF objectiu està format per porfirines tetrafenil funcionalitzades amb grups ferroccè i per dímers de β -CD que actuen com a molècules enllaçadores ditòpiques,

la qual cosa dona lloc a una xarxa supramolecular bidimensional sensible a estímuls redox (figura 1).

En aquest estudi es va dur a terme la síntesi i la caracterització dels blocs de construcció del SOF, l'estudi termodinàmic de la interacció β -CD/Fc i estudis preliminars de l'autoassemblatge del sistema. En estudis futurs, es preveu aprofundir en la comprensió del procés d'autoassemblatge i en la caracterització estructural del SOF, a més d'investigar la resposta del sistema al subministrament controlat de combustibles químics redox.

Resultats i discussió

Com a primer pas, es van dissenyar i sintetitzar els components del SOF redox-responsiu. Concretament: a) dues noves Zn-tetrafenilporfirines simètriques, **P4** i **P5**, funcionalitzades amb quatre grups ferroccè a la seva perifèria, units a l'anell porfirínic central mitjançant espaiadors de longitud diferent, i b) un dímer de β -CD, **D1**, destinat a actuar com a hoste ditòpic (figura 2).

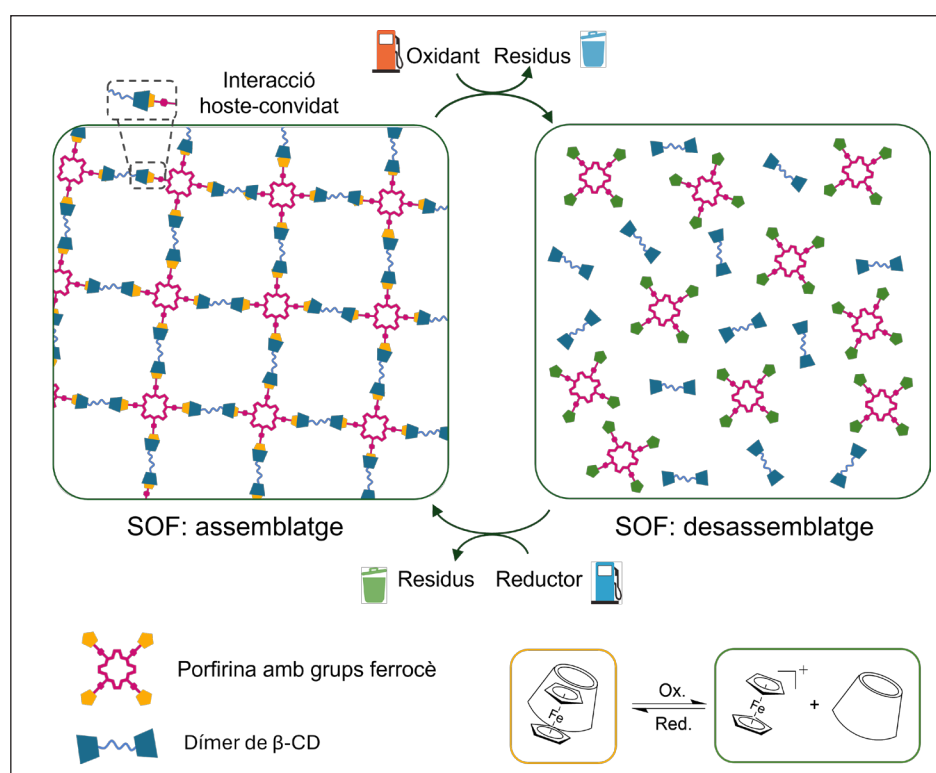


FIGURA 1. Autoassemblatge dissipatiu d'un nou SOF format per porfirines i basat en la interacció hoste-convidat redox-responsiva entre β -CD i Fc. Elaboració pròpia.

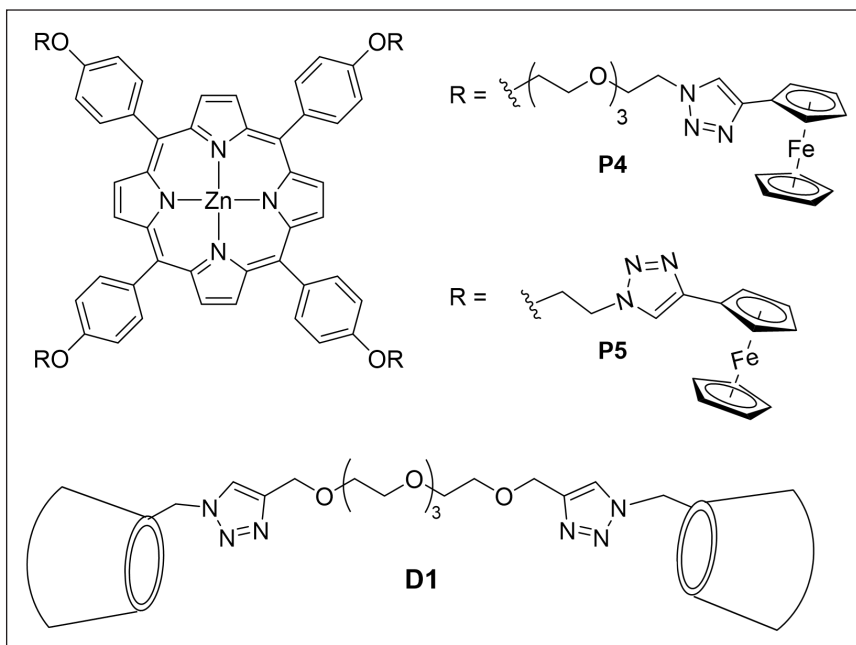


FIGURA 2. Estructures de les porfirines P4 i P5 i del dímer de β -CD D1. Elaboració pròpia.

La porfirina **P4** conté un espaiador llarg de tipus tetraetilen-glicol (TEG)-triazolil [28], mentre que la **P5** incorpora un espaiador més curt, de tipus triazolil d'etil. Un dels objectius d'aquest estudi és comparar el comportament dels dos sistemes en l'autoassemblatge del SOF. En el cas de **P4**, l'espaiador llarg es va introduir en el disseny amb la finalitat de millorar la solubilitat en aigua del SOF i d'afavorir la formació de porus més grans i d'una xarxa més flexible. En canvi, a la porfirina **P5** s'hi va incorporar un espaiador més curt, amb l'objectiu de reduir la solubilitat en aigua de la porfirina (per tal de potenciar la seva interacció amb el dímer **D1**) i, alhora, facilitar la formació d'una xarxa més rígida i amb porus més petits. Finalment, la presència de Zn(II) a la porfirina permet que el centre metàl·lic actuï com a lloc acceptor per a la coordinació axial, fet que pot afavorir la formació eventual d'estructures jeràrquiques bilaminars en presència de lligands bidentats [12]. Pel que fa al dímer **D1**, es va incorporar al seu disseny un espaiador flexible de TEG entre els hosts macrocíclics.

L'anàlisi retrosintètica per a la preparació de les porfirines **P4** i **P5** es mostra a l'esquema 1.

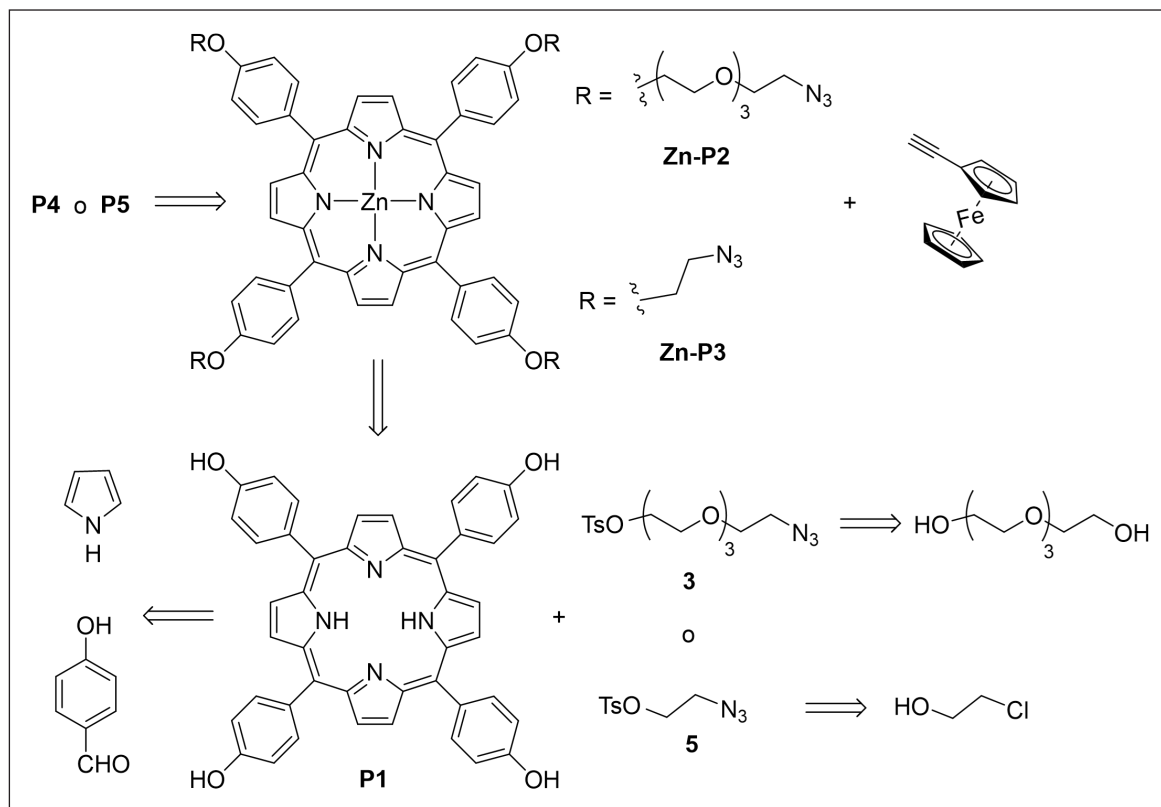
Les dues porfirines funcionalitzades amb ferrocè, **P4** i **P5**, se sintetitzen mitjançant química clic a partir de les corresponents Zn-porfirines tetraazida (**Zn-P2** i **Zn-P3**) i d'etnilferrocè; concretament, a través d'una cicloaddició azida-alquí ca-

talitzada per coure(I) (CuAAC). Les porfirines **Zn-P2** i **Zn-P3** s'obtenen mitjançant la metallació de les corresponents porfirines no metallades **P2** i **P3** (no mostrades), les quals es preparen seguint una estratègia convergent. Aquesta es basa en una reacció de *O*-alquilació de tipus Williamson entre la 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroxifenil)porfirina (**P1**) i les tosilazides 3 o 5, respectivament. El compost 3 se sintetitza en tres etapes a partir del TEG comercial, mentre que el compost 5 s'obté en dues etapes a partir del 2-cloroetanol. Finalment, la porfirina **P1** es prepara mitjançant una reacció de condensació entre pirrol i 4-hidroxibenzaldehid.

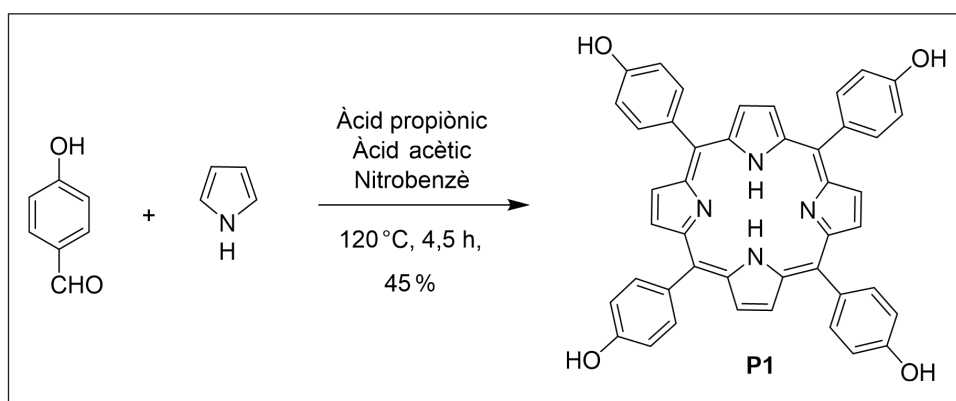
Síntesi dels blocs de construcció

La porfirina **P1** es va sintetitzar mitjançant una versió modificada del mètode d'Adler-Longo [29, 30], en què la reacció de condensació entre el pirrol i el 4-hidroxibenzaldehid es du a terme en una mescla ternària de solvents composta per àcid propiònic, àcid acètic i nitrobenzè (esquema 2). El nitrobenzè exerceix la doble funció de cosolvent i oxidant del compost intermedi porfirinogen.

Per tal de millorar el rendiment, es van optimitzar diverses condicions experimentals; concretament: la composició de la mescla dissolvent (3:1:2), la concentració total de la reacció



ESQUEMA 1. Anàlisi retrosintètica per a les porfirines P4 i P5. Elaboració pròpia.

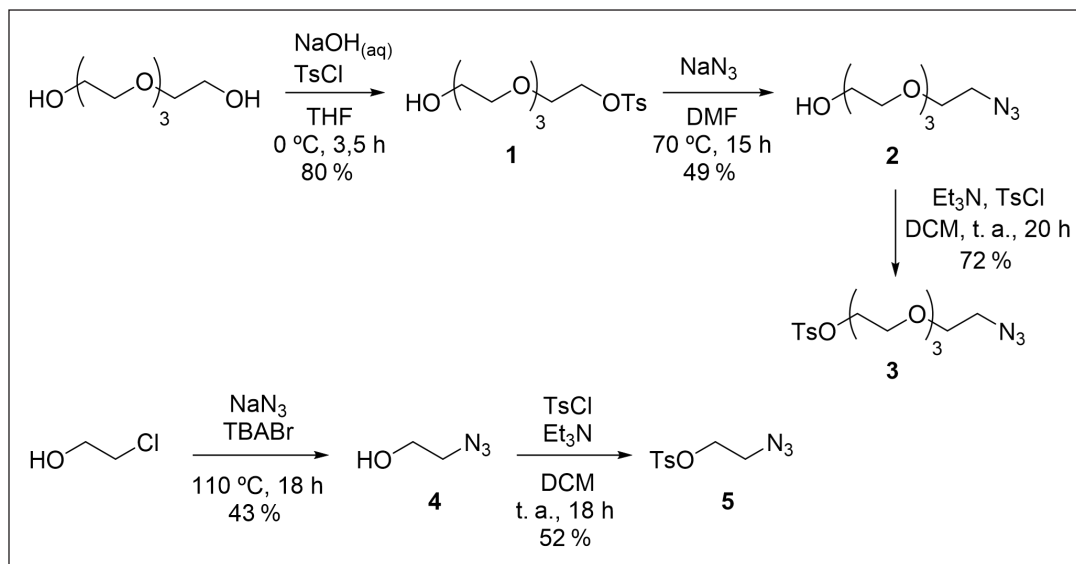


ESQUEMA 2. Síntesi de la porfiringa P1. Elaboració pròpia.

(70 mm), el temps de reacció (4,5 h) i el protocol de purificació. Després de precipitar el producte cru amb hexà, la purificació es va dur a terme mitjançant extracció sòlid-líquid en un aparell de Soxhlet (emprant acetat d'etil com a dissolvent) i es va obtenir P1 com a sòlid cristal·lí blau amb un rendiment del 45%.

A continuació, es va procedir a sintetitzar les tosílazides 3 i 5 (esquema 3).

Per a la síntesi del compost 3, el primer pas va consistir en la monotosilació del tetraetilenglicol utilitzant clorur de *p*-toluenosulfonil (TsCl) en defecte (0,1 eq.), en una mescla de tetrahidrofuran (THF) i aigua i emprant NaOH com a base [31]. Aquest procés va permetre obtenir el compost 1 pur amb un rendiment del 80%. Seguidament, es va dur a terme la conversió del grup tosilat en un grup azida, mitjançant una reacció de substitució nucleòfila amb azida sòdica en dimetilformamida (DMF), i es va obtenir el compost 2 amb un rendiment del 49%.



ESQUEMA 3. Síntesi de les tosilazides 3 i 5. Elaboració pròpia.

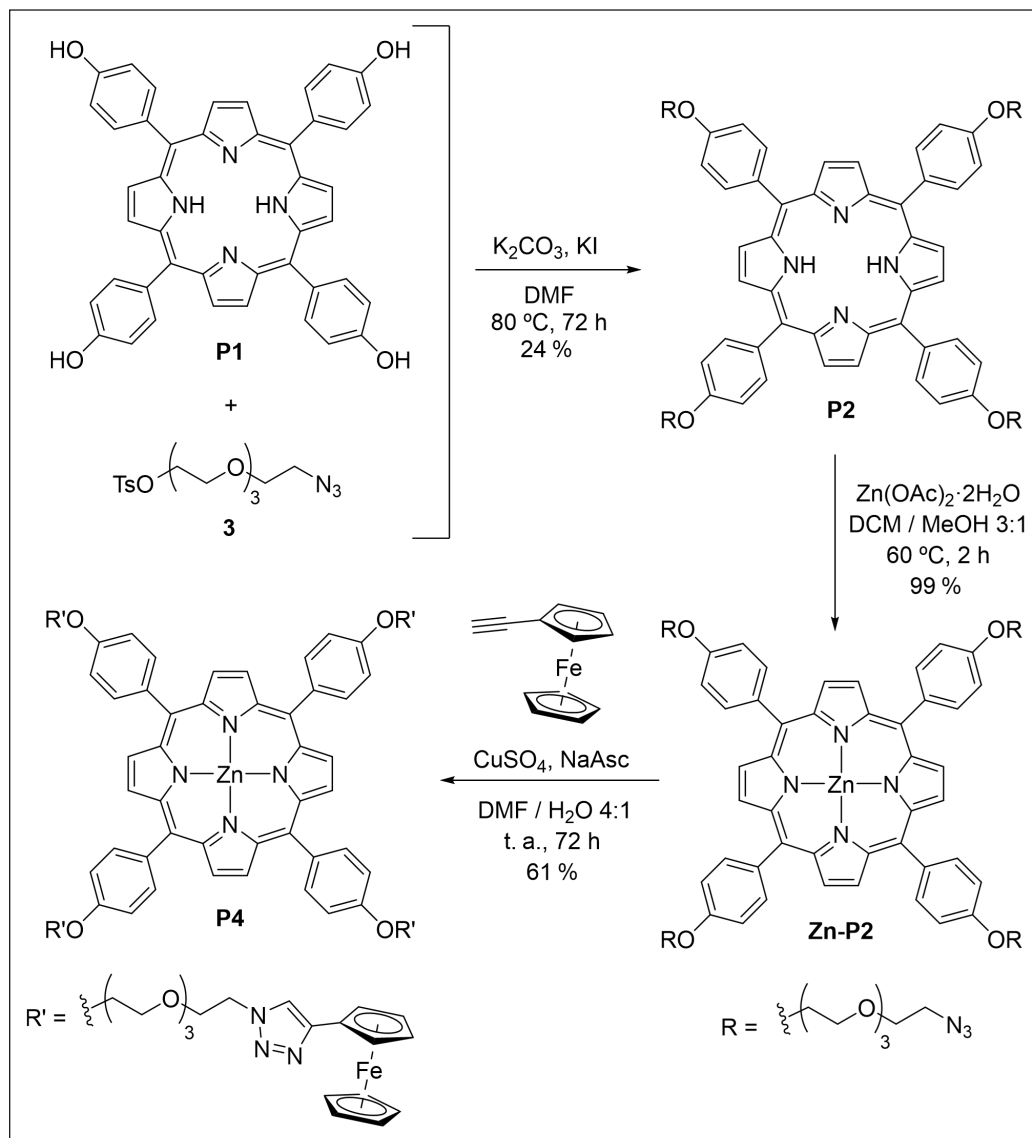
Finalment, una nova tosilació amb TsCl en diclorometà va donar lloc al derivat funcionalitzat ortogonalment 3, un oli groguenc que es va purificar per cromatografia en columna de gel de sílice. La caracterització per ressonància magnètica i espectrometria de masses del compost 3 (i dels intermediaris corresponents) va confirmar-ne la identitat i la puresa.

Per a la síntesi de la tosilazida 5 (esquema 3), el primer pas va ser la preparació del 2-azidoetanol 4 a partir de 2-cloroetanol comercial, que es va sotmetre a reflux en presència d'un excés d'azida sòdica i bromur de tetrabutilamoní, com a catalitzador de transferència de fase [32]. El producte cru es va purificar, mitjançant destil·lació de pas curt a pressió reduïda, i es va obtenir el compost 4 pur com a oli transparent. En el segon pas, la reacció del compost 4 amb TsCl en diclorometà, amb trietilamina com a base, va donar lloc al compost 5, que es va purificar mitjançant cromatografia de columna ràpida sobre gel de sílice. Els compostos 4 i 5 (olis de color groguenc) es van caracteritzar mitjançant espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN) de ¹H.

Un cop preparades la porfirina P1 i les tosilazides 3 i 5, es van sintetitzar les porfirines objectiu P4 i P5, seguint la ruta sintètica de tres passos, que es mostra a l'esquema 4 (i s'exemplifica en el cas de P4).

En primer lloc es va preparar l'intermediari clau, la porfirina tetraazida P2 (o P3), mitjançant la O-alkilació dels grups

fenòlics de la porfirina P1 amb el tosilat 3 (o 5), en presència de carbonat potàssic com a base. Es va utilitzar un excés de l'agent alquilant (8 eq. respecte a la porfirina P1) i iodur potàssic (1,6 eq.) com a catalitzador. La reacció es va dur a terme en DMF a 80 °C durant 72 h, i el seu progrés es va monitorar mitjançant cromatografia de líquids amb espectrometria de masses (LC-MS, de l'anglès *liquid chromatography - mass spectrometry*), que va mostrar l'aparició gradual dels productes mono-, bis-, tris- i tetraalquilats. Cal remarcar que proves preliminars amb un nombre menor d'equivalents de tosilazida respecte a P1 van donar lloc a un progrés molt lent i a una conversió incompleta. Després de la purificació mitjançant cromatografia en columna de fase normal, les porfirines P2 i P3 es van obtenir com a sòlids de color vermell fosc, amb rendiments moderats del 24% i del 14%, respectivament. En el cas de la síntesi del compost P3, vam poder detectar clarament, mitjançant LC-MS del cru de reacció, la formació d'una sèrie de subproductes parcialment alquilats (mono-, bis-, tris- i tetra-) amb masses corresponents a derivats monoiodats. S'ha reportat que les porfirines tetrahidroxifenil poden ser monoiodades per substitució electròfila aromàtica amb iodurs en presència d'oxidants que generen espècies electròfiles de iode (per exemple, H₂O₂⁺ o l'àcid hipoiodós) [33, 34]. Suposem que, en les condicions de reacció emprades (reflux prolongat, en contacte amb aire i llum), s'ha produït l'oxidació del iodur, fet que explicaria la monoiodinació observada i que ha contribuït al baix rendiment.



ESQUEMA 4. Síntesi de la porfirina objectiu **P4**. Per a la síntesi de **P5** es va emprar una ruta anàloga. Elaboració pròpia.

Posteriorment, la metal·lació de les porfirines **P2** i **P3** es va dur a terme amb acetat de zinc dihidrat en una mescla de diclorometà i metanol sota reflux. El progrés de la reacció es va monitorar, mitjançant espectroscòpia ultraviolada-visible (UV-Vis), i es va observar la reducció del nombre de bandes Q de quatre a dues, degut a l'augment de la simetria molecular. Després del tractament de la reacció (*workup*), les porfirines **Zn-P2** i **Zn-P3** es van obtenir amb un rendiment pràcticament quantitatiu i es van utilitzar directament en el pas següent sense purificació addicional.

Finalment, les porfirines objectiu **P4** i **P5** es van sintetitzar a partir de les porfirines tetraazida metal·lades **Zn-P2** i **Zn-P3** i

d'etnilferrocè, mitjançant química clic, en una mescla de DMF i aigua (4:1) a temperatura ambient. Concretament, es va emprar la cicloadició [3+2] de tipus Huisgen catalitzada per coure(I) (CuAAC), que condueix a la formació d'un anell de triazol. El catalitzador Cu(I) es va generar *in situ* mitjançant la reducció de CuSO_4 amb ascorbat sòdic. El progrés de la reacció es va monitorar per LC-MS fins a observar exclusivament el producte tetrasubstituit amb ferrocè. Com que el producte es va precipitar directament del medi de reacció, es va aïllar per centrifugació i es va purificar, mitjançant rentats repetits amb DMF i metanol, i es van obtenir els productes purs **P4** i **P5** com a sòlids de color porpra vermellós, amb rendiments del 61 % i del 63 %, respectivament. Els compostos finals es

van caracteritzar mitjançant espectroscòpia de RMN de ^1H i de ^{13}C , espectroscòpia infraroja (IR) (que va confirmar l'absència de la banda de l'azida) i espectrometria de masses, que va permetre verificar-ne la identitat i la puresa.

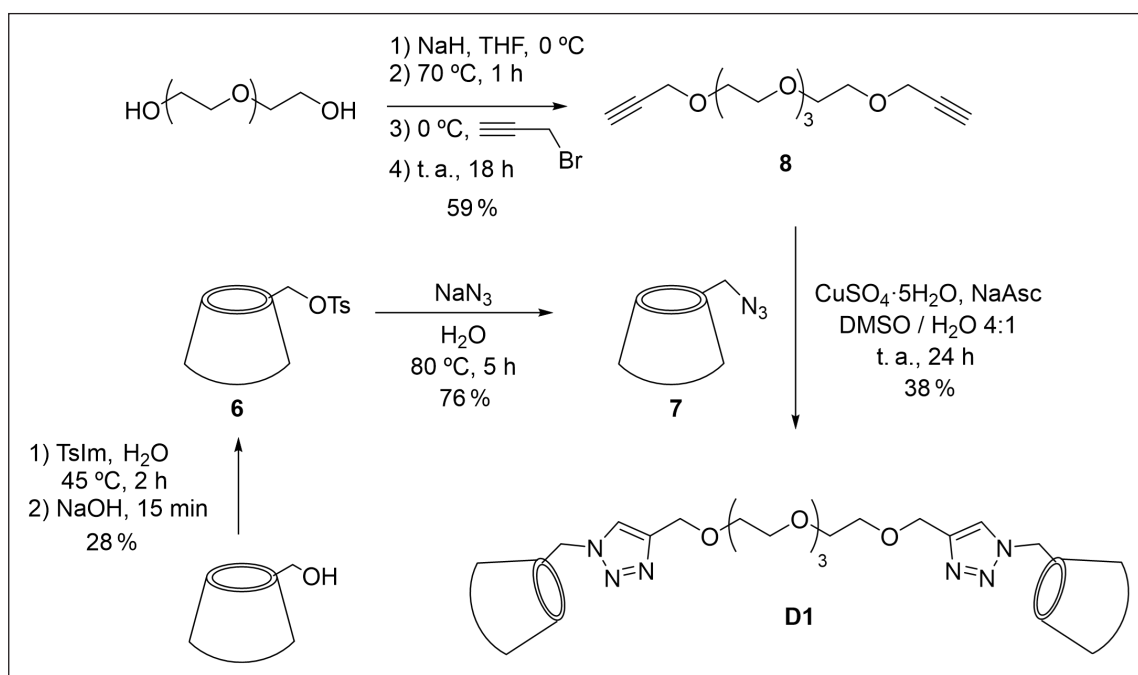
El dímer de β -CD **D1** es va obtenir mitjançant una síntesi de tipus convergent, tal com es mostra a l'esquema 5. La reacció es va dur a terme combinant el derivat dialquínic de tetraetilen-glicol **8** amb la monoazida de β -CD **7**, mitjançant química clic.

El compost **8** es va sintetitzar a partir del TEG comercialment disponible mitjançant una eterificació de Williamson amb bromur de propargil, en presència d'hidrur de sodi com a base i en THF anhidre. La purificació mitjançant cromatografia en columna sobre gel de sílice va permetre obtenir el producte pur amb un rendiment del 59 %.

Per a la síntesi del compost **7**, en primer lloc es va convertir el grup hidroxil primari en posició 6 d'una de les unitats de glucosa de la β -CD en tosilat, com a bon grup sortint. Aquesta reacció es va dur a terme emprant un excés d'1-(*p*-toluensulfonyl)imidazole (Tslm) com a agent tosilant, en medi aquós i en condicions bàsiques, seguint un protocol prèviament descrit [35] i posteriorment optimitzat pel nostre grup de recerca. L'ús de Tslm presenta diversos avantatges en comparació amb

el més habitual clorur de *p*-toluensulfonyl: a) és més soluble en aigua, b) presenta una major resistència a la hidròlisi a temperatura ambient i c) no induïx la politosilació de la β -CD. Cal remarcar que la reacció requereix un control rigorós de diversos paràmetres experimentals crítics, com ara la temperatura al llarg de tot el procés (fins i tot durant el *workup*, és a dir, el tractament de la reacció), el temps de reacció i l'homogeneïtzació adequada de la mescla de reacció, la qual és de naturalesa heterogènia. El derivat monotosilat **6** cru es va aïllar mitjançant una precipitació lenta del medi de reacció i es va purificar per recristal·lització a partir d'una mescla 1:1 de metanol i aigua, amb l'objectiu d'eliminar traces de β -CD no reaccionada, i es va obtenir el compost **6** pur amb un rendiment del 28 %. Seguidament, la conversió del grup tosil del compost **6** en un grup azida es va dur a terme mitjançant reacció amb un excés d'azida sòdica en aigua a 80 °C i es va obtenir la β -CD monoazida **7**. El producte cru es va aïllar per precipitació amb acetona des de la mescla de reacció i es va purificar per recristal·lització a partir d'una mescla d'aigua i acetona, per tal d'eliminar l'azida sòdica residual (detectada per espectroscòpia IR), pas essencial per evitar interferències en la posterior reacció CuAAC [36].

Finalment, el dímer de β -CD **D1** es va sintetitzar a partir dels compostos **8** i **7**, mitjançant una reacció CuAAC en una barre-



ESQUEMA 5. Síntesi del dímer de β -CD **D1**. Elaboració pròpia.

ja de sulfòxid de dimetil (DMSO) i aigua (4:1), i es va generar el catalitzador Cu(I) *in situ* per reducció de CuSO₄. Cal destacar que es van emprar quantitats estequiomètriques de CuSO₄ en lloc de quantitats catalítiques, atès que la β-CD és coneguda per complexar els ions Cu²⁺. El producte cru es va aïllar per precipitació de la mescla de reacció amb acetona, es va dissoldre en amoníac aquós al 20 % i es va filtrar a través d'un coixinet de gel de sílice, amb l'objectiu d'eliminar l'excés de coure en forma de complex coure-amoníac. La purificació posterior mitjançant cromatografia de columna ràpida sobre gel de sílice, emprant un gradient d'elució acetonitril/aigua (del 8:2 al 6:4), va permetre obtenir el compost **D1** pur, amb un rendiment del 38 %. La seva identitat i la seva puresa es van confirmar per espectroscòpia de RMN de ¹H i espectrometria de masses MALDI-TOF (de l'anglès *matrix-assisted laser desorption ionization toms of light*).

Estudi de la interacció hoste-convidat

L'estabilitat termodinàmica dels complexos d'inclusió hoste-convidat formats en aigua per la β-CD amb derivats de ferro-cè depèn fortament de l'estructura específica i de la polaritat del convidat; l'efecte hidrofòbic és la força motriu principal en la síntesi d'aquests complexos. Per això, es va estudiar la formació i l'estabilitat dels complexos d'inclusió formats pel compost Fc-triazolil-TEG **9** (prèviament sintetitzat en el grup) tant amb la β-CD monomèrica com amb el dímer **D1** (**9** ⊂ β-CD i **9** ⊂ **D1**, respectivament) (esquema 6), considerant aquest sistema com a model per a les interaccions hoste-convidat que es produeixen durant la formació dels SOF mitjançant el coassemblatge de **P4** (o **P6**) amb **D1**.

Aquests estudis es van dur a terme mitjançant calorimetria de titulació isotèrmica (ITC, de l'anglès *isothermal titration calorimetry*) a 298 K, valorant una solució aquosa del convidat **9** (16 mM) en una solució de l'hoste (β-CD o el dímer **D1**) de concentració 0,5 mM. L'anàlisi de les dades experimentals,

mitjançant un model de complexació amb *n* llocs independents i d'igual afinitat (mateixa constant d'associació), va permetre determinar els paràmetres termodinàmics, que es resumeixen a la taula 1.

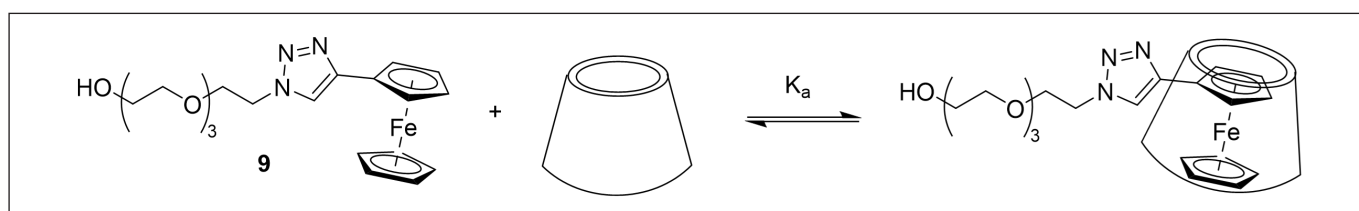
TAULA 1. Constants d'associació, estequiometria i paràmetres termodinàmics a 298 K. Elaboració pròpia.

	<i>K_a</i> (M ⁻¹)	<i>n</i>	<i>DH</i> [°] (J/mol)	<i>DS</i> [°] (J/mol·K)	<i>DG</i> [°] (J/mol)
9 ⊂ β-CD	4 927 ± 434	0,951 ± 0,06	-31,79 ± 2,31	-35,93	-21,08
9 ⊂ D1	4 516 ± 1 575	1,991 ± 0,25	-30,06 ± 4,77	-30,84	-20,86

Les constants d'associació es van determinar en l'interval de 4 500–5 000 M⁻¹, en línia amb els valors reportats per altres complexos β-CD/ferrocè en medi aquós, la qual cosa indica que la bona solubilitat en aigua del convidat **9** no compromet la seva afinitat per la β-CD. A més, els valors obtinguts per l'estequiometria d'associació (*n*), 1 i 2 per als complexos **9** ⊂ β-CD i **9** ⊂ **D1**, respectivament, dins del marge d'error experimental, confirmen que el dímer **D1** és efectivament capaç d'enllaçar dues molècules convidat, un aspecte clau en el disseny supramolecular del nostre sistema. En aquest sentit, cal remarcar que els dímers de β-CD poden adoptar conformacions en medi aquós en què una porció de l'espaiador queda encapsulada dins d'un dels macrocicles [37]. Aquest tipus de conformacions es va detectar també per a **D1** mitjançant anàlisi de RMN de ¹H, però, tal com es va mostrar amb ITC, no influeixen en la seva capacitat d'actuar com a hoste ditòpic.

Estudis preliminars d'assemblatge supramolecular

Com a primer pas cap a l'objectiu d'obtenir xarxes polimèriques supramoleculares basades en la porfirina funcionalitzada amb ferro-cè **P4**, o la seva anàloga més curta, **P6**, i el dímer **D1**, es van dur a terme estudis preliminars del comportament en solució de totes dues porfirines, tant soles com en presència de **D1** o de β-CD monomèrica (com a referència). Aquests



ESQUEMA 6. Formació del complex d'inclusió **9** ⊂ β-CD. Elaboració pròpia.

estudis es van realitzar mitjançant espectroscòpia UV-Vis i dispersió dinàmica de la llum (DLS, de l'anglès *dynamic light scattering*).

L'espectre UV-Vis de la porfirina **P4** en THF mostra una banda de Soret estreta a 426 nm, acompanyada de dues bandes Q a 557 nm i 598 nm (figura 3a), la qual cosa indica la presència de la Zn-porfirina monomèrica en solució. La intensitat de l'absorció augmenta linealment amb la concentració, seguint la llei de Lambert-Beer, a partir de la qual es va determinar el coeficient d'extinció molar de **P4** en THF ($\epsilon_{426} = 514\,100 \pm 2\,850\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$).

En un clar contrast, l'espectre de **P4** en aigua (10 μM) presenta la banda de Soret i les bandes Q desplaçades cap al vermell, amb un eixamplament evident i una disminució d'intensitat (hipocromisme) de la primera (figura 3b, línia vermella). Aquest comportament suggereix la formació d'agregats en

solució, com a resultat de l'autoassemblatge de **P4**. La presència d'agregats col·loïdals amb un diàmetre hidrodinàmic mitjà de 92 nm (índex de polidispersitat, PDI = 0,136) es va confirmar mitjançant mesures de DLS (taula 2).

TAULA 2. Resultats de les mesures de DLS. Elaboració pròpia.						
	P4 (10 μM)	P4 + βCD (10/40 μM)	P4 + D1 (10/20 μM)	P5 (10 μM)	P5 + βCD (10/200 μM)	P5 + D1 (10/100 μM)
D_h (nm)	92,2	76,0	55 / 160	171,3	231,0	150 / 500
PDI	0,136	0,150	—	0,164	0,196	—

En presència de $\beta\text{-CD}$ a 40 μM (relació hoste-convidat $\beta\text{-CD}/\text{Fc}$ 1:1), l'espectre de **P4** (10 μM) en aigua mostra una banda de Soret lleugerament més estreta i desplaçada cap al blau (figura 3c), fet que suggereix la formació d'interaccions hoste-convidat $\beta\text{-CD}/\text{Fc}$ que alteren l'estructura dels agregats de **P4** i que probablement n'afavoreixen la solubilització parcial.

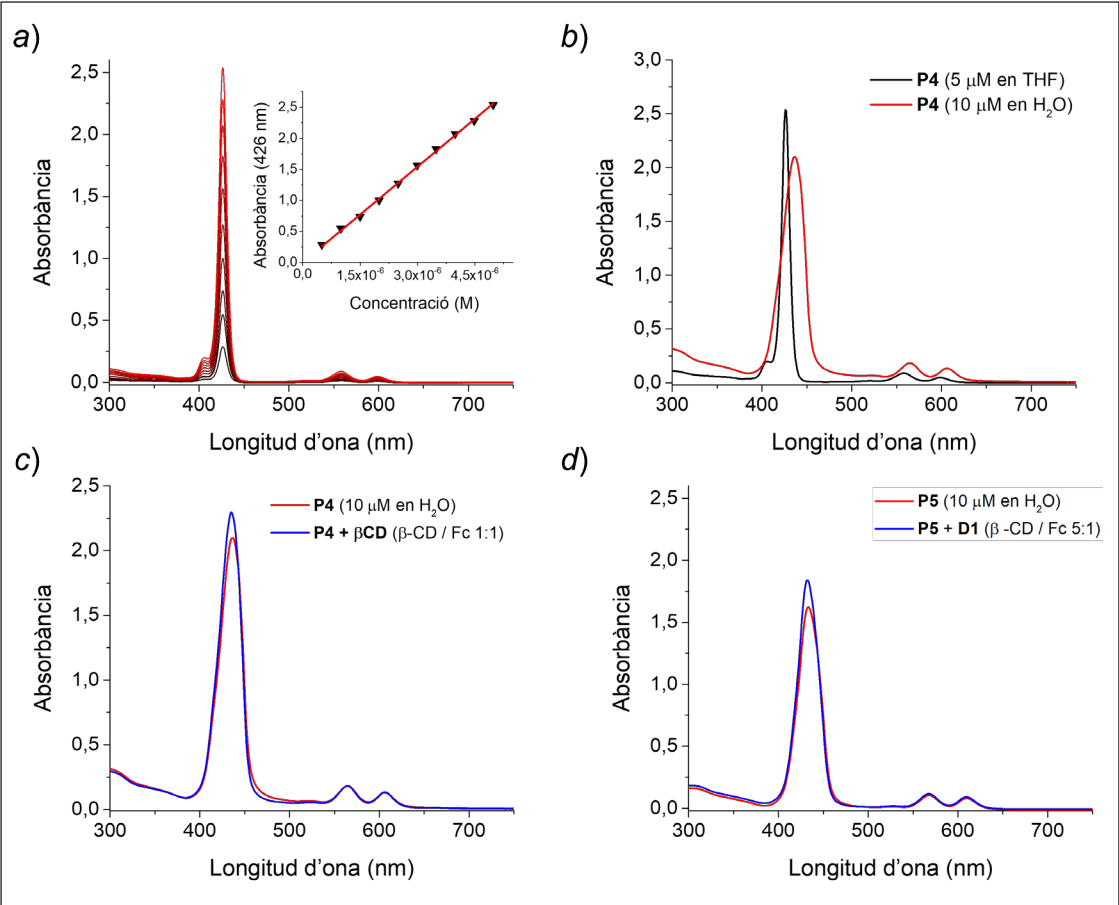


FIGURA 3. Espectres UV-Vis de: a) **P4** en THF a diferents concentracions. Inserir: absorbància a 426 nm, en funció de la concentració, i ajust lineal; b) **P4** en THF (5 μM) i en aigua (10 μM); c) **P4** en aigua (10 μM) sola i en presència de $\beta\text{-CD}$ (40 μM), i d) **P4** en aigua (10 μM) sola i en presència de D1 (100 μM). Camí òptic = 1 cm. Elaboració pròpia.

Aquest efecte també es reflecteix en les mesures de DLS, que mostren una disminució del diàmetre hidrodinàmic mitjà dels agregats fins als 76 nm (taula 2). D'altra banda, en presència del dímer **D1** a 40 μM (relació $\beta\text{-CD}/\text{Fc}$ 1:1), l'espectre de **P4** (10 μM) en aigua no presenta cap variació significativa. No obstant això, les mesures de DLS evidencien clarament dues poblacions col·loïdals amb mides mitjanes de 55 nm i 160 nm (no va ser possible ajustar satisfactòriament les dades considerant una única població), fet que dona suport a la formació d'estructures esteses de xarxa. Cal destacar que no es van observar variacions significatives ni en els espectres UV-Vis ni en la mida dels agregats en les mesures repetides amb les mateixes mostres al cap de 48 h, ni tampoc després de sotmetre-les a un cicle d'escalfament/refredament (25 °C $\rightarrow$ 75 °C $\rightarrow$ 25 °C). Aquest comportament suggereix una elevada estabilitat termodinàmica i/o cinètica dels agregats supramoleculars formats.

Anàlogament que en el cas de **P4**, l'espectre de **P5** en aigua presenta una banda de Soret ampla i menys intensa que la de **P4** (figura 3d), indicativa de la formació d'autoagregats. En aquest cas, el diàmetre hidrodinàmic dels agregats és de 170 nm (taula 2), aproximadament el doble del valor observat per a **P4** en les mateixes condicions de concentració. Això no és sorprenent, tenint en compte que l'absència dels espaiadors TEG amb funció solubilitzant en **P5** afavoreix una major tendència a l'autoassemblatge en medi aquós. A diferència de **P4**, la presència de $\beta\text{-CD}$ fins a 200 μM (relació $\beta\text{-CD}/\text{Fc}$ de 5:1) gairebé no afecta l'espectre UV-Vis de **P5** (dades no mostrades), tot i que promou un increment de la mida dels agregats fins a uns 230 nm (taula 2). Aquest resultat suggereix que les possibles interaccions hoste-convidat es produeixen principalment a la superfície dels agregats de **P5**, sense alterar-ne l'estructura interna ni les interaccions entre cromòfors. En canvi, en presència del dímer **D1** a 100 μM (relació $\beta\text{-CD}/\text{Fc}$ de 5:1), l'espectre de **P5** mostra un lleuger augment d'intensitat i un aprimament de la banda de Soret (figura 3d). A més, i d'una manera similar al cas de **P4**, les mesures de DLS revelen la presència de dues poblacions col·loïdals diferenciades, amb mides mitjanes de 150 nm i 500 nm, respectivament.

En conjunt, aquests estudis preliminars revelen una competència entre l'autoagregació de les porfirines **P4** i **P5** en medi aquós i la síntesi d'estructures coassemblades en presència del dímer **D1**, possiblement corresponents als SOF objectiu.

Actualment, s'estan duent a terme estudis addicionals mitjançant microscòpia de força atòmica (AFM), dispersió de raigs X d'angle petit (SAXS) i microscòpia electrònica de rastreig (SEM) per tal d'elucidar l'estructura i la morfologia d'aquestes espècies, així com estudis supramoleculars dirigits a afavorir la formació d'estructures heteroagregades mitjançant la modulació del camí d'agregació, per exemple, en funció del protocol de preparació.

Conclusions

En aquest treball s'ha presentat el disseny de nous marcs orgànics supramoleculars basats en interaccions hoste-convidat $\beta\text{-CD}/\text{Fc}$, així com la síntesi i la caracterització dels seus blocs de construcció. Concretament, s'ha desenvolupat la síntesi de dues noves porfirines de zinc funcionalitzades amb ferrocè (**P4** i **P5**), mitjançant una estratègia sintètica convergent basada en química clic, i d'un dímer de $\beta\text{-CD}$ (**D1**) amb un espaiador flexible de TEG. L'estudi de la formació de complexos d'inclusió hoste-convidat, emprant un compost model, ha confirmat que **D1** pot actuar com a hoste ditòpic. Finalment, els estudis preliminars del comportament supramolecular en solució de les dues porfirines, tant soles com en presència del dímer **D1** (o de $\beta\text{-CD}$ com a referència), apunten a la possible formació de xarxes supramoleculars extenses, en competència amb l'autoagregació de les porfirines. Tot i el caràcter preliminar dels resultats, les dades obtingudes són prometedores pel que fa a la possibilitat d'obtenir SOF a partir dels blocs de construcció desenvolupats. Actualment, s'està aprofundint en la comprensió del procés d'autoassemblatge i en la caracterització estructural dels agregats formats, així com en l'estudi de la resposta redox del sistema, amb l'objectiu d'implementar processos d'autoassemblatge dissipatiu controlats per combustibles redox en aquests materials supramoleculars porosos que tenen un gran potencial.

Agraïments

Els autors agraeixen al Ministeri de Ciència, Innovació i Universitats el finançament dels projectes DISSPORMAT (CNS2023-145154) i FUELSUPMAT-RD (PID2023-151814NB-I00) i a la Universitat de Barcelona, l'ajut predoctoral concedit a Maria Camacho-Molina.

Referències

- [1] STEED, J. W.; ATWOOD, J. L. *Supramolecular chemistry*. 2a ed. Chichester, West Sussex (Regne Unit): John Wiley & Sons, 2022.
- [2] YAGHI, O. M.; O'KEEFFE, M.; OCKWIG, N. W.; CHAE, H. K.; EDDAOUDI, M.; KIM, J. «Reticular synthesis and the design of new materials». *Nature* [en línia], 423 (6941) (2003), p. 705-714. <<https://doi.org/10.1038/nature01650>>.
- [3] CÔTÉ, A. P.; BENIN, A. I.; OCKWIG, N. W.; O'KEEFFE, M.; MATZGER, A. J.; YAGHI, O. M. «Porous, crystalline, covalent organic frameworks». *Science*, 310 (5751) (2005), p. 1166-1170. <<https://doi.org/10.1126/science.1120411>>.
- [4] SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, E.; TSANG, M. Y.; TROYANO, J.; CRAIG, G. A.; FURUKAWA, S. «Assembling metal-organic cages as porous materials». *Chem. Soc. Rev.* [en línia], 51 (12) (2022), p. 4876-4889. <<https://doi.org/10.1039/D1CS00759A>>.
- [5] HOSONO, N.; KITAGAWA, S. «Modular design of porous soft materials via self-organization of metal-organic cages». *Acc. Chem. Res.* [en línia], 51 (10) (2018), p. 2437-2446. <<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00361>>.
- [6] TIAN, J.; WANG, H.; ZHANG, D.-W.; LIU, Y.; LI, Z.-T. «Supramolecular organic frameworks (SOFs): Homogeneous regular 2D and 3D pores in water». *National Science Review* [en línia], 4 (3) (2017), p. 426-436. <<https://doi.org/10.1093/nsr/nwx030>>.
- [7] SHEN, M.-N.; LIN, X.-W.; LUO, J.; LI, W.-Z.; YE, Y.-Y.; WANG, X.-Q. «Recent progress on the construction of supramolecular organic frameworks based on macrocyclic hosts». *Mol. Syst. Des. Eng.* [en línia], 7 (12) (2022), p. 1570-1587. <<https://doi.org/10.1039/D2ME00117A>>.
- [8] TIAN, J.; CHEN, L.; ZHANG, D.-W.; LIU, Y.; LI, Z.-T. «Supramolecular organic frameworks: Engineering periodicity in water through host-guest chemistry». *Chem. Commun.* [en línia], 52 (38) (2016), p. 6351-6362. <<https://doi.org/10.1039/C6CC02331B>>.
- [9] LI, Z.-T.; YU, S.-B.; LIU, Y.; TIAN, J.; ZHANG, D.-W. «Supramolecular organic frameworks: Exploring water-soluble, regular nanopores for biomedical applications». *Acc. Chem. Res.* [en línia], 55 (16) (2022), p. 2316-2325. <<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.2c00335>>.
- [10] ZHANG, K.-D.; TIAN, J.; HANIFI, D.; ZHANG, Y.; SUE, A. C.-H.; ZHOU, T.-Y.; ZHANG, L.; ZHAO, X.; LIU, Y.; LI, Z.-T. «Toward a single-layer two-dimensional honeycomb supramolecular organic framework in water». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 135 (47) (2013), p. 17913-17918. <<https://doi.org/10.1021/ja4086935>>.
- [11] MADASAMY, K.; SHANMUGAM, V. M.; VELAYUTHAM, D.; KATHIRESAN, M. «Reversible 2D supramolecular organic frameworks encompassing viologen cation radicals and CB[8]». *Sci. Rep.* [en línia], 8 (1) (2018), p. 1354. <<https://doi.org/10.1038/s41598-018-19739-7>>.
- [12] YANG, B.; YU, S.; ZHANG, P.; WANG, Z.; QI, Q.; WANG, X.; XU, X.; YANG, H.; WU, Z.; LIU, Y.; MA, D.; LI, Z. «Self-assembly of a bilayer 2D supramolecular organic framework in water». *Angewandte Chemie* [en línia], 133 (50) (2021), p. 26472-26479. <<https://doi.org/10.1002/ange.202112514>>.
- [13] LIU, J.; FAN, Y.-Q.; SONG, S.-S.; GONG, G.-F.; WANG, J.; GUAN, X.-W.; YAO, H.; ZHANG, Y.-M.; WEI, T.-B.; LIN, Q. «Aggregation-induced emission supramolecular organic framework (AIE SOF) gels constructed from supramolecular polymer networks based on tripodal pillar[5]arene for fluorescence detection and efficient removal of various analytes». *ACS Sustainable Chem. Eng.* [en línia], (2019), 7 (14). <<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00452>>.
- [14] LEE, H.; KIM, H.; LEE, E.; KIM, J.; PARK, S. Y. «Highly luminescent and water-soluble two-dimensional supramolecular organic framework: All-organic photosensitizer template for visible-light-driven hydrogen evolution from water». *Chemistry: An Asian Journal* [en línia], 13 (4) (2018), p. 390-394. <<https://doi.org/10.1002/asia.201800020>>.
- [15] DONG, S.; ZHENG, B.; WANG, F.; HUANG, F. «Supramolecular polymers constructed from macrocycle-based host-guest molecular recognition motifs». *Acc. Chem. Res.* [en línia], 47 (7) (2014), p. 1982-1994. <<https://doi.org/10.1021/ar5000456>>.
- [16] MA, X.; ZHAO, Y. «Biomedical applications of supramolecular systems based on host-guest interactions». *Chem. Rev.* [en línia], 115 (15) (2015), p. 7794-7839. <<https://doi.org/10.1021/cr500392w>>.
- [17] HARADA, A.; TAKASHIMA, Y.; NAKAHATA, M. «Supramolecular polymeric materials via cyclodextrin-guest interactions». *Acc. Chem. Res.* [en línia], 47 (7) (2014), p. 2128-2140. <<https://doi.org/10.1021/ar500109h>>.
- [18] RIESS, B.; GRÖTSCH, R. K.; BOEKHOVEN, J. «The design of dissipative molecular assemblies driven by chemical reaction cycles». *Chem* [en línia], 6 (3) (2020), p. 552-578. <<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.11.008>>.
- [19] DE, S.; KLAJN, R. «Dissipative self-assembly driven by the consumption of chemical fuels». *Advanced Materials* [en línia], 30 (41) (2018), p. 1706750. <<https://doi.org/10.1002/adma.201706750>>.
- [20] RAVENSTEIJN, B. G. P. van; VOETS, I. K.; KEGEL, W. K.; EELKEMA, R. «Out-of-equilibrium colloidal assembly driven by chemical

- reaction networks». *Langmuir* [en línia], 36 (36) (2020), p. 10639–10656. <<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01763>>.
- [21] BOEKHOVEN, J.; HENDRIKSEN, W. E.; KOPER, G. J. M.; EELKEMA, R.; ESCH, J. H. van. «Transient assembly of active materials fueled by a chemical reaction». *Science* [en línia], 349 (6252) (2015), p. 1075–1079. <<https://doi.org/10.1126/science.aac6103>>.
- [22] MAITI, S.; FORTUNATI, I.; FERRANTE, C.; SCRIMIN, P.; PRINS, L. J. «Dissipative self-assembly of vesicular nanoreactors». *Nature Chem.* [en línia], 8 (7) (2016), p. 725–731. <<https://doi.org/10.1038/nchem.2511>>.
- [23] SORRENTI, A.; LEIRA-IGLESIAS, J.; SATO, A.; HERMANS, T. M. «Non-equilibrium steady states in supramolecular polymerization». *Nat. Commun.* [en línia], 8 (1) (2017), p. 15899. <<https://doi.org/10.1038/ncomms15899>>.
- [24] ROSSUM, S. A. P. van; TENA-SOLSONA, M.; VAN ESCH, J. H.; EELKEMA, R.; BOEKHOVEN, J. «Dissipative out-of-equilibrium assembly of man-made supramolecular materials». *Chem. Soc. Rev.* [en línia], 46 (18) (2017), p. 5519–5535. <<https://doi.org/10.1039/C7CS00246G>>.
- [25] DU, H.; ZHAO, M.; LANG, X.; LI, X.; ZHAO, H. «Chemical fuel-driven transient 2D supramolecular organic frameworks (SOFs): Catalysis for green synthesis». *Chem. Commun.* [en línia], 60 (59) (2024), p. 7598–7601. <<https://doi.org/10.1039/D4CC01535E>>.
- [26] PENG, L.; FENG, A.; HUO, M.; YUAN, J. «Ferrocene-based supramolecular structures and their applications in electrochemical responsive systems». *Chem. Commun.* [en línia], 50 (86) (2014), p. 13005–13014. <<https://doi.org/10.1039/C4CC05192K>>.
- [27] GU, H.; MU, S.; QIU, G.; LIU, X.; ZHANG, L.; YUAN, Y.; ASTRUC, D. «Redox-stimuli-responsive drug delivery systems with supramolecular ferrocenyl-containing polymers for controlled release». *Coordination Chemistry Reviews*, 364 (2018), p. 51–85. <<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.03.013>>.
- [28] GONZÁLEZ GARCIA, G. *Development of a porphyrin-based porous supramolecular polymer network for dissipative self-assembly*. Treball de fi de grau, 2023.
- [29] BRAGINA, N. A.; MISHKINA, K. A.; FORMIROVSKY, K. A.; MIRONOV, A. F. «Synthesis of amphiphilic meso-arylporphyrins in organic solvents and aqueous micellar medium». *Макрогетероциклы*, 4 (2) (2011), p. 116–121.
- [30] RUMYANTSEVA, V. D.; GORSHKOVA, A. S.; MIRONOV, A. F. «Improved method of 5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrins synthesis». *MHC* [en línia], 6 (1) (2013), p. 59–61. <<https://doi.org/10.6060/mhc130222r>>.
- [31] TEGEDER, P.; FREITAG, M.; CHEPIGA, K. M.; MURATSUGU, S.; MÖLLER, N.; LAMPING, S.; TADA, M.; GLORIUS, F.; RAVOO, B. J. «N-heterocyclic carbene-modified Au–Pd alloy nanoparticles and their application as biomimetic and heterogeneous catalysts». *Chemistry: A European Journal* [en línia], 24 (70) (2018), p. 18682–18688. <<https://doi.org/10.1002/chem.201803274>>.
- [32] CHOI, H.; SHIRLEY, H. J.; HUME, P. A.; BRIMBLE, M. A.; FURKERT, D. P. «Unexpected direct synthesis of *N*-vinyl amides through vinyl azide-enolate [3+2] cycloaddition». *Angewandte Chemie* [en línia], 129 (26) (2017), p. 7528–7532. <<https://doi.org/10.1002/ange.201702727>>.
- [33] SUN, Z.-Z.; WEI, H.-Y.; WANG, G.-Q.; ZHOU, Z.-J.; HE, J.-H.; WANG, J.; LUO, S.-Z. «Preparation and the biodistribution study of [131I]-5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin and 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin». *J. Radioanal. Nucl. Chem.* [en línia], 302 (1) (2014), p. 123–130. <<https://doi.org/10.1007/s10967-014-3269-9>>.
- [34] GAO, Y.; QIU, J.; JI, Y.; WAWRYK, N. J. P.; AN, T.; LI, X.-F. «Formation mechanism of iodinated aromatic disinfection by-products: Acid catalysis with H₂OI⁺». *Environ. Sci. Technol.* [en línia], 56 (3) (2022), p. 1791–1800. <<https://doi.org/10.1021/acs.est.1c05484>>.
- [35] BRADY, B.; LYNAM, N.; O SULLIVAN, T.; AHERN, C.; DARCY, R. «6^A-O-p-toluenesulfonyl-beta-cyclodextrin». *Organic Syntheses*, 77 (2000), p. 220–224.
- [36] JANKOVIČ, D.; VIRANT, M.; GAZVODA, M. «Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition of hydrazoic acid formed *in situ* from sodium azide affords 4-monosubstituted-1,2,3-triazoles». *J. Org. Chem.* [en línia], 87 (6) (2022), p. 4018–4028. <<https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c02775>>.
- [37] POTIER, J.; MENUET, S.; AZAROUAL, N.; MONFLIER, E.; HAPIOT, F. «Limits of the inversion phenomenon in triazolyl-substituted β-cyclodextrin dimers». *Eur. J. Org. Chem.* [en línia], 2014 (7) (2014), p. 1547–1556. <<https://doi.org/10.1002/ejoc.201301681>>.



M. Camacho-Molina



A. Sorrenti

María Camacho-Molina és llicenciada en química (2023) per la Universitat de Barcelona (UB), amb un treball de fi de grau sobre els marcs orgànics supramoleculars amb resposta redox. Posteriorment, va cursar el Màster en Química Orgànica (2024) a la UB. Des del setembre de 2024 és estudiant de doctorat en el programa de Química Orgànica d'aquesta mateixa universitat.

Alessandro Sorrenti és doctor en química per la Universitat 'La Sapienza' de Roma (2008). Després d'estades postdoctorals a la Universitat de Barcelona (UB), la Universitat Autònoma de Barcelona i l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona, va obtenir una beca MSC-IF per treballar a l'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires d'Estrasburg (França). Posteriorment, va ser investigador sènior (*Oberassistent*) a l'Escola Politècnica Federal (ETH) de Zúric (Suïssa). Des de l'any 2021 és professor agregat a la Secció de Química Orgànica de la UB i lidera el grup NESSA-Lab. Els seus interessos de recerca se centren en el desenvolupament de nous materials supramoleculars funcionals multicomponents, formats en condicions de no equilibri; en particular, mitjançant l'autoassemblatge dissipatiu impulsat per combustibles químics, o controlant els fenòmens de reacció-difusió en entorns (micro)fluídics.