

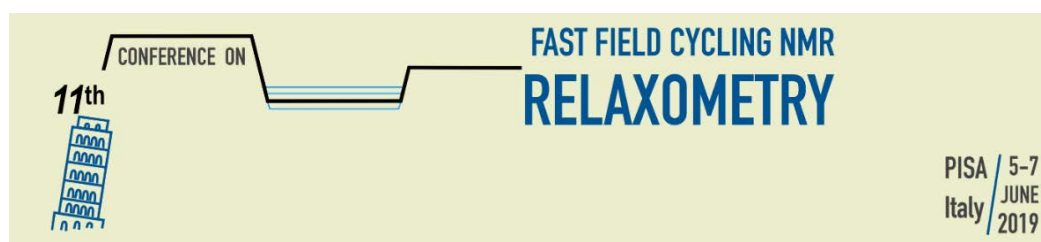
Attualità

11^a CONFERENZA SULLA RILASSOMETRIA FFC-NMR

a cura di *Silvia Borsacchi^a, Lucia Calucci^a, Claudia Forte^a, Silvia Pizzanelli^a, Elisa Carignani^b, Marco Geppi^b, Francesca Martini^b, Francesca Nardelli^b*

^aCNR-Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici (ICCOM), Pisa

^bDipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa

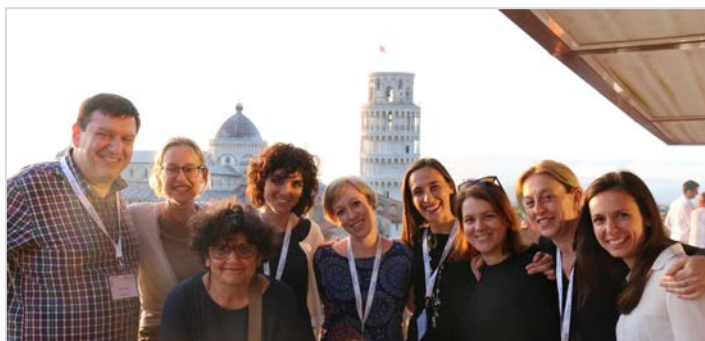


Dal 5 al 7 giugno 2019 il centro congressi “Le Benedettine” dell’Università di Pisa ha ospitato l’11^a edizione della conferenza sulla rilassometria NMR a ciclo di campo, riunendo circa 100 ricercatori da tutto il mondo che applicano questa tecnica in settori come la chimica, la biologia, la medicina, la scienza dei materiali, la scienza degli alimenti, le scienze ambientali.

11th Conference on FFC-NMR Relaxometry

The 11th Conference on Fast Field Cycling (FFC) NMR relaxometry was held in Pisa at “Le Benedettine” conference center from June 5th to June 7th. The conference gathered about 100 scientists from all over the world who apply this technique in different fields, such as chemistry, biology, medicine, materials science, food science, environmental sciences.

La conferenza sulla rilassometria NMR a ciclo di campo, organizzata per la prima volta a Berlino nel 1998, poi a Torino per sette edizioni (2001-2013), nel 2015 ad Aberdeen e nel 2017 ad Olztyń, si è tenuta a Pisa al centro congressi “Le Benedettine” dal 5 al 7 giugno 2019. Questa undicesima edizione (<http://ffcrelax.com/ffcrelax2019>) è stata organizzata dal gruppo di spettroscopia NMR allo stato solido costituito da ricercatori del Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell’Università di Pisa e dell’Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici (ICCOM) del CNR, con Marco Geppi e Lucia Calucci come chair, e con la collaborazione di Rebecca Steele di Stelar Srl. Il comitato scientifico era costituito da Silvio Aime (Università di Torino), Esteban Anordo (Universidad Nacional de Cordoba), Dermot Brougham (University College Dublin), Lucia Calucci (ICCOM-CNR, Pisa), Gianni Ferrante (Stelar



Il comitato organizzatore della conferenza: (da sinistra a destra) Marco Geppi, Silvia Pizzanelli, Claudia Forte, Francesca Martini, Rebecca Steele, Silvia Borsacchi, Elisa Carignani, Lucia Calucci, Francesca Nardelli

Industriale dell’Università di Pisa e dell’Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici (ICCOM) del CNR, con Marco Geppi e Lucia Calucci come chair, e con la collaborazione di Rebecca Steele di Stelar Srl. Il comitato scientifico era costituito da Silvio Aime (Università di Torino), Esteban Anordo (Universidad Nacional de Cordoba), Dermot Brougham (University College Dublin), Lucia Calucci (ICCOM-CNR, Pisa), Gianni Ferrante (Stelar

Srl, Mede, Pavia), Danuta Kruk (Uniwersytet Warmińsko-Mazurki), David Lurie (University of Aberdeen), Anne-Laure Rollet (CNRS-Sorbonne Université) e Siegfried Stapf (Technische Universität Ilmenau). La conferenza ha riunito a Pisa i rappresentanti di tutti i principali gruppi di ricerca italiani e stranieri, di diversa estrazione (chimici, fisici, ingegneri, biologi, medici), che impiegano la rilassometria NMR a ciclo di campo (FC NMR dall'acronimo inglese Field Cycling Nuclear Magnetic Resonance) per lo studio della dinamica molecolare in sistemi della natura più varia, di interesse per le scienze chimiche, biologiche, mediche, ambientali, degli alimenti e dei materiali. La conferenza è stata patrocinata dal Gruppo Italiano Discussione Risonanze Magnetiche (GIDRM), dal CNR e dal Dipartimento di Scienze Chimiche e Tecnologia dei Materiali (DSCTM) del CNR, dall'Università di Pisa e dal consorzio INSTM.

La tecnica FC NMR, nata pochi anni dopo la realizzazione del primo esperimento NMR, ha avuto un nuovo impulso all'inizio di questo secolo grazie alla commercializzazione di rilassometri FC NMR da parte della ditta italiana Stelar (Mede, Pavia), che ha permesso la diffusione di questa tecnica in molti laboratori di ricerca, sia accademici che industriali. La rilassometria FC NMR, consentendo di misurare tempi di rilassamento longitudinale di spin nucleare, in particolare del nucleo ^1H , su un intervallo di frequenze molto esteso (da circa 10 kHz a 40 MHz con strumenti commerciali) costituisce uno strumento fondamentale per lo studio della dinamica molecolare su un'ampia scala di tempi (dai ps ai ms), di interesse per la comprensione e l'ottimizzazione di proprietà macroscopiche di molti sistemi. Ad esempio, questa tecnica consente di caratterizzare la diffusione rotazionale e traslazionale, nonché i moti collettivi a più bassa frequenza, in materiali di interesse tecnologico e industriale come i polimeri, i cristalli liquidi e plastici, e i liquidi ionici. Allo sviluppo di queste applicazioni hanno contribuito negli ultimi trent'anni i

gruppi di ricerca di Rainer Kimmich (University of Ulm), Siegfried Stapf, Pedro Sebastião (Universidade de Lisboa), Ernst Rössler (University of Bayreuth), e Danuta Kruk.



Oratori delle keynote lectures: (a) Rainer Kimmich, (b) Robert Bryant, (c) Siegfried Stapf, (d) Timothy Scholl

Da alcuni anni il gruppo NMR di Pisa studia processi dinamici in molecole glass forming, mesofasi e materiali polimerici, determinando proprietà importanti come la relazione fra processi dinamici e mesomorfismo e gli effetti

della reticolazione e dell'aggiunta di filler sulla dinamica di catena degli elastomeri usati nell'industria degli pneumatici. La rilassometria FC NMR è inoltre fondamentale per lo studio della dinamica dell'acqua e di altri fluidi in sistemi confinanti, come i solidi porosi e i tessuti biologici, con importanti implicazioni in problematiche fondamentali per i bisogni della società, come l'energia, l'alimentazione, la salute, l'ambiente, la conservazione dei beni culturali. In particolare con la rilassometria FC NMR possono essere studiati problemi di interesse per l'industria estrattiva e dei materiali da costruzione, per la catalisi eterogenea e per l'industria alimentare. I gruppi di ricerca francesi di Jean-Pierre Korb e Pierre Levitz (Sorbonne Université), il gruppo inglese di P.J.

McDonald e David Faux (University of Surrey) e quello italiano dell'Università di Bologna (William Bortolotti e Paola Fantazzini) e, non ultimo, il gruppo NMR di Pisa hanno applicato la rilassometria NMR all'idratazione di cementi, ottenendo informazioni fondamentali sulla cinetica della reazione di idratazione e sulla porosità dei materiali in dipendenza da composizione e condizioni di idratazione. L'interazione di solventi con ossidi nanoporosi e la dinamica di solventi adsorbiti studiata da Jean-Pierre Korb in collaborazione con Jordan Ward-Williams e L.F. Gladden (University of Cambridge) consente di ottenere informazioni fondamentali per l'utilizzo di questi materiali in catalisi eterogenea. Lo studio della dinamica dell'acqua è inoltre fondamentale per la diagnostica medica, per la determinazione della qualità dei suoli e per la conservazione dei beni culturali. Per quanto riguarda la diagnostica medica, la distribuzione e la dinamica dell'acqua nei tessuti biologici rappresentano proprietà fondamentali per determinare la qualità dei tessuti stessi e possono essere sfruttate per generare contrasto endogeno in Risonanza Magnetica per Immagini (MRI), fornendo nuovi mezzi diagnostici per malattie con elevato impatto sulla società come il cancro, le malattie cardiovascolari, le malattie osteoarticolari. La possibilità di accoppiare MRI e rilassometria FC NMR apre nuove prospettive diagnostiche e sono in corso ricerche per la messa a punto di strumentazioni e metodologie in questo settore presso l'Università di Aberdeen e di Aix-Marseille, mentre studi sulla possibilità di utilizzare la dinamica dell'acqua come mezzo diagnostico per il cancro sono in corso al CEA di Grenoble, in collaborazione con il gruppo di Silvio Aime all'Università di Torino. La rilassometria FC NMR è inoltre fondamentale per la messa a punto di agenti di contrasto per MRI perché fornisce informazioni uniche sul meccanismo di aumento della velocità di rilassamento dei nuclei ^1H dell'acqua da parte di specie paramagnetiche, come i complessi di Gd(III) e Mn(II), o superparamagnetiche, come le nanoparticelle di ossido di ferro (SPION), che sta alla base del contrasto, ed è utilizzata a questo scopo da molti anni. Un grosso contributo a questo settore è stato dato dai gruppi di ricerca di Silvio Aime e Mauro Botta (Università del Piemonte Orientale). Un altro problema fondamentale per la biomedicina, ma anche per la scienza degli alimenti, è quello dell'interazione dell'acqua con biomolecole come membrane e proteine, studiata da gruppi di ricerca come quello di Robert Bryant (University of Virginia), di Claudio Luchinat e Giacomo Parigi (Università di Firenze) e di Esteban Anordo.

La conferenza di Pisa si è articolata in sessioni tematiche dedicate a: *evoluzione e prospettive della rilassometria FC NMR; strumentazione e metodi; applicazioni alle scienze della vita; applicazioni alla scienza dei materiali; applicazioni alle scienze degli alimenti, dell'ambiente e della conservazione dei beni culturali*. Sono state tenute in sessione plenaria 4 keynote lectures a invito, 12 invited lectures, e 31 lectures selezionate fra i contributi inviati dai partecipanti, accompagnate da 4 sessioni poster con 23 contributi. Per le keynote lectures sono stati scelti scienziati di chiara fama mondiale che hanno dato e stanno dando un contributo fondamentale allo sviluppo della rilassometria FC NMR. Rainer Kimmich, uno dei padri fondatori della conferenza, ha presentato una panoramica dei processi di diffusione rotazionale e traslazionale investigabili mediante rilassometria FC NMR in sistemi di diversa natura come polimeri e materiali porosi, presentandone l'ampia scala di frequenze (10^3 - 10^7 Hz) e i relativi limiti fisici e tecnici. Robert Bryant, uno dei primi scienziati che hanno applicato la rilassometria FC NMR allo studio della dinamica di proteine e all'interazione fra acqua e proteine, ha dato una visione riassuntiva di queste applicazioni e ha discusso criticamente i problemi interpretativi dei dati FC NMR in questi sistemi. Timothy Scholl (Western University, Canada) ha illustrato come l'accoppiamento con la rilassometria FC NMR permette di aumentare e rendere più specifico il contrasto in diagnostica per immagini di tessuti tumorali rivelando il cambiamento di profili di rilassamento dei protoni dell'acqua in funzione della frequenza nel micro-intorno dei tumori. Siegfried Stapf ha mostrato tecniche di avanguardia per lo studio della dinamica in materiali derivanti dalla combinazione della rilassometria FC NMR con misure di tempi di rilassamento trasversale o con Dynamic Nuclear Polarization (DNP): queste tecniche consentono l'osservazione selettiva di componenti diverse di sistemi complessi, multi-componente o multi-

fase. Le 12 lectures ad invito sono state tenute da scienziati di rilievo internazionale nel settore. Claudio Luchinat ha parlato dell'utilità dei dati ottenuti mediante FC NMR per la scelta di radicali nitrossido da utilizzare per l'ottimizzazione dell'aumento di sensibilità in spettroscopia NMR mediante DNP. Robert N. Muller (University of Mons) ha raccontato la storia dello sviluppo della tecnica FC NMR a cui ha contribuito in prima persona, soprattutto per quanto riguarda le applicazioni allo sviluppo di agenti di contrasto per MRI. Lionel Broche (University of Aberdeen) e Ludovic de Rochefort (CNRS, Aix Marseille Université) hanno illustrato sviluppi recenti di strumentazione ed esperimenti di diagnostica per immagini realizzata mediante FC NMR, mostrando esempi di applicazioni alla diagnosi di tumori e altre malattie su modelli animali, biopsie e pazienti. Simonetta Geninatti Crich (Università di Torino) ha mostrato come il tempo di vita dell'acqua intracellulare, ricavato da misure FC NMR *in vivo*, può essere sfruttato come biomarcatore di tumori in alternativa a parametri ottenuti mediante MRI convenzionale, essendo legato alla velocità di proliferazione delle cellule cancerose durante lo sviluppo della malattia o in risposta a terapie. Pascal Fries (CEA Grenoble) ha illustrato teorie per l'estrazione di informazioni sulla dinamica dell'acqua in tessuti da dati di rilassometria FC NMR. Jean-Pierre Korb ha mostrato applicazioni di interesse per l'industria estrattiva del petrolio, come la determinazione della dinamica di idrocarburi in presenza di asfalteni o di acqua e olio in rocce sedimentarie.



Momenti di discussione fra i partecipanti

Joan Ardelean (University of Cluj-Napoca) ha invece riportato uno studio della dinamica di solventi in xerogeli di carbonio che ha consentito di ottenere informazioni sulla porosità dei materiali e sulla frattalità e bagnabilità della loro superficie. Pedro Sebastião ha mostrato la possibilità di applicare la rilassometria FC NMR allo studio della dinamica molecolare e collettiva di cristalli liquidi di interesse per l'optoelettronica. Corinne Rondeau-Mouro (IRSTEA, Rennes) ha mostrato applicazioni della rilassometria NMR allo studio della dinamica dell'acqua e delle interazioni acqua-biopolimeri nel processo di panificazione. Pellegrino Conte (Università di Palermo) ha sottolineato l'importanza dello studio della dinamica dell'acqua in suoli mediante FC NMR per la determinazione della qualità dei suoli stessi e per l'individuazione di strategie di recupero ambientale. Fabien Ferrage (École Normale Supérieure, Parigi) ha mostrato un esempio di come la combinazione della variazione del campo magnetico con l'alta risoluzione in esperimenti FC NMR effettuati in spettrometri ad alto campo magnetico con sistemi di shuttle che portano il campione in zone a diverso campo consente di ottenere informazioni sulla dinamica di proteine in soluzione su un intervallo di tempi che va dai ps ai ns attraverso la misura di tempi di rilassamento di nuclei come ^{15}N e ^{13}C . Le altre presentazioni e i poster hanno mostrato le ultime novità in ambito tecnologico, teorico e applicativo della rilassometria FC NMR. Nel complesso i contributi presentati al congresso hanno riguardato per l'11% la teoria e modellizzazione, per il 14% lo sviluppo di nuova strumentazione e di metodi, per il 27% le

applicazioni alla scienza dei materiali, per il 37% quelle alle scienze della vita e per l'11% quelle alle scienze degli alimenti, dell'ambiente e dei beni culturali.

Il successo di questa edizione è stato decretato sia dal più alto numero di partecipanti mai registrato per questa conferenza (circa 100), sia dalla provenienza dei partecipanti da numerosi Paesi dell'Europa (Belgio, Francia, Germania, Italia, Irlanda, Polonia, Portogallo, Regno Unito, Romania, Russia, Slovenia), ma anche dell'America del nord (Canada, USA) e del sud (Brasile, Argentina) e dell'Asia (Cina, Giappone, India, Corea del Sud, Singapore, Taiwan, Turchia). L'erogazione di borse di studio da parte della ditta Stelar e del GIDRM ha favorito la partecipazione di giovani ricercatori. Inoltre erano presenti anche numerosi rappresentanti dell'industria, interessati sia agli sviluppi tecnologici della tecnica FC NMR sia alle sue applicazioni industriali. In particolare, erano presenti ditte coinvolte nello sviluppo di strumentazione come Stelar, partner storico della conferenza e produttore di rilassometri FC NMR con switch elettronico del campo magnetico, FCNMR (Taiwan), ditta produttrice di shuttle per misure a campo magnetico variabile in spettrometri in alta risoluzione, ed Extra Byte (Milano), ditta produttrice di software per analisi di dati fondata da Stan Sykora, uno scienziato che ha dato contributi fondamentali allo sviluppo della rilassometria FC NMR.



Foto di gruppo dei partecipanti al congresso

La conferenza è stata preceduta da un tutorial della ditta Stelar in collaborazione con Pedro Sebastião sull'analisi di dati di rilassometria FC NMR per l'estrazione di parametri caratteristici dei diversi processi dinamici presenti in sistemi di diversa natura. La comunità dei ricercatori che si occupa di FC NMR è infatti da anni alla ricerca di strumenti software per l'analisi di dati che consentano una più facile estrazione di parametri di interesse applicativo, sia dal punto di vista accademico che da quello industriale, anche da parte di operatori non specializzati.

Le strutture del centro congressi "Le Benedettine" hanno costituito un ambiente ideale per lo scambio di informazioni e di idee fra i membri della comunità FC NMR, consentendo lo stabilirsi di nuove collaborazioni e progetti e stimolando nuovi sviluppi teorici e metodologici della rilassometria FC NMR e delle sue applicazioni. È da menzionare che molti dei gruppi che hanno partecipato alla conferenza fanno parte dell'azione COST Eurelax - European Network on NMR Relaxometry.

Il programma sociale della conferenza, che includeva una visita guidata alla Piazza dei Miracoli, in particolare alla Cattedrale e al Cimitero Monumentale, e una cena sulla terrazza dell'Hotel Duomo con vista sulla città di Pisa, ha anch'esso contribuito all'arricchimento culturale dei partecipanti. La dodicesima edizione della conferenza si terrà all'Università di Cambridge nel 2021.