

Proposte di TESI aa 2020-2021: Gruppo Materiali Organici Funzionali

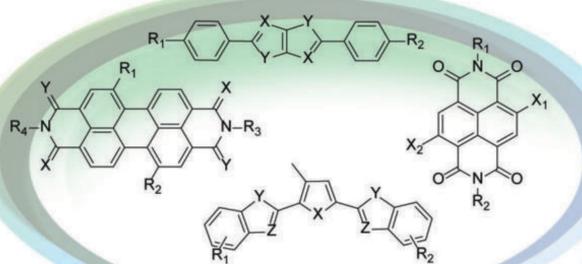
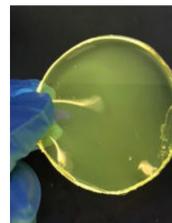
Guido Viscardi, Claudia Barolo, Pierluigi Quagliotto, Nadia Barbero, Andrea Fin

guido.viscardi@unito.it

andrea.fin@unito.it

Synthesis of Functional Dyes and Fluorophores for Smart and High-Tech Applications

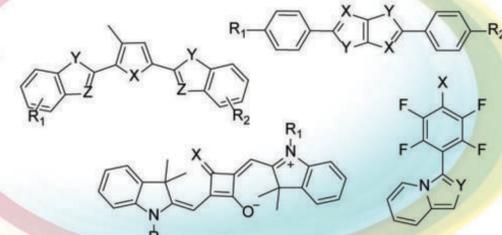
Sensitive Dyes for 3DP



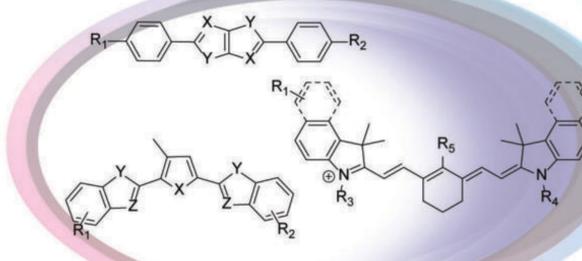
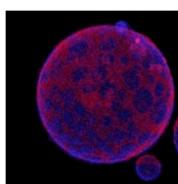
Asymmetric Synthesis

Cross Coupling

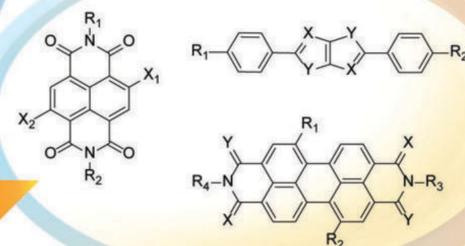
Dyes for High-Tech, Complexations & Exotic Interactions



Cyclization



Functionalization



To see or not to see?

Synthetic Chemical Biology

Multistep Synthesis

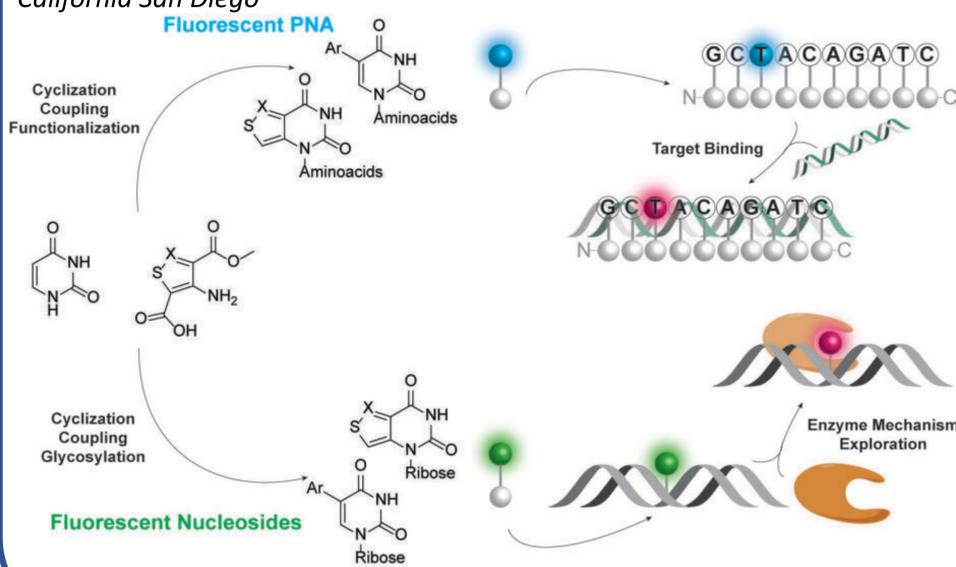
Stable Radical Chromophores?



Fluorescent Nucleobases for Chemical Biology

Nucleic Acids are the core of living system. Understanding how DNA, RNA and nucleobase derivatives operate inside the cells is crucial in biological and medicinal chemistry. Isomorphous biocompatible emissive nucleobases allow to shed light on biomolecular structures as well as on enzymatic pathways without interfering or hampering specific pathways and/or interactions.

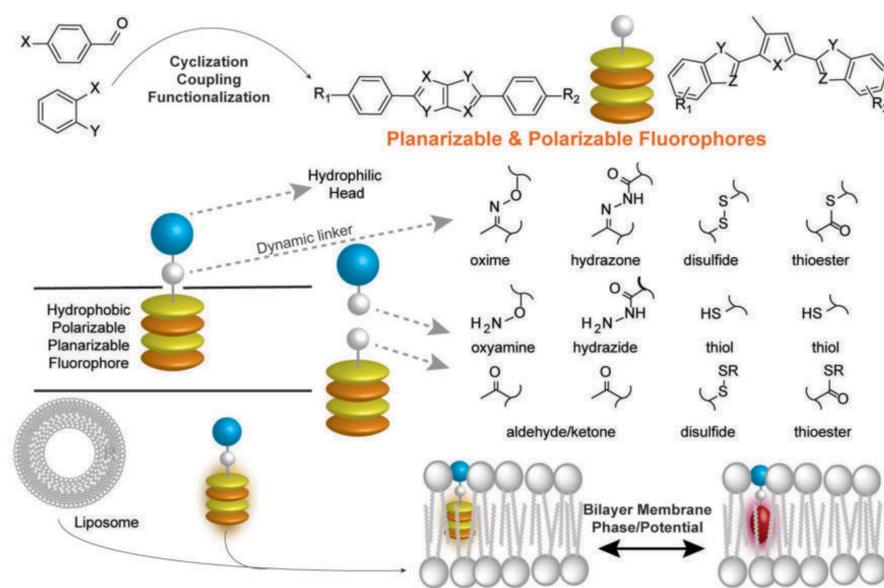
Collaboration: University of Milan, University of Naples, University of California San Diego



Emissive Sensitive Probes for Bioimaging

The cell membrane properties change rapidly over time and have remarkable effects on the interactions with proteins and ion channels, as well as modulate dynamic processes at the interface. Investigate and visualize how the lipids bilayer nature and properties vary over time is fundamental in many aspects of chemical biology and medicinal chemistry.

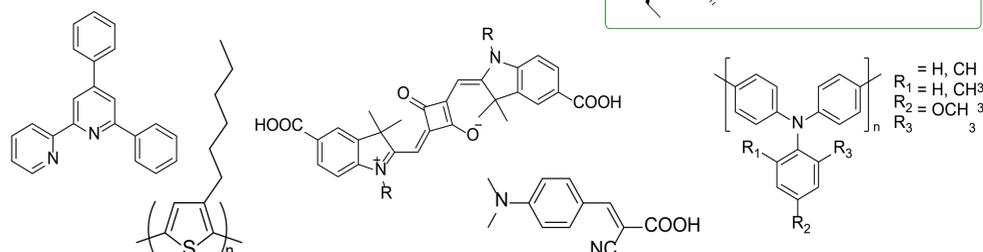
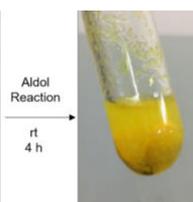
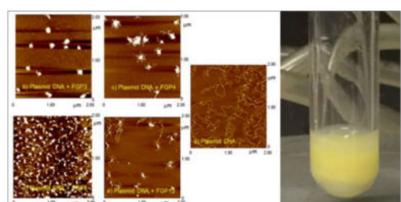
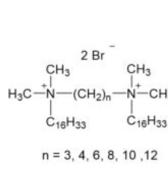
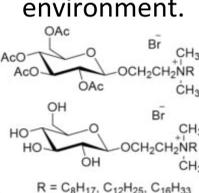
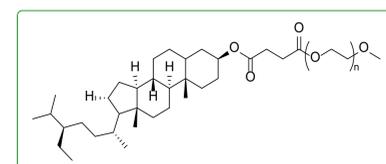
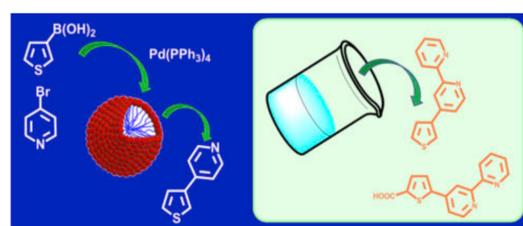
Collaboration: University of Milan, CNR, University of Freiburg



Green Approaches for the Organic Synthesis

The future of chemistry requires to modify completely the synthetic approach for organic compounds, reducing the environmental impact.

Among various alternatives, surfactants and their unique properties in aqueous solution are ideal to replace organic solvents in organic synthesis. Therefore, we are exploring two complementary research lines. The former focuses on the isolation, characterization and application of natural origin surfactants in synthetic procedures, while the latter is addressed on the investigation of Pd-catalyzed reactions in micellar environment.





Università di Torino - Dipartimento di Chimica

Corso di Laurea Magistrale in Chimica



Thesis Proposal: Electron Paramagnetic Resonance Lab

www.epr.unito.it

Mario Chiesa, Stefano Livraghi, Maria Cristina Paganini, Enrico Salvadori
Elena Ghibaudi, Enzo Laurenti

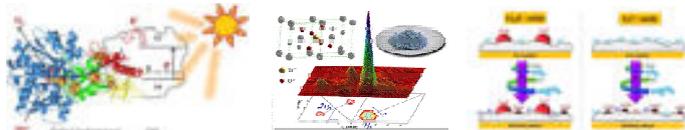


E-mail: mariacristina.paganini@unito.it; Tel. 011 670 7576; mario.chiesa@unito.it; Tel. 011 6707529; stefano.livraghi@unito.it; Tel. 011 6707831; enrico.salvadori@unito.it; Tel. 011 6707575; elena.ghibaudi@unito.it; enzo.laurenti@unito.it; Tel. 011 6707951

Research at the EPR Lab focuses on the synthesis and study of open-shell systems and the role of spin in a broad context with emphasis in inorganic, bioinorganic and solid state chemistry. Spin plays a crucial role in bond-making and bond-breaking events and in chemical transformations and the field has matured from a collection of spectroscopic curiosities to a dynamic and fast-moving enterprise that impacts mainstream research in the fields of catalysis, biochemistry and materials science. The main areas currently available for a research thesis (many of which may involve interdisciplinary collaborations) are highlighted below.

Energy Harvesting and H₂ Production from Water Splitting

Ref.: M. Chiesa, M.C. Paganini, S. Livraghi
Collaboration with: G. Gilardi, F. Valetti Dip. DBIOS, G. Pacchioni Università di Milano Bicocca



The research focuses on the synthesis and characterization of innovative semiconductor oxide-based photocatalysts and hybrid systems involving the use of biocatalysts (hydrogenases) for hydrogen production (water photo-splitting).

Structure and Reactivity of Catalytic Active Sites in Heterogeneous Homogeneous and Enzyme Catalysts

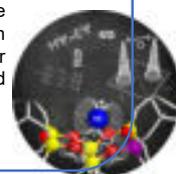
Ref.: M. Chiesa, E. Salvadori

Chemical reactions are controlled by two fundamental parameters, energy and spin of reactants. Spin plays a crucial role in determining the structure and reactivity of heterogeneous, homogeneous and enzymatic catalysts



The focus of this research is on the experimental determination of spin states and spin densities and their impact on chemical reactivity and catalysis.

More details on www.paracat.eu

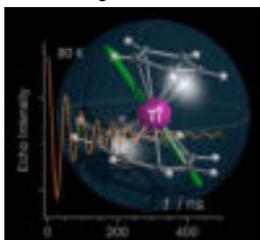


Spinning Around in Transition-Metal Chemistry

Ref.: M. Chiesa, E. Salvadori Collaboration with: L. Sorace, R. Sessoli Università di Firenze.

The great diversity and richness of transition metal (TM) chemistry, such as the features of an open d-shell, opened a way to numerous areas of scientific research and technological applications including the realization of future devices operating on quantum states.

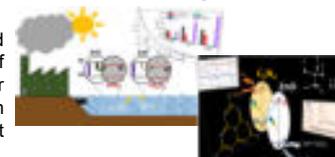
This collaborative project deals with different aspects related to the control of spin-dependent electronic properties. EPR spectroscopy, with emphasis on advanced pulse EPR techniques are used to probe the nature of spin states and electron spin relaxation properties, which are key for the implementation of specific quantum systems for emerging quantum and spintronic devices.



Solar Chemistry & Photocatalysis. Environmental Applications

Ref.: M.C. Paganini and S. Livraghi Collaboration with: P. Calza, G. Magnacca

Photocatalysis is an innovative and powerful method for the abatement of environmental contaminants. In particular the removal of emerging pollutants from water and air is one of the most important challenge of the next future.

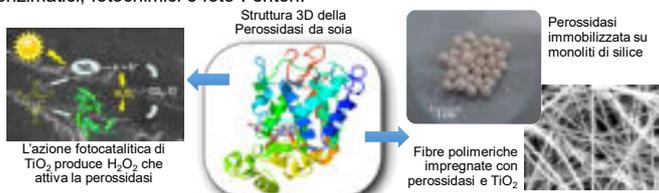


Different synthetic ways will be used: sol-gel, hydrothermal, MW assisted, wet impregnation methods. Synthesized materials with specifically tailored and engineered properties will be fully characterized via XRD, SEM, TEM, UV-Vis, BET and EPR spectroscopy that is used to monitor the fate of charge carriers which play a crucial role in the photocatalytic process.

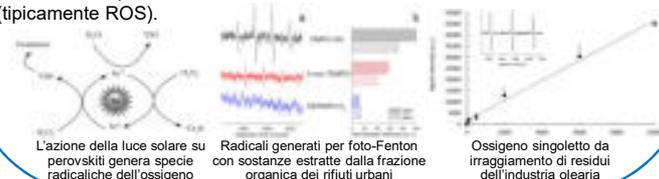
Sistemi ibridi per la rimozione di inquinanti dalle acque

Ref.: E. Laurenti. In collaborazione con: A. Bianco Prevot, P. Calza, G. Magnacca F. Deganello (CNR, Palermo); A. Arqués (Univ. Valencia)

Ciascuno dei metodi di degradazione ossidativa utilizzati per la rimozione degli inquinanti presenti nelle acque urbane o industriali ha dei limiti di utilizzo e/o di applicabilità. Alcuni di questi problemi possono essere risolti attraverso la combinazione sinergica di metodi differenti, ad esempio sfruttando processi enzimatici, fotochimici e foto-Fenton.

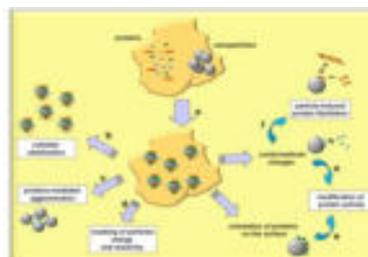


Il progetto si sviluppa attraverso la sintesi di materiali, la preparazione e caratterizzazione di enzimi immobilizzati su supporti solidi di varia natura, la determinazione delle proprietà del sistema nei confronti di molecole-modello e i test su matrici reali. Le tecniche impiegate spaziano da quelle di caratterizzazione dei materiali (BET e FT-IR in particolare) all'uso della spettroscopia UV-visibile e HPLC-MS per le misure di cinetica enzimatica e la caratterizzazione dei prodotti di reazione. La tecnica EPR di spin-trapping viene invece usata per la determinazione della formazione di radicali in soluzione (tipicamente ROS).



Studio dell'interazione proteine-nanomateriali con un approccio multi-tecnica: SDSL-EPR, CD, UV-Vis

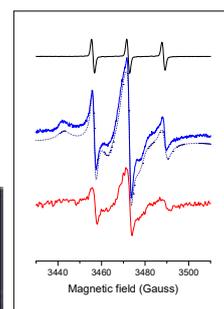
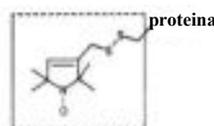
Ref.: E.Ghibaudi In collaborazione con: I.Fenoglio (dip.to Chimica, UniTO)



L'interazione di proteine con i nanomateriali può generare modifiche conformazionali, esposizione/nascondimento di epitopi, variazioni di funzionalità, ecc. Tali processi possono influenzare la risposta biologica degli organismi viventi al nanomateriale. La conoscenza dei determinanti chimico-fisici di tali processi è quindi essenziale nello sviluppo di materiali biocompatibili e sicuri.

OBIETTIVO:

Indagare i meccanismi molecolari di interazione tra alcune proteine modello o peptidi e nanomateriali a diversa carica superficiale, grado di idrofilia e dimensione attraverso l'uso integrato del dicroismo circolare, dell'EPR accoppiato al site-directed spin-labelling (SDSL) e a misure di attività enzimatica.





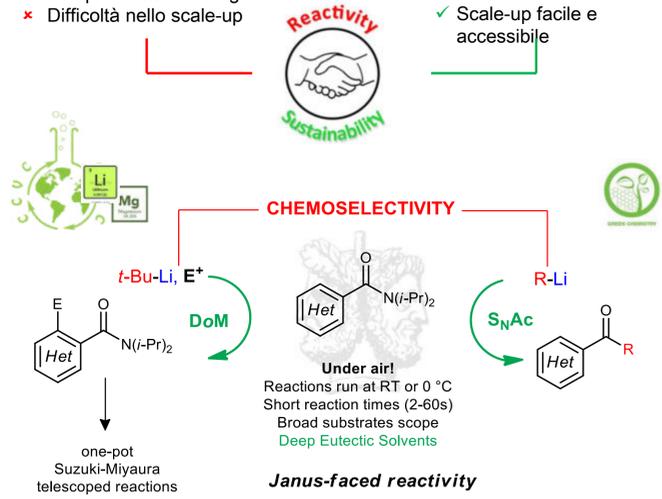
**Cristina Prandi, Vittorio Pace,
Marco Blangetti, Salvatore Baldino**



Chimica organometallica in solventi sostenibili

Reagenti organolitati e sostenibilità: una sinergia «green»

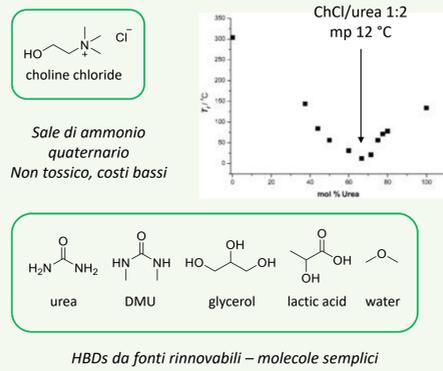
- × Atmosfera inerte
 - × Solventi volatili (VOCs) anidri
 - × Basse temperature (-78 °C)
 - × Tempi di reazione lunghi (h)
 - × Difficoltà nello scale-up
- ✓ T ambiente, all'aria
 - ✓ Tempi di reazione rapidi (s)
 - ✓ No work-up
 - ✓ Possibilità di riciclo
 - ✓ Scale-up facile e accessibile



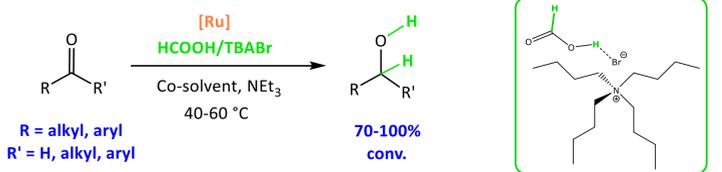
Contatti: cristina.prandi@unito.it marco.blangetti@unito.it



Natural Deep Eutectic Solvents (NaDES)

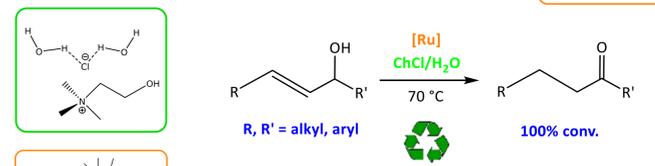


Trasferimento di idrogeno di composti carbonilici



Introduzione del concetto di DES come sorgente di H₂ per reazioni di riduzione catalitiche

Isomerizzazione di alcoli alilici

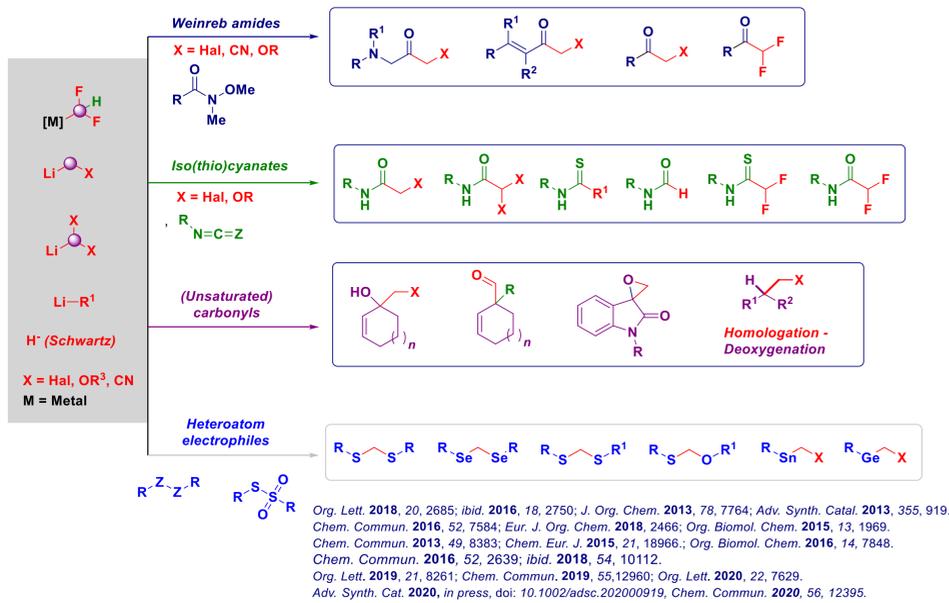


Verso una catalisi da metallo di transizione più sostenibile

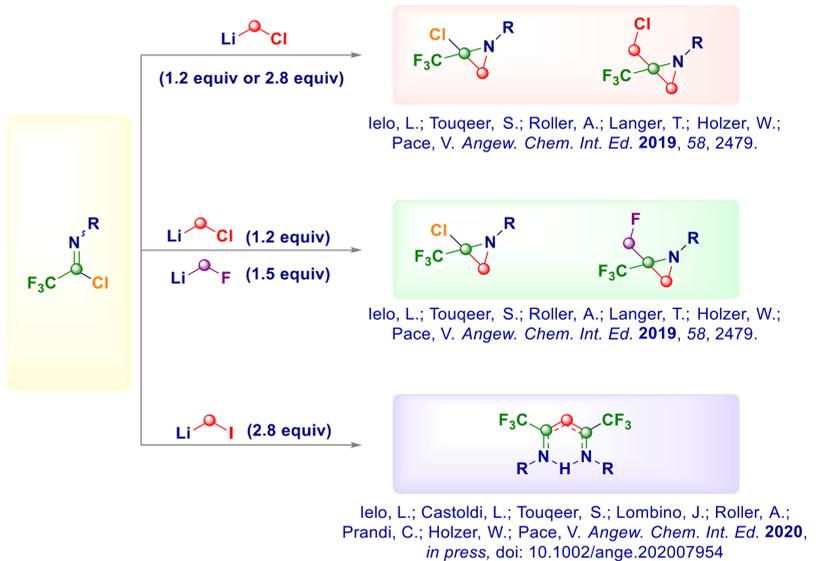
Contatti: salvatore.baldino@unito.it

Homologation Tactics for Assembling Complex Molecular Architectures

Lab's Synopsis



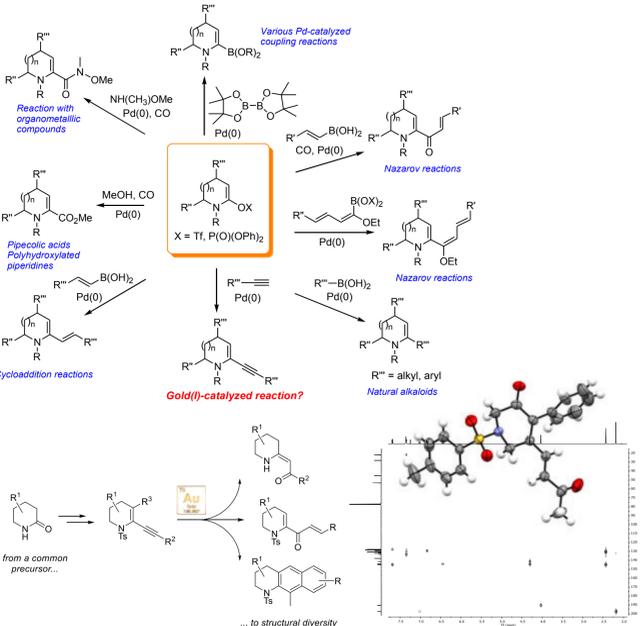
Telescoped Homologations



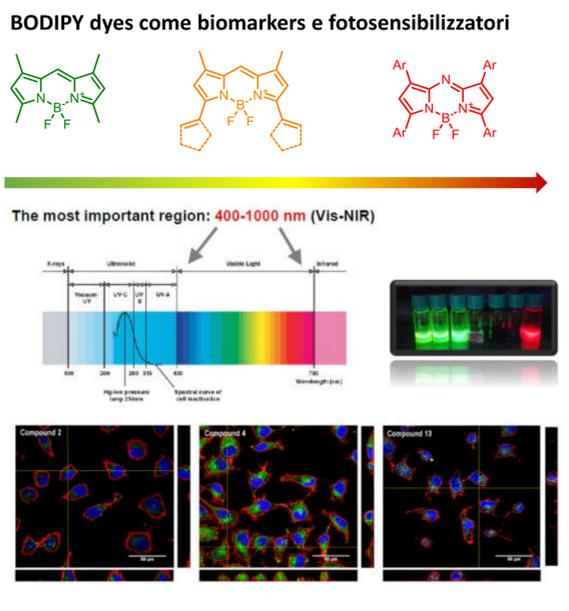
Contatti: vittorio.pace@unito.it; Twitter: @LabPace

Sintesi di prodotti naturali

Catalisi da Oro: accesso a sistemi eterociclici per la sintesi di prodotti naturali

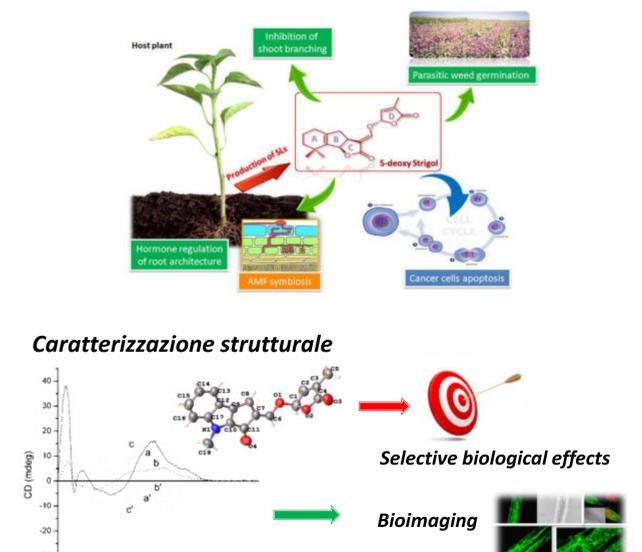


Sintesi di sonde fluorescenti per bioimaging e terapia fotodinamica (PDT)



Sintesi di fitoormoni naturali per applicazioni biomediche

Strigolattoni (SLs): sintesi di analoghi





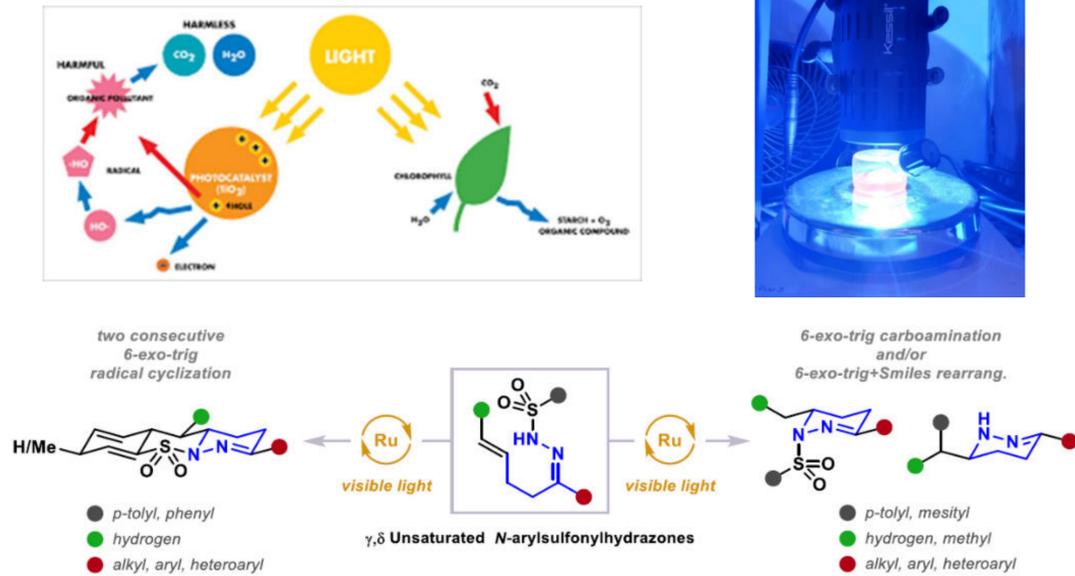
Annamaria Deagostino
Polyssena Renzi

annamaria.deagostino@unito.it



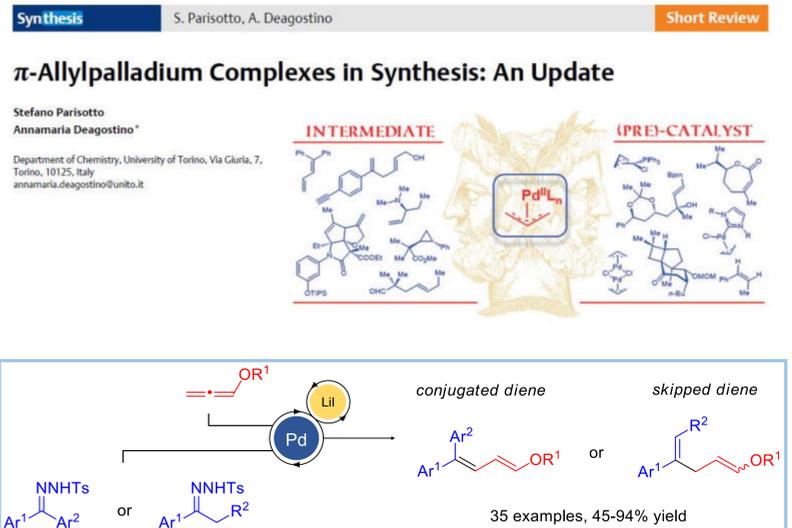
polyssena.renzi@unito.it

Sintesi fotocatalizzate da luce visibile

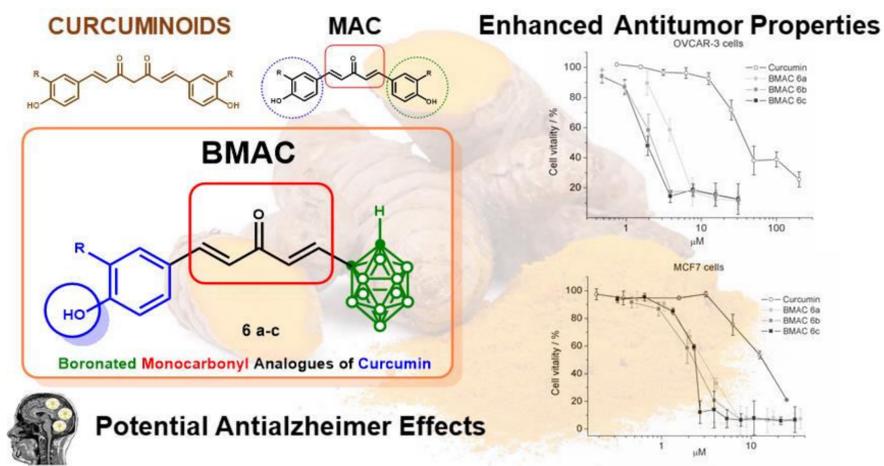


In collaborazione con i Proff. Valter Maurino e Eliano Diana

Complessi di allil Pd come sintoni per molecole altamente funzionalizzate

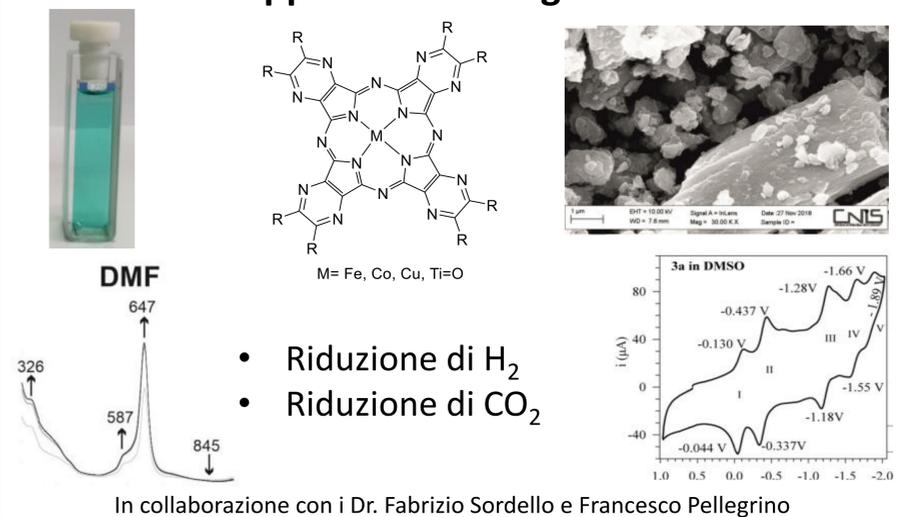


Sintesi di agenti terapeutici per il trattamento di tumori e morbo di Alzheimer's



In collaborazione con la Prof. Simonetta Geninatti Crich

Sintesi e caratterizzazione di complessi pirazino-porfirazinici a base di metalli non nobili per applicazioni energetiche

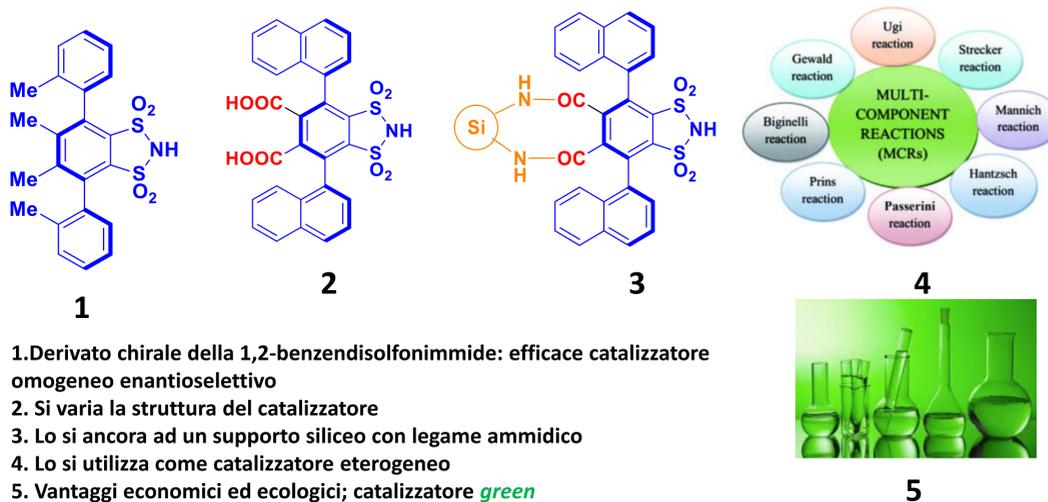


Stefano Dughera

stefano.dughera@unito.it

Catalisi nella sintesi organica

Nuovo catalizzatore chirale eterogeneo acido di Brønsted

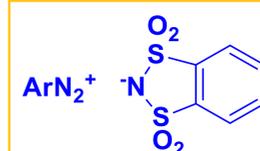


1,2-Benzendisolfonimide



Catalizzatore omogeneo acido di Brønsted: non corrosivo, non volatile, atossico, recuperabile e riciclabile

1,2-Benzendisolfonimidi di arenidiazonio



Sali di diazonio molto stabili

Reazioni di coupling catalizzate da metalli (Au, Cu, Ni) in DES (Deep eutectic solvents)



Proposte di TESI aa 2017-2018

Prof. Glauco Tonachini, Dr. Giovanni Ghigo, Dr. Andrea Maranzana,
glauco.tonachini@unito.it, giovanni.ghigo@unito.it andrea.maranzana@unito.it

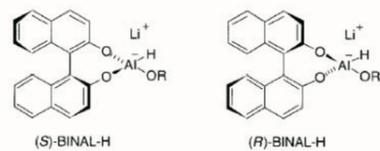
Le tesi proposte consistono nello studio con **metodi quantomeccanici *ab initio*** e DFT delle proprietà **termodinamiche e spettroscopiche** delle specie molecolari e delle loro **interazioni** e dei loro **meccanismi di reazione**.

Reagenti ed ausiliari chirali nelle sintesi stereo- e diastereoselettive

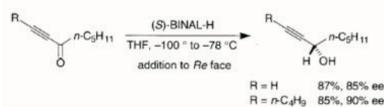
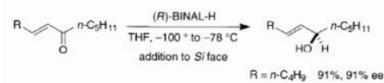
La ricerca si propone in primo luogo di studiare i meccanismi di reazione, con particolare attenzione agli effetti sterici ed a quelli elettronici. In secondo luogo, sulla base di quanto appreso in questa fase, si intende affrontare l'ottimizzazione e la progettazione *in silico* di nuove varianti ad elevata stereoselettività. I sistemi presi in considerazione sono due:

BINAL-H. E' un riducente stereoselettivo di chetoni aromatici derivato da LiAlH₄ e dal binaftolo BINOL.¹

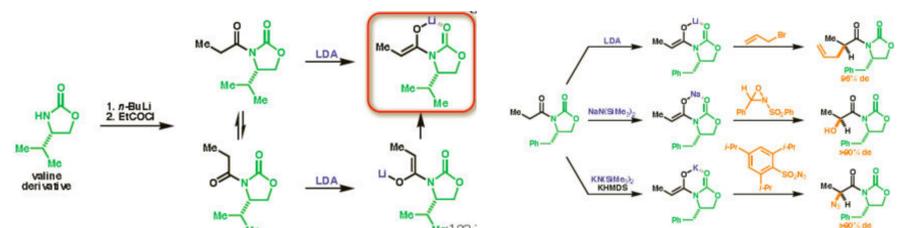
Grazie all'atropisomeria si presenta come una coppia di enantiomeri.



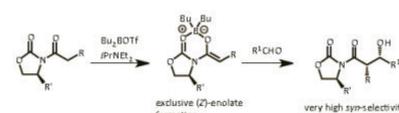
L'eccesso enantiomerico, sebbene abbastanza buono, non è eccezionale. Ci si propone di migliorarlo applicando variazioni strutturali al riducente.



Oxazolidinoni di Evans. Sono ausiliari chirali usati nelle α -funzionalizzazioni stereoselettive di acidi carbossilici.²



Gli oxazolidinoni di Evans sono stati impiegati anche nelle addizioni nucleofile diastereoselettive alle aldeidi.

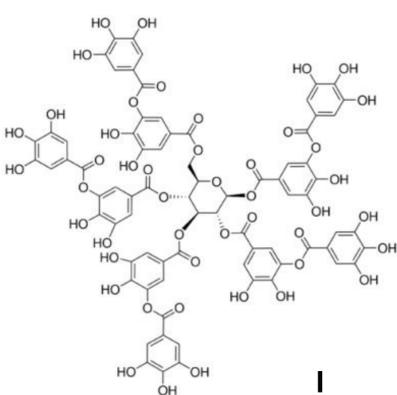


In entrambe le applicazioni ci si propone di migliorare la stereoselettività.

¹ J. M. Brunel *Chem. Rev.* **2007**, *107*, PR1-PR45; ² D. A. Evans, T. C. Britton, R. L. Dorow, J. F. Dellaria *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6395-6399.

Modelli dell'acido tannico: proprietà chelanti, acidità e proprietà spettroscopiche.

In collaborazione col Prof. Davide Vione e la Dott. Silvia Berto



L'acido tannico (I) è una forma di tannino idrolizzabile.¹ È costituito da una molecola di D-glucopiranosio i cui gruppi ossidrilici sono esterificati da 2-12 molecole di acido gallico. Ha proprietà anti-ossidanti, antibatteriche, antivirali ed emostatiche.

In merito alle proprietà dell'acido tannico, ci si propone di:

- ✓ Definire la capacità sequestrante di cationi metallici;
- ✓ Razionalizzare le proprietà acide (Figura A);
- ✓ Interpretare le proprietà spettroscopiche (Figura B).

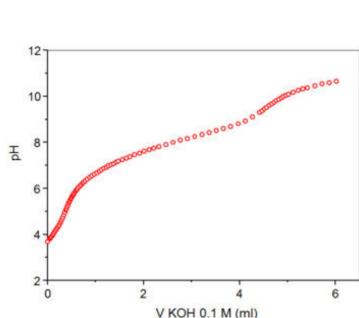


Figura A

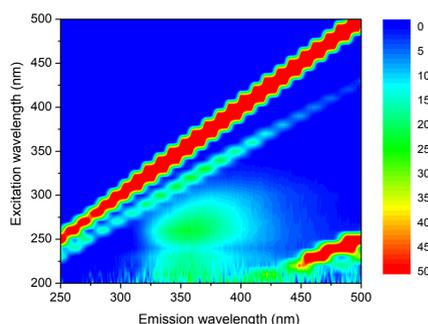
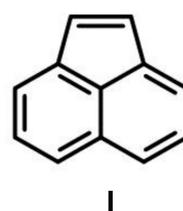


Figura B

¹ K. Khanbabaee, T. van Ree, *Nat. Prod. Rep.* **2001**, *18*, 641-649

Degradazione troposferica dell'acenaftilene ad opera di O₃, OH, ¹O₂ e NO₃



L'acenaftilene (I) è un idrocarburo policiclico aromatico formato durante processi combustivi di vario genere. Insieme ai suoi derivati è importanti per l'impatto sull'ambiente e sulla salute.

Studi sperimentali¹ mostrano che la maggior parte dei prodotti di ossidazione sono semi-volatili e che i prodotti idrossilati e nitro-derivati rappresentano solo una parte minore dei cammini di reazione. Le cinetiche di reazione, i meccanismi di reazione, le strutture dei prodotti di ossidazione, (e anche il carattere mutageno dei derivati), sono in parte ancora sconosciuti e rappresentano un importante obiettivo della ricerca.

Ci si propone di studiare la degradazione troposferica dell'acenaftilene ad opera di O₃, OH, ¹O₂ e NO₃.

L'analisi della superficie di energia potenziale condurrà a spiegare la formazione dei nitroderivati e dei derivati ossigenati di I sia in fase omogenea (I in fase gas) sia in fase eterogenea (I adsorbito su particolato).

¹ S. Zhou, J. C. Wenger, *Atmospheric Environment*, **2013**, *75*, 103-112



SURFIN

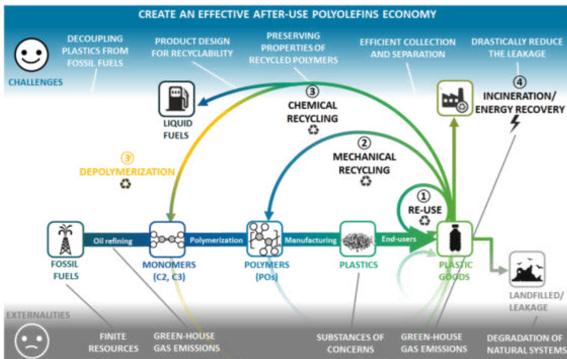
The activities of the group are devoted to the **synthesis, characterization and testing of functional materials** mostly applied in the area of **heterogeneous catalysis and photo-catalysis, sensors for gases and volatile species, materials for selective adsorption/separation or storage of molecules interesting in the energy sector, materials for circular economy, materials for activation of simple molecules essential for the life development.** The common approach is the combined use of a large variety of experimental approaches to characterize the materials in terms of their structure, texture, morphology, adsorption or absorption capacities, interaction energy, reactivity (in model and in real conditions). In order to allow these activities, a devoted platform of experimental tools (measuring cells and experimental protocols) have been specifically developed.

TECHNIQUES: Powder X-ray Diffraction; Inelastic Neutron Scattering; Microscopies (HRTEM; SEM; AFM); Infrared spectroscopy; Raman Spectroscopy, UV-Vis-NIR spectroscopy; X-Ray Absorption and emission spectroscopies (XAS and XES); Volumetric, gravimetric and thermogravimetric techniques; Catalytic and photo-catalytic tests; Use of *ab initio* codes (Gaussian and CRYSTAL) to simulate the structure and the reactivity of the active sites

Topic: CATALYTIC RECYCLING OF POLYOLEFINS TO OLEFINS

Supervisors: E. Groppo, V. Crocellà, G. Ricchiardi

Available: immediately



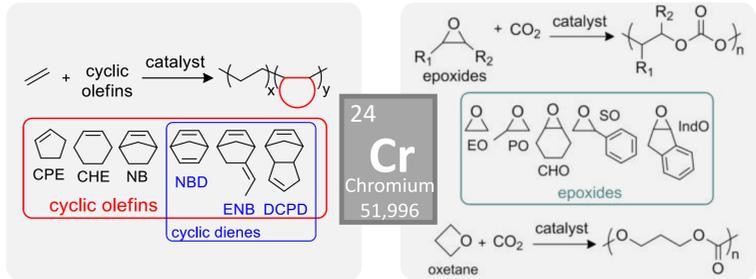
Objectives: developing new catalysts for degrading polyolefins to olefins and understanding their working principles.

Approaches: Synthesis and characterization of porous materials with acidic functions. Exploration of their behaviour in the catalytic degradation of polyolefins to gaseous products and in particular olefins.

Topic: CHROMIUM CATALYSTS FOR FUNCTIONAL POLYMERS

Supervisor: E. Groppo

Available: immediately



In collaboration with:



Objectives: characterizing homogeneous and heterogeneous Cr-based catalysts for addressing two key targets in the New Plastic Economy: a) the production of aliphatic polymers with high performance and increased durability (cyclic olefin copolymers), and b) the development of polymers from renewable resources and biodegradable (polycarbonates from coupling of CO₂ and epoxides).

Approaches: *In-situ* and operando IR and UV-Vis spectroscopies.

Topic: METAL NANOPARTICLES FOR CATALYSIS

Supervisors: E. Groppo

Available: immediately



In collaboration with:



OBJECTIVES: Determination of the nature of the active site and disclosure of the reaction mechanism in order to develop better catalysts.

Approaches: *In-situ* and operando approaches: Infrared spectroscopy (IR); X-Ray Absorption spectroscopy (XAS); Neutron inelastic scattering; catalytic tests; microcalorimetry of adsorbed probes.

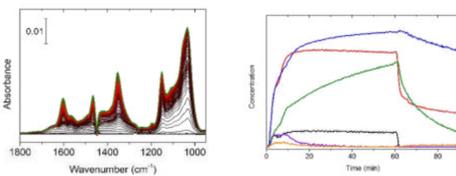
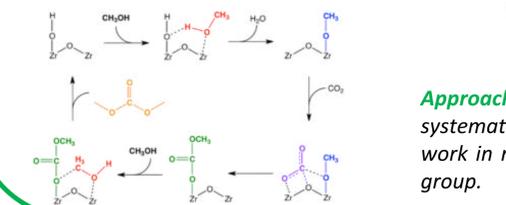
Topic: VALORISATION OF CO₂ VIA NON REDUCTIVE PATHWAY ORGANIC CARBONATES

Available from: Dec. 2020

Supervisors: M. Signorile V. Crocellà

DESCRIPTION: CO₂ is pheric pollutant due to its disproportional disposal from human activities. The conversion of CO₂ to chemicals is thus a valuable strategy to contrast the climate crisis while producing molecules useful for our industry. Within this paradigm, carbonates are interesting molecules because of their increasing market share. This project will focus on the study of ZrO₂-CeO₂ mixed oxides as catalysts for the direct reaction of CO₂ with methanol to produce dimethyl carbonate.

OBJECTIVES: To understand the effect of Ce as dopant on the reaction mechanism of the direct reaction of CO₂ with methanol to produce dimethyl carbonate.



Approaches: *in situ* and operando IR spectroscopy on a systematic set of ZrO₂-CeO₂ mixed oxides. Complementary work in respect to a PhD project presently running in the group.

Topic: IDENTIFYING THE FORMATION OF DEFECT SITES IN DOPED LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (LDH)

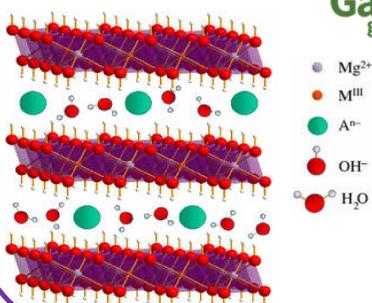
DESCRIPTION class of layered structure with exchangeable intercalated anions, which have attracted increasing interest in the field of catalysis. The properties of the material can be tuned by ion exchange and by dehydration-rehydration cycles. A LDH sample with Mg/Al (4:1) was modified by successive dehydration-rehydration cycles with Al³⁺ solutions, resulting in an increase of the catalytic activity in the Aldol condensation reaction.

In collaboration with Technion – Israel Institute of Technology



Supervisor: G. Berlier

Available from: December . 2020



OBJECTIVES: To investigate the nature of defects in the basal plane of the LDH, which are responsible for the catalytic activity in the Aldol reaction

Approaches: *In situ* infrared spectroscopy to follow the changes in OH surface groups and intercalated anions as a consequence of dehydration-rehydration cycles. Use of probe molecules for investigation of surface defects

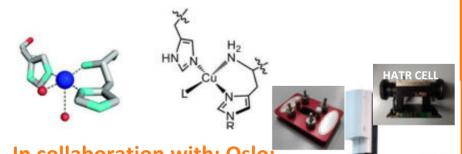
Topic: UNREVELLING THE SECRETS OF CU-BASED CATALYST FOR C-H ACTIVATION (CUBE)

Available from: December 2020

Supervisors: S. Bordiga M. Signorile

DESCRIPTION: Cu-based catalysts are excellent candidates for the direct conversion of alkanes to the corresponding alcohols, a process that could shift the paradigm of alcohols production toward a more sustainable and bioeconomical route. For this purpose, metal-organic frameworks (MOFs), based on Cu-functionalized ligands, have been suggested. In this work line, a full understanding of the redox properties of Cu-functionalized ligands suitable to make MOFs is a fundamental step.

OBJECTIVES: i) To be able to follow the redox cycle of Cu(II)/Cu(I) complexes disclosing the structure of the species, ii) ii) to propose the local environment of the active site; iii) to see the effects upon changing the oxidant/reductant agents. iv) to quantify the amount of Cu species involved in the reaction.



In collaboration with: Oslo; Max Plank and NMBU

Approaches: Use of *in situ* and operando spectroscopies on Cu-complexes (UV-Vis; IR; Raman) combined with GC analysis to follow the target reaction. Possibility to combine molecular modelling activities. Complementary work in respect to a PhD project presently running in the group



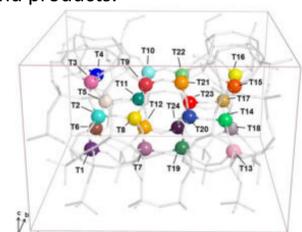
Topic: Hierarchically structured Ti-doped zeolite catalysts.

Supervisors: F. Bonino, V. Crocellà

Available from: March 2020

DESCRIPTION: A promising field in heterogeneous catalysis is represented by the production of hierarchical zeolites, able to overcome the major drawbacks related to the dimensions of the zeolitic micropores. Ti-doped zeolites are extensively utilized as catalysts in industrially important oxidation reactions in the presence of H₂O₂ as oxidizing agent. The employment of hierarchical Ti-zeolite materials would help to catalyze oxidation reactions with bulky reactants, overcoming the rate of intracrystalline diffusion for reactants and products.

OBJECTIVES: Synthesis of hierarchical Ti-zeolites. Advanced characterization to achieve a deep knowledge of the structural arrangement and how the zeolitic lattice is disposed in the multi-level porous system. Evaluation of the effect of the synthetic route on the Ti insertion into the framework and spectroscopic characterization of Ti species.



Approaches: Synthesis and multi-technique characterization *in situ* and operando conditions.



Proposte di tesi in Chimica Analitica

Eugenio Alladio Silvia Berto Alessandra Bianco Prevot Marco Vincenti

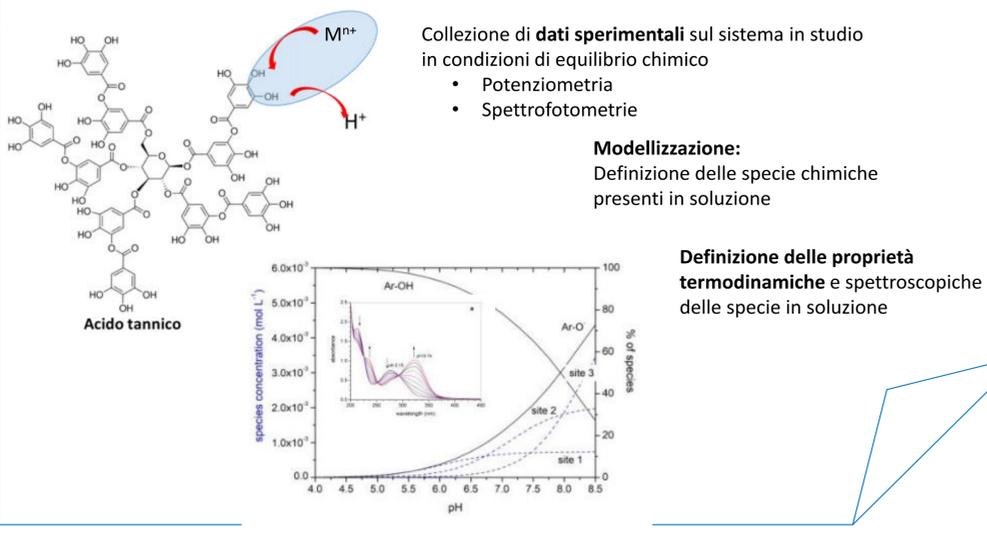
Speciazione in soluzione

Modelli chimici per lo studio dell'interazione di molecole organiche con cationi metallici

Berto Silvia
 e-mail: silvia.berto@unito.it

- Obiettivi**
- ✓ Definire la **capacità sequestrante** di un legante rispetto a cationi metallici
 - ✓ Individuare specifiche **caratteristiche strutturali** del legante che determinano la sua capacità di interazione con i cationi metallici
 - ✓ Studiare **soluzioni multicomponente** per la determinazione della distribuzione di un elemento tra definiti specie chimiche

I fluidi naturali e biologici sono matrici complesse contenenti un gran numero di specie con caratteristiche e concentrazioni variabili. Il riconoscimento molecolare e la complessazione selettiva di specie ioniche in acqua sono processi chiave che controllano molti fenomeni biologici e sono cruciali per la comprensione di questioni ambientali critiche (tossicità delle specie e biodisponibilità).

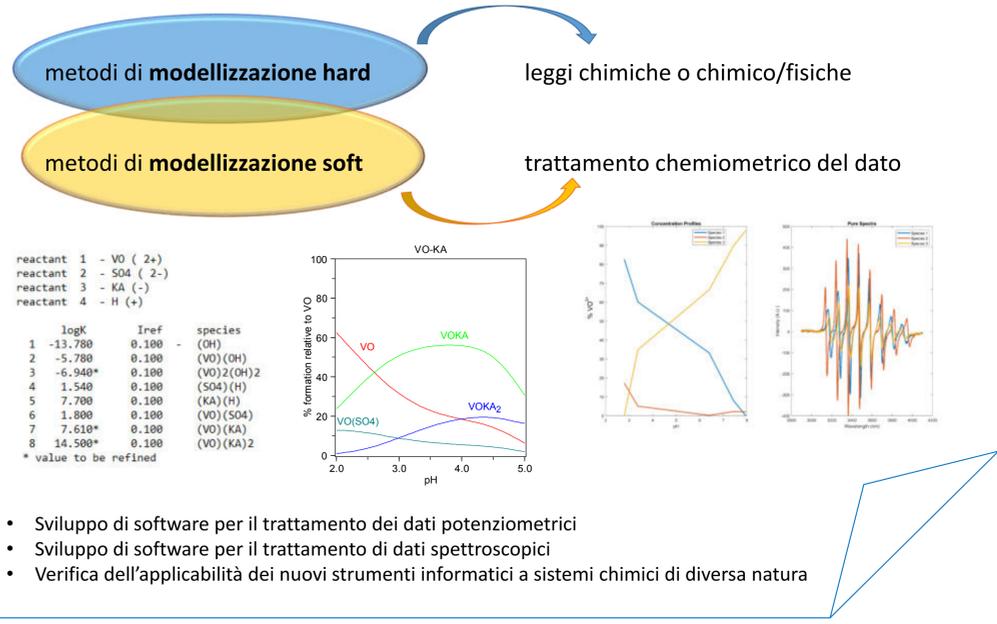


Sviluppo di strumenti informatici per la speciazione in soluzione

Alladio Eugenio, Berto Silvia, Vincenti Marco
 e-mail: silvia.berto@unito.it; eugenio.alladio@unito.it; marco.vincenti@unito.it

- Obiettivi**
- ✓ Sviluppo di strumenti informatici per la modellizzazione e la determinazione delle costanti di formazione delle specie chimiche in soluzione
 - ✓ Applicazione delle tecniche chemiometriche allo studio di speciazione in soluzione

La forma chimica in cui i cationi metallici si trovano in vari fluidi naturali dipende strettamente dalla loro capacità di interagire con le molecole leganti presenti nel sistema. Lo studio di tali interazioni in sistemi multi-specie prevede la definizione di un modello chimico che definisca le specie presenti in soluzione e la loro stabilità. L'analisi del dato sperimentale attraverso software dedicati è di primaria importanza.



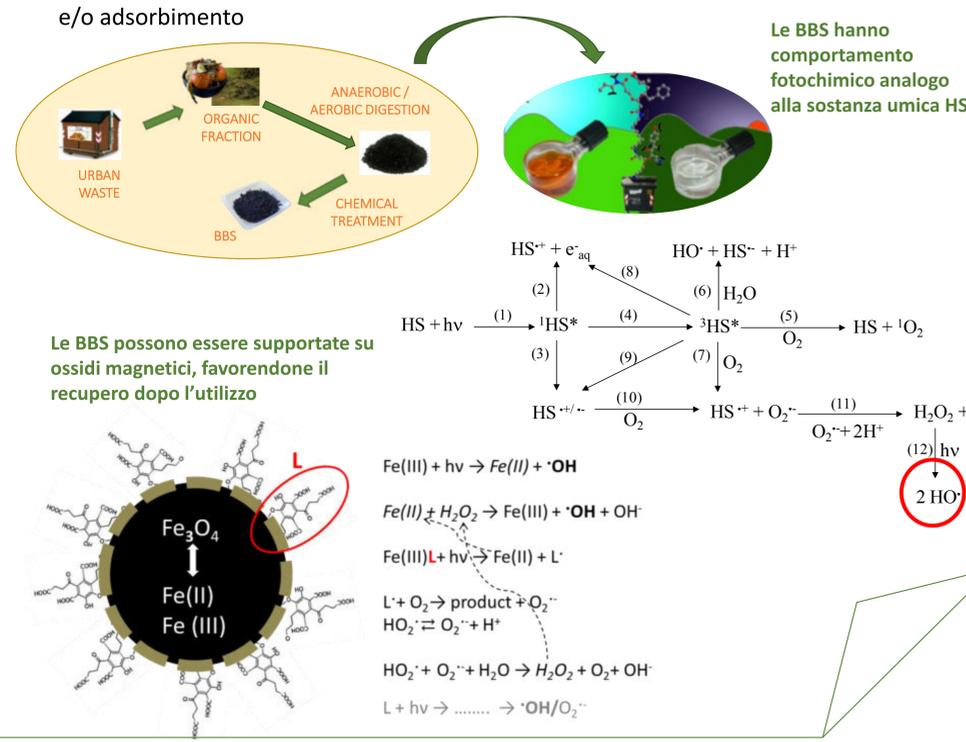
- Sviluppo di software per il trattamento dei dati potenziometrici
- Sviluppo di software per il trattamento di dati spettroscopici
- Verifica dell'applicabilità dei nuovi strumenti informatici a sistemi chimici di diversa natura

Chimica analitica per l'ambiente

Applicazioni ambientali di materiali derivati da biomasse residuali (BBS)

Alessandra Bianco Prevot
 e-mail: alessandra.biancoprevot@unito.it

- Obiettivi**
- ✓ Isolare sostanze organiche di tipo «simil-umico» (**bio-based substances, BBS**) a partire da biomasse residuali, principalmente rifiuti organici urbani trattati preliminarmente in modo anaerobico e/o aerobico (ad es.: compost)
 - ✓ Caratterizzare le BBS (gruppi funzionali, carica superficiale, dimensioni, proprietà tensioattive, capacità complessante...)
 - ✓ Studiare la capacità delle BBS di produrre specie radicaliche sotto irraggiamento
 - ✓ Applicare le BBS per la rimozione di inquinanti emergenti mediante fotodegradazione e/o adsorbimento



Sviluppo di sensori elettrochimici per la determinazione di inquinanti emergenti nelle acque

Berto Silvia
 e-mail: silvia.berto@unito.it

- Obiettivi**
- ✓ Sviluppare sensori elettrochimici in grado di individuare e quantificare selettivamente inquinanti emergenti dispersi nelle acque superficiali.

Inquinanti emergenti: «sostanze chimiche prive di uno status normativo e che hanno un impatto sull'ambiente e sulla salute umana poco noti»

Appartengono alla categoria degli inquinanti emergenti: farmaci, prodotti per la cura personale (PPCPs), additivi industriali, steroidi, ormoni...

I metodi di analisi convenzionali per la determinazione di questi inquinanti prevedono l'uso di tecniche separative interfacciate a rivelatori di massa (HPLC-MS). La loro gestione è però costosa e di non semplice utilizzo. Si ricercano quindi **tecniche alternative**, che possano essere più semplici ed economiche, adatte per analisi di screening e applicabili ad un alto numero di campioni. Con questo obiettivo sono stati sviluppati **metodi elettrochimici**.

Individuazione di metodi di attivazione di elettrodi solidi per la rivelazione di a specifici inquinati

- Attivazione elettrochimica
- Elettropolimerizzazione
- Funzionalizzazione con polimeri a stampa molecolare

Caratterizzazione delle proprietà del sensore

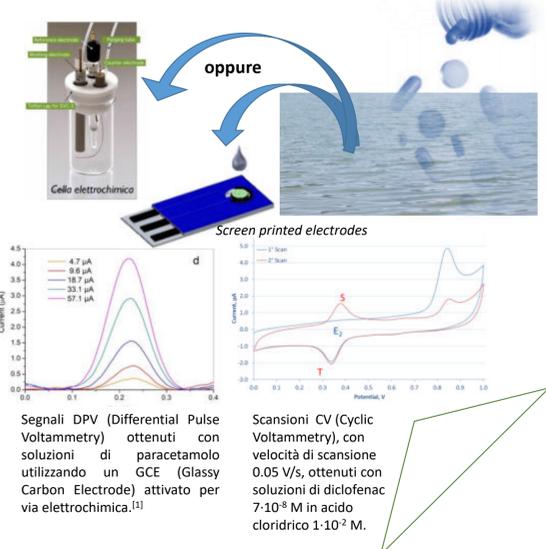
- Comprensione dei meccanismi di interazione elettrodo/analita
- Studio della superficie attiva

Ottimizzazione delle condizioni di misura

- Disegno Sperimentale

Valutazione dell'efficienza e della stabilità del sensore

- Selettività
- Sensibilità
- Linearità della risposta





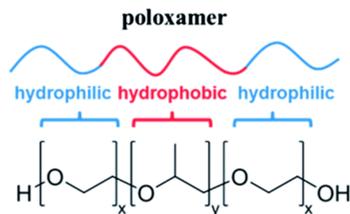
Proposte di TESI Gruppo Materiali Polimerici

F. Trotta, P. Bracco, D. Scarlone, M. Zanetti, M. P. Luda, V. Brunella

E-mail: valentina.brunella@unito.it

Polimeri sensibili alla temperatura per il rilascio controllato di farmaci

in collaborazione con Prof.ssa Gallarate / Dott.ssa Sapino



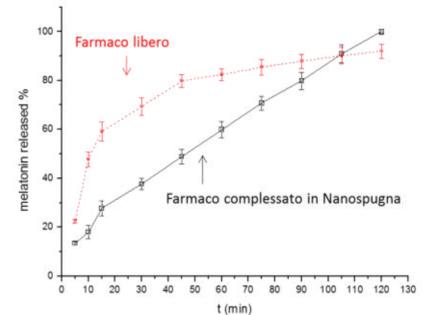
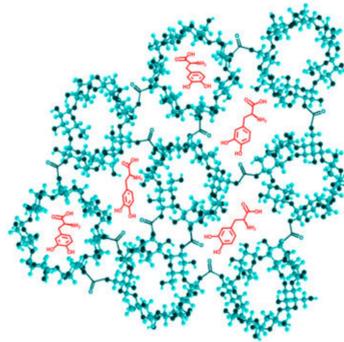
Scopo: sviluppare idrogeli polimerici in grado di trasportare farmaci per iniezione intravitale.

Diversi polimeri *thermoreponsive* verranno considerati, partendo di *poloxamers*, noti come Pluronic®, che possono subire una transizione sol-gel in acqua all'aumentare della temperatura.

Inoltre, si considererà anche il poli (N-isopropil acrilammide) (PNIPAAm), che subisce transizioni legate alla formazione di legami idrogeno al variare della temperatura.

Sintesi di Nanospugne per il rilascio controllato di farmaci

in collaborazione con Prof.ssa Cavalli / Prof. Lembo



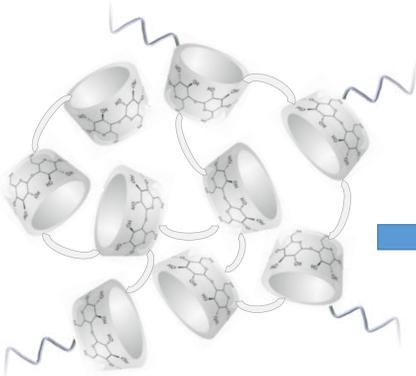
- Protezione del farmaco dalla degradazione
- Rilascio del farmaco attraverso cinetiche controllate
- Rilascio mirato del farmaco



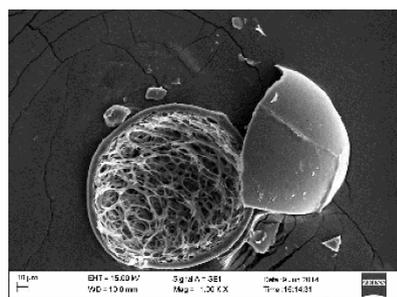
Aumento della biodisponibilità e dell'efficacia del farmaco
Riduzione degli effetti collaterali

Preparazione e caratterizzazione di materiali carboniosi assorbenti

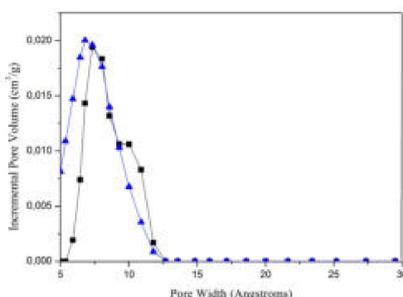
in collaborazione con Prof.ssa Bordiga / Prof.ssa Magnacca



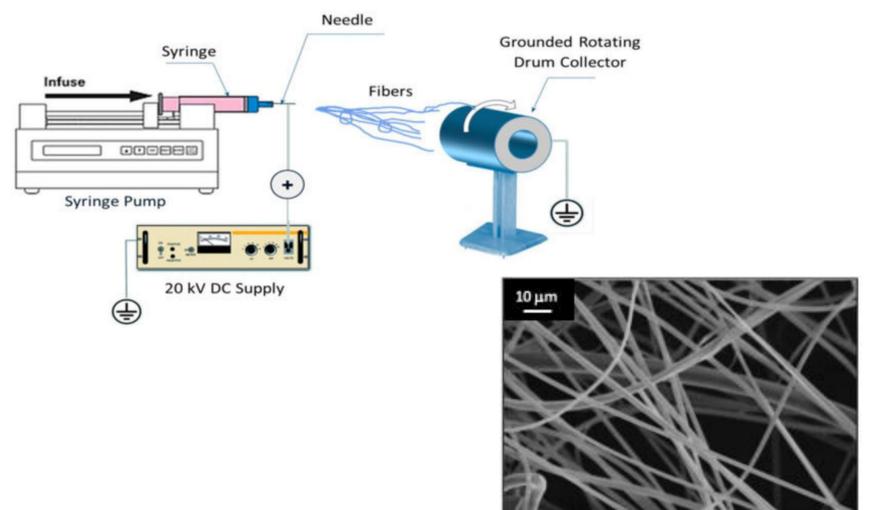
Dextrin Nanosponge



Mesoporous Carbon hollow particles



Elettrospinning



- Ottenere micro/nano fibre di nanospugne, oligosaccaridi insolubili
- Rilascio controllato di farmaci
- Filtri attivi
- Ossidi drogati carbonio da electrospinning di polimeri char former (in collaborazione con Dr.ssa Manzoli / Dr.ssa Morandi)



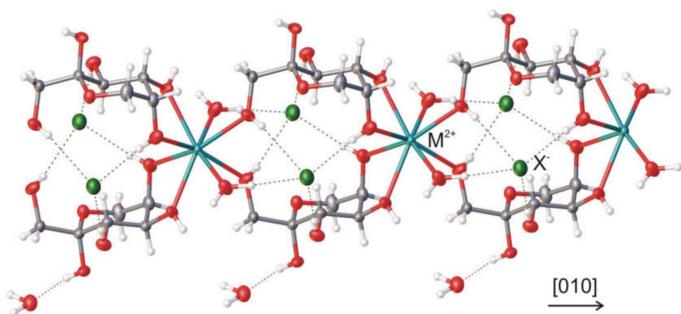
Proposte di TESI a.a. 2017-2018 : Gruppo Materiali Inorganici

Prof.ssa P. Antoniotti, Prof.ssa P. Benzi, Prof.ssa D. Marabello, Prof. E. Diana

E-mail: paola.antoniotti@unito.it, paola.benzi@unito.it; domenica.marabello@unito.it ;
eliano.diana@unito.it

Nuovi MOF (Metal Organic Frameworks) a base di zuccheri e sali inorganici per lo sviluppo di sensori biologici e per la radioterapia

Prof.ssa. D. Marabello, Prof.ssa P. Antoniotti e Prof.ssa. P. Benzi



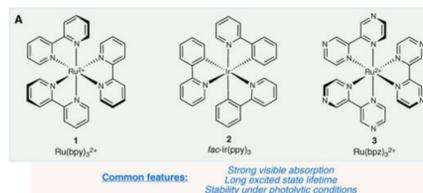
Sintesi, cristallizzazione, caratterizzazione spettroscopiche e diffrattometriche di nanoparticelle antitumorali per la radioterapia e caratterizzazione delle proprietà ottiche mediante calcoli ab-inizio e misure sperimentali di ottica non lineare.

In collaborazione con: Dipartimento di Scienza e Tecnologia del farmaco, Dipartimento di Fisica e Università degli Studi di Milano

Sintesi di composti organometallici per la fotocatalisi organica nel visibile

Prof. E. Diana

- Studio e sintesi di complessi di rutenio(II) ed iridio(III) omolettici o eterolettici per la catalisi ossidativa di centri azotati. La tesi verterà principalmente sull'ottenimento di complessi nuovi o di letteratura, in condizioni ambiente o controllate, modulando le proprietà ossidoriduttive nello stato eccitato del complesso tramite le caratteristiche del legante.
- Lo studio di nuovi leganti verrà sviluppato tramite la sintesi e la modellizzazione DFT degli stessi.
- La sintesi dei complessi sarà indirizzata ad ottenere specifiche geometrie e chiralità desiderata.



INDIVIDUAZIONE del CATALIZZATORE

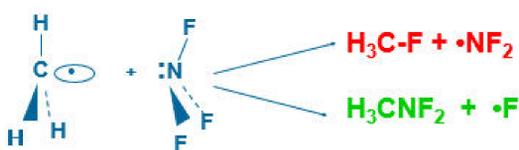
- Progettazione dello stato eccitato tramite la scelta della coppia metallo-legante
- Definizione delle peculiarità strutturali desiderate e le procedure sintetiche conseguenti

SINTESI e CARATTERIZZAZIONE

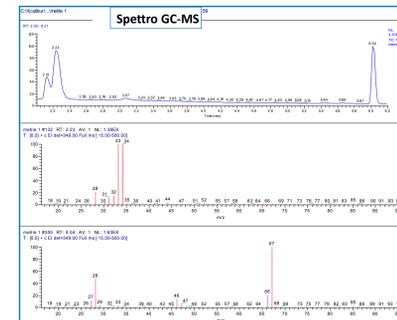
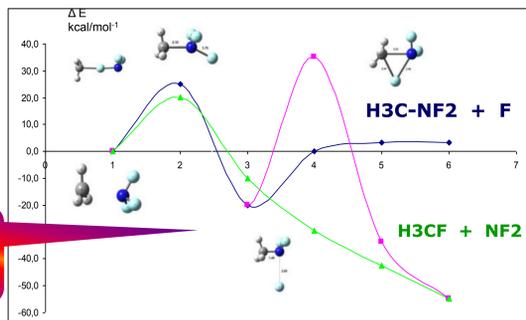
- Sintesi dei leganti
- Sintesi dei complessi mediante tecniche della chimica organometallica e di coordinazione
- Caratterizzazione tramite tecniche spettroscopiche e diffrattometriche

Studio sperimentale e teorico di meccanismi di reazione.

Prof.ssa P. Antoniotti e Prof.ssa P. Benzi

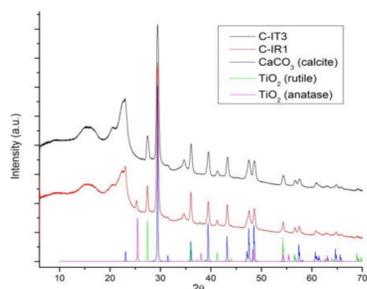


Energies: MRCI/6-311G(d,p)
Geometries: CASSCF/631G(d)



Sviluppo di tecniche di indagine per l'analisi di materiali di interesse forense e alimentare.

Prof.ssa. D. Marabello e Prof.ssa. P. Benzi



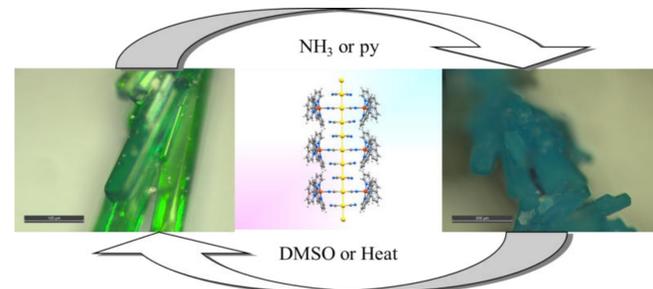
Sviluppo di tecniche analitiche combinate per l'individuazione rapida di stupefacenti, farmaci e anticrittogramici in bevande e alimenti commerciali.

In collaborazione con: Polizia Scientifica di Torino

Sintesi e caratterizzazione di polimeri di coordinazione utilizzati come nuovi materiali funzionali.

Prof. E. Diana

Studio di polimeri di coordinazione con determinate caratteristiche strutturali, quali vuoti o presenza di siti attivi, intesi ad essere utilizzati in successivi test in presenza di gas, molecole volatili quali solventi bassobollenti, o molecole reattive, per possibili applicazioni in catalisi eterogenea o sensoristica (vapocromismo).



PROGETTAZIONE

Chimica Reticolare e analisi dei Databases cristallografici per l'identificazione dei connettori e dei centri metallici adatti

SINTESI e caratterizzazione

- Sintesi dei leganti
- Sintesi con differenti tecniche del polimero di coordinazione
- Caratterizzazione spettroscopica e cristallografica

TEST IN SITU

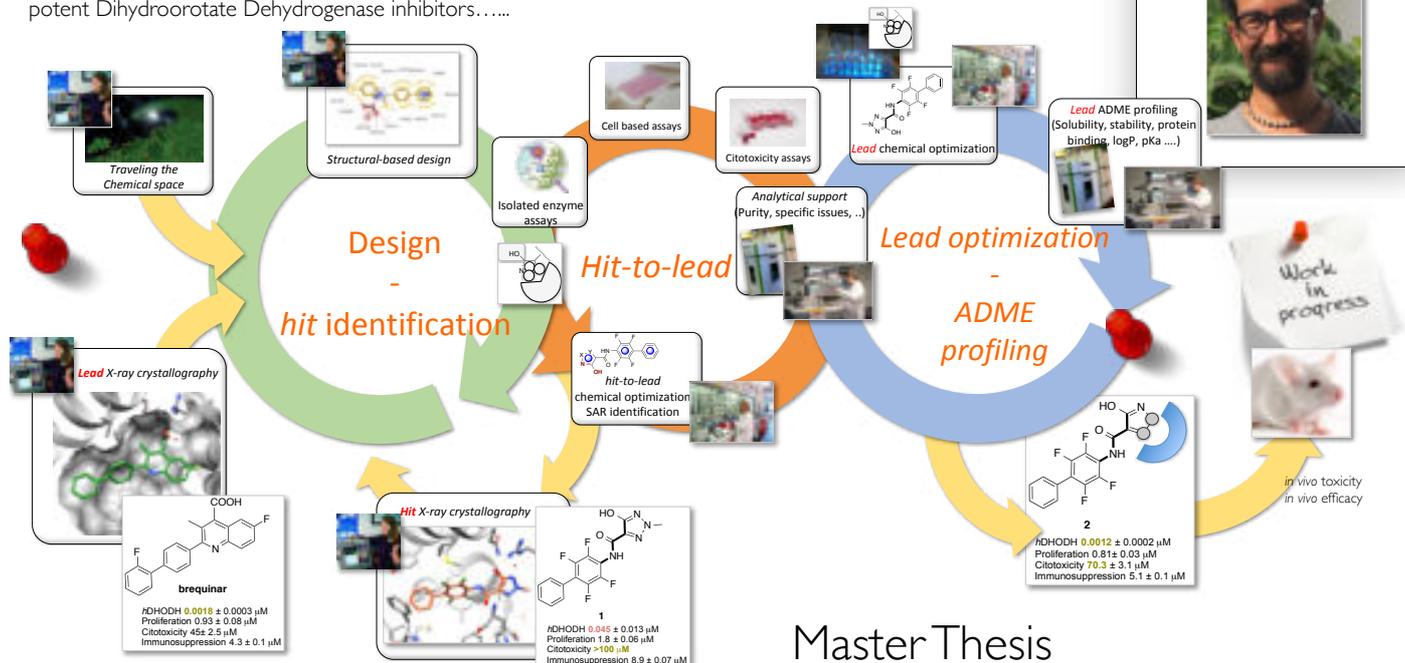
- Test in presenza di gas
- Test in presenza di reattivi
- Caratterizzazione degli effetti sul polimero di coordinazione delle molecole

Drug Design at MEDSynth group

Marco L. Lolli



The design of biologically active molecules is a challenging task that expose the chemist to a multicultural environmental, opening by reflex his/her mind. In the following the pathways we recently followed for the design of potent Dihydroorotate Dehydrogenase inhibitors.....



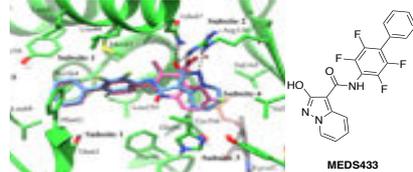
Master Thesis

Master Thesis - Organic synthesis / Medicinal Chemistry

Targeting Leukemia

Acute myelogenous leukemia (AML) is a clinically most devastating disease with dismal prognosis and survival rate. Efforts to identify new therapeutic targets to overcome myeloid differentiation blockade were largely unsuccessful until the breakthrough study in 2016 by Sykes et al. (Cell 2016, 167, 171) who demonstrated that inhibition of human dihydroorotate dehydrogenase (hDHODH) enables myeloid differentiation in both human and mouse AML models.

What we have done so far: Our best candidate, designed by a bioisosteric approach, **MEDS433** is able to inhibit hDHODH at IC_{50} $0.0012 \pm 0.0002 \mu\text{M}$, just comparable to brequinar. However, it is able to restore the myeloid differentiation in leukemia cell lines at a one-log lower concentration compared to the lead brequinar, causing a massive death of leukemic cells. To our knowledge, **MEDS433** is one of the most potent and safe hDHODH inhibitor so far discovered.



What we have still to do.

- Improve drug-like properties (solubility, protein binding, ...)
- Design PET tracer ligands based on **MEDS433** (New York University)
- Design a third generation compound series
- Move the best candidate to in vivo experiments (soon....)

Bibliography/project status

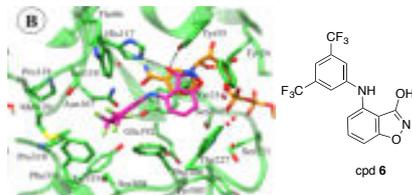
Saines, Stefano; Lolli, Marco et al Targeting myeloid differentiation using potent 2-hydroxybenzoxazole[1,5-c]pyridine scaffold-based human dihydroorotate dehydrogenase (hDHODH) inhibitors. Medicinal Chemistry 2018, 61 (14), 6034-6055.

Master Thesis - Organic synthesis / Medicinal Chemistry

Targeting Prostatic cancer

The **aldo-keto reductase 1C3 (AKR1C3)** isoform plays a vital role in the biosynthesis of androgens and is considered an attractive target in prostate cancer (PCa). No AKR1C3-targeted agent has to date been approved for clinical use. Flufenamic acid and indomethacine are non-steroidal anti-inflammatory drugs known to inhibit AKR1C3 in a non-selective manner as COX off-target effects are also observed.

What we have done so far: Following a scaffold hopping approach, we designed a new series focused around an acidic hydroxybenzoisoxazole moiety, which was rationalised to mimic the benzoic acid role in the flufenamic scaffold. The most promising compound of the series (**6**) was found to be highly selective (up to 450-fold) for AKR1C3 over the 1C2 isoform with minimal COX1 and COX2 off-target effects. Crystallography supported the biochemical data.



What we have still to do.

- Design a third generation compounds able to reach nM activity
- Design PET tracer ligands based on cpd **6** (New York University)
- Improve drug-like properties (solubility, protein binding, ...)
- Move the best candidate to in vivo experiments.

Bibliography/project status

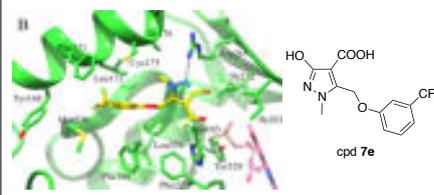
Pippione Agnese; Lolli, Marco et al Patent and selective aldo-keto reductase 1C3 (AKR1C3) inhibitors based on the benzoisoxazole moiety Application of a bioisosteric scaffold hopping approach to flufenamic acid. European Journal of Medicinal Chemistry 2018, 150, 930-945.

Master Thesis - Organic synthesis / Medicinal Chemistry

Targeting Malaria

Malaria is one of the world's "biggest three infectious diseases" (HIV/AIDS, tuberculosis, and malaria) that kill millions of people every year. Effective vaccines have not been developed and drug resistance to almost every known antimalarial agent has compromised the effectiveness of control programs. *Plasmodium falciparum* dihydroorotate dehydrogenase (PfDHODH) has been clinically validated as a target for antimalarial drug discovery, as a triazolopyrimidine class inhibitor (DSM265) is currently undergoing clinical development.

What we have done so far: We have identified new hydroxyazole scaffold-based PfDHODH inhibitor **7e** active in the low μM range (IC_{50} 2.8 μM) on the enzyme. Cpd **7e** showed clear selectivity over human isoform (hDHODH IC_{50} > 200 μM), low cytotoxicity, and retained micromolar activity in *P. falciparum*-infected erythrocytes.



What we have still to do.

- Design a second generation compounds able to reach nM activity
- Improve drug-like properties (solubility, protein binding, ...)
- Move the best candidate to in vivo experiments.

Bibliography/project status

Pippione Agnese; Lolli, Marco et al Hydroxyazole scaffold-based Plasmodium falciparum dihydroorotate dehydrogenase inhibitors: synthesis, biological evaluation and X-ray structural studies. European Journal of Medicinal Chemistry, 2018, in press

Research lines:

The group is focused on **oncologic** (Leukemia, Prostatic and Breast Cancer), **Neglected diseases** (Malaria, Leishmaniosis) and **neurodegenerative** (Gaba, Glu) targets.

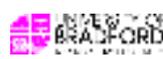


for recent advances, see

www.medsynth.unito.it

Collaborations:

The group is involved in many collaborations with groups both European as worldwide. In particular, we use intensively the **Erasmus program** to exchange Master students with our European partners. In these cases, the student is involved in the commune research line that join the two groups.



.. and more.

Contact:

If you think that you are interested to be involved in our Research, please send us a message, just call or knock the door:

Marco L. Lolli
@ marco.lolli@unito.it

Donatella Boschi
@ donatella.boschi@unito.it

Proposte di TESI aa 2018-2019

Prof. Giulia Caron, Prof. Giuseppe Ermondi

E-mail: giulia.caron@unito.it; giuseppe.ermondi@unito.it ; Tel. 0116708337

Proposta 1

Prof. G. CARON

Argomento: Cromatografia HILIC: raccolta di dati di letteratura e determinazione sperimentale di fattori di capacità per molecole di interesse farmaceutico. Analisi dati tramite tecniche infografiche e chemiometriche al fine di definirne l'applicazione dei descrittori HILIC nel property-based drug design

Tecniche sperimentali: HPLC

Tools computazionali: Marvin Sketch, Excel, VolSurf+, QSARINS.

Collaborazione: University College London

Proposta 1

Prof. G. ERMONDI

Argomento: Quantificazione dell'influenza della ciclizzazione sulla libertà conformazionale di molecole di interesse farmaceutico e ricerca di un descrittore molecolare di flessibilità per strutture contenenti macrocicli. Il lavoro si inserisce nella più ampia ricerca dei fattori molecolari che governano la permeabilità degli xenobiotici attraverso le membrane cellulari

Tecniche sperimentali: nessuna.

Tools computazionali: Omega, ORCA, MOPAC2016, Dragon, Marvin Sketch, Excel, QSARINS

Collaborazioni: Università di Milano

Proposta 2

Prof. G. CARON

Argomento: la ionizzazione nei bioambienti ed il suo impatto sulla permeabilità attraverso le membrane: studio della variazione dei valori di pK_a di una serie di farmaci acidi, basici e zwitterionici in ambienti modello a diversa polarità e relazione con le caratteristiche di permeabilità.

Tecniche sperimentali: Potenziometria tramite titolatore automatico T3

Tools computazionali: Marvin Sketch, Excel

Collaborazione: University of Tartu

Proposta 2

Prof. G. ERMONDI

Argomento: Studio dell'influenza della flessibilità sulla permeabilità cellulare di strutture contenenti macrocicli. Il lavoro prevede l'esplorazione delle transizioni conformazionali di una serie di antibiotici mediante il partizionamento delle traiettorie ottenute da simulazioni di dinamica molecolare in solvente esplicito utilizzando la teoria dei Markov State Models (MSMs).

Tecniche sperimentali: nessuna.

Tools computazionali: GROMACS, tools Python per la determinazione dei MSMs, Marvin Sketch, Excel

Proposta 3

Prof. G. CARON

Argomento: Predizione della permeabilità: costruzione di modelli tramite tecniche di analisi multivariata e machine learning.

Tecniche sperimentali: nessuna

Tools computazionali: Marvin Sketch, VolSurf+, Excel, Dragon, QSARINS, Octave, Weka.

Proposta 3

Prof. G. ERMONDI

Argomento: Ricerca dei migliori gruppi di descrittori molecolari calcolati da utilizzare nello sviluppo di modelli *in-silico* di proprietà di interesse nel drug design (es. coefficienti di ripartizione, indici cromatografici)

Tecniche sperimentali: nessuna.

Tools computazionali: DRAGON, QSARINS, Volsurf+, Marvin Sketch, Excel

Proposta 4

Prof. G. CARON

Argomento: Scoprire nuovi farmaci somministrabili per via orale che non obbediscono alla regola del 5: identificazione dei corretti descrittori molecolari tramite utilizzo di databases (DrugBank, ChEMBL, PDB), tecniche infografiche e chemiometriche.

Tecniche sperimentali: nessuna

Tools computazionali: Marvin Sketch, Excel, Dragon, QSARINS.

Collaborazione: Uppsala University

Proposta 4

Prof. G. ERMONDI

Argomento: Ricerca di potenziali inibitori dell'interazione proteina proteina fra I κ B α e NF- κ B

Tecniche sperimentali: nessuna

Tools computazionali: FLAP, Marvin Sketch, Excel, PDBSum, ZINC15, PocketQuery, ZINCPharm

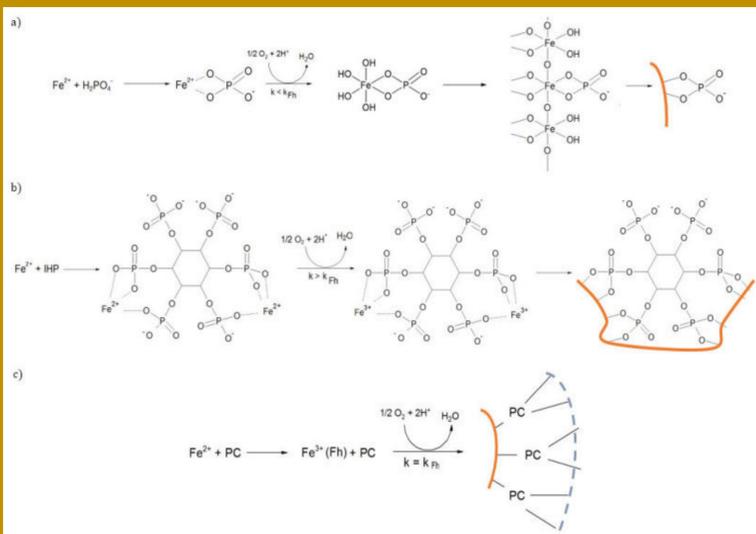
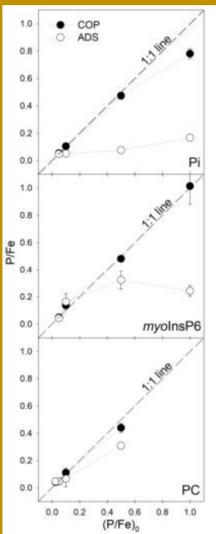
Collaborazioni: Ospedale San Luigi



CHIMICA AGRARIA LUISELLA CELI

Biogeochimica del P in suoli idromorfi

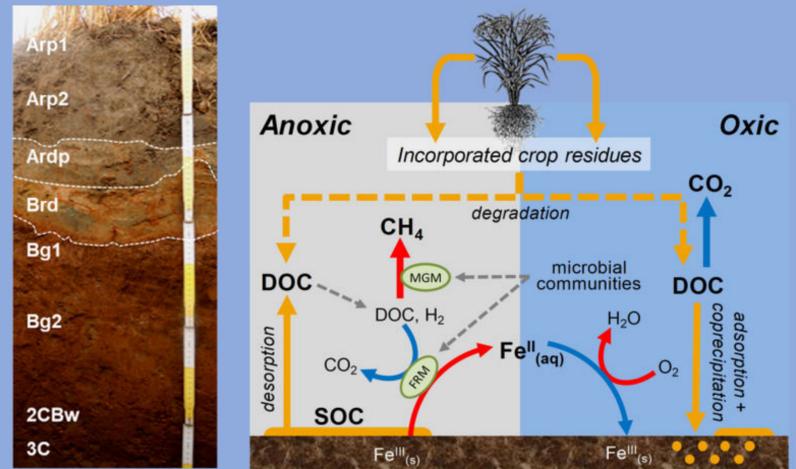
Le reazioni abiotiche nel suolo hanno una grande influenza sul destino dei composti organici contenenti P e ne controllano la persistenza nell'ambiente. In particolare, il processo di *coprecipitazione* durante l'ossidazione di Fe^(II) a Fe^(III) in presenza di P è in grado di ritenere una quantità di P maggiore rispetto al solo adsorbimento sugli ossidi di Fe. Le proprietà dei sistemi risultanti sono influenzate sia dalle caratteristiche del composto organico contenente P sia dal tipo di processo che avviene durante la coprecipitazione.



- Interazione tra P (in)organico e ossidi di Fe in suoli idromorfi: i processi di *coprecipitazione* e di *dissoluzione chimica e microbica*.
- Interazione tra sostanza organica solubile e mobilità del P: implicazioni per la nutrizione della pianta in suoli idromorfi coltivati.
- Forme di P in suoli idromorfi e conseguenze per la nutrizione delle piante.

Biogeochimica del C in suoli idromorfi

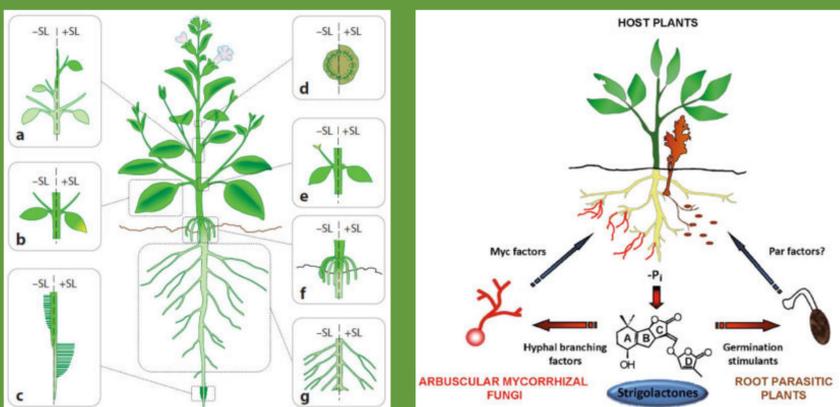
I processi ossido-riduttivi in suoli idromorfi possono modificare notevolmente le dinamiche del C con implicazioni globali sulle loro funzioni di *sink* o *source* di C atmosferico. Questi suoli costituiscono un'importante riserva di C solitamente imputabile alla limitata mineralizzazione del SOC in condizioni anossiche. D'altra parte, rappresentano un'importante fonte di metano (CH₄), uno dei principali gas serra responsabili del riscaldamento globale. Le conoscenze circa gli effetti dei frequenti cambiamenti delle condizioni redox sulle dinamiche del C sono ancora carenti o incomplete.



- Interazione tra C organico e ossidi di Fe: il ruolo della coprecipitazione nella stabilizzazione del C in suoli idromorfi.
- Il C organico solubile (DOC) e colloidale: capire le fonti, le caratteristiche chimiche, la mobilità e il contributo ai processi di metanogenesi e stabilizzazione del C negli orizzonti profondi.
- Interazione tra i cicli del C e dell'N, e implicazione sulla nutrizione della pianta in suoli idromorfi coltivati.

Strategie della pianta nell'assorbimento di nutrienti in condizioni di stress

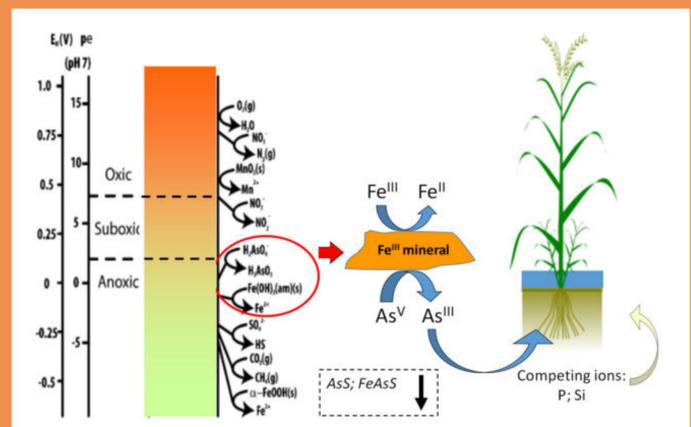
Gli *strigolattoni* sono molecole segnale coinvolte in diversi processi fisiologici nelle piante, tra cui la regolazione dell'architettura della pianta, la risposta a fattori di stress abiotici e lo stabilirsi della simbiosi tra piante e funghi. Molti studi hanno dimostrato che queste molecole giocano un ruolo importante nella risposta della pianta in condizioni di carenza da fosforo, garantendo una maggiore esplorazione del suolo da parte delle radici e stimolando la produzione di fosfatasi. Nonostante sia comunemente accettato che la carenza di P stimoli la biosintesi di strigolattoni, i meccanismi tramite cui agiscono queste molecole sono tuttora in fase di studio e scoperta.



- Identificazione della struttura chimica di strigolattoni secreti da piante di pomodoro.
- Caratterizzazione della composizione chimica degli essudati radicali in funzione della produzione di strigolattoni.
- Valutazione dell'azione sinergica degli strigolattoni nell'aumentare la disponibilità di P in ambienti caratterizzati da stress combinati (carenza idrica e di nutrienti).

Biogeochimica dell'As in suoli idromorfi

Le oscillazioni del potenziale redox condizionano la mobilità dell'As nel suolo e negli acquiferi in seguito a reazioni di (co)precipitazione/dissoluzione, soprattutto in associazione con il Fe. I coprecipitati Fe^(III)/As sono in grado di sequestrare molto As per l'elevata superficie specifica, ma possono rilasciarlo se il suolo rimane sommerso per periodi prolungati. L'As in soluzione può essere assorbito colture agrarie, come il riso, o passare nelle acque di falda. Lo studio dei meccanismi che regolano la mobilità dell'As è necessario per poter elaborare strategie per diminuirne la biodisponibilità.



- Dinamiche dell'As nei suoli idromorfi: interazioni con ossidi di Fe, sostanza organica ed altri elementi che ne influenzano la solubilità (S) o l'adsorbimento (P, Si, ...)
- Sperimentazione di materiali sintetici per la decontaminazione delle acque
- Studi su suoli ad elevata contaminazione da As