

NMR IN NANOTECHNOLOGY: APPLICATIONS AND CHALLENGES, NMR-DAY GIDRM

a cura del Direttivo GIDRM

Henriette Molinari, Fabio Arnesano, Lucia Calucci, Michele Chierotti, Stefano Mammi, Luisa Mannina, Paola Turano

Il GIDRM (Gruppo Italiano Discussione Risonanze Magnetiche) organizza da alcuni anni giornate di studio, dedicate all'approfondimento di tematiche specifiche nell'ambito NMR o fortemente multidisciplinari. L'intento è di integrare sempre più la crescente complessità molecolare dei sistemi allo studio, in ambiti che vanno dalla chimica alla biomedicina, con la complessità degli approcci NMR.

Al primo NMR-Day GIDRM di quest'anno, dal titolo "NMR in nanotechnology: applications and challenges", è stato affrontato un tema di frontiera, fortemente interdisciplinare, allo scopo di creare nuove sinergie tra ricercatori di chiara fama che hanno per primi proposto applicazioni innovative di nanosistemi in diversi ambiti e ricercatori che stanno sviluppando nuovi approcci NMR per affrontare lo studio di tali sistemi. L'Università di Padova, che vede gruppi di ricerca di eccellenza nell'ambito delle nanotecnologie, è stata scelta come sede della giornata.

Luisa De Cola, nella sua interessante conferenza di apertura "Stimulus responsive formation and destruction of nanomaterials", ha parlato della modulazione delle proprietà fotofisiche di nuovi complessi di platino(II) che possono aggregarsi in diverse morfologie. La possibilità di controllare il livello di interazione intermolecolare, tramite la funzionalizzazione dei leganti coordinati al platino, permette di modulare le proprietà di impaccamento e quindi il colore dell'emissione. I diversi sistemi illustrati, preparati nel suo laboratorio di Strasburgo, hanno potenziali ricadute di grande interesse nello sviluppo di materiali luminescenti e meccanocromici. Un aspetto particolarmente innovativo della ricerca condotta da Luisa De Cola ha riguardato lo sviluppo di nuovi nanomateriali e nanovettori bio-funzionalizzati che possono rappresentare sistemi ideali per il rilascio dei farmaci. La relattrice ha descritto in particolare nanomateriali multifunzionali costituiti da alluminosilicati di cui si può sfruttare il canale interno per il riempimento con molecole target o coloranti e la superficie per modifiche funzionali. Gli acidi peptido-nucleici, oligonucleotidi-mimetici per il riconoscimento di DNA e RNA, sono stati utilizzati per funzionalizzare materiali porosi a base di silice capaci di indirizzarsi verso specifiche molecole all'interno della cellula come per esempio sequenze di micro RNA coinvolte nella proliferazione tumorale. Infine alcuni dei nanosistemi sviluppati dalla relattrice sono in grado di sgretolarsi in seguito ad uno stimolo ed essere così completamente escreti dal corpo degli animali. Questo tipo di sistemi sono straordinariamente importanti nello sviluppo di nuove metodologie in nanomedicina.

Di imaging multimodale e strumenti teranostici basati su nanoparticelle (NP) di silice ha parlato Luca Prodi (Università di Bologna) nella comunicazione "Dye doped silica nanoparticles as luminescent organized systems for

GIDRM Gruppo Italiano Discussione Risonanze Magnetiche **Università degli Studi di Padova**

GIDRM NMR Day
NMR in nanotechnology:
applications and challenges

Monday, March 23rd 2015 - Aula della Vigna
Department of Chemical Sciences, University of Padova, Via
Marzolo 1, Padova

The event aims at creating new synergies between groups involved in the study of nanosystems and their applications in different fields and groups who are applying NMR to these systems and developing new NMR methods for their characterization

Program

9.30-10.15 **Registration**

10.15-10.30 **Opening: GIDRM board**
Chair: Paolo Scrimin (University of Padova)

10.30-11.20 **Luisa De Cola (University of Strasburg)**
Stimulus responsive formation and destruction of nanomaterials

11.20-11.50 **Federico Rastrelli (University of Padova)**
NMR of monolayer-protected nanoparticles

11.50-12.20 **Fabio Arnesano (University of Bari "Aldo Moro")**
Protein interactions with inorganic nanoparticles

12.20-12.50 **Lucia Pasquato (University of Trieste)**
Assessment of ligand organisation of mixed-monolayer protected nanoparticles by NMR studies

12.50-14.15 **Lunch**

Chair: **Fabrizio Mancin (University of Padova)**

14.15-14.45 **Luca Prodi (University of Bologna)**
Dye doped silica nanoparticles as luminescent organized systems for nanomedicine

14.45-15.15 **Barbara Perrone (Bruker Biospin)**
Solid-State NMR methods for nanoparticles studies

15.15-15.45 **Michael Assfalg (University of Verona)**
Protein-soft nanoparticles association equilibria: recognition and dynamics

15.45-16.15 **Silvia Borsacchi (University of Pisa)**
Looking inside organic-inorganic nanostructured materials by Solid State NMR spectroscopy

16.15 **Fabrizio Mancin (University of Padova)**
Concluding remarks

Info

Participants are kindly recommended to register by completing and submitting, by March 21st 2015, the online registration form available at www.gidrm.org

Registration fees:
 50 € for non-GIDRM members (the fee includes GIDRM 2015 subscription);
 30 € for GIDRM 2015 members.

Contacts: direttivo@gidrm.org

BRUKER **BRACCO** **euriso-top** **FOUNDAZIONE ANTONIO DI MARCO** **JEOL** **SAPIO** **RIVOIRA**

nanomedicine". In particolare il relatore ha mostrato come, modificando opportunamente le proprietà superficiali e le unità luminescenti contenute nella matrice di silice, sia possibile l'uso di queste nanostrutture per diverse applicazioni, quali l'imaging di linfonodi sentinella, la marcatura di cellule e il targeting specifico di agenti terapeutici e/o diagnostici.

In che modo l'NMR affronta le problematiche legate allo studio di nuovi nanosistemi? Le risposte provengono da ambiti molto diversi. Federico Rastrelli (Università di Padova) ha mostrato come l'NMR in soluzione possa essere utilizzato per la caratterizzazione di NP d'oro in cui sono stati innestati diversi sistemi capaci di stabilire interazioni idrofobiche, elettrostatiche o di coordinazione mimando così siti di legame per diversi tipi di substrati. Il riconoscimento dei diversi substrati può essere seguito con opportuni esperimenti NMR, tra cui esperimenti di tipo NOESY e DOSY, capaci di identificare molecole organiche in sistemi complessi. Fabio Arnesano (Università di Bari) e Michael Assfalg (Università di Verona) hanno parlato di applicazioni in ambito biologico-medico, dove l'utilizzo di NP richiede una conoscenza approfondita dei meccanismi attraverso i quali queste interagiscono con biomolecole, poiché possono interferire con le funzioni e le vie di comunicazione cellulari. Entrambi hanno esplorato le interazioni di NP organiche o inorganiche con l'ubiquitina, che gioca un ruolo centrale in numerosi processi biologici essenziali. Gli esperimenti NMR hanno permesso di identificare epitopi specifici di interazione sia per l'ubiquitina monomerica che dimerica (diubiquitina), coincidenti con superfici coinvolte nel riconoscimento molecolare di partner naturali. È stato mostrato che l'associazione di cluster solubili di fullerenolo con diubiquitina avviene attraverso un meccanismo di selezione della conformazione aperta della proteina. Le NP di Ag in assenza di tensioattivi possono indurre perturbazioni conformazionali sostanziali, portando alla formazione di aggregati di ubiquitina di tipo amiloide. È stato inoltre messo a punto un metodo basato sull'effetto DEST che permette di ottenere informazioni dinamiche a livello atomico su proteine adsorbite su NP.

Lucia Pasquato (Università di Trieste) ha presentato NP d'oro funzionalizzate con ligandi fluorurati rigidi, localizzati sulla superficie, oppure flessibili, posti in posizioni distali, di potenziale interesse per applicazioni nella scienza dei materiali, nel trasporto di farmaci o in MRI, ed ha illustrato come la disposizione dei ligandi può essere caratterizzata mediante applicazione di tecniche EPR di *spin probing*. Questa tecnica, inoltre, consente di quantificare la capacità del nanostrutturato di complessare piccole molecole organiche idrofobiche, proprietà fondamentale per applicazioni di drug carriers.

Barbara Perrone (Bruker) e Sivia Borsacchi (ICCOM-CNR e Università di Pisa) hanno affrontato lo studio di nanomateriali mediante NMR allo stato solido. Barbara Perrone ha mostrato la potenzialità di misure di ^1H , ^{13}C , ^{29}Si e ^{31}P NMR per caratterizzare la struttura, la dinamica, il tipo di funzionalizzazione, l'organizzazione superficiale, le interazioni e il meccanismo di azione di NP. Silvia Borsacchi ha invece presentato le possibilità offerte dall'NMR a Stato Solido per lo studio di nanomateriali ibridi organici-inorganici, materiali di notevole interesse applicativo, caratterizzati spesso da un elevato grado di eterogeneità e complessità. Attraverso esempi di studi svolti a Pisa su sistemi quali nanocompositi polimero/filler, silici variamente dopate, coating ibridi preparati via sol-gel, cementi modificati e altri, è stato illustrato come, mediante un opportuno approccio multinucleare e multitecnica, sia possibile caratterizzare in dettaglio proprietà importanti quali la struttura chimica, le proprietà conformazionali, di fase e dinamiche dei componenti organici, la struttura di domini inorganici, le importanti interazioni chimiche e fisiche che si instaurano all'interfaccia, nonché il grado di mescolamento dei diversi componenti.

La giornata, che è stata aperta e chiusa rispettivamente dagli interventi di Paolo Scrimin e Fabrizio Mancin del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova, si è rivelata un grande successo in termini di partecipazione, grazie all'eccellenza degli oratori che hanno accettato di partecipare e alle tematiche, trasversali a molte discipline, che stanno assumendo una crescente importanza.