

METODI TEORICI PER LO STUDIO DELLA STRUTTURA ELETTRONICA DELLE MOLECOLE

La corretta descrizione della struttura elettronica delle molecole rimane al giorno d'oggi una sfida per la chimica teorica, in particolare per i sistemi di maggiore interesse chimico, quali le molecole durante la rottura e la formazione di legami, i radicali, i complessi dei metalli di transizione e gli stati elettronicamente eccitati. La natura complessa di questi sistemi richiede strumenti teorici molto innovativi per poter affrontare con successo il loro studio. L'attività del gruppo di chimica teorica in questo settore ha portato allo sviluppo di nuovi metodi in grado di coniugare la qualità dei risultati e l'efficienza computazionale.

OBIETTIVI

La ricerca ha come obiettivo principale lo sviluppo di nuovi metodi teorici per la descrizione dei sistemi molecolari in cui la struttura elettronica non può essere descritta da una singola configurazione nemmeno a livello qualitativo, la loro implementazione in codici di calcolo efficienti e la loro applicazione allo studio di problemi chimici complessi. Per quanto riguarda lo sviluppo teorico, i maggiori sforzi sono dedicati allo sviluppo di metodi detti "Multireference perturbation theory". Questi metodi verranno applicati allo studio della natura del legame metallo-metallo, alla descrizione degli stati elettronicamente eccitati di molecole di interesse fotochimico e alla descrizione dell'accoppiamento magnetico in complessi polinucleari di metalli di transizione.

STRUMENTAZIONI E METODI

Metodi: sviluppo formale di teorie nel campo della meccanica quantistica, implementazione in codici di calcolo mediante il linguaggio di programmazione FORTRAN, calcolo ad alte prestazioni su cluster di computer.

Strumenti: cluster di computer quad-core adatti al calcolo massicciamente parallelo in ambiente Linux.

DISCIPLINE COINVOLTE

Chimica Fisica, Chimica teorica, Chimica Computazionale

GRUPPO DI LAVORO

Prof. C. Angeli, Prof. R. Cimiraglia

STUDIO E CARATTERIZZAZIONE DI MAGNETI MOLECOLARI

Il progetto riguarda lo studio delle interazioni tra centri metallici in complessi molecolari polinucleari. I complessi polinucleari sono, in generale, materiali multi-funzionali e tra questi i complessi contenenti rame sono particolarmente interessanti per via delle loro molteplici proprietà. Infatti, essi possono mimare i siti attivi di biomolecole naturali, possono interagire con il DNA, legandosi ad esso o distruggendolo, oppure possono essere usati come materiali innovativi in chimica e nelle nanotecnologie per via delle loro caratteristiche elettroniche, magnetiche e redox.

OBIETTIVI

L'obiettivo principale è quello di intraprendere uno studio sistematico delle proprietà magnetiche di complessi di rame o di nichel bi- e tri-nucleari. L'interesse per questo tipo di sistemi deriva dal fatto che in essi atomi di ossigeno appartenenti a specifici leganti funzionano da ponte tra gli atomi di rame. Poiché vi è una stretta relazione tra la geometria molecolare (in particolare la coordinazione dei centri metallici e la struttura dei 'ponti') e la natura e l'intensità delle interazioni magnetiche tra gli elettroni spaiati presenti sui centri metallici dei complessi, scelte mirate dei leganti organici possono permettere la modulazione delle proprietà magnetiche.

STRUMENTAZIONE E METODI

- Sviluppo di strategie sintetiche per la preparazione dei complessi polinucleari;
- Caratterizzazione strutturale con tecniche di diffrazione di Raggi X da monocristallo;
- Studio sperimentale delle proprietà magnetiche tramite SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices);
- Spettroscopia EPR;
- Applicazione di strategie teoriche e computazionali per la descrizione della struttura elettronica e delle proprietà magnetiche dei complessi in esame.

DISCIPLINE COINVOLTE

Chimica fisica, Chimica inorganica, Spettroscopia, Chimica teorica

GRUPPO DI LAVORO

Dr. V. Ferretti, Prof. C. Angeli, Prof. V. Bertolasi

COLLABORAZIONI

- Dr. F. Spizzo (Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra, UniFe)
- Prof. C. J. Calzado (Departamento de Química Física, Universidad de Sevilla, Spagna)
- Prof. R. P. Sharma (Department of Chemistry, Punjab University, Chandigarh, India)
- Prof. J. Jezierska (Institute of Chemistry, Wroclaw University, Poland)
- Prof. A. Ozarowski (National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University, USA)
- Prof. S. Chandra Manna (Department of Chemistry and Chemical Technology, Vidyasagar University, Midnapore, India)
- Prof. D. Ray (Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Kharagpur, India)

MATERIALI ELETTRODICI ED ELETTROLITICI AD ALTE PRESTAZIONI PER LO SVILUPPO DI UNA NUOVA GENERAZIONE DI ACCUMULATORI DI ENERGIA

La crescente necessità di rinnovamento energetico richiede l'utilizzo di fonti di energia pulita e di adeguati sistemi di accumulo sostenibili per la sua conservazione. Oggigiorno, le batterie agli ioni di litio rappresentano i dispositivi più efficienti per lo stoccaggio elettrochimico di energia date le loro caratteristiche uniche, quali elevata energia specifica, alta efficienza e durata. Tuttavia, il pieno utilizzo di tale sistema di accumulo richiede una chimica innovativa per entrambi gli elettrodi, positivo e negativo, nonché nuovi componenti elettrolitici. Il presente progetto di ricerca verte sullo sviluppo di batterie al litio con nuovi componenti elettrodici, caratterizzati da maggiore densità di energia, esteso ciclo di vita e maggiore capacità specifica. Lo scopo del progetto è dunque la ricerca di nuovi materiali anodici ad elevate prestazioni, come i materiali che reagiscono con il litio mediante un meccanismo di conversione (es. Fe_2O_3 , CuO) ed il grafene, nonché di materiali catodici a basso impatto ambientale, adeguate caratteristiche elettrochimiche e basso costo, come quelli a struttura olivina (es. LiFePO_4 , LiMnPO_4). Parte della ricerca viene dedicata anche allo sviluppo di elettroliti innovativi caratterizzati da un alto contenuto di sicurezza come i liquidi ionici (ILs). Inoltre, vengono presi in considerazione accumulatori al litio ad altissima energia, detti di frontiera, basati sulla reazione di materiali quali lo zolfo e l'ossigeno in dispositivi di nuova generazione.

OBIETTIVI

Sviluppo di materiali per accumulatori di energia di nuova generazione, come batterie litio-ione, litio-aria, litio-zolfo, sodio-ione e dispositivi con liquidi ionici e grafene. Sviluppo di batterie per autotrazione elettrica, dispositivi elettronici ed accumulo di energia da impianti fotovoltaici.

STRUMENTAZIONI E METODI

Camere ad atmosfera controllata inerte (Ar Glove Box), Ciclatori Galvanostatici Multicanale ad alte prestazioni, Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS), Voltammetria Ciclica (CV), Microscopia Elettronica a Scansione (SEM), Microscopia Elettronica a trasmissione (TEM), Diffrattometro ai raggi X (XRD), Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

DISCIPLINE COINVOLTE

Elettrochimica, Scienza dei materiali, Energia sostenibile

GRUPPO DI LAVORO

Prof. J. Hassoun

COLLABORAZIONI

- Prof. J. Garche (University of Ulm, Ulm, Germania)
- Prof. S. Passerini (Helmholtz Institute, Ulm, Germania)
- Prof. Y.-K. Sun (Hanyang University, Seoul, Corea del Sud)
- Prof. S. Greenbaum (Hunter College of CUNY, NY, USA)
- Collaborazioni esterne con BMW, Volkswagen, Samsung ed Evonik

SINTESI DI CO-CRISTALLI DI INTERESSE FARMACEUTICO

I co-cristalli farmaceutici sono formati da un principio attivo farmaceutico (API), neutro o ionico, unito ad un altro componente neutro (attivo o non attivo farmacologicamente), tenuti insieme da interazioni non-covalenti e reversibili. Rispetto alle forme solide del componente attivo puro, essi presentano caratteristiche chimico fisiche (stabilità, solubilità, biodisponibilità) assai diverse e che possono essere molto interessanti dal punto di vista farmaceutico.

OBIETTIVI

In linea di principio, la formazione di un cocristallo può essere predetta sulla base delle caratteristiche strutturali delle molecole interagenti, una volta note le modalità di interazione delle molecole. Lo studio approfondito delle interazioni intermolecolari tra il principio attivo e le molecole partner in una serie di cocristalli ha come scopo ultimo l'individuazione del 'partner ideale', avente le caratteristiche strutturali necessarie per interagire con API; si potranno quindi selezionare specifiche molecole allo scopo di modulare le proprietà chimico-fisiche del cocristallo ottenuto. Allo studio strutturale faranno seguito misure di solubilità, biodisponibilità e permeazione dei cocristalli attraverso membrane biologiche.

STRUMENTAZIONI E METODI

Cristallizzazione a temperatura ambiente per lenta evaporazione del solvente, diffrazione a raggi X per polveri e monocristallo, database cristallografici.

DISCIPLINE COINVOLTE

Chimica generale, Chimica fisica, Strutturistica chimica

GRUPPO DI LAVORO

Prof. V. Bertolasi, Dr. V. Ferretti, Dr. P. Gilli

COLLABORAZIONI

- Prof. A. Dalpiaz (Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, UniFe)
- Dr. B. Pavan (Dipartimento di Scienze della Vita e Biotecnologie, UniFe)

INTERAZIONE E RICONOSCIMENTO NEI CRISTALLI MOLECOLARI

I cristalli molecolari sono sistemi modello ideali per lo studio delle forze di interazione molecolare che agiscono nei diversi livelli di aggregazione della materia e nei processi di riconoscimento supramolecolare rilevanti in chimica, scienza dei materiali e biochimica delle interazioni farmaco-recettore ed enzima-substrato. Lo studio dell'impacchettamento cristallino di estese serie di cristalli (progettati ad hoc o derivati da indagini sistematiche su database cristallografici e possibilmente integrati da dati termodinamici, spettroscopici e di emulazione computazionale) permette di identificare le forze di riconoscimento intermolecolare che connettono le molecole in aggregati stabili. L'analisi dei dati viene condotta con metodi LFER (linear free-energy relationships) e metodi di correlazione strutturale finalizzati alla mappatura dei cammini di reazione ed allo studio delle relazioni struttura-proprietà.

OBIETTIVI

(a) Studio sistematico del legame ad idrogeno, sua classificazione in classi chimiche e formulazione di modelli generali capaci di prevederne le proprietà, con particolare riguardo a struttura ed energetica. (b) Aspetti applicativi del legame ad idrogeno forte in chimica, biochimica e scienza dei materiali. (c) Studio sistematico delle interazioni di trasferimento di carica nei cristalli molecolari. Loro importanza nel determinare l'impacchettamento cristallino e nel costituire una base per una teoria generale delle interazioni molecolari. (d) Applicazioni all'ingegneria cristallina delle conoscenze acquisite nel campo delle interazioni molecolari, con particolare riguardo ai materiali funzionali ed ai cocristalli di interesse farmaceutico.

STRUMENTAZIONI E METODI

Uso sistematico di database cristallografici e termodinamici. Simulazione di molecole modello con calcoli quantomeccanici ab initio e DFT. Preparazione di cristalli e cocristalli molecolari di importanza per lo studio di interazioni molecolari specifiche e loro determinazione strutturale per diffrazione di raggi X a temperatura ambiente ed a bassa temperatura.

DISCIPLINE COINVOLTE

Chimica strutturale, Chimica fisica, Chimica generale

GRUPPO DI LAVORO

Dr. P. Gilli, Prof. V. Bertolasi