

SELEZIONE PUBBLICA PER TITOLI E COLLOQUIO PER IL CONFERIMENTO DI N. 1 ASSEGNO EXPERIENCED DI 17 MESI PER LO SVOLGIMENTO DI ATTIVITA' DI RICERCA AI SENSI DELL'ART. 22 DELLA LEGGE N. 240/2010 PRESSO IL DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA E SCIENZE APPLICATE - SC 03/B2 - FONDAMENTI CHIMICI DELLE TECNOLOGIE - SSD CHIM/07 - FONDAMENTI CHIMICI DELLE TECNOLOGIE (CUP: F52F16001350001) TIPO A - NELL'AMBITO DEL PROGRAMMA STARS 2017/2018 - I TRANCHE 2018

bandito con Decreto del Rettore Rep. n. 120/2019 del 27.02.2019, pubblicato all'Albo di Ateneo il 06.03.2019

PROGETTO DI RICERCA

MaChiNA - Materiali Chirali per Nuove Applicazioni

Struttura di ricerca: Dipartimento di Ingegneria e scienze applicate

Durata dell'assegno: 17 mesi

Area scientifica: 03 - Scienze chimiche

Settore concorsuale: 03/B2 - Fondamenti chimici delle tecnologie

Settore scientifico disciplinare: CHIM/07 - Fondamenti chimici delle tecnologie

Responsabile scientifico: Prof.ssa Francesca Fontana

Il progetto si basa sulla preparazione e caratterizzazione di materiali molecolari organici (azaeliceni) ad estesa coniugazione aromatica, in grado di assorbire luce nel visibile e vicino UV e dotati di marcate proprietà di fluorescenza e fosforescenza, nonché di chiralità intrinseca dovuta alla loro struttura ad elica. Si desidera consolidare lo studio dell'applicazione di queste molecole negli ambiti, già oggetto di alcuni lavori esplorativi, della sensoristica e dell'analisi spettroscopica. Si desidera inoltre sondare la possibilità di impiegarne le forme otticamente stabili anche nell'ambito dell'induzione di chiralità in liquidi ionici per applicazioni in ambito elettrochimico.

Gli studi pregressi si sono limitati quasi sempre alla classe degli aza[5]eliceni, non otticamente stabili. Data l'attività ottica estremamente pronunciata di questi sistemi, si desidera allargare l'indagine a sistemi più estesi (aza[6]eliceni) e otticamente stabili, il cui utilizzo può aprire campi di applicazione nuovi di grande interesse. E' perciò necessario mettere a punto metodologie di sintesi efficaci per nuovi mono- e diaza[6]eliceni, da separare poi nei loro enantiomeri e quindi eventualmente modificare per le diverse applicazioni. Possono essere infatti dotati di catene idrocarburiche portanti opportuni gruppi funzionali, per poterli fissare stabilmente su nanotubi di carbonio o superfici nanostrutturate di metalli nobili, per ottenere materiali ad altissimo potere di stereoselezione. Possono anche essere quaternarizzati all'azoto, allo scopo di ottenere composti ionici utilizzabili in ambito elettrochimico per catalisi chirale.

Il progetto si articola nelle fasi:

- 1) preparazione e caratterizzazione di aza[6]eliceni, sia noti che ancora non descritti, e separazione degli enantiomeri puri mediante tecniche cromatografiche chirali;
- 2) modificazione delle molecole preparate nella fase 1) per aggiunta a) di catene idrocarburiche di varia lunghezza terminanti con opportuni gruppi funzionali oppure b) per quaternarizzazione dell'azoto;
- 3) modificazione di nanotubi di carbonio o superfici nanostrutturate di metalli nobili mediante le molecole ottenute nella fase 2a) mettendo a punto procedure per la formazione di legami stabili tra i gruppi funzionali reattivi e le superfici da modificare; modificazione delle proprietà di liquidi ionici con le molecole chirali ottenute nella fase 2b);
- 4) caratterizzazione dei materiali così ottenuti con tecniche diverse di tipo spettroscopico, elettrochimico ecc., per determinare l'efficacia e la riproducibilità dei metodi preparativi impiegati, ottimizzandone le condizioni, e per valutarne la stabilità;
- 5) verifica dell'efficienza dei materiali così ottenuti nelle specifiche applicazioni obiettivo della ricerca, ossia:
a. superfici di oro nanostrutturate modificate con azaeliceni chirali otticamente stabili per applicazioni nelle spettroscopie Raman-SERS e SEF (Surface-Enhanced Fluorescence);

b. nanotubi di carbonio funzionalizzati con azaeliceni per applicazioni nell'ambito dei sensori elettrochimici;

c. liquidi ionici modificati con l'aggiunta di sali quaternari chirali, per applicazioni in processi elettrochimici stereoselettivi.

Si prevede di preparare anzitutto, con metodiche già note, una sufficiente quantità di 5-aza[6]elicene da sottoporre a separazione degli enantiomeri e modificazioni strutturali per le diverse applicazioni. Quindi si dovrebbe svolgere la fase di preparazione e caratterizzazione delle superfici nanostrutturate e dei liquidi ionici modificati, con la messa a punto delle condizioni di reazione ottimali. Parallelamente, i materiali così ottenuti andrebbero messi alla prova per determinarne l'efficacia nella specifica applicazione. In base ai risultati, sarà possibile valutare modificazioni strutturali dell'azaelicene o delle catene laterali su di esso introdotte per modulare le prestazioni del materiale.

I vari metodi sintetici da mettere a punto dovrebbero convergere verso la preparazione di un'ampia gamma di materiali in grado di permettere l'ottenimento di vari obiettivi, alcuni dei quali già in parte studiati, altri ancora da esplorare. L'approccio, di tipo sinergico, è in grado di ottimizzare le risorse sviluppando procedure utilizzabili, con opportune varianti, in campi diversi.

Gli obiettivi pratici che si perseguono sono, fra l'altro:

- realizzazione di sensori per biomolecole basati sulla modificazione di nanotubi di carbonio; è già stato realizzato uno studio per la preparazione di un sensore selettivo di epinefrina in fluidi biologici con materiali di questo tipo, e i risultati incoraggiano a proseguire su questa strada, indagando i requisiti strutturali richiesti alle molecole per modularne le proprietà in base alle applicazioni desiderate;
- realizzazioni di superfici nanostrutturate di metalli nobili modificate con azaeliceni otticamente attivi per applicazioni in spettroscopia Raman-SERS, in particolare nella prospettiva di realizzare un sensore portatile di biomolecole per il monitoraggio continuo dei livelli ematici di farmaci antiepilettici;
- realizzazioni di superfici nanostrutturate di metalli nobili modificate con azaeliceni otticamente attivi per applicazioni in spettroscopia SEF, in grado di sfruttare l'intensa fluorescenza degli azaeliceni a scopi analitici;
- preparazione di liquidi ionici modificati in grado di catalizzare reazioni elettrochimiche enantioselettive presso la superficie elettrodica.