

**Borsa di studio attivata ai sensi di quanto disposto dal D.M. n. 1061 del 10/08/2021**

Titolo del progetto: Preparazione e applicazione di nanospugne ciclodestriniche come adsorbenti sostenibili

La borsa sarà attivata sul seguente corso di dottorato accreditato per il XXXVII ciclo:

SCIENZE CHIMICHE

Responsabile scientifico: Alessandra Gentili

Area per la quale si presenta la richiesta: GREEN

Numero di mensilità da svolgere in azienda: 6

Numero di mensilità da svolgere all'estero: 6 presso Departamento de Química, Universidad de La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, España

Azienda: C4T S.r.l. Closseum Combinatorial Chemistry Centre for Technology. Via della Ricerca Scientifica snc, Ed. PP2 - Macroarea Scienze 00133 - Rome (IT)

Progetto di ricerca:

Sin dalla sua introduzione, nel 1987, la Green Chemistry ha assunto sempre più importanza, come evidenziato dalle numerose e crescenti pubblicazioni in questo campo. In particolare, negli ultimi anni, l'interesse della comunità scientifica si è focalizzato sullo sviluppo sostenibile di materiali adsorbenti a partire da fonti naturali o scarti industriali, al fine di soddisfare le richieste della Green Economy. Nella logica dell'economia circolare è importante anche considerare il ciclo di vita dei materiali e la possibilità di un loro riutilizzo. In questo contesto, una linea di ricerca promettente è lo sfruttamento di ciclodestrine (CDs) come materiale adsorbente per il risanamento di acque ambientali o per le procedure green di sample preparation. Infatti, le ciclodestrine naturali sono i prodotti di degradazione enzimatica dell'amido, che è tra le biomasse più abbondanti ed economicamente accessibili del pianeta (la produzione mondiale di amido ammonta a circa 80 milioni di tonnellate all'anno [1] per un prezzo <1 € al Kg). L'interesse per l'applicazione analitica delle CDs risiede nella loro peculiare struttura data da oligosaccaridi ciclici costituiti da una superficie esterna idrofilica e una cavità interna idrofobica, capace di ospitare diversi ligandi. Questi ultimi possono essere intrappolati selettivamente, in base alla loro idrofobicità e alla dimensione, da legami a idrogeno e interazioni di van der Waals. Inoltre, le CDs possono agire da selettori chirali quando formano complessi di diversa stabilità con gli enantiomeri di un ospite racemico. D'altra parte, i gruppi idrossilici sulla superficie esterna delle CDs offrono una facile funzionalizzazione per la sintesi di polimeri insolubili con una certa bagnabilità. Questa è una caratteristica desiderabile per un materiale adsorbente, affinché sia favorito il suo contatto con gli analiti nel campione acquoso. La polimerizzazione delle CDs, con particolari agenti di cross-linking (uretano, carbonato, legami esterei ed eterei), genera oggetti, di micro e macro dimensioni, chiamate "nanospugne" (NS), che sono stati classificati come nanomateriali in virtù delle cavità, pori o vuoti di dimensioni nanometriche. NSs basate sulle CDs, già usate per applicazioni di drug delivery, sono adsorbenti molto promettenti sia per il recupero di contaminanti dalle acque che per l'estrazione in fase solida (SPE). La ricerca su questo argomento è tra le ultime tendenze nella Chimica Analitica [2]. L'obiettivo di questo progetto di ricerca di dottorato è la sintesi di materiali adsorbenti basati su CDs più performanti, come composti a base di nanomateriali di carbonio, per applicazioni alimentari, ambientali e bioanalitiche. A tal fine, un aspetto importante è l'utilizzo, come materia prima, di scarti di amido trattati con strategie green (ad esempio la sostituzione dell'epicloridrina, ampiamente utilizzata come agente reticolante, con alternative meno tossiche, come l'acido citrico).

C4T S.r.l. (l'azienda partner proposta) è uno spin-off di "Tor Vergata University", composto da Chimici Organici con una preziosa esperienza in Sintesi, studi NMR e Chimica Farmaceutica. La partnership con C4T S.r.l. consentirebbe

al dottorando di raggiungere diversi obiettivi, quali la sintesi di nuovi tipi di nanospugne di ciclodestrina, l'ottimizzazione delle condizioni di reazione per quelle già esistenti e la ricerca di nuove applicazioni per questi materiali adsorbenti, soprattutto in campo farmaceutico.

[1] Khlestkin, V.K., Peltek, S.E., Kolchanov, N.A. (2018). Review of direct chemical and biochemical transformations of starch. *Carbohydr. Polym.*, 181, 460-476.

[2] Gentili, A. (2021). Cyclodextrin-based sorbents for solid phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 1609, 460654.

Titolo del progetto (inglese): Preparation and application of cyclodextrin-based nanosponges as sustainable sorbents

Progetto di ricerca (inglese):

Since its introduction in 1987, Green Analytical Chemistry (GAC) has assumed more and more importance, as evidenced by the growing number of publications in this field. In particular, in the last years the interest of the scientific community has focused on the sustainable development of sorbent materials from natural sources or industrial wastes, in order to meet the requirements of both Green Chemistry and Green Economy. In the circular economy logic, the possibility of re-using materials and the consideration of their whole life cycle are also very important. In this framework, a promising research line is the exploitation of cyclodextrins (CDs) as sorbent materials for green sample preparation procedures. As a matter of fact, natural CDs are starch enzymatic degradation products, being therefore not toxic, cheap and abundant (the starch global worldwide production is around 80 million tons per year [1] at a cost of <1 € per Kg ). The interest for their analytical application resides in their peculiar structure of cyclic oligosaccharides composed of a hydrophilic exterior surface and a hydrophobic interior cavity, which is able to host multiple guest ligands. The latter can be selectively entrapped, according to their hydrophobicity and size, by H-bonding and van der Waals interactions. Moreover, CDs can also act as chiral selectors when forming complexes of different stability with the enantiomers of a racemic guest. On the other hand, the hydroxyl groups on the external surface of CDs offer an easy way of functionalization for the synthesis of insoluble polymers with a certain water wettability. This is a desirable characteristic for a sorbent material, since its contact with the analytes in the aqueous sample is favoured. The polymerization of CDs with suitable cross-linking agents (urethane, carbonate, ester and ether bonds) generates micro- or macro-sized objects, called "nanosponges" (NS), which have been classified as nanomaterials by virtue of internal cavities, pores or voids in the nanometer range. CD-based NSs, already used for drug delivery applications, are very appealing sorbents for both water reclamation and solid phase extraction (SPE). The research on this topic is among the latest trends in Analytical Chemistry [2]. The goal of this PhD research project is the synthesis of more performant CD-based sorbent materials, also as composites with carbon based nanomaterials, for food, environmental and bioanalytical applications. In doing this, an important aspect is the use of starch wastes as raw material, which will be processed according to green strategies (for example the substitution of the wide used epichlorohydrin as cross-linking agent with other greener ones, such as citric acid).

C4T S.r.l. (the proposed partner company) is a spin-off of "Tor Vergata University", made up of recognised Organic Chemistry Problem Solvers, with valuable experience in Synthesis, NMR studies and Medicinal Chemistry. The partnership with C4T S.r.l. would allow the PhD student to reach several goals, such as the synthesis of new types of cyclodextrin nanosponges, the optimization of the reaction conditions for the already existing ones and the research of new applications for these sorbent materials, especially in the pharmaceutical field.

[1] Khlestkin, V.K., Peltek, S.E., Kolchanov, N.A. (2018). Review of direct chemical and biochemical transformations of starch. *Carbohydr. Polym.*, 181, 460-476.

[2] Gentili, A. (2021). Cyclodextrin-based sorbents for solid phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 1609, 460654.