

RIASSUNTO

Nel campo della chimica e della biologia, la finestra spettrale del vicino infrarosso (near infrared, abbreviato NIR) viene identificata come quella compresa tra 750 nm e 2500 nm. I materiali NIR vengono definiti come sostanze che interagiscono con la luce NIR, soprattutto tramite assorbimento o riflessione, ed emettono luce NIR in seguito ad uno stimolo esterno. Il bioimaging ottico rappresenta uno dei settori strategici in cui i materiali NIR trovano promettente applicazione. Questo è uno strumento essenziale per lo studio di fenomeni biologici e per la diagnosi precoce di malattie come le neoplasie. Questa tecnica si basa sull'utilizzo di sonde fluorescenti capaci di legarsi selettivamente ad un target biologico come agenti di contrasto. Il vantaggio di utilizzare molecole NIR come sonde fluorescenti è dovuto al fatto che l'emissione di questi composti cade nella regione dello spettro elettromagnetico definita come "finestra biologica"^[1,2] in cui il sangue e i tessuti sono trasparenti. ^[3] Tra le classi di materiali NIR organici rientrano le cianine, coloranti organici cationici costituiti da due eterocicli all'azoto legati tra loro attraverso un ponte polimetinico (Figura 1.1).

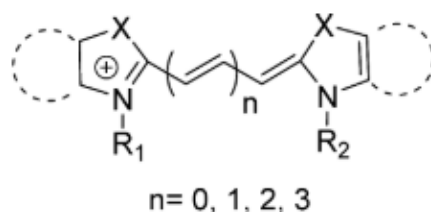


Figura 1.1: rappresentazione schematica di una cianina

Il problema principale delle cianine, che limita le loro applicazioni come fluorofori NIR, è la loro bassa resa quantica di fluorescenza.^[4] Per innalzare la resa quantica di questi coloranti è possibile sfruttare le proprietà ottiche di nanostrutture plasmoniche attraverso un fenomeno definito *Plasmon-Enhanced Fluorescence* (PEF) (Figura 1.2).^[5]

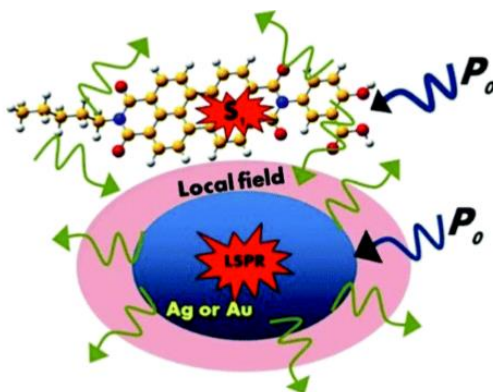


Figura 1.2: Illustrazione schematica semplificata del fenomeno PEF.^[5]

Risulta quindi essere fondamentale riuscire a realizzare nanomateriali ibridi in cui le molecole di colorante organico vengono accoppiate a nanostrutture plasmoniche in modo tale da riuscire a modificare le loro proprietà ottiche. Una possibilità è quella di sfruttare un approccio di tipo covalente che permette di funzionalizzare la superficie delle nanostrutture con i coloranti NIR organici (Figura 1.3a). Una seconda possibilità prevede l'utilizzo di un approccio di tipo supramolecolare volto ad ottenere i nanomateriali ibridi. In questo caso, il colorante NIR viene funzionalizzato con un substrato complementare (guest) ad un recettore molecolare (host), il quale si trova aggirato, in modo covalente, sulla superficie del nanomateriale. In questa strategia si sfrutta quindi la complessazione supramolecolare specifica che avviene tra host e guest come mezzo per ottenere l'accoppiamento tra la nanostruttura plasmonica e il colorante NIR organico (Figura 1.3b).

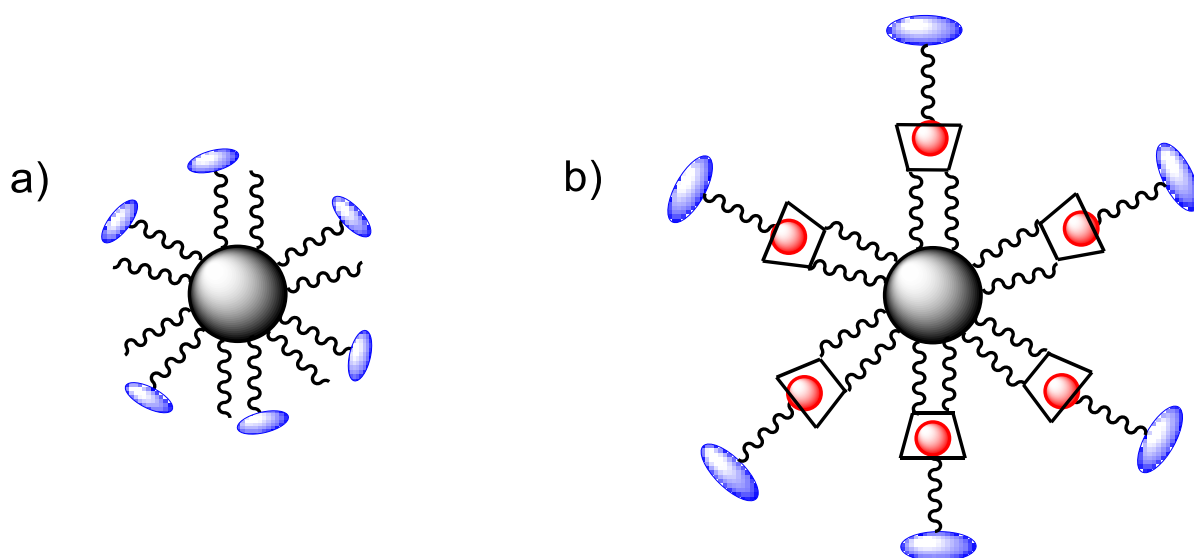


Figura 1.3: a) approccio covalente: il colorante NIR (blu) si trova legato covalentemente alla superficie della NP; b) approccio supramolecolare: il colorante NIR viene funzionalizzato con guest (rosso) specifici verso host legati covalentemente alla NP.

Questo progetto di tesi si inserisce in un contesto di ricerca più ampio più ampio volto alla ibridazione di coloranti NIR organici con nanostrutture plasmoniche (nanoparticelle d'oro) mediante un approccio covalente o supramolecolare. In particolare, il progetto di ricerca ha riguardato la sintesi, caratterizzazione e studio delle proprietà ottiche di assorbimento ed emissione di coloranti NIR appartenenti alla classe delle cianine eptametiniche, destinati alla formazione di nanomateriali ibridi mediante un approccio covalente (Cy7-NR-C6-O-Lip e Cy7-NR-C11-O-Lip) e supramolecolare (Cy7-S-C10-COO-C6-PyPy-C5) (Figura 1.4).

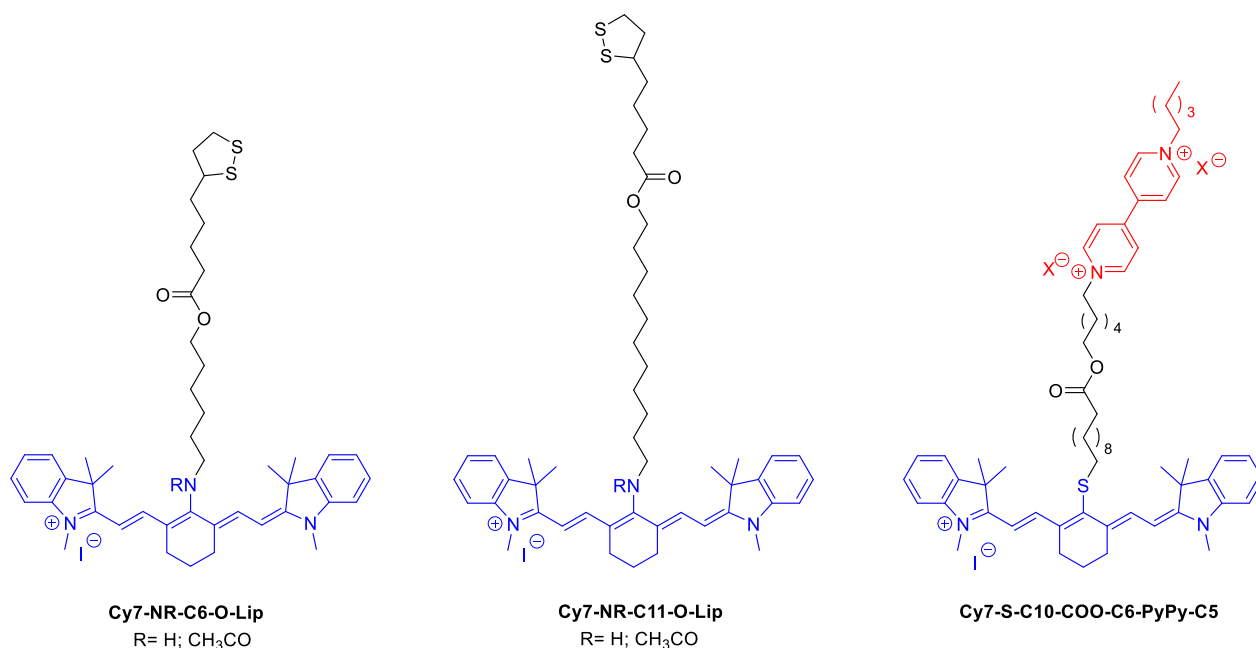


Figura 1.4: cianine eptametiche funzionalizzate in posizione centrale con gruppi preposti all'ibridazione con nanomateriali plasmonici.

Durante il periodo di tesi è stata messa a punto con successo la sintesi dei derivati **Cy7-NH-C6-O-Lip** e **Cy7-NH-C11-O-Lip**. Questi derivati sono stati caratterizzati completamente e in seguito accoppiati con nanoparticelle d'oro (AuNPs), sintetizzate secondo la procedura riportata da Schiffrin^[6], seguendo l'approccio covalente. Sono stati sintetizzati e completamente caratterizzati anche i derivati **Cy7-NAc-C6-O-Lip** e **Cy7-NAc-C11-O-Lip** che in futuro verranno impiegati per la sintesi di nanomateriali ibridi. Per quanto riguarda la sintesi di **Cy7-S-C10-COO-C6-PyPy-C5** (approccio supramolecolare), l'analisi ESI-MS ha confermato la formazione del prodotto desiderato che è ancora in fase di purificazione.

- [1] A. M. Smith, M. C. Mancini, S. Nie, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 710–711.
- [2] R. R. Anderson, J. A. Parrish, *J. Invest. Dermatol.* **1981**, *77*, 13–19.
- [3] E. Hemmer, A. Benayas, F. Légaré, F. Vetrone, *Nanoscale Horizons* **2016**, *1*, 168–184.
- [4] Z. Y. Wang, *Near-Infrared Organic Materials and Emerging Applications*, **n.d.**
- [5] J.-F. Li, C.-Y. Li, R. F. Aroca, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3962–3979.
- [6] J. Fink, C. J. Kiely, D. Bethell, D. J. Schiffrin, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 922–926.