

## Riassunto elaborato di tesi

Titolo tesi: Proprietà elettroniche e vibrazionali di porfirine usate per funzionalizzare nanofili  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  core-shell per applicazioni biomediche.

Candidato: Mariani Flavio

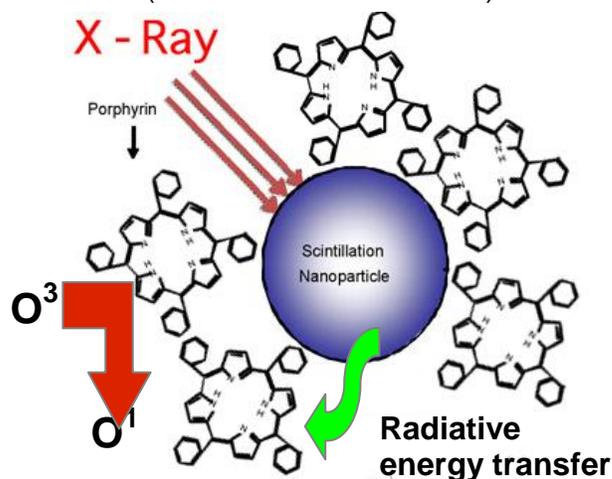
Relatori: Prof. Luigi Cristofolini, Prof. Giancarlo Salviati

Il lavoro svolto si inserisce all'interno del progetto BioNiMed "Nanosistemi ibridi multifunzionali innovativi per applicazioni biomediche" per lo studio e realizzazione di nanostrutture funzionalizzate per il trattamento di tumori solidi profondi. Obiettivo del progetto è produrre e caratterizzare anche operativamente delle nanostrutture ingegnerizzate che uniscano la possibilità di indurre stress cellulare per via ipertermica e per via ossidativa secondo un meccanismo analogo a quello già oggi sfruttato nella terapia fotodinamica (PDT). In particolare questo lavoro di tesi è stato orientato a meglio comprendere le proprietà della funzionalizzazione ibrida organico - inorganico alla base del secondo meccanismo di citotossicità.

Il meccanismo alla base della PDT "classica" prevede l'illuminazione con luce di frequenza opportuna di una molecola fotosensibilizzante, quali alcune porfirine, introdotta nel tessuto malato. Assorbendo un fotone la molecola passa in uno stato eccitato e con probabilità non nulla può transire ad uno stato di tripletto eccitato (a lunga vita media). In questo stato la molecola ha più alta probabilità di avvicinare una molecola di ossigeno prima di diseccitarsi. Lo stato base dell'ossigeno è di tripletto; interagendo con la molecola eccitata può aver luogo un trasferimento di energia che riporta l'agente fotosensibilizzante nello stato di base e l'ossigeno in uno stato di singoletto. In questa configurazione l'ossigeno molecolare è molto reattivo e produce nella cellula uno stress ossidativo.

La PDT "classica", già oggi utilizzata per tumori della pelle trova il limite nella lunghezza di penetrazione della luce nei tessuti (che è dell'ordine del 1 cm).

**Fig.1:** come funziona la PDT "self lightining"



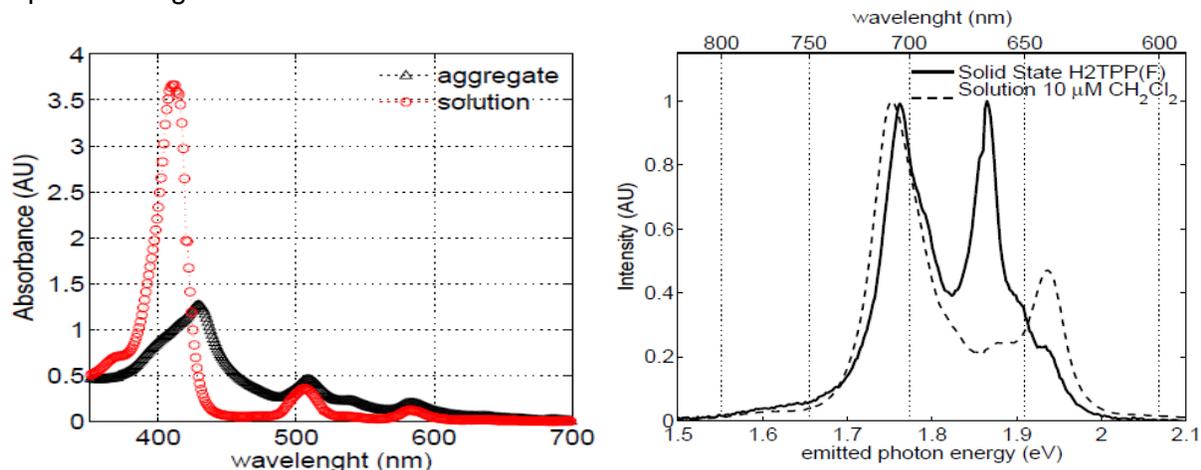
Le nanostrutture ibride studiate nella presente Ricerca sono un esempio di Self-Lighting PDT: una nanostruttura solida, rivestita di fotosensibilizzante, funge da agente scintillante, quando è colpita da radiazione X emette luce capace a sua volta di eccitare la molecola organica ad essa adesa, dando così inizio al meccanismo della PDT.

Le nanostrutture utilizzate sono nanofili core-shell di carburo di silicio (SiC) rivestito di ossido di silicio amorfo (cresciuti presso IMEM-CNR di Parma) funzionalizzati con un rivestimento di tetrafenil-porfirina fluorurata utilizzando una tecnica cinetica di deposizione che fa uso di fasci molecolari supersonici (SuMBD) sviluppata presso il CNR di Trento.

Caratteristiche rilevanti del sistema sono:

- ▲ il core di SiC presenta un'emissione a 525 nm, che è aumentata dalla shell esterna di silica.
- ▲ A questa lunghezza d'onda la particolare porfirina utilizzata ha un buon assorbimento;
- ▲ la tecnica di deposizione SuMBD permette di usare energie non accessibili altrimenti e di attivare legami chimici;
- ▲ il sistema ibrido organico-inorganico delle porfirine su nanofili mostra inattese proprietà di resistenza al fascio elettronico e di emissione della porfirina.

Nel lavoro di tesi è stato condotto uno studio spettroscopico delle proprietà della tetrafenil-porfirina fluorurata analizzandone gli spettri di assorbimento ed emissione sia in fase solida che in soluzione, esemplificati in figura 2.



**Fig.2** tipici spettri d'assorbimento (sinistra) e d'emissione di fluorescenza da porfirina in polvere ed in soluzione.

Sono quindi state misurate le proprietà di fluorescenza, a temperatura ambiente e a 80 K, della porfirina su superfici planari di silicio con ossido nativo, chimicamente simili alle superfici dei nanofili core-shell. Le deposizioni analizzate sono state realizzate con tecnica SuMBD a energie cinetiche di 0.5 e 25 eV e con diversi gradi di ricoprimento.

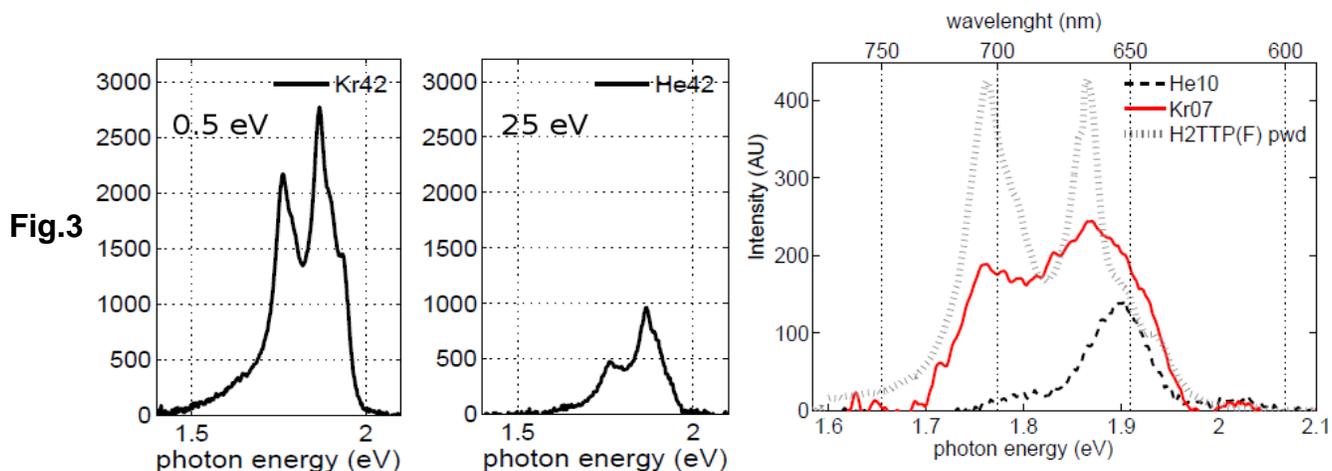
Per questo studio è stato specificamente ottimizzato uno strumento in grado di misurare le proprietà dei campioni su scala microscopica e di rilevare il segnale anche da pochi monolayer di molecole.

I risultati di fluorescenza su superfici ad alto ricoprimento (a sinistra in Fig.3) indicano una dipendenza dello spettro di emissione della molecola dall'energia cinetica utilizzata nella deposizione. Il fenomeno è attribuito alla presenza di una diversa fase di aggregazione delle molecole sulla base di risultati analoghi ottenuti per altre molecole organiche depositate con la stessa tecnica (politiofeni).

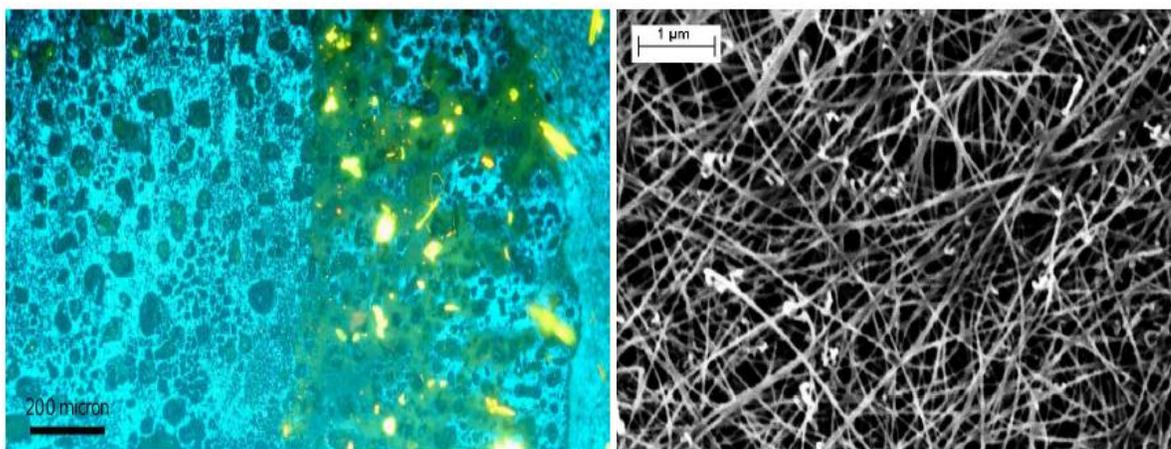
A bassi ricoprimenti si registra una sensibile dipendenza dello spettro di emissione dall'energia usata durante la deposizione (a destra in Fig.3): il campione depositato con energia cinetica di 25 eV presenta un solo picco di fluorescenza che con uno shift a energie più basse.

Questa emissione anomala è visibile solo a bassi ricoprimenti e solo nel campione ottenuto ad alta energia di deposizione ed è per questo attribuibile a fenomeni cineticamente attivati di interazione tra la molecola e il substrato.

E' stato escluso che la strana forma di emissione fosse un effetto di danneggiamento della molecola a causa dell'alta velocità di impatto dissolvendo la deposizione in diclorometano: lo strato fotoluminescente entra in soluzione e la molecola restituisce lo spettro della molecola integra. In questo modo è confermato che sono effetti di interazione alla superficie a dare lo spettro anomalo.



Sono stati quindi analizzati campioni di nanofili core-shell (a sinistra in Fig.4), con una zona del campione dalla quale l', nanofili core-shell funzionalizzati con porfirina e nanofili a cui è stata rimossa la shell con metodi chimici e solo successivamente funzionalizzati con porfirina (immagine SEM a destra in Fig. 4)



**Fig.4** A sinistra: immagine di epifluorescenza di nanofili core shell, in parte rimossi per apprezzare il contrasto di colore. A destra: immagine SEM di nanofili funzionalizzati con porfirina.

Dalle immagini ottenute al microscopio ad epifluorescenza è stata rilevata una forte luminosità della porfirina depositata sui nanofili core shell rispetto al substrato circostante a conferma di quanto precedente osservato al microscopio elettronico.

Sono quindi stati acquisiti spetti di luminescenza dei nanofili non funzionalizzati per caratterizzarne il segnale di fotoluminescenza alla lunghezza d'onda di eccitazione usata per gli esperimenti su campioni con porfirina.

Attraverso i dati acquisiti sugli spettri dei nanofili non funzionalizzati è stato possibile separare i contributi di SiC e porfirina dagli spettri misurati sui campioni di nanofili funzionalizzati.

In questo modo è stata trovata evidenza di una correlazione tra le intensità di luminescenza del SiC e quella di fluorescenza di porfirina.