

Chimica@DIEF: buone collaborazioni danno ottimi frutti

*Andrea Caneschi, Paola Paoli, Patrizia Rossi, Giulia Serrano,
Martina Lippi, Alberto Privitera*

La chimica ed i chimici sono una presenza costante e consolidata nel Dipartimento fin dal 1983, anno in cui nasce il Dipartimento di Energetica (DE) «grazie alla volontà e all'impegno del Prof. Sergio Stecco» (al quale verrà intitolato dopo la sua scomparsa) e che darà vita nel 2013, insieme al Dipartimento di Meccanica e Tecnologie Industriali, all'attuale Dipartimento di Ingegneria Industriale (DIEF). Il contributo dei ricercatori dell'area chimica al Dipartimento è stato ed è anche adesso a tutto tondo, a cominciare da quello di carattere istituzionale: il Prof. Paolo Dapporto ha ricoperto il ruolo di direttore del DE (1998-2000); il Prof. Andrea Caneschi è Responsabile della Sezione Chimica e Tecnologia dei Materiali (2021-); la Prof.ssa Patrizia Rossi è Delegata del Dipartimento per l'internazionalizzazione (2023-); la Prof.ssa Paola Paoli è Presidente del Comitato di indirizzo e Autovalutazione del DIEF. L'attività di ricerca è focalizzata sullo studio delle correlazioni strutturali di classi differenti di composti e materiali e sullo studio della chimica e della scienza dei materiali di nuove molecole che sfruttano lo spin elettronico come sorgente di informazione. Diverse e fruttuose sono state e sono tuttora le collaborazioni nate sia nel territorio fiorentino sia nel territorio nazionale ed internazionale con università, enti di ricerca ed aziende.

All'interno di queste collaborazioni, il Gruppo di Chimica Strutturale e Proprietà Molecolari, contribuisce con lo studio e la caratterizzazione strutturale di forme solide di composti e materiali attraverso metodiche sperimentali, quali diffrazione di raggi-X da cristallo singolo (SC-XRD, Figura 68) e da polveri microcristalline (P-XRD), fluorescenza di raggi-X (XRF), microtomografia computerizzata (μ -CT), *hot-stage microscopy* (HSM), calorimetria a scansione differenziale (DSC), termogravimetria (TGA)

Andrea Caneschi, University of Florence, Italy, andrea.caneschi@unifi.it, 0000-0001-5535-3469

Paola Paoli, University of Florence, Italy, paola.paoli@unifi.it, 0000-0002-2408-4590

Patrizia Rossi, University of Florence, Italy, p.rossi@unifi.it, 0000-0003-3495-0031

Giulia Serrano, University of Florence, Italy, giulia.serrano@unifi.it, 0000-0001-7953-7780

Martina Lippi, University of Florence, Italy, martina.lippi@unifi.it, 0000-0003-2861-332X

Alberto Privitera, University of Florence, Italy, alberto.privitera@unifi.it, 0000-0002-7062-8077

Referee List (DOI 10.36253/fup_referee_list)

FUP Best Practice in Scholarly Publishing (DOI 10.36253/fup_best_practice)

Andrea Caneschi, Paola Paoli, Patrizia Rossi, Giulia Serrano, Martina Lippi, Alberto Privitera, *Chimica@DIEF: buone collaborazioni danno ottimi frutti*, © Author(s), CC BY 4.0, DOI 10.36253/979-12-215-0972-4.16, in Bruno Facchini, Giovanni Ferrara, Rocco Furferi (edited by), *Ingegneria Industriale & Ingegneria dell'Informazione per il territorio fiorentino – 1. Ingegneria Industriale*, pp. 111-116, 2026, published by Firenze University Press, ISBN 979-12-215-0972-4, DOI 10.36253/979-12-215-0972-4

e metodiche computazionali (data mining, *molecular modelling*) allo scopo di individuare le correlazioni struttura-proprietà.

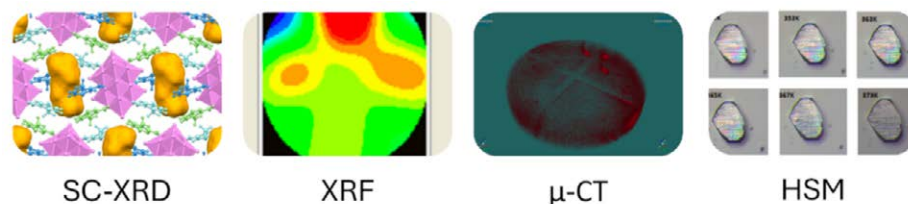


Figura 69 Esempi di immagini ricavate da studi SC-XRD, XRF, μ -CT e HSM.

Relativamente alle collaborazioni portate avanti dal gruppo, vorremmo ricordare, a titolo di esempio, la collaborazione con Menarini (che vanta una durata più che trentennale), iniziata sotto la responsabilità scientifica del Prof. Dapporto, prima con Menarini Ricerche S.p.A. e proseguita poi con la Prof.ssa Paoli ed attualmente con la Prof.ssa Rossi con A. Menarini Manufacturing Logistics and Services s.r.l. e con Lu-sochimica S.p.A. (società del gruppo Menarini). I risultati di tali collaborazioni, che hanno riguardato lo studio delle forme solide cristalline di principi attivi farmaceutici (*Active Pharmaceutical Ingredients, API*) e più in generale di molecole aventi interesse farmacologico, sono stati oggetto di numerose pubblicazioni su riviste internazionali (Rossi et al. 2021).

Infatti, in ambito farmaceutico lo studio, la caratterizzazione e la razionalizzazione delle correlazioni tra struttura tridimensionale e proprietà delle forme solide degli API o candidati API sono cruciali per selezionare la forma solida con le migliori caratteristiche quali solubilità, bio-disponibilità, punto di fusione, comprimibilità, ecc. Tali studi sono fondamentali anche per ridurre i rischi di cambiamenti della forma solida durante le fasi di sviluppo del farmaco (stabilità nel tempo e al variare delle condizioni ambientali con conseguente possibile amorfizzazione, formazione di polimorfi e/o solvatomorfi) che inevitabilmente causano costi aggiuntivi, problemi brevettuali e ritardi nel programma di sviluppo del farmaco. Il know-how sviluppato da ambo le parti nel corso di queste collaborazioni ha consentito di partecipare con successo a bandi emessi dalla Regione Toscana,^{1,2} oltre che dalla Fondazione Cassa di Risparmio di Firenze nonché alla stesura di tesi di laurea di studenti dell'Ateneo fiorentino. Lo stesso gruppo ha negli anni intrapreso una serie di collaborazioni con aziende operanti nel campo della produzione di tessuti tecnici e della rifinizione di tessuti del distretto pratese. Tra queste, particolarmente fruttuosa si è rivelata la collaborazione decennale con Rifinizione Santo Stefano S.p.A., azienda con sede a Prato, leader del settore, che si è svolta nell'ambito di diversi progetti anch'essi finanziati dalla Regione Toscana³ e,

¹ "TEDD – Sviluppo di farmaci innovativi per la terapia del dolore." POR CREO FESR 2007-2013 (linea di intervento 1.1.c), 2011.

² "API@cocristalli - Sviluppo di nuovi cocristalli in ambito farmaceutico." Bando per "Progetti di alta formazione attraverso l'attivazione di Assegni di Ricerca", nell'ambito di Giovanisi (www.giovanisi.it), il progetto della Regione Toscana per l'autonomia dei giovani, 2021.

³ Considerando il settore tessile nella sua globalità le quote di mercato detenute dalla Rifinizione Santo Stefano sono del 25-30% all'interno del distretto tessile pratese, del 5% a livello nazionale per tessuti lanieri e del 2% per tessuti cotonieri. "SMART: Materiali per la regolazione termica attiva dei tessuti - Smart Materials for Active-thermal Regulation Textiles." Bando della Regione Toscana, "Aiuti allo sviluppo sperimentale", 2012. "GO3 Green – Green Ozone Treatments for textile facto-

più di recente, del progetto ECO2WASH finanziato dal MISE (Ministero dello Sviluppo Economico)⁴, di cui è responsabile scientifico per il DIEF la Prof.ssa Rossi. Oltre al Gruppo di Chimica Strutturale e Proprietà Molecolari che si occupa dello studio e dell'identificazione di eventuali modifiche strutturali/morfologiche dei tessuti sottoposti a procedure di lavaggio innovative eco-sostenibili e delle correlazioni con proprietà quali il cambiamento nella «mano» e di altre proprietà meccaniche fondamentali per un tessuto, nel progetto sono coinvolti anche colleghi ingegneri del Dipartimento afferenti al gruppo di Ingegneria dei Materiali ed ad altre sezioni (Analisi numerica, Costruzioni e Tecnologie Meccaniche, Fisica Tecnica e Controllo Ambientale, Macchine) che, tramite un approccio multidisciplinare, forniscono indicazioni utili volte al miglioramento dei parametri di processo (es. minimizzazione dei costi energetici, scelta dei materiali componenti l'impianto, ecc.).

Per quanto riguarda la ricerca di base, numerose e consolidate sono le collaborazioni con ricercatori delle Università di Urbino, Catania, con l'ICCOM-CNR di Firenze e più di recente con l'Università Federale del Paraná (Curitiba, Brasile) (Camilo et al. 2024) e, nell'ambito del progetto CLEAN AIR (*Low dimensional Coordination poLymErs for VOC Adsorption and AIR remediation*, finanziamento PRIN 2022), con il Politecnico di Milano e con l'ICCOM-CNR di Pisa (la Prof.ssa Paoli è responsabile dell'UdR di Firenze).

In tutti i casi i risultati delle ricerche sono in larga parte ottenuti anche grazie alla strumentazione messa a disposizione dal Centro di Cristallografia Strutturale dell'Università di Firenze (CRIST), un centro di servizi all'avanguardia sia per quanto riguarda la strumentazione che per le competenze del suo personale tecnico, a cui il dipartimento afferisce fin dalla sua costituzione (1989) e che ha contribuito a fondare insieme al Dipartimento di Chimica e al Dipartimento di Scienze della Terra sotto la spinta del Prof. Dapporto che ne è stato a lungo Presidente. L'impegno dei chimici del DIEF per sostenere la crescita e lo sviluppo del CRIST è continuato con la Prof.ssa Paoli sotto la cui presidenza il CRIST ha arricchito la propria dotazione in termini strumentali e di unità di personale, grazie ad importanti finanziamenti ottenuti nell'ambito del bando Ricerca Scientifica e Innovazione Tecnologica dell'Ente Cassa Risparmio di Firenze. Più di recente la Prof.ssa Rossi, attualmente rappresentante del DIEF (insieme al collega Prof. Galvanetto) in seno al Comitato Direttivo del Centro, ha coordinato con successo la richiesta di finanziamento per l'acquisizione di un diffrattometro per polveri munito di una camera calda per fare misure al variare della temperatura (fondamentali per studiare la stabilità delle fasi cristalline). L'impegno dei ricercatori del Gruppo di Chimica Strutturale e Proprietà Molecolari nella promozione della cristallografia a tutto tondo continua nella comunità cristallografica sia in ambito nazionale che internazionale. Le Prof.sse Paoli e Rossi, infatti, hanno ricoperto ruoli in seno al Consiglio di Presidenza dell'Associazione Italiana di Cristallografia (AIC) e hanno curato il programma scientifico di congressi AIC, infine hanno curato l'organizzazione del congresso IUCr (International Union of Crystallography) a Firenze nel 2005 (la Prof.ssa Paoli è stata Presidente del Comitato Organizzatore Locale) che ha visto la partecipazione di oltre 3000 ricercatori, di cui 3 Premi Nobel. La Prof.ssa Paoli, inoltre, ha

ry: Ricerca e sviluppo di trattamenti eco-sostenibili con ozono su tessuti a base cellulosa e laniera.” Bando Regione Toscana “POR FESR 2014-2020 – Bando 2”, 2017. “BioZyme - Ricerca e sviluppo di trattamenti eco-sostenibili con enzimi su tessuti a base cellulosa e laniera.” Bando Regione Toscana “POR FESR 2014-2020 – Bando 2”, 2020.

⁴ “ECO2WASH-Ricerca e sviluppo di un processo di lavaggio di tessuti con CO₂ senza impiego di acqua, prodotti chimici e solventi.” Accordi di Innovazione D.M. 31 Dicembre 2021 e D.D. 18 Marzo 2022.

curato il programma di microsimsposi in congressi internazionali (IUCr) ed europei (ECA). Attualmente la Dott.ssa Martina Lippi (RTDA afferente al DIEF nel settore CHEM-06A) riveste il ruolo di Chair del Gruppo Giovani Cristallografi Italiani e collabora nell'organizzazione in loco della International School of Crystallography, un appuntamento di grande rilievo didattico per coloro che si avvicinano alla cristallografia.

Per quanto riguarda i ricercatori DIEF che fanno parte del Laboratorio di Magnetismo Molecolare, laboratorio a ponte tra il DIEF e il Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze, tramite l'Unità di Ricerca Interdipartimentale «*Materials Characterisation LAB*» – MATCHLAB, questi si occupano principalmente del campo emergente riguardante la Scienza dell'Informazione Quantistica. Questa, utilizzando i principi della fisica quantistica, cerca di sviluppare tecnologie capaci di rivoluzionare l'elaborazione e la trasmissione delle informazioni. Le sue applicazioni spaziano dalla computazione quantistica alla crittografia e sensing, con un potenziale di trasformazione significativo in numerosi settori, tra i quali l'ottimizzazione dei processi industriali e le energie rinnovabili. Questi temi rivestono un'importanza notevole a livello regionale e nazionale, dove l'Italia è in prima linea nella ricerca e nello sviluppo di queste tecnologie, con centri di eccellenza come, a livello internazionale, l'iniziativa europea *Quantum Flagship*, avviata nel 2018, che sostiene la ricerca e l'innovazione nel campo delle tecnologie quantistiche, evidenziando l'importanza della ricerca di materiali quantistici ben oltre i confini italiani. In questo campo in rapida crescita, i ricercatori DIEF si dedicano allo studio della chimica e della scienza dei materiali di nuove molecole che sfruttano lo spin elettronico come sorgente di informazione. Queste unità, conosciute come quantum bit o *qubit*, rappresentano gli analoghi quantistici dei bit classici, che sono alla base di dispositivi di uso quotidiano, come cellulari e computer. Rispetto ai *qubit* tradizionali, solitamente basati su materiali superconduttori (come le giunzioni di Josephson) e semiconduttori (come le vacanze di silicio), le molecole offrono numerosi vantaggi (Figura 70a): consentono un controllo delle proprietà a livello molecolare tramite la sintesi chimica, sono riproducibili su larga scala e garantiscono stabilità, permettendone la deposizione in maniera organizzata su superfici.

Affinché queste molecole siano efficaci come *qubit*, devono soddisfare criteri rigorosi e talvolta antitetici, che richiedono un'ingegnerizzazione e uno studio approfondito delle loro proprietà. Fin dai suoi albori, la sezione ha contribuito all'ingegnerizzazione di nuove molecole magnetiche con proprietà di spin ottimali per tali applicazioni. Dalla scoperta del primo magnete molecolare al mondo (Sessoli et al. 1993; Tesi et al. 2016) (Figura 70b) allo studio di complessi organometallici con tempi di coerenza eccezionali, anche a temperatura ambiente, e selettività di spin per l'implementazione di operazioni quantistiche avanzate (Ranieri et al. 2023a; 2023b) (Figura 70c), la ricerca pionieristica ha posizionato il gruppo tra i leader internazionali del settore. Essendo un ambito multidisciplinare, particolare attenzione è stata prestata non solo alla sintesi, ma anche alla caratterizzazione spettroscopica tramite tecniche magnetiche, come la spettroscopia di risonanza magnetica elettronica e la magnetometria SQUID (lett. «dispositivo superconduttore a interferenza quantistica»). Lo studio delle proprietà in stato solido dei cristalli molecolari è stato fondamentale per comprendere come le proprietà magnetiche variano in funzione dell'orientazione delle molecole rispetto al campo magnetico esterno. In questo contesto, l'analisi delle strutture tramite diffrazione a raggi X e la correlazione tra proprietà magnetiche e strutturali si sono rivelate essenziali.

Negli anni, il gruppo ha ampliato le proprie linee di ricerca, concentrando una parte significativa dei propri sforzi sull'analisi delle proprietà di *qubit* molecolari depositati su superfici. Questo rappresenta un passo cruciale nello sviluppo di tecnologie quantistiche a stato solido. L'analisi delle interazioni all'interfaccia tra molecole

magnetiche e superfici, come oro e grafene, richiede tecniche altamente specializzate, capaci di rilevare molecole a livello di singola unità (Figura 70d). A tal fine, grazie a diversi finanziamenti italiani ed europei, il gruppo ha allestito laboratori avanzati per l'analisi mediante microscopia a scansione tunneling e spettroscopie di fotoemissione. Il gruppo ha inoltre regolarmente accesso, tramite proposte progettuali, a sessioni di tempo-macchina (*beamtime*) ai sincrotroni, consentendo studi ad alta risoluzione e precisione delle proprietà strutturali, chimiche, magnetiche ed elettroniche delle architetture molecolari multi-spin interfacciate sulle superfici solide. Grazie a questa ricerca, il gruppo ha ulteriormente consolidato la sua posizione a livello internazionale, guidando pubblicazioni chiave su riviste di alto impatto, incluse quelle della famiglia *Nature* (Figura 70e) (Serrano et al. 2020; 2022), che hanno rivelato un particolare meccanismo sensoriale da parte dei depositi molecolari rispetto alla transizione dei materiali alla fase superconduttiva.

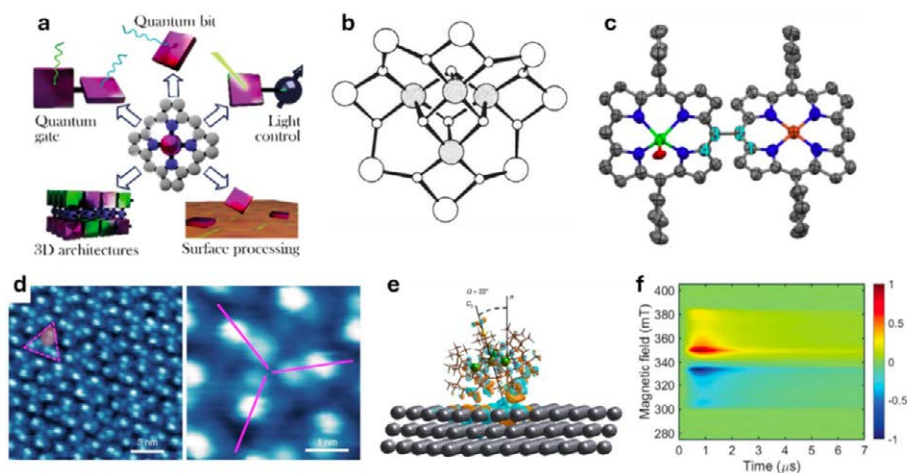


Figura 70 – a) Criteri di Di Vincenzo soddisfatti dai qubit molecolari a base di porfirine (Santanni, Privitera 2024a); b) Rappresentazione schematica del cluster di Mn_{12} ; c) Struttura chimica del dimero porfirinico eterometallico $Cu(II)-VO(IV)$; d) Immagini STM del submonostrato Fe_4SMe su $Pb(111)$ a diversi ingrandimenti; e) Struttura stabile di Fe_4SMe su $Pb(111)$; f) Spettro di risonanza magnetica elettronica risolta nel tempo dello stato di tripletto fotoeccitato della porfirina.

Tale scoperta ha aperto un nuovo filone di ricerca focalizzato sulle interazioni molecola-superconduttori che è stato oggetto di recenti finanziamenti ed attualmente in corso. Negli ultimi anni, la ricerca di nuove funzionalità nei *qubit* molecolari ha spinto il gruppo a indagare nuovi fenomeni quantistici basati sull'uso della chiralità e della luce. Questo progresso è stato possibile grazie al riconoscimento ricevuto attraverso prestigiosi finanziamenti europei. In particolare, nell'ambito della Marie Curie Global, il progetto *Photodriven Spin Selectivity in Chiral Organic Molecules and Devices* condotto da Alberto Privitera, ha ulteriormente ampliato l'attenzione del gruppo sui processi indotti dalla luce in *qubit* molecolari (Figura 70f). Risultati scientifici recenti hanno suggerito la possibilità di sviluppare tecnologie quantistiche a temperature significativamente più elevate (a partire dall'azoto liquido e oltre) rispetto a quelle normalmente richieste, che si basano sull'utilizzo dell'elio liquido (Chiesa et al. 2023; Privitera et al. 2024b). Inoltre, l'impiego della luce e l'attrazione di giovani ricercatori provenienti da

università prestigiose, come l'Università di Oxford, hanno permesso di diversificare gli interessi di ricerca della sezione verso nuove tecnologie, incluso il fotovoltaico. Questo ha portato alla pubblicazione di articoli ad alto impatto (Privitera et al. 2022; Wang et al. 2023; Jungbluth et al. 2024), contribuendo significativamente allo sviluppo delle energie rinnovabili a rendendo gli interessi della sezione sempre più interdisciplinari e integrati con il territorio fiorentino.

Riferimenti bibliografici

- Chiesa, A. et al. 2023. "Chirality-Induced Spin Selectivity: An Enabling Technology for Quantum Applications." *Adv. Mater.* 35: 2300472.
- Jungbluth, A. et al. 2024. "Limiting Factors for Charge Generation in Low-Offset Fullerene-Based Organic Solar Cells." *Nat. Commun.* 15: 5488.
- Missina, J. et al. 2024. "Exploring the Interaction of Decavanadate with Methylene Blue, Toluidine Blue and Rhodamine B." *New J. of Chem.* 48: 14873-83.
- Privitera, A. et al. 2024. "Room-Temperature Optical Spin Polarization of an Electron Spin Qudit in a Vanadyl - Free Base Porphyrin Dimer." *Journal of the American Chemical Society* 147(1): 331-41.
- Ranieri, D. et al. 2023a. "A Heterometallic Porphyrin Dimer as a Potential Quantum Gate: Magneto-Structural Correlations and Spin Coherence Properties." *Angew. Chem. Int. Ed.* 62: e202312936.
- Ranieri, D. et al. 2023b. "An Exchange Coupled Meso-Meso Linked Vanadyl Porphyrin Dimer for Quantum Information Processing." *Chem. Sci.* 14: 61-69.
- Rossi, P. et al. 2020. "Relationships between Anhydrous and Solvated Species of Dextetropfen Trometamol: A Solid-State Point of View." *Cryst. Growth and Des.* 20: 226-36.
- Rossi, P. et al. 2021. "Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs-1-Phenylethylamine Diastereomeric Salts: A Systematic Solid-State Investigation." *Cryst. Growth and Des.* 21: 6947-60.
- Sessoli, R. et al. 1993. "Magnetic Bistability In A Metal-Ion Cluster" *Nature* 365: 141-43.
- Tesi, L. et al. 2016. "Quantum Coherence In A Processable Vanadyl Complex: New Tools For The Search Of Molecular Spin Qubits" *Chem. Sci.* 7: 2074-83.