



Ricerca di Sistema elettrico

Materiali nanostrutturati innovativi a base polimerica, nanoparticelle metalliche e loro compositi come assorbitori di etilene rilevabile da variazioni di proprietà elettroniche

Maria Vittoria Russo, Ilaria Fratoddi, Iole Venditti

MATERIALI NANOSTRUTTURATI INNOVATIVI A BASE POLIMERICA, NANOPARTICELLE METALLICHE E LORO
COMPOSITI COME ASSORBITORI DI ETILENE RILEVABILE DA VARIAZIONI DI PROPRIETÀ ELETTRONICHE

Maria Vittoria Russo, Ilaria Fratoddi, Iole Venditti
(Dipartimento di Chimica, Università Sapienza di Roma)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico
Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2013
Area C: Razionalizzazione e risparmio nell'uso dell'energia elettrica
Progetto: "Risparmio di energia elettrica nei settori: civile, industria e servizi"
Obiettivo: "Tecnologie per l'industria del freddo"
Responsabile del Progetto: Ilaria Bertini, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Materiali nanostrutturati innovativi a base polimerica, nanoparticelle metalliche e loro compositi come assorbitori di etilene rilevabile da variazioni di proprietà elettroniche"

Responsabile scientifico ENEA: Luigi Quercia

Responsabile scientifico Università di Roma Sapienza: Maria Vittoria Russo

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
1.1 NANOMATERIALI: APPROCCIO INNOVATIVO NELLE TECNOLOGIE ALIMENTARI	5
1.2 POLIMERI NANOSTRUTTURATI: SINTESI E PROPRIETÀ	6
1.3 NANOPARTICELLE METALLICHE: SINTESI E PROPRIETÀ	8
1.4 COMPOSITI E PROSPETTIVE IN SENSORISTICA	9
1.5 ETILENE: INIBITORI ED ASSORBITORI	11
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	13
2.1 MATERIALI E METODI	13
2.2 STRUMENTAZIONE.....	14
2.3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	16
2.3.1 Sintesi del polifenilacetilene: PPA	16
2.3.2 Sintesi del poli(3-dimetilammoniocloruro-1-propino), p(DMPAHCl)	18
2.3.3 Preparazione PANI drogata (ES)	20
2.3.4 Sintesi e caratterizzazione di AuNPs e AgNPs stabilizzate con p(DMPAHCl).....	21
2.3.5 Sintesi e caratterizzazione di AuNPs e AgNPs stabilizzate dal 4,4'-ditiotriphenile:.....	22
2.3.6 Sintesi delle AuNPs e AgNPs stabilizzate dal tiolo bifunzionale trans-trans- $[(CH_3COS)Pt(PBu_3)_2(CC-C_6H_4-C_6H_4-CC)(PBu_3)_2Pt(SCOCH_3)]$	23
2.3.7 Preparazione dei compositi AuNPs@polimero e AgNPs@polimero	24
2.3.8 Test preliminari dei materiali come assorbitori di etilene.....	33
2.3.9 Test sui compositi contenenti AuNPs core-shell: Au-p(DMPAHCl)/PANI	34
3 CONCLUSIONI.....	36
4 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO IMPEGNATO NELL'ATTIVITÀ	37
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	40

Sommario

Nell'ambito di questo Progetto è stato sviluppato uno studio che mira alla comprensione degli effetti di materiali avanzati, quali polimeri nanostrutturati, complessi metallici e compositi contenenti nanoparticelle metalliche funzionalizzate, sulla maturazione post-raccolta di frutti climaterici ed in particolare delle banane. La ricerca è volta ad investigare gli effetti di nuovi materiali per monitorare e migliorare le qualità organolettiche della merce orto-frutticola trasportata e di ridurre il consumo energetico degli impianti frigoriferi. A tale scopo, è indispensabile il monitoraggio dell'indice di maturità ed il controllo delle condizioni ambientali durante il trasporto e stoccaggio. L'assorbimento dell'etilene da parte di filtri selettivi per controllare il processo di maturazione è uno degli argomenti più rilevanti riportati nella recente letteratura, ma il rilevamento e l'assorbimento dell'etilene sono difficili da individuare data la piccola dimensione della molecola e mancanza di polarità di questa molecola.

L'attività di ricerca del gruppo dell'Università Sapienza è stata focalizzata in questi ultimi anni sullo sviluppo di nuovi materiali nanostrutturati sia a base polimerica che metallica, funzionalizzati in modo tale da ottimizzarne le prestazioni. Tali sistemi sono risultati adatti ad esempio nel settore dell'ottica e della sensoristica e la nanostruttura è risultata di fondamentale importanza per l'affinamento di proprietà quali la sensibilità e selettività. La richiesta del mercato di nuovi materiali con proprietà chimico-fisiche innovative o superiori rispetto a quelle delle tradizionali plastiche, ceramiche o metalli, ha spinto la ricerca inoltre verso la formulazione di materiali compositi. L'opportuna formulazione o combinazione di materiali tradizionali con i materiali nanostrutturati, consente infatti di ottenere materiali con proprietà meccaniche, ottiche, elettriche o magnetiche superiori a quelle dei materiali di partenza. Tra i materiali che possono avere uno sviluppo specifico nel settore dell'assorbimento dell'etilene possono essere utilizzati polimeri a delocalizzazione elettronica depositati in forma nanostrutturata, sia puri, sia come compositi, in presenza di opportuni sistemi attivanti nei confronti proprio dell'etilene. In particolare, la formazione di compositi a base polimerica contenenti nanoparticelle d'oro o d'argento funzionalizzate può rappresentare un aspetto altamente innovativo e fornire materiali ad elevato valore aggiunto con un miglioramento delle prestazioni generali.

Tra i materiali polimerici sono stati selezionati polimeri derivanti da poliacetileni monosostituiti e polianilina sia commerciali che di sintesi e ne è stata curata la preparazione in forma nanostrutturata. Parallelamente sono state preparate nanoparticelle metalliche funzionalizzate con leganti idrofilici ed organometallici contenenti centri metallici di Pt(II) o Pd(II) e/o uno spaziatore organico adatto ad assicurare stabilità e solubilità al sistema. In una seconda fase del progetto sono stati realizzati dei compositi nanostrutturati tra polimeri e nanoparticelle. Tutti i materiali ottenuti sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico e parallelamente sono stati studiati in dettaglio sia la morfologia che le tecniche di deposizione più opportune per la realizzazione di film su specifici substrati per il loro possibile assorbimento ed interazione con l'etilene direttamente prodotto dalla maturazione della frutta

1 Introduzione

Con questo Progetto sono stati studiati materiali avanzati, quali polimeri, complessi metallici, nanoparticelle metalliche e compositi, per sviluppare un approccio innovativo per lo studio dell'interazione con etilene, protagonista nei processi di maturazione post-raccolta di frutti climaterici ed in particolare delle banane. Una delle grandi richieste del mercato alimentare è infatti lo sviluppo di materiali assorbitori di etilene, una piccola molecola organica insatura di formula C_2H_4 .

Tutto questo è di particolare interesse nel caso dei frutti climaterici ed in particolare per le banane che dopo la raccolta vengono trasportate ai mercati di destinazione ma, prima di arrivare alla fase di vendita, subiscono solitamente un trattamento con etilene allo scopo di indurre la fase climaterica. Infatti in questa fase il frutto sviluppa le tipiche caratteristiche di aroma, gusto e colore che ne fanno un frutto particolarmente apprezzato da tutte le fasce di consumatori. Una volta indotto il climaterio con etilene, a seconda della varietà del frutto e delle condizioni di conservazione (temperatura, umidità, quantità di etilene esogeno), si osserva un rapido decadimento qualitativo nell'arco di pochi giorni. Inoltre i frutti refrigerati sono più sensibili al danno meccanico.

In generale, la green life di un frutto rappresenta il tempo che intercorre tra la raccolta del frutto maturo e l'inizio del climaterio respiratorio, in altre parole la fase pre-climaterica subito dopo la raccolta: una banana ad un determinato stadio di maturazione ha una green life potenziale ed ogni trattamento o situazione ambientale che possa costituire causa di stress per il frutto, può portare ad una riduzione della green life o all'immediato instaurarsi della fase climaterica. Risulta quindi di primaria importanza il controllo del climaterio respiratorio per prolungare la conservazione delle banane. Il frutto viene raccolto quando ha raggiunto uno stadio di sviluppo tale che possa poi sviluppare caratteristiche organolettiche gradevoli ma considerazioni di ordine commerciale possono portare a dei compromessi tra richieste del mercato e maturità alla raccolta. Nel caso delle banane le tecniche gas-cromatografiche mostrano che ben prima del climaterio, la concentrazione intercellulare di etilene aumenta fino ad un livello tale da stimolare il ripenio dei frutti. Risulta quindi di estremo interesse commerciale la ricerca di mezzi o materiali innovativi che permettano un mantenimento delle caratteristiche qualitative durante la fase di conservazione e distribuzione delle banane.

1.1 *Nanomateriali: approccio innovativo nelle tecnologie alimentari*

Le nanoscienze costituiscono un settore di ricerca relativamente recente che si occupa della preparazione, manipolazione e proprietà dei materiali su scala nanometrica. L'accento sulla necessità di indagare il microscopico per dare una svolta al progresso scientifico venne posto nel 1959 dal fisico statunitense Richard Feynman, considerato il padre della nanoscienza, in un discorso ricordato come "There's plenty of room at the bottom". Da quel momento in poi cominciò a svilupparsi l'interesse per questo settore, che continua tutt'ora ad aumentare considerate anche le maggiori possibilità date dalla progettazione di strumentazioni sempre più sofisticate per lo studio dei nanomateriali. Il fascino delle nanotecnologie risiede nel fatto che nel passaggio dal macro al microscopico le proprietà chimico-fisiche, ottiche, elettroniche dei materiali, mutano in maniere che non sono proprie né delle sostanze massive né delle molecole o atomi isolati. A differenza dei materiali macroscopici, quelli nanostrutturati presentano un'alta percentuale di atomi di superficie; le loro proprietà saranno quindi fortemente influenzate dalle proprietà di questi atomi che costituiscono l'interfaccia con l'ambiente circostante. Mostreranno quindi reattività, strutture, stati elettronici diversi dalla materia di bulk.

La nanotecnologia è considerata attualmente un obiettivo dell'innovazione tecnologica e rappresenta una reale rivoluzione in grado di trainare molti settori produttivi, tra i quali anche il settore alimentare. Ad esempio, sono in fase di produzione bottiglie di birra in polietilene (PET) contenenti nanoparticelle a base di silicati, che impediscono la dispersione dei gas, ed i contenitori per alimenti in polipropilene contenenti nanoparticelle di argento per sfruttarne la funzione antimicrobica [1].

L'interesse dimostrato nei confronti delle nanoparticelle è stato in costante crescita negli ultimi anni e ciò è dovuto essenzialmente alle loro molteplici applicazioni in vari ambiti, dall'optoelettronica, alla messa a punto di sensori, dalla catalisi industriale alla biotecnologia [2], fino ad arrivare ad essere usate in campo biomedico per le loro proprietà antitumorali [3]. E' inoltre sorprendente scoprire che l'applicazione delle nanoparticelle può riguardare anche la nostra vita quotidiana: i prodotti high-tech, gli alimenti, la cosmesi (ad es. le creme solari), i rivestimenti per auto, le celle fotovoltaiche [4,5].

Le nanoparticelle presentano caratteristiche ottiche, elettroniche e magnetiche che dipendono dal materiale, dalla forma, dalla struttura e dalle dimensioni. Con il termine nanoparticelle si indicano quei materiali che hanno dimensioni comprese tra le unità e le centinaia di nm e che in questo ambito dimensionale mostrano differenze sia con il comportamento delle molecole in soluzione sia con quello della materia compatta. Tra i numerosi materiali hanno destato particolare interesse le nanoparticelle polimeriche e quelle metalliche per la loro versatilità applicativa e stabilità.

1.2 Polimeri nanostrutturati: sintesi e proprietà

I polimeri sono macromolecole costituite da una successione di unità ripetitive e vengono sintetizzati chimicamente a partire da monomeri, ovvero molecole funzionali che in seguito alle procedure di polimerizzazione formano catene. La versatilità della chimica dei materiali polimerici risiede proprio nella facilità di inserire diversi gruppi funzionali nell'unità ripetitiva, e nella complessità intrinseca delle macromolecole. La preparazione di tali sistemi si avvale di numerose strategie sintetiche che vanno dalle reazioni di addizione a quelle di condensazione e recentemente hanno avuto molta rilevanza le tecniche di polimerizzazione adatte alla preparazione di sistemi macromolecolari nanostrutturati.

Tra le proprietà dei materiali polimerici possono annoverarsi la semplicità di preparazione e lavorazione, una generalmente buona stabilità all'aria e resistenza alla corrosione, bassa densità e bassi costi di produzione. Alcuni polimeri organici, assieme alle proprietà meccaniche di plasticità, elasticità e durezza, se trattati con opportuni agenti chimici, sono in grado di esibire un notevole incremento nella propria conducibilità elettrica. Una combinazione così insolita di proprietà elettriche e chimico-fisiche, rende tali materiali potenzialmente adatti ad applicazioni elettriche e meccaniche, consentendo così lo sviluppo di dispositivi dalle caratteristiche innovative. Tra i materiali che principalmente hanno attirato gli interessi dei ricercatori possiamo citare il politiofene (PTh), la polianilina (PANI), il polipirrolo (PPy), il poliparafenilenvinilene (PPV), ma il prototipo per lo studio dei polimeri di questa famiglia è il poliacetilene (PA) [6].

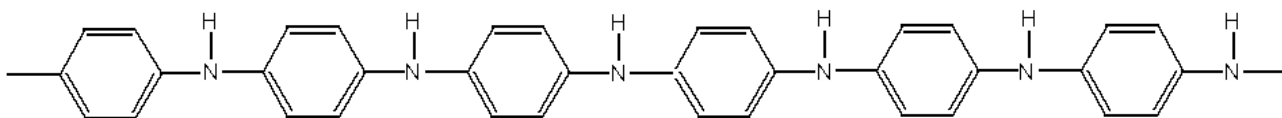
Caratteristica comune, in questi composti, è la ripetizione di atomi di C ed H dell'unità monomerica e, peculiarità interessante, gli atomi di carbonio sono ibridizzati sp^2 . La sovrapposizione degli orbitali p_z del sistema p-greco genera una catena con un insieme esteso di elettroni p-greco delocalizzati, conferendogli così una struttura elettronica a bande analoga a quella dei semiconduttori inorganici.

Dal poliacetilene gli studi sono poi stati proseguiti sostituendo uno degli atomi di idrogeno dell'unità monomerica con un gruppo pendente R. Questa nuova classe di composti, i poliacetileni monosostituiti [7], presentano proprietà estremamente diverse tra loro, pur avendo caratteristiche strutturali simili. La conducibilità è generalmente inferiore rispetto a quella del capostipite, il poliacetilene, ma i suoi derivati monosostituiti come ad esempio il polifenilacetilene (PPA) e suoi copolimeri [8] sono spesso più solubili e più stabili all'aria ed al calore. Inoltre, in molti casi, si può osservare una variazione di molti ordini di grandezza nella conducibilità, per interazione con molecole gassose: questo aspetto induce alla valutazione del loro impiego in sensoristica [9, 10, 11, 12, 13].

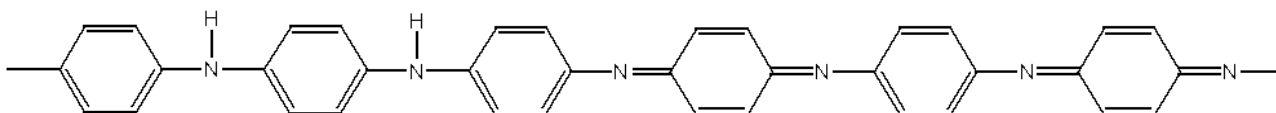
All'interno della famiglia dei polimeri conduttori, la polianilina presenta proprietà chimico-fisiche uniche che unite alla facilità di polimerizzazione, grande stabilità in condizioni ambiente, basso costo del monomero, alto coefficiente di assorbimento nel visibile e elevata mobilità di carica, ne fanno uno dei polimeri conduttori maggiormente studiati [14, 15].

La polianilina possiede vari stati di ossidazione che dipendono sia dal pH che dal potenziale ed è per questo che le sue proprietà elettriche possono essere modificate in modo reversibile sia tramite drogaggio per trasferimento di carica, sia tramite protonazione; questa caratteristica rende la PANI adatta ad applicazioni nei sensori chimici e biologici, nei dispositivi elettronici etc. In letteratura si possono distinguere tre forme base per la PANI: leucoemeraldina (LEB, totalmente ridotta), emeraldina (EB, parzialmente ossidata), e pernigranilina (PNB, totalmente ossidata) come mostrato in figura 1.

leucoemeraldina



emeraldina



pernigranilina

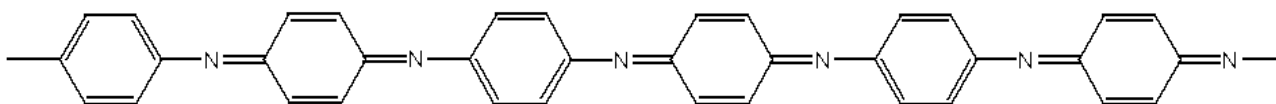


Figura 1: Strutture delle tre forme base della PANI.

Solamente la forma emeraldina (EB-PANI), non conduttrice, può essere convertita nella forma salina conduttrice (ES-PANI) tramite drogaggio [16]. La forma della PANI smeraldina possiede la stessa quantità di azoto imminico e amminico e, nell'interazione con acidi di Bronsted, la protonazione avviene preferenzialmente sull'azoto imminico, seguita da una reazione redox interna che genera segmenti semichinonici [17], come schematizzato in figura 2.

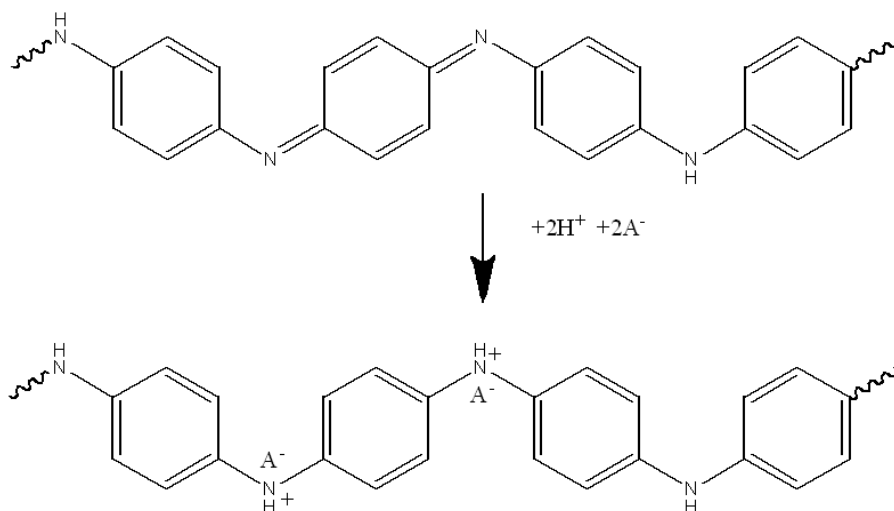


Figura 2: Conversione della forma base emeraldina della PANI (non conduttrice) nella forma salina conduttrice.

Tra gli studi più recenti si riportano diverse metodiche per l'ottenimento di nanostrutture applicate anche a polimeri conduttori [18].

La nanostruttura può essere indotta con un approccio top down utilizzando sistemi polimerici preformati ed adottando ad esempio tecniche litografiche di rimozione selettiva. Una tecnica per l'ottenimento di nano strutture a partire da sistemi polimerici di origine sia naturale che sintetica è quella basata sull'osmosi [19]: in questo caso si inserisce il polimero in soluzione in una membrana da dialisi ed al variare della coppia solvente – non solvente, della concentrazione e della temperatura, si possono ottenere morfologie controllate da sferiche a spugnose [20, 21].

Alternativamente le reazioni di polimerizzazione possono essere viste come procedure bottom up, in cui a partire dal monomero si ottengono materiali polimerici nanostrutturati. Fanno parte di questa grande classificazione ad esempio le tecniche di sintesi in emulsione che portano solitamente a strutture sferoidali. La presenza di tensioattivi e di stabilizzanti per l'emulsione è il punto chiave per l'ottenimento di sistemi dalle dimensioni controllate (solitamente tra le decine e le centinaia di nm) e quando ciò si realizza possono aversi impacchettamenti ordinati [22, 23, 24, 25].

1.3 Nanoparticelle metalliche: sintesi e proprietà

Tra i materiali che hanno suscitato interesse in campo scientifico vi sono le nanoparticelle metalliche di metalli nobili che mostrano proprietà estremamente interessanti quali la scarsa tendenza all'aggregazione e la resistenza all'ossidazione [26, 27]; in particolare le nanoparticelle funzionalizzate, d'oro (AuNPs) o d'argento (AgNPs), sono tra le più stabili e più studiate.

Nonostante questo settore della scienza sia relativamente giovane, le proprietà dell'oro in forma nanometrica erano sfruttate già nell'antichità nei campi più vari, dall'arte alla medicina. Le tanto ammirate colorazioni delle soluzioni delle nano particelle d'oro e d'argento altro non sono che l'effetto più evidente di quello che è conosciuto come "Quantum Size Effect". Quando le dimensioni delle particelle metalliche raggiungono gli 1-10 nm le proprietà del materiale non assomigliano più a quelle del metallo di bulk né a quelle dei suoi vari composti molecolari. In un tipico metallo gli stati elettronici delle bande di valenza possono essere descritti secondo un modello continuo, mentre nelle NPs assumono una struttura a livelli discreti.

Oggi queste nanoparticelle trovano applicazioni in molti campi quali l'elettronica molecolare [28], la catalisi [29], i sensori [30] e, in campo medico, nella diagnostica e terapia fotodinamica per la cura del cancro [31] e nella veicolazione di farmaci [32, 33].

Dal momento che le proprietà delle nanoparticelle metalliche dipendono fortemente dalle dimensioni, dalla forma e dalla matrice che le stabilizza, e tutto ciò dipende dalle condizioni di reazione nell'approccio bottom up, è evidente l'importanza di individuare la sintesi più adeguata.

Esistono diverse metodologie per la preparazione di AuNPs sviluppatasi prevalentemente nel XX secolo. La sintesi di Turkevitch [34] prevede l'utilizzo di citrato di sodio come agente riducente, e consente di ottenere delle sospensioni colloidali di particelle di 20 nm di diametro con elevata dispersione dimensionale. Passarono alcuni anni prima che venisse pubblicata la sintesi di clusters di oro di piccole dimensioni e bassa dispersione, e nel 1994 Schiffrin e Brust proposero una tecnica sintetica per ottenere nanoparticelle d'oro stabilizzate con tioli [35]. La procedura ebbe molto successo per vari motivi: risultò adatta a sistemi bifasici, di facile realizzazione anche a temperatura ambiente, in grado di produrre particelle di piccole dimensioni (<5 nm), altamente disperse, stabili sia all'aria che a temperature relativamente elevate, facilmente funzionalizzabili, isolabili e risospensibili in solventi organici senza andare incontro ad aggregazione o decomposizione. Nella sintesi si parte dal sale d'oro che dalla fase acquosa passa in fase organica grazie al tetraottilammonio bromuro (TOAB), che agisce come trasferitore di fase, ed è qui che il metallo, ridotto dal sodioboridruro, genera le nanoparticelle che sono stabilizzate da un legante tiolico. Sebbene gli agenti protettivi siano usati in primis per evitare l'aggregazione, essi vengono utilizzati anche per controllare le dimensioni e la forma delle nanoparticelle, la loro solubilità in diversi solventi, così come le proprietà superficiali durante la sintesi.

La letteratura riporta moltissime molecole adatte a questo scopo: polimeri e copolimeri, leganti basati su P, N, O (per esempio fosfine, ammine, tioeteri, alcoli, derivati di acidi carbossilici), dendrimeri, liposomi e addirittura organismi microbici. Tra gli agenti protettori più usati ci sono i leganti allo zolfo, come i solfuri, i tioli organici mono e polifunzionali [36, 37], i tioli organometallici [38, 39]. I tioli risultano particolarmente efficaci grazie alla forte energia di legame tra S e Au (47 kcal/mol) che rende le nanoparticelle molto stabili, poiché ne limita fortemente l'aggregazione.

Le nanoparticelle presentano caratteristiche ottiche, elettroniche e magnetiche che dipendono dalla forma, dalla struttura e dalle dimensioni. In particolare le nanoparticelle metalliche presentano un coefficiente d'estensione molare (ϵ) fino a 10.000 volte superiore rispetto a quello di una tipica molecola organica. A ciò si aggiunge la presenza del plasmone di superficie localizzato (LSPR) che è alla base dell'intensa colorazione di questi materiali; tale fenomeno è dovuto all'assorbimento che si verifica quando la lunghezza d'onda della luce incidente è di gran lunga più grande della particella investita. Quando la radiazione elettromagnetica che investe la particella corrisponde alle frequenze della luce visibile, gli elettroni della banda di conduzione del metallo iniziano ad oscillare in modo coerente con il campo elettrico dell'onda incidente. Il campo elettrico incidente induce una polarizzazione degli elettroni di conduzione che causa sulla superficie della nanoparticella una ridistribuzione delle cariche cioè degli elettroni di conduzione. Una variazione di forma, dimensione o costante dielettrica del solvente causa uno spostamento della densità elettronica sulla superficie; quando si aggiunge l'effetto dell'anisotropia, i cambiamenti delle proprietà ottiche sono più drastici. Le transizioni elettroniche possibili dell'oro e dell'argento nella forma nanostrutturata, e di conseguenza anche la banda di risonanza plasmonica, sono localizzate nella regione del visibile dello spettro UV-vis. Generalmente le AuNPs hanno un netto assorbimento vicino ai 520 nm, sintomatico del marcato colore rosso-viola che presentano, mentre le AgNPs, colorate di marrone-giallo, assorbono intorno ai 410 nm.

1.4 *Compositi e prospettive in sensoristica*

La richiesta del mercato di nuovi materiali con proprietà chimico-fisiche innovative o superiori rispetto a quelle delle tradizionali plastiche, ceramiche o metalli, ha spinto la ricerca verso le nuove frontiere della nanotecnologia. L'opportuna formulazione o combinazione di materiali tradizionali con i materiali nanostrutturati, consente inoltre di ottenere materiali con proprietà meccaniche, ottiche, elettriche o magnetiche superiori a quelle dei materiali di partenza. Per materiali nanocompositi si intendono miscele di componenti inorganici o organici, in cui le fasi abbiano dimensioni inferiori al micron. Un esempio è rappresentato dalla dispersione di un materiale inorganico, di scala nano o micrometrica, in una matrice organica, tipicamente polimerica. Tra i materiali ibridi più noti si possono ad esempio citare i riempitivi (filler) inorganici per il rinforzo di gomme o materie plastiche, in cui la resistenza dell'ibrido è incrementata dalla rigidità del filler inorganico, mantenendo l'elasticità propria del materiale polimerico disperdente. Quando le dimensioni del riempitivo divengono nanometriche, si può ottenere una migliore compatibilità tra le fasi, con un miglioramento delle prestazioni generali [40, 41]. Tra le fasi inorganiche possibili, si possono utilizzare le nanoparticelle metalliche, tipicamente con dimensioni inferiori ai 100 nm, e recanti funzionalità superficiali specifiche. Nel regime nanometrico infatti i metalli manifestano proprietà peculiari, differenti dal metallo massivo, introducendo così caratteristiche innovative al composito stesso.

Quando le nanoparticelle metalliche vengono inserite all'interno di una matrice polimerica si possono realizzare dei sistemi compositi, i quali trovano riscontro in ambito sensoristico per le proprietà innovative che presentano [42].

A questo proposito particolari compositi coinvolgono polimeri semiconduttori e non in cui vengono inserite particelle metalliche per conferire maggiore sensibilità e selettività ai sensori di gas. In letteratura sono noti molti polimeri sintetici adibiti alla preparazione di compositi: polivinilalcol (PVA), polivinilpirrolidone (PVP), polimetilmetacrilato (PMMA), polifenilacetilene (PPA), polistirene (PS), polivinilacetato (PVAc) [43].

Ultimamente l'attenzione è stata posta sulla polianilina (PANI), non solo per le proprietà chimiche, in quanto risulta essere un buon conduttore sensibile ai gas a temperatura ambiente, ma anche per i bassi

costi di realizzazione, la facilità con cui si maneggia e la buona stabilità [44]. Sono noti diversi metodi di preparazione per i nanocompositi [45, 46, 47]:

- l'approccio "one-pot" in cui un polimero agisce da riducente nei confronti dello ione metallico e si formano nano particelle metalliche nella matrice polimerica;
- preparazione delle NPs e successiva polimerizzazione del monomero intorno alle NPs;
- dispersione delle NPs in una matrice polimerica preformata;
- sintesi del polimero attraverso un'ossidazione elettrochimica del monomero, seguita da una riduzione del metallo (metodo Langmuir Blodgett).

Inoltre è stato riportato in letteratura un metodo basato sull'osmosi (OBM), che rappresenta un semplice e versatile modo per controllare la morfologia dei materiali polimerici ed nel caso specifico è stato applicato alla PANI al fine di guidarne l'assemblaggio su scala nanometrica e ottenere differenti nanostrutture del polimero [48]. I vantaggi sono innumerevoli: il basso costo, la generale applicabilità, blande condizioni del processo, purezza dei prodotti, recuperabilità dei solventi, rese quasi quantitative. Inoltre il metodo permette di legare alle nanostrutture dei polimeri molecole bioattive (enzimi, acidi nucleici, droghe etc).

E' interessante sottolineare che i compositi PANI/ nanoparticelle metalliche non solo mantengono le rispettive caratteristiche iniziali, ma possiedono degli effetti di combinazione che migliorano le proprietà della matrice di PANI nei compositi.

Le proprietà dei compositi nanostrutturati dipendono dalle dimensioni, dall'area di superficie, dalla porosità e dalla morfologia. I compositi possono assumere le più varie forme: si possono presentare come sfere, grani o fibre. In virtù delle loro caratteristiche, essi trovano impiego nei sensori resistivi di gas e vapori organici. I sensori resistivi di gas misurano un cambiamento di conducibilità al passaggio di corrente continua sotto un flusso di gas. In letteratura sono conosciuti compositi della PANI con NPs costituite da diversi metalli, e tra questi Au, Pt, Pd, Ag, Cu e Ni [49].

I compositi realizzati con la PANI hanno il vantaggio di poter essere usati anche a temperatura ambiente, pur mostrando in genere una limitata selettività. Essi infatti risultano essere fortemente sensibili all'umidità a causa dei legami idrogeno che si instaurano tra la matrice polimerica e le molecole di H₂O [50]. La risposta del sensore può essere influenzata da vari fattori tra cui la forma dell'elettrodo, il metodo di deposizione del composito, la natura del vapore che si vuole rivelare e il drogaggio mediante trattamento con acidi della PANI [51].

La conducibilità della PANI è dell'ordine di 1 S cm⁻¹ e può essere incrementata in vari modi: come visto, o variando il suo stato di ossidazione o tramite drogaggio oppure, anche attraverso la preparazione di compositi. Per questa ragione essa può essere trattata con metalli, metalloidi, non metalli, composti inorganici e organici/bioorganici. Tra tali compositi quelli con metalli, in particolare, possono essere considerati costituiti da due tipi di conduttori elettrici: uno è rappresentato dalla PANI (semiconduttore organico), l'altro è il conduttore metallico.

Le proprietà elettriche, chimiche e ottiche di questo tipo di compositi, chiamati "ibridi" perché combinano quelle dei singoli costituenti, sono determinate: (i) dalla composizione, ovvero dai rapporti reciproci della componente organica e del metallo, (ii) dalla morfologia di entrambi i componenti a livello nanometrico, (iii) dai fenomeni di interfaccia [52].

I polimeri conduttori rispondono agli stimoli esterni: infatti modificano le loro proprietà elettriche e ottiche in base ai cambiamenti delle condizioni ambientali, quali variazioni di pH, umidità, temperatura, azione di ossidanti o riducenti etc. Per questo motivo, in letteratura sono sempre più numerose le pubblicazioni che riguardano l'uso di polimeri π - coniugati per lo sviluppo di dispositivi sensibili a gas, vapori organici, esplosivi, specie bioattive e radiazioni gamma; tra questi la PANI risulta uno dei polimeri conduttori maggiormente usati nello sviluppo di sensori di gas.

1.5 Etilene: Inibitori ed Assorbitori

L'etilene (C_2H_4) è un idrocarburo insaturo, una delle più semplici molecole organiche dotate di attività biologica: esso è infatti coinvolto nei complessi meccanismi responsabili della maturazione dei frutti [53] e nei processi metabolici delle piante dalla crescita alla senescenza [54]. I primi studi sulla sua attività biologica vennero condotti all'inizio del '900 da D.N. Neljubov che per primo osservò una correlazione tra etilene e crescita delle piante (in particolare notò che l'etilene usato nella miscela dei gas d'illuminazione causava la crescita orizzontale di giovani piantine eziolate di pisello). Negli anni successivi gli studi proseguirono, mettendo in luce che l'etilene già a basse concentrazioni stimolava il climaterio respiratorio delle mele, che a loro volta producevano esse stesse l'etilene durante la maturazione. Dal punto di vista biochimico nella prima fase del ripenio si ha un rapido incremento della biosintesi di etilene, che a sua volta induce la trascrizione di alcuni geni coinvolti nella codificazione delle proteine responsabili dei cambiamenti associati alla senescenza dei frutti. [55].

Durante le fasi di raccolta e stoccaggio della frutta l'etilene ha un ruolo importante, inducendo fenomeni di senescenza che portano alla perdita di significative aliquote di raccolto. Uno degli aspetti importanti per aumentare la shelflife di frutti, vegetali e piante ornamentali risulta quindi l'uso di inibitori o assorbitori non tossici, come anche la necessità di monitorarne la presenza mediante sensori selettivi e sensibili già alle basse concentrazioni.

Gli inibitori non competitivi bloccano l'azione dell'etilene semplicemente rallentando il metabolismo cellulare, mentre gli inibitori competitivi includono molecole che si combinano con i recettori dell'etilene e così prevengono le risposte da esso indotte.

Tra gli agenti studiati come inibitori della produzione di etilene si possono citare ad esempio dei microorganismi come la *Salmonella typhimurium* in grado di produrre inibitori di etilene come la rizobitossina ed il suo analogo sintetico AVG, amminoetossivinilglicina [$H_2N-CH_2-CH_2-O-CH=CH-CH(NH_2)-COOH$] [56]. Anche l'AOA (acido amminoossiacetico; acido 3-amminoossipropionico) presenta nella sua struttura dei gruppi amminici in grado di inibire la produzione di etilene [57]. Alternativamente possono essere utilizzati degli agenti in grado di rallentare il metabolismo cellulare, tuttavia nessuno degli inibitori è privo di effetti collaterali.

Tra gli agenti più utilizzati c'è l'anidride carbonica (CO_2) che riduce gli effetti dell'etilene su diversi tipi di frutta [58]. La struttura lineare di tale composto, in cui il Carbonio è legato ai due atomi di ossigeno con due legami sigma e due p-greco (struttura $O=C=O$), presenta analogie strutturali con composti come il monossido di carbonio ($C=O$), l'allene ($CH_2=C=CH_2$) e l'etilene ($H_2C=CH_2$). Per questo aspetto strutturale si ritiene che l'anidride carbonica possa inibire l'azione dell'etilene. Anche altri composti organici insaturi possono essere utilizzati come inibitori: si può citare ad esempio i ciclopropeni, il cicloesatriene, il 2,5-norbornadiene, il ciclopentadiene, il furano, il pirrolo, il tiofene. Il loro effetto di inibizione della maturazione della frutta è presente già in bassi dosaggi [59] e sembra essere correlato alla presenza di doppi legami in conformazione cis. Tra i ciclopropeni, il metilciclopropene (1-MCP) ha formula molecolare C_4H_6 e peso molecolare di 54 g mol^{-1} è stato ampiamente testato e la sicurezza e la tossicità dell'1-MCP nei confronti dell'uomo, degli animali e dell'ambiente hanno dato risultati incoraggianti: il composto a temperatura e pressione standard si trova in fase gassosa e durante i test eseguiti su cavie, non sono stati segnalati effetti avversi di tossicità o mortalità [60].

Tra gli inibitori usati si possono citare inoltre gli ioni $Ag(I)$ presenti in sali e complessi, come il nitrato d'argento, che è stato usato come inibitore dell'azione dell'etilene. Si ritiene che l' $Ag(I)$ interagisca con l'etilene sostituendosi agli ioni $Cu(I)$ presenti nel recettore dell'etilene [61]. Il limite nell'uso di composti contenenti ioni $Ag(I)$ risiede nella tossicità sia ambientale che per la salute umana presentata da tale metallo.

Per quel che concerne gli assorbitori i più utilizzati sono sali di permanganato su supporti granulari di allumina [62] permanganato di potassio, cristobalite, carboni attivi zeoliti [63]. I vantaggi di tali sistemi, oltre ai costi ridotti sia di acquisizione che di funzionamento, sono di non modificare sensibilmente i valori termo-igrometrici dell'aria depurata, ma richiedono pur sempre attenzione per la loro potenziale tossicità se ingeriti.

Sulla base delle ricerche sviluppate dal gruppo del Dipartimento di Chimica dell'Università "Sapienza", tra i materiali che presentano una buona prospettiva in questo ambito sono annoverati complessi e polimeri organometallici, in grado di interagire con l'etilene e di assorbirlo.

Tra i possibili sistemi organometallici oligomeri e complessi quadrato planari del Pt(II) e del Pd(II) con leganti organici a coniugazione p-greco possono essere utilizzati per la loro sensibilità a gas diversi. Questi materiali sono stati preparati e caratterizzati nell'ultimo decennio [64, 65, 66]. L'opportuna combinazione tra sistema polimerico e natura del metallo può portare ad una modulazione fine delle proprietà chimico-fisiche (conducibilità elettrica, risposta in sensori di gas) del materiale [67].

L'idea progettuale sulla base di queste premesse è quella di sviluppare uno strato assorbente e selettivo per l'etilene, basato proprio su complessi e polimeri organometallici, sia testando la risposta inizialmente su sistemi amorfi e in seguito, individuati i più efficienti, renderli nanostrutturati al fine di incrementare l'area superficiale e conseguentemente la capacità di assorbimento.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Materiali e metodi

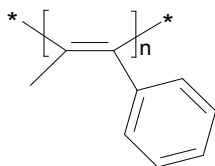
Materiali e metodi relativi alla sperimentazione condotta presso il Laboratorio Nanomateriali, responsabile Prof. Maria Vittoria Russo del Dipartimento di Chimica dell'Università Sapienza di Roma.

Lo studio si è articolato in due fasi:

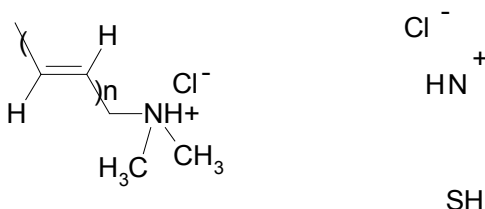
Nella prima fase del lavoro sono stati preparati i materiali polimerici adattando ai sistemi specifici consolidate procedure di laboratorio. La selezione dei materiali polimerici è stata effettuata in base alle proprietà di conducibilità e solubilità. Inoltre è stata curata la deposizione dei materiali in forma nano strutturata attuando delle tecniche di precipitazione controllata. Le caratterizzazioni morfologiche e spettroscopiche hanno guidato in un meccanismo di back and forward la preparazione dei materiali. Una volta preparati in forma nano strutturata essi sono stati depositati su opportuni substrati verificandone adesione e morfologia.

I materiali utilizzati nella Fase I sono stati:

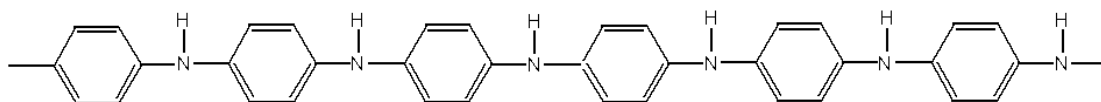
a) polifenilacetilene (PPA) preparato in laboratorio



b) poli(3-dimetilammoniocloruro-1propino), p(DMPA-HCl) preparato in laboratorio



b) polianilina (PANI), prodotto commerciale (Aldrich)



Nella seconda fase del lavoro sono state preparate nanoparticelle d'oro e di argento funzionalizzate con leganti idrofili, ed in particolare sono stati preparati sistemi core shell, ovvero nano particelle d'oro o argento stabilizzate con il legante polimerico di sintesi p(DMPAHCl). Parallelamente sono stati utilizzati leganti organici o organometallici a delocalizzazione elettronica bi funzionali, tra cui $\text{HS-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$, $-\text{[S-Pt(II)(PBu}_3)_2\text{-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-Pt(II)(PBu}_3)_2\text{S]}-$ e $-\text{[S-Pd(II)(PBu}_3)_2\text{-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-Pd(II)(PBu}_3)_2\text{S]}-$. In generale, i "capping agent" sono stati selezionati in base alla loro capacità di interagire con l'etilene e/o alla possibilità di essere funzionalizzati con cationi/complessi metallici (principalmente Cu e Ag) che possano incrementare la sensibilità dei materiali nei confronti dell'analita.

Tutti i materiali nanostrutturati ottenuti sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico.

Parallelamente sono stati preparati i compositi tra nano particelle metalliche funzionalizzate e polimeri, in particolare PPA e PANI. Questi sono stati studiati in dettaglio sia dal punto di vista morfologico che strutturale e sono state curate le tecniche di deposizione più opportune per la realizzazione di film su specifici substrati adatti per misure elettriche.

Infine è stata condotta la caratterizzazione dei compositi per il loro possibile assorbimento ed interazione con l'etilene direttamente prodotto dalla maturazione della frutta

2.2 Strumentazione

Sia per la sperimentazione nella Fase I che nella Fase II tutti i materiali preparati sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico fisico e morfologico mediante le tecniche UV-VIS, FTIR, DLS, SEM, HRFESEM.

UV-Vis (spettroscopia ultravioletto-visibile)

Gli spettri UV-Vis sono stati registrati con uno spettrofotometro Cary 100 Varian. Tutti gli spettri sono stati raccolti nell'intervallo 190-900 nm, con una risoluzione di 1 nm. Le celle utilizzate sono di quarzo, con cammino ottico di 1 cm.

FTIR (Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier)

Gli spettri Infrarossi sono stati registrati su uno spettrofotometro Bruker Vertex 70 a raggio singolo, nell'intervallo tra 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} equipaggiato con detector DLATGS/CsI e beam splitter in KBr, interferometro Rocksolid e laser HeNe (633 nm) per il controllo, sorgente Globar (SiC). Per l'analisi sono state utilizzate finestre in KRS-5 (cristallo di TlBr-TlI) di spessore 4 mm. I campioni sono stati depositati come film sulla finestra in KRS-5, per evaporazione di gocce di soluzione (solventi: cloroformio, dimetilformammide). I dati sono stati acquisiti ed elaborati mediante software OPUS versione 5.5. Risoluzione strumentale utilizzata 4 cm^{-1} , 16 scansioni.

DLS (Dynamic Light Scattering)

Le misure DLS sono state effettuate con uno strumento modello Zetasizer Nanoseries; la sorgente di luce utilizzata è un HeNe da 10 mW, operante alla lunghezza d'onda di 632.8 nm, il rivelatore si trova a 173°, lavorando quindi in "backscattering mode"; sono stati utilizzati tempi di rilassamento da 0.8 μs a 10 s. I fit di correlazione sono ottenuti con analisi si tipo CONTIN mentre il diametro idrodinamico e l'indice di dispersione sono ricavati mediante analisi dei cumulanti. Le misure sono state effettuate in CHCl_3 e H_2O alla temperatura di 25 °C. I dati sono stati elaborati mediante software DTS nano.

SEM (Microscopio Elettronico a Scansione)

Per le misure SEM è stato utilizzato un modello Leo 1450-VP con risoluzione 50 nm. I campioni sono stati depositati su un supporto metallico e preventivamente metallizzati mediante sputtering di Au. Le immagini ottenute sono state elaborate con un software specifico (Scion Image for Windows, Scion Corp, Beta 4.0.2), allo scopo di misurare il diametro.

HR-FESEM (Microscopio Elettronico a Scansione ad alta risoluzione)

Per le misure FESEM è stato utilizzato un modello AURIGA Zeiss con risoluzione 1 nm, presso il Centro di ricerca per le Nanotecnologie applicate all'Ingegneria (CNIS) dell'Università di Roma "Sapienza", depositando un film di campione su un porta campione metallico. Le misure sono state effettuate a ingrandimenti variabili (ingrandimento 200-700 kX) con voltaggio 6-12 kV.

Deionizzatore

L'acqua deionizzata è stata ottenuta dallo strumento New Zeener Power, Ro&Up Sistem, della Full Tech Instruments, che produce H_2O di tipo UP, sterilizzata e con resistività elettrica 18.4 MOhm, dotato di

prefiltri con carbone attivo, osmosi inversa, resine a letto misto e lampada UV (185 – 254 nm). L'acqua ottenuta ed è stata conservata con una resina a scambio ionico (Amberlite della Aldrich) ed usata entro 24 h.

Membrane da dialisi

Per le purificazioni mediante dialisi sono state impiegate membrane in acetato di cellulosa con cut off = 12 kDa prodotte da Sigma-Aldrich, preventivamente preparate per immersione in acqua corrente per 12 h e successivo lavaggio in acqua deionizzata.

Per i test preliminari di assorbimento sono stati utilizzati frutti commerciali (banane) prelevati da un mercato rionale (Roma) e trasportati nei nostri laboratori avendo cura di evitare una eccessiva manipolazione che potesse indurre deperimento dei frutti. Questi frutti provengono dalle piantagioni dell'area Centro-Americana (Costarica, Ecuador). I frutti sono stati conservati separatamente e lasciati maturare naturalmente in presenza dei diversi materiali, al buio, a temperatura ed umidità ambiente, in appositi contenitori in vetro pirex chiusi. Si è mantenuto un controllo nelle medesime condizioni, ma privo di materiale assorbitore come riferimento.

Per ogni materiale da testare sono state utilizzate 2 banane. E' stata condotto uno studio colorimetrico della buccia tramite un colorimetro Minolta CM-2600d (Minolta CO., LTD, Japan), posizionando il sensore in prossimità di tre zone del frutto (apice, zona equatoriale e finale) e ricavando poi una media ed una deviazione standard. I risultati sono stati espressi attraverso le abbreviazioni del sistema CIELAB (L^* , a^* , b^*) e riportando i valori come a^* , b^* , (a^*b^*) e come H° (Hue angle).

2.3 Risultati e discussione

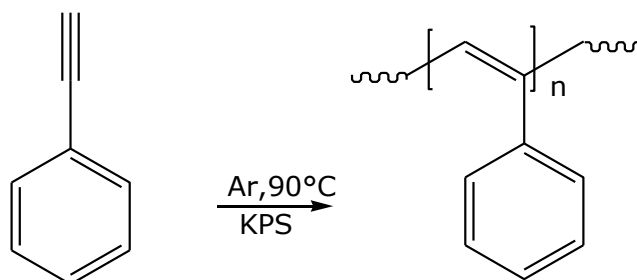
Partendo dall'esperienza maturata nel precedente anno e dopo un'accurata revisione della letteratura nella prima fase sono stati selezionati alcuni materiali polimerici, metallici e compositi da sintetizzare e ottenere come nano strutturati.

Nella prima fase del progetto diversi materiali polimerici sono stati sintetizzati e/o preparati in forma amorfa e nanostrutturata.

Nella seconda fase sono state preparate nano particelle metalliche funzionalizzate e sono stati preparati dei compositi. Su alcuni materiali si sono condotti dei test preliminari per verificarne l'interazione con etilene.

2.3.1 Sintesi del polifenilacetilene: PPA

Il PPA è stato sintetizzato usando una polimerizzazione in emulsione radicalica con persolfato di potassio (KPS) utilizzando toluene in diversi rapporti con il PA ed acqua, come rappresentato nello schema 1 e riassunto nella tabella 1, in cui si riportano alcune delle sintesi effettuate.



Schema 1. Schema di sintesi in emulsione di PPA

Il monomero fenilacetilene (PA), che è insolubile in fase idrofila, è contenuto principalmente in gocce disperse in forte agitazione in acqua, anche se alcune molecole sono disperse nel solvente. La reazione comincia nella fase acquosa (il rapporto acqua/fenilacetilene è mantenuto costantemente 10/1), immediatamente dopo l'iniezione di KPS; si formano poi oligomeri che, raggiunte le adeguate dimensioni, tendono ad aggregarsi, dando luogo alla formazione di particelle colloidali. Il diametro e l'uniformità di dimensioni delle sfere prodotte, dipendono dalle condizioni chimico-fisiche della reazione e dalla concentrazione dei reagenti (vedi tabella 1). Le indagini SEM hanno rivelato che i diametri delle particelle di polimero spaziano nell'intervallo 100-600 nm; in figura 3 riportiamo un esempio di nanosfere di polifenilacetilene.

Il toluene è aggiunto alla miscela di reazione per aiutare la formazione dell'emulsione, ma anche per variare la dimensione delle gocce. La polimerizzazione è stata condotta usando differenti condizioni: senza cosolvente e con diversi rapporti cosolvente/monomero. I risultati ottenuti indicano che la dimensione delle particelle è inversamente proporzionale al volume di cosolvente: più è elevato il rapporto toluene/PA, più la dimensione di queste particelle diminuisce (è stato provato 2/1 e 10/1). Questo comportamento è coerente con precedenti studi effettuati nel nostro laboratorio [68] sul metodo qui utilizzato: difatti, il toluene forma uno strato intorno alle gocce di monomero che le stabilizza e ne controlla la dimensione, determinando inoltre la probabilità di collisione, che regola a sua volta il meccanismo di crescita basato sulla coalescenza. Aumentando la concentrazione di toluene, la probabilità di coalescenza è così ridotta che le gocce di monomero sono piccole, quindi la dimensione e la polidispersione delle sfere diminuiscono. E' stata anche tentata la sintesi in toluene, senza acqua, per evidenziare somiglianze e differenze con la tecnica in emulsione: tale condizione non dà luogo a sfere, ma ad un polimero amorfo [69].

ID	tol/PA	T	KPS	SEM	PI
	(% vol.)	(min)	(g)	medio	SEM
1	2/1	90	0,01	280	0,14
2	2/1	90	0,02	310	0,31
3	2/1	90	0,04	400	0,50
4	2/1	90	0,08	530	0,67

Tabella 1. Condizioni di reazione della sintesi in emulsione di nanosfere di PPA, con diametri e polidispersione ottenuti.

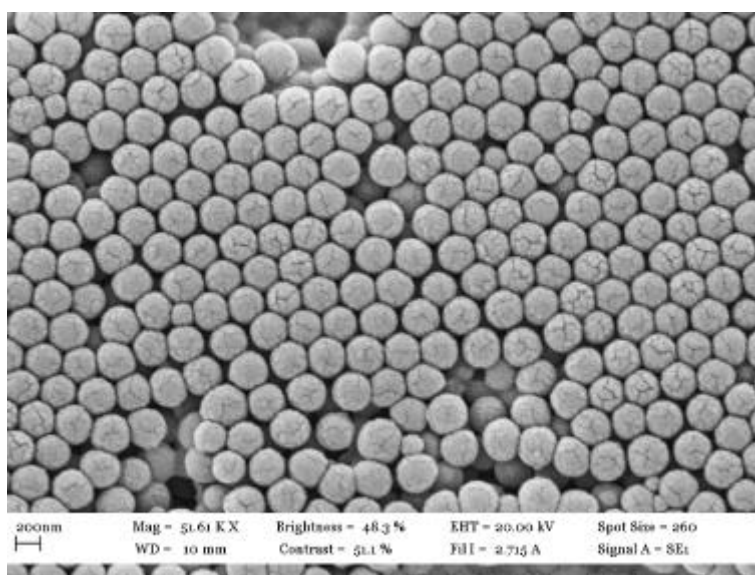


Figura 3. Immagine SEM di nanosfere di PPA (diametro = 250 nm)

Il diametro delle nanosfere è direttamente proporzionale alla concentrazione di KPS utilizzata: l'incremento della quantità di iniziatore produce particelle più grandi: in questa situazione, l'allungamento della catena polimerica in crescita è completato in tempi così brevi che la velocità può dirsi funzione della sola probabilità di coalescenza. Difatti, quando la densità dei siti di nucleazione è elevata, le particelle prodotte sono grandi. L'equilibrata concentrazione di KPS assicura una bassa dispersione, da attribuire alla presenza dei radicali persolfato; questo fattore permette successivamente l'autoassemblaggio delle particelle, con formazione di strati ordinati di nanosfere, caratterizzati da domini cristallini di dimensioni elevate, analogamente a risultati di letteratura [69].

Una volta fissati il rapporto PA/toluene e la concentrazione di KPS, la reazione è stata svolta a tempi diversi per ottenere il controllo della dimensione. Tempi di reazione più lunghi corrispondono a diametri maggiori delle sfere di polimero. La caratterizzazione dei materiali effettuata mediante le spettroscopie IR e UV-Vis conferma che le sfere ottenute sono di polimero coniugato, con sistemi fenilici come gruppi pendenti.

I dati IR mostrano la banda a 3050 cm^{-1} (stretching =C-H) e 1600 cm^{-1} (stretching C=C) e sono chiaramente assenti le bande relative al triplo legame a 3300 cm^{-1} (stretching =C-H), a 2100 cm^{-1} (stretching $\text{C}\equiv\text{C}$) e a 650 cm^{-1} (bending =C-H).

Lo spettro UV-Vis da soluzione in CHCl_3 mostra un assorbimento continuo a $\lambda \leq 400\text{ nm}$, come si può osservare in figura 4.

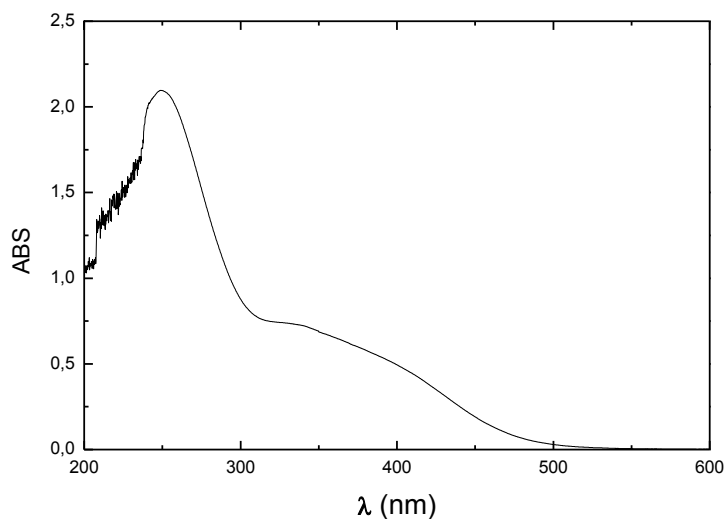
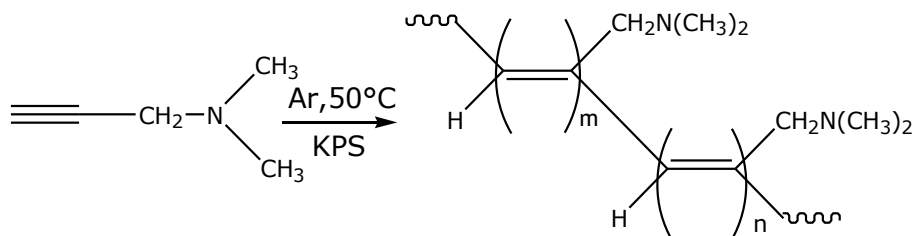


Figura 4. Spettro UV-Vis del PPA in cloroformio

2.3.2 Sintesi del poli(3-dimetilammoniocloruro-1-propino), p(DMPAHCl)

Per l'ottenimento del poli(3-dimetilammoniocloruro-1-propino), p(DMPAHCl) sono state adottate due strategie di sintesi convergenti. Nella prima, a partire dal monomero commerciale 3-dimetilammino-1-propino (DMPA) è stato formato il polimero poli(3-dimetilammino-1-propino) che è stato successivamente derivatizzato in modo da modificare i gruppi pendenti da amminici a gruppi ammonio. Nella seconda strategia, a partire dal monomero commerciale DMPA, questo è stato derivatizzato mediante reazione con acido cloridrico per trasformare i gruppi amminici in gruppi ammonio. Il monomero così ottenuto, il 3-dimetilammonio cloruro-1-propino, (DMPAHCl) è stato polimerizzato per ottenere il polimero desiderato, il poli(3-dimetilammoniocloruro-1-propino), p(DMPAHCl).

Seguendo il primo percorso sintetico, Il protocollo di sintesi in emulsione applicato per la preparazione del polimero PPA è stato modificato in base alle diverse caratteristiche chimico-fisiche del monomero di partenza. Difatti, il 3-dimetilammino-1-propino (DMPA) è un composto polare e quindi solubile in acqua, mentre risulta essere insolubile nella maggior parte dei comuni solventi organici. La strategia scelta è stata perciò quella di cambiare il ruolo del solvente (di solito, un solvente polare) e del cosolvente (acqua, normalmente): il risultato è una polimerizzazione in emulsione "in fase inversa", come riportato nello schema 2.



Schema 2. Schema di sintesi in emulsione in fase inversa di p(DMPA)

Il monomero DMPA di partenza è sciolto in acqua (cosolvente) ed emulsionato con cloroformio. In virtù della natura della dimetilpropargilammina, la polimerizzazione è stata condotta utilizzando KPS come iniziatore radicalico. In figura 5 si riporta l'immagine SEM del polimero p(DMPA) ottenuto in emulsione.

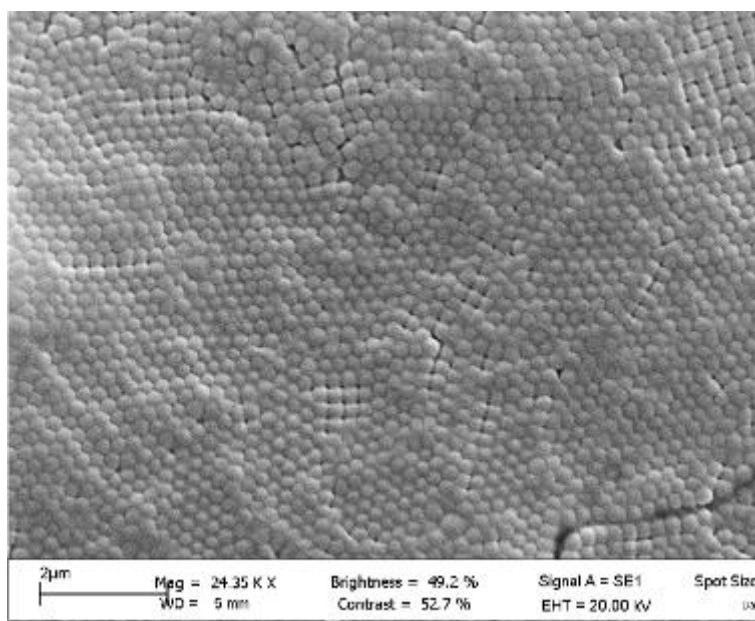
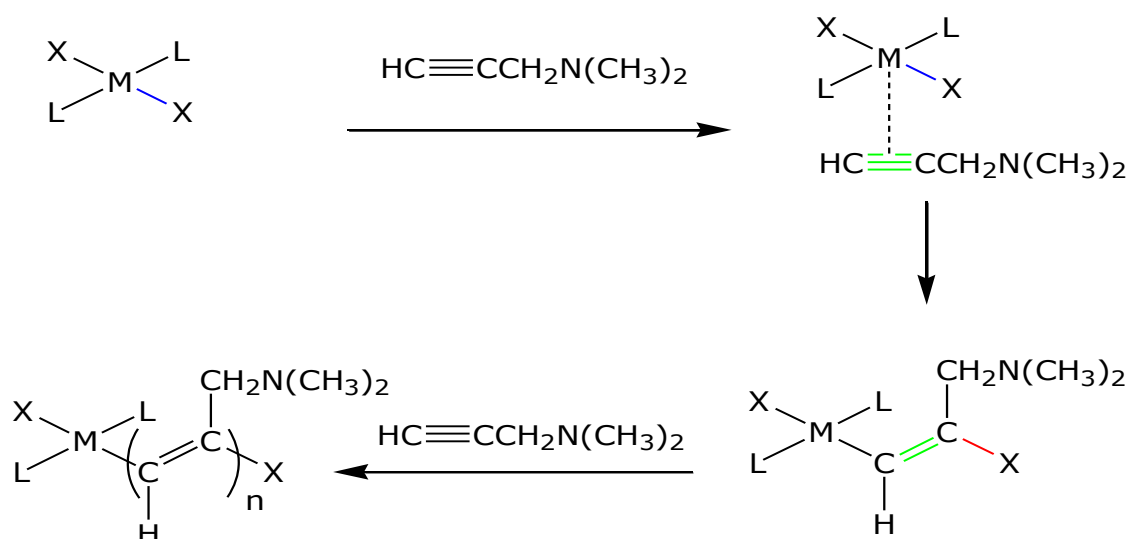


Figura 5. Immagine SEM di nanosfere di p(DMPA) ottenute attraverso la sintesi in emulsione inversa, utilizzando l'iniziatore KPS (diametro=230 nm).

Parallelamente è stata condotta la sintesi del polimero anche utilizzando dei catalizzatori appartenenti alla classe dei complessi metallorganici, in particolare complessi quadrato planari di Pt(II) o Pd(II). Il meccanismo d'azione comune, già precedentemente indagato nel nostro laboratorio per sintesi con metodologie diverse dall'emulsione, è stato ipotizzato in base ai dati ricavati da diverse caratterizzazioni. In particolare, i risultati ottenuti da paralleli studi XPS mostrano la presenza e la posizione del metallo (M) nei materiali prodotti, fattore che indica la formazione del legame C-X per inserzione del monomero nel legame M-X, come mostrato in schema 3.



Schema 3. Meccanismo di reazione per la polimerizzazione della DMPA, in presenza di complessi metallici quali catalizzatori. M = Pd(II) o Pt(II).

Tra i catalizzatori utilizzati c'è il trans-bis(3dimetilammino-1-propino)bis(trifenilfosfina)Pd(II), che ha portato alla formazione di materiale polimerico in buone rese. Le morfologie ottenute mostrano una forma tipicamente spugnosa (esempio in figura 5).

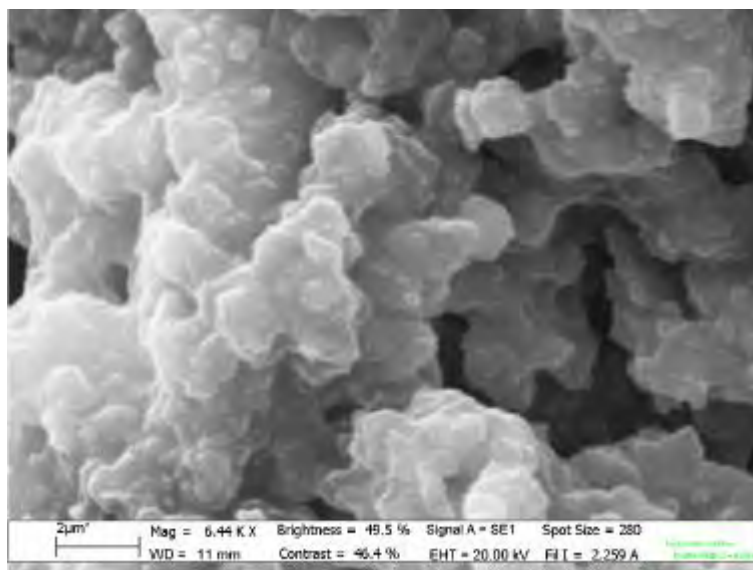


Figura 6. Immagine SEM di p(DMPA)

Lo spettro IR del materiale ottenuto presenta una banda molto intensa a 1620 cm^{-1} , attribuibile al sistema di doppi legami coniugati; sono invece assenti le bande a 2100 cm^{-1} , relative al triplo legame, così come la banda a 3300 cm^{-1} corrispondente allo stretching del legame $\text{H-C}\equiv$ e quella a 650 cm^{-1} (bending $\equiv\text{C-H}$): questo dimostra la scomparsa del monomero. Lo spettro UV in cloroformio mostra un assorbimento continuo a $\lambda \leq 400\text{ nm}$.

Le reazioni di derivatizzazione tentate per passare dal p(DMPA) al p(DMPAHCl) mediante l'esposizione a vapori o soluzioni di acido cloridrico del polimero non sono però state fruttuose ed in termini di resa, il prodotto viene formato in quantità molto limitate. Inoltre, la reazione non è quantitativa su tutti i gruppi pendenti amminici ma si ottiene una miscela di gruppi ammonio ed ammina. Infine il prodotto così ottenuto presenta una elevata igroscopicità che lo rende difficilmente lavorabile.

La seconda strada sintetica è stata condotta utilizzando il monomero DMPAHCl, sintetizzato in laboratorio per esposizione del DMPA ad acido cloridrico ed utilizzando la reazione di polimerizzazione mediante catalizzatori, come illustrato nello schema 3. Vengono pesati 0.980 g ($0.820 \times 10^{-2}\text{ mol}$) di monomero, 3-dimetilammoniocloruro-1-propino (DMPAHCl), e 0.071 g ($0.820 \times 10^{-4}\text{ mol}$) di complesso trans - [bis (3-dimetilammoniocloruro-1-propino) bis (trifenilfosfina) palladio(II)] (Pd-DMPA-HCl), che svolge l'azione di catalizzatore. Il solvente usato è butanolo.. La miscela viene posta sotto costante flusso di azoto per creare atmosfera inerte alla temperatura di 120°C per circa 40 ore. Finita la reazione si porta a secco la soluzione, si riprende la polvere marrone in n-esano e si lascia riposare il tutto per una notte a 4°C . Successivamente si filtra il composto sotto vuoto e si lava il filtrato prima con n-esano, poi con THF. A questo punto il prodotto viene lasciato sotto vuoto per alcuni giorni, allo scopo di allontanare l'umidità assorbita (resa wt 56%). Esso infatti è fortemente igroscopico e solubile in H_2O .

Dati sperimentali.

UV-Vis ($\lambda_{\text{max}}\text{ nm}$, etanolo) = 270-300

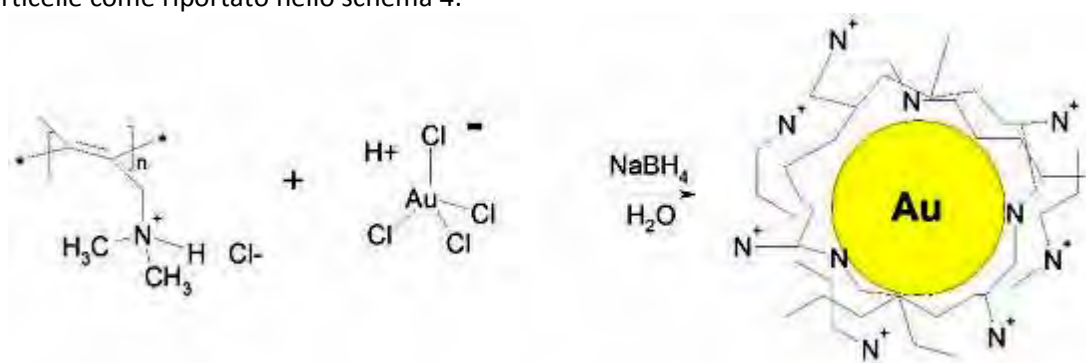
FTIR ($\nu\text{ cm}^{-1}$, film da DMF): 3418($\nu\text{ N-H}$), 2779($\nu\text{ CH}_2$), 2453($\nu\text{ CH}_3$), 1660($\nu\text{ C=C}$), 1469($\delta\text{ CH}_2$), 1095($\nu\text{ C-N}$), 527($\nu\text{ C-C}$)

2.3.3 Preparazione PANI drogata (ES)

Il drogaggio della PANI che è stato ottenuto miscelando 1.0 mL di una soluzione 0.5 mg/mL di PANI in DMF con 4.0 mL di HCl 0.1 M , in modo tale che il rapporto dei volumi PANI in DMF: HCl 0.1 M fosse 1:4.

2.3.4 Sintesi e caratterizzazione di AuNPs e AgNPs stabilizzate con p(DMPAHCl)

Per la sintesi di questi sistemi core-shell si è seguito un protocollo di letteratura [70, 71]. La presenza di numerosi gruppi amminici sul polimero, facilmente protonabili, ha garantito la sua buona solubilità in ambiente acquoso acido. Quando la nanoparticella di oro o d'argento si è formata in seguito alla riduzione del precursore, il polimero si lega esternamente formando un guscio protettivo che conferisce un'elevata stabilità al sistema. Di seguito si descrive la reazione per l'ottenimento delle nano particelle d'oro stabilizzate con p(DMPAHCl). In un pallone a due colli sono stati introdotti 0.020 g di $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solubilizzati in 10 mL di H_2O deionizzata e 0.020 g del polimero sintetizzato precedentemente sciolti anch'essi in 10 mL di H_2O deionizzata; inserendo i reagenti nel rapporto 1:1 in peso, si sono ottenute nanoparticelle come riportato nello schema 4.



Schema 4: Sintesi di AuNPs funzionalizzate con p(DMPA-HCl)

Il sistema è posto in agitazione; viene creata l'atmosfera inerte di azoto degassando per almeno 15 minuti. Dopo aver sciolto in 3 mL di H_2O deionizzata 0.030 g di NaBH_4 , lentamente si inietta la soluzione riducente nel pallone. La reazione, condotta a temperatura ambiente, si lascia sotto vigorosa agitazione per 20 ore, al termine delle quali la soluzione presenta l'intensa colorazione rosso-borgogna caratteristica delle dispersioni colloidali d'oro. Successivamente si procede alla purificazione: si trasferisce la miscela in eppendorf e si centrifuga per 30 minuti a 13000 rpm per separare le nanoparticelle dal surnatante che contiene il polimero non reagito e prodotti indesiderati. Con una pipetta si elimina il surnatante e si ridisperdono le AuNPs in 1.0 mL di H_2O . Si prosegue con questa procedura 6 volte, fino a quando lo spettro UV-Vis non presenta più il segnale a 270-300 nm caratteristico del polimero libero.

Nel caso delle nano particelle d'argento, queste sono state preparate come segue. In un pallone a due colli dotato di magnete e setti porosi sono stati introdotti 0.020 g di AgNO_3 solubilizzati in 10 mL di H_2O deionizzata e 0.020 g del polimero sintetizzato precedentemente sciolti anch'essi in 10 mL di H_2O deionizzata. Il sistema è posto in agitazione; viene creata l'atmosfera inerte di azoto e si degassa per almeno 15 minuti. Dopo aver iniettato 0.030 g di NaBH_4 sciolti in 3 mL di H_2O , la reazione viene lasciata a temperatura ambiente in agitazione per 20 ore, al termine delle quali la soluzione presenta l'intensa colorazione marrone caratteristica delle dispersioni colloidali d'argento. Per la purificazione, si usa anche qui la separazione delle AgNPs dal surnatante mediante centrifughe da 30 minuti a 13000 rpm; questa volta vengono fatti 10 lavaggi per avere gli spettri UV-Vis delle nanoparticelle privi del segnale a 270-300 nm tipico del polimero libero.

Dati sperimentali.

Au-p(DMPAHCl):

UV-Vis (λ_{max} nm, H_2O) = 527;

DLS(dimensioni nm, H_2O) = 26 ± 3 ;

FTIR (ν cm^{-1} , film da DMF) = 3434(ν N-H), 2807(ν CH_2), 2730(ν CH_3), 1385(δ CH_2), 1157(δ CH_3), 1079(ν C-N), 750 (ν C-C)

FESEM (dimensioni, nm) = 6-16

Ag-p(DMPAHCl):

UV-Vis (λ_{max} nm, H_2O) = 413;

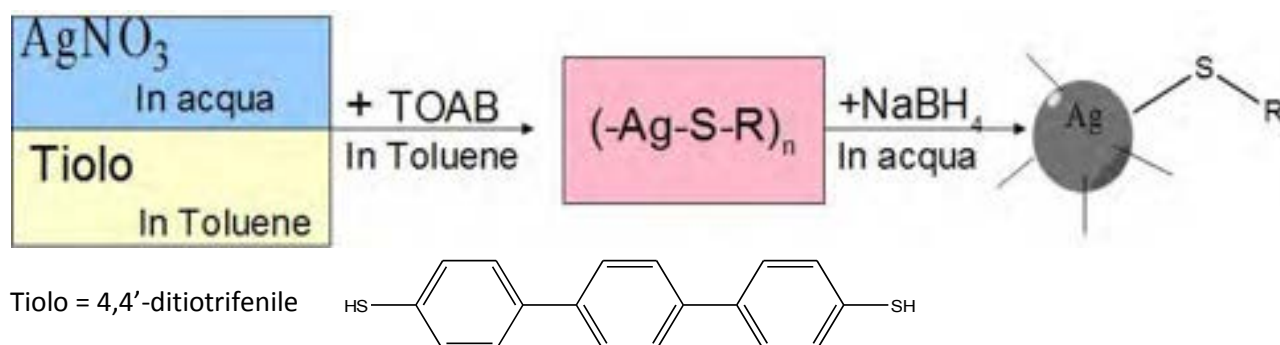
DLS (dimensioni nm, H_2O) = 21 ± 2 ;

FTIR (ν cm^{-1} , film da DMF) = 3434(ν N-H), 2807(ν CH_2), 2730(ν CH_3), 1385(δ CH_2), 1157(δ CH_3), 1079(ν C-N), 750 (ν C-C)

FESEM (dimensioni, nm) = 14-19

2.3.5 Sintesi e caratterizzazione di AuNPs e AgNPs stabilizzate dal 4,4'-ditiotrifenile:

Per la sintesi delle nanoparticelle si è deciso di utilizzare il 4,4'-ditiotrifenile, che, essendo un tiolo bifunzionale, ci permette di ottenere un sistema interconnesso con un alto grado di delocalizzazione elettronica. La sintesi, come riportato nello schema seguente per le nano particelle d'argento è stata condotta in tre diversi rapporti M/S= 4/1, 6/1, 8/1 per valutare come la variazione del rapporto metallo/legante influenzino le caratteristiche dei prodotti.



Schema 5. Schema di sintesi delle nanoparticelle metalliche stabilizzate con 4,4'-ditiotrifenile

Nel rapporto 4/1 non si riesce ad osservare il segnale della risonanza plasmonica di superficie (SPR), mentre i rapporti 6/1 e 8/1 hanno dato buoni risultati e buone rese; le nanoparticelle ottenute, caratterizzate con Uv-Vis, IR e FESEM, possiedono dimensioni contenute (al di sotto dei 7 nm) e si può osservare la formazione di un sistema interconnesso. A titolo di esempio si riporta la preparazione delle nano particelle d'argento funzionalizzate con il 4,4'-ditiotrifenile in rapporto molare Ag/S pari a 6/1. Sono stati pesati 0,0500 g ($2,9 \times 10^{-4}$ mol) di nitrato d'argento poi disciolti in 5 mL di acqua deionizzata. Successivamente si inserisce la soluzione acquosa di AgNO_3 in un pallone da 100 mL a due colli, munito di ancoretta magnetica e setti di gomma, collocato sopra ad una piastra agitatrice e ad essa si aggiunge una soluzione contenente tetraottilammonio bromuro (TOAB) (0,1930 g $3,5 \times 10^{-4}$ mol) in 5 mL di toluene. Agitando la soluzione per favorire il passaggio di Ag^+ in fase organica, si unisce una soluzione contenente il legante commerciale 4,4'-ditiotrifenile ($0,0290$ g, $9,8 \times 10^{-5}$ mol) in 10 mL di toluene (il tiolo usato non si scioglie facilmente). Mantenendo la suddetta agitazione, attraverso un setto di gomma ed uno sfiato, si fa gorgogliare Azoto gassoso per 10 minuti al fine di eliminare l' O_2 atmosferico presente nel pallone. Trascorso questo tempo, si aggiunge goccia a goccia una soluzione di sodio boroidruro ($0,1100$ g, $2,9 \times 10^{-3}$ mol) in 4 mL di acqua deionizzata attraverso una siringa inserita nel setto di gomma. In seguito all'aggiunta, si osserva il cambiamento di colore della soluzione da giallo-arancione a nero. Dopo aver lasciato in agitazione per tre ore si preleva il grezzo di reazione e lo si trasferisce in un imbuto separatore. Si prosegue con l'estrazione in toluene ($\delta = 0,87 \text{ g/cm}^3$) e H_2O distillata per eliminare i reagenti in eccesso ed i coprodotti di reazione.

Raggiunto l'equilibrio di distribuzione, si formano due fasi distinte: quella superiore organica di colore nero e quella inferiore acquosa. Lo strato acquoso viene dunque scartato mentre la fase organica viene trasferita in un pallone ad un collo da 100 mL per essere ridotta al rotavapor fino ad un volume di 1-2 mL. A questo punto si trasferisce quest'ultima in un provettone e, dopo aver aggiunto 50 mL di etanolo, viene riposto il tutto in freezer a -18 °C per una notte. Dopo questo passaggio si centrifuga la sospensione e si separa il surnatante, contenente TOAB e l'eccesso di tiolo non reagito, dalle nanoparticelle. Si divide, poi, il prodotto in mini provette da centrifuga (1,5 mL) e si sospende in etanolo per i primi lavaggi a 13400 giri/min ognuno di durata pari a 10 min e i successivi in diclorometano. Si prosegue con le sospensioni monitorando tramite spettrofotometria UV-Vis i segnali osservati e raccogliendo il surnatante colorato; si interrompono i lavaggi quando compare nello spettro solo la banda di assorbimento plasmonica. Si ottiene una soluzione colloidale con una intensa colorazione rosso-marrone.

Dati sperimentali

FT-IR (film, ν , cm^{-1}): 2918, 2852, 1588, 1472, 1387, 1085, 993, 800, 695.

UV-Vis (CH_2Cl_2 , nm) λ_{max} 492 (AgNPs) o 540 (AuNPs)

FESEM $\varnothing \approx 5$ nm (AgNPs) o 7 nm (AuNPs)

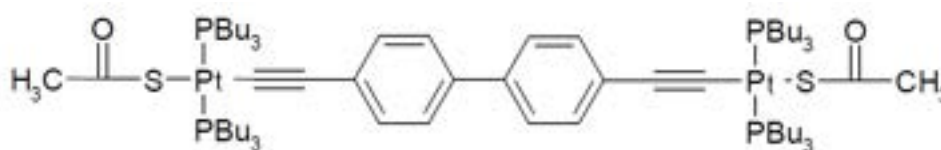
Dalla caratterizzazione FTIR del materiale ottenuto si può osservare l'assorbimento poco intenso intorno ai 3000 cm^{-1} dovuto allo stretching dei C-H aromatici. Le vibrazioni dello scheletro relative allo stretching C-C all'interno dell'anello, assorbono nelle regioni $1600\text{-}1585 \text{ cm}^{-1}$ e $1500\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$, nello spettro realizzato si osservano segnali a 1588 cm^{-1} , 1472 cm^{-1} e 1387 cm^{-1} . Le bande più importanti e significative per i composti aromatici si osservano a basse frequenze tra 900 e 675 cm^{-1} ; tali bande, di solito molto intense, sono associate al bending fuori dal piano ("oop", out-of-plane) dei legami C-H dell'anello e nello spettro è infatti visibile un intenso assorbimento a 800 cm^{-1} , mentre nella regione tra $1300\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ appaiono le bande di bending nel piano relative agli stessi legami, nello spettro a 1085 e 993 cm^{-1} . Le bande associate alle vibrazioni dello scheletro si presentano frequentemente come doppietti e questo si riscontra anche nello spettro ottenuto.

Le vibrazioni di stretching relative al legame C-S cadono nella regione $700\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$, nel caso presente la banda si trova a 723 cm^{-1} . Nello spettro delle AgNPs non osserviamo invece la banda dello stretching S-H che cade a 2600 cm^{-1} , ciò induce ad ipotizzare il legame tra il tiolo e l'Ag nelle nanoparticelle. Quest'ultimo assorbimento dovrebbe comparire invece nello spettro IR del tiolo libero, ma tale assorbimento è tipicamente debole e può passare inosservato negli spettri di soluzioni diluite o film sottili.

Le nanoparticelle sono state poi caratterizzate mediante la spettrofotometria Uv-Vis: si osserva lo spostamento dell'assorbimento del tiolo (a 303 nm nel legante libero) verso λ maggiori, e l'assorbimento dovuto alla SPR intorno ai 490 nm . Questo assorbimento risulta molto allargato; possiamo attribuire questo fenomeno alla formazione di un network.

2.3.6 Sintesi delle AuNPs e AgNPs stabilizzate dal tiolo bifunzionale trans-trans- [$((\text{CH}_3\text{COS})\text{Pt}(\text{PBU}_3)_2(\text{CC-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CC}))(\text{PBU}_3)_2\text{Pt}(\text{SCOCH}_3)$]

Sintesi di AuNPs: Le AuNPs sono sintetizzate a partire dall'acido tetra cloro aurico (0.0290 g in 5 mL di acqua deionizzata) seguendo la procedura di letteratura [72, 73, 74]. Il tiolo bifunzionale trans-trans-[$((\text{CH}_3\text{COS})\text{Pt}(\text{PBU}_3)_2(\text{CC-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CC}))(\text{PBU}_3)_2\text{Pt}(\text{SCOCH}_3)$] contenente i siti quadrato planari di platino, riportato di seguito nello schema 6, viene disciolto in opportuno solvente (0.120 in 10 mL di toluene) ed entrambi sono poi inseriti all'interno di un pallone di reazione insieme al TOAB (tetraottilamminobromo) (0.064 g in 5 mL di toluene).



Schema 6. Struttura chimica del tiolo bifunzionale trans-trans-[(CH₃COS)Pt(PBu₃)₂(CC-C₆H₄-C₆H₄-CC)(PBu₃)₂Pt(SCOCH₃)]

Dopo aver degassato con azoto per 10 min, viene aggiunto il riducente alla soluzione. Si inietta NaBH₄ (0.032 g in 4 mL di acqua deionizzata) e la soluzione si colora rapidamente di nero. Dopo tre ore di reazione si tratta la miscela in modo da separare il prodotto desiderato. Si effettuano dei lavaggi con imbuto separatore e successivamente il prodotto presente in fase organica viene purificato in centrifuga.

Sintesi di AgNPs: Il reagente impiegato per ottenere nanoparticelle di argento è il nitrato di argento (AgNO₃), la cui massa di 200 mg è disciolta in 5 mL di acqua deionizzata e posta in un pallone da 250 a doppio collo insieme ad una soluzione 5 ml di toluene, contenente il tiolo bifunzionale trans-trans-[(CH₃COS)Pt(PBu₃)₂(CC-C₆H₄-C₆H₄-CC)(PBu₃)₂Pt(SCOCH₃)] (0.261 g). Analogamente a quanto visto precedentemente si aggiunge il TOAB e dopo gorgogliamento con N₂ si aggiunge il NaBH₄. Dopo tre ore si procede con la separazione e purificazione del prodotto analogamente al caso precedente.

La medesima procedura è stata eseguita anche sul complesso dinucleare di palladio trans-trans-[(CH₃COS)Pd(PBu₃)₂(CC-C₆H₄-C₆H₄-CC)(PBu₃)₂Pd(SCOCH₃)], ottenendo però un materiale difficilmente isolabile e meno stabile dell'analogo di Pt(II).

Dati sperimentali

FT-IR (film, v, cm⁻¹): 2918, 2852, 2100, 1601, 1470, 1384, 800, 695.

UV-Vis (CH₂Cl₂, nm) λ_{max} 530 (AuNPs) o 430 (AgNPs)

2.3.7 Preparazione dei compositi AuNPs@polimero e AgNPs@polimero

Come descritto nella parte introduttiva, per realizzare compositi nanostrutturati è necessario inserire le AuNPs e le AgNPs all'interno di una matrice polimerica e sfruttare un metodo basato sull'osmosi [19]; ciò ci permetterà di guidare l'assemblaggio del polimero al fine di ottenerne la morfologia desiderata e allo stesso tempo di assicurare una dispersione omogenea delle particelle metalliche al suo interno. Lo studio è stato sistematicamente condotto con i polimeri sintetizzati e caratterizzati nella prima fase del progetto (PPA e PANI), inserendo all'interno le nanoparticelle metalliche prodotte (sia d'oro che d'argento, stabilizzate con il ditiotriifenile e con il polimero p(DPMAHCl) nei sistemi core-shell.

La PANI è risultata uno dei primi polimeri ad essere usato nello sviluppo dei sensori di gas [48] e si è proceduto alla realizzazione dei suoi compositi, confrontando anche con il comportamento del PPA. L'aspetto rilevante per questi sistemi è la morfologia che presentano: ad esempio l'inclusione delle nanoparticelle d'oro stabilizzate con il 4,4'-ditiotriifenile induce dei cambiamenti nella forma e nelle dimensioni dei polimeri in studio: dalle immagini SEM, riportate nelle figure 7 ed 8, si è potuto osservare che le nano particelle metalliche si disperdono all'interno della matrice polimerica che a sua volta viene ottenuta in forma nanostrutturata. Nel caso ad esempio del PPA variando il solvente e le condizioni di precipitazione, si ottengono particelle polimeriche sferoidali non separate, di dimensioni delle centinaia di nanometri, mentre per la PANI si ottengono particelle di aspetto granuloso, di diametro compreso tra i 180 e i 220 nm.

Per la preparazione dei compositi, è necessario che le nanoparticelle vengano inglobate all'interno della matrice polimerica e per ottenere ciò è stato utilizzato il citato metodo OBM, nel quale la soluzione, contenente il polimero e le nanoparticelle, è stata trasferita all'interno di una sacca da dialisi e successivamente immersa in un opportuno non-solvente che deve risultare miscibile con il solvente

utilizzato per il polimero e le nanoparticelle. Il metodo è basato sull'uso di una barriera fisica, una membrana semipermeabile che permette il trasporto passivo di solventi e il lento mescolamento della soluzione del polimero con il non-solvente; questo causa un aumento della tensione all'interfaccia, che porta le molecole del polimero ad aggregarsi in una forma che minimizzi l'energia del sistema, con conseguente precipitazione. Si possono quindi ottenere nanostrutture sferiche, spongiformi, fibrose, discoidali etc, in dipendenza dalle condizioni chimico-fisiche in cui è avvenuto il processo.

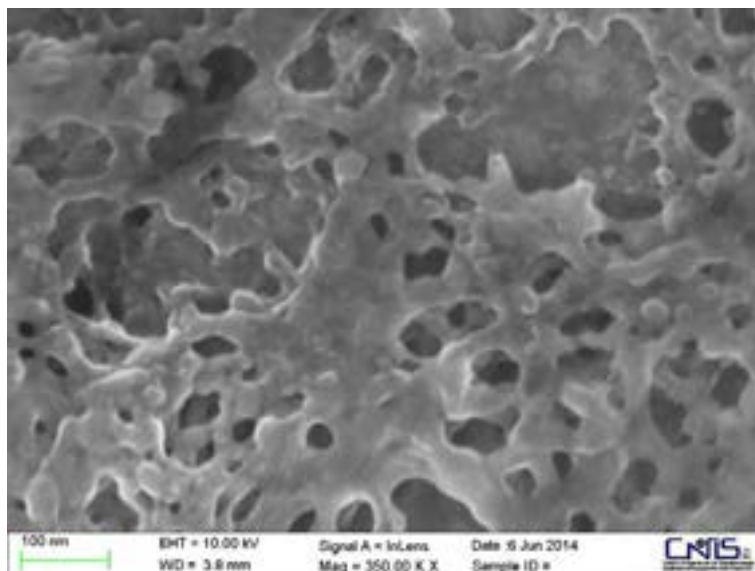


Figura 7. Immagine SEM di AuNPs stabilizzate con il 4,4'-ditiotrifene in PPA

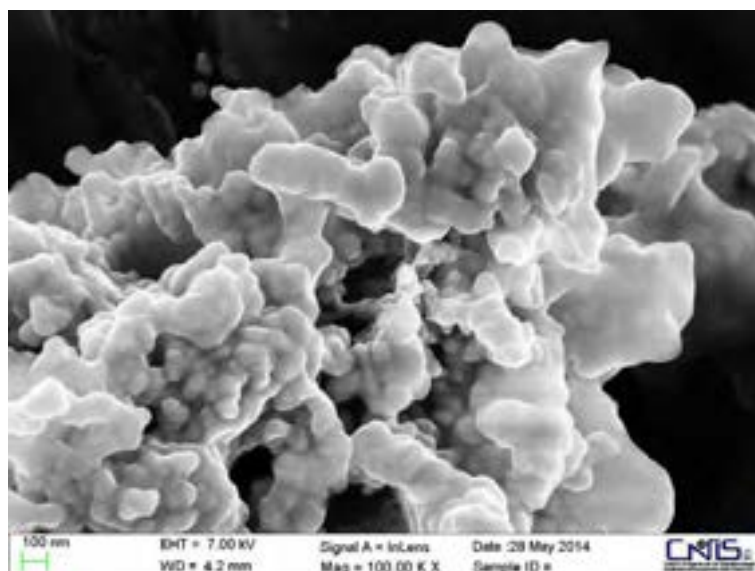


Figura 8. AuNPs stabilizzate con il 4,4'-ditiotrifene in PANI

Dalle immagini FESEM dei compositi ottenuti ad esempio tra PANI e nano particelle d'argento stabilizzate con il ditiotrifene, si osserva la formazione di aggregati di strutture sferoidali di dimensioni variabili tra i 50 nm e i 190 nm, contenenti le nano particelle; anche se inglobate nella matrice polimerica, queste ultime mantengono le dimensioni iniziali e sono individuabili delle zone in cui si osserva una distribuzione abbastanza uniforme e regolare (figura 9).

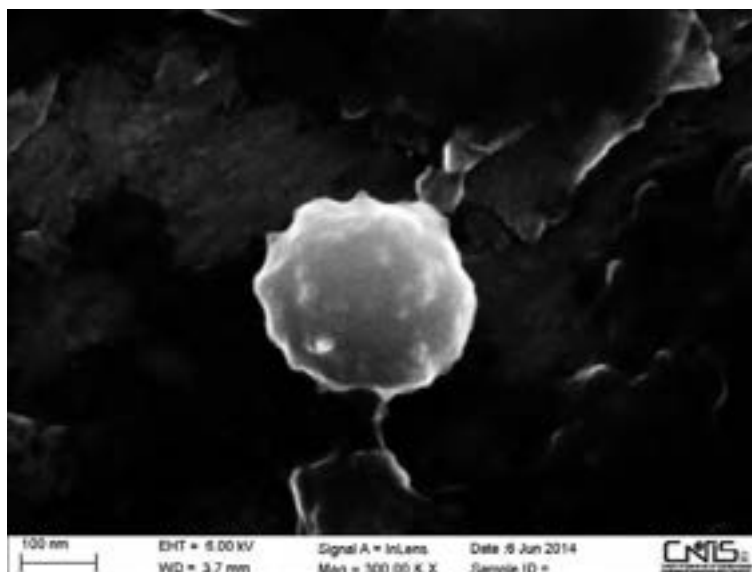


Figura 9. Immagine FESEM del cmposito PANI e AgNPs stabilizzate con il ditiotrifenile

Anche nel caso del composito ottenuto da PANI e nano particelle d'oro stabilizzate con il ditiotrifenile sono stati ottenuti compositi mediante il citato metodo OBM [19]. Sono state qui ottenute morfologie meno regolari per la matrice polimerica, ma si è comunque osservato un aumento dell'estensione superficiale e contestuale inserimento delle nano particelle nella matrice, come si osserva in figura 10.

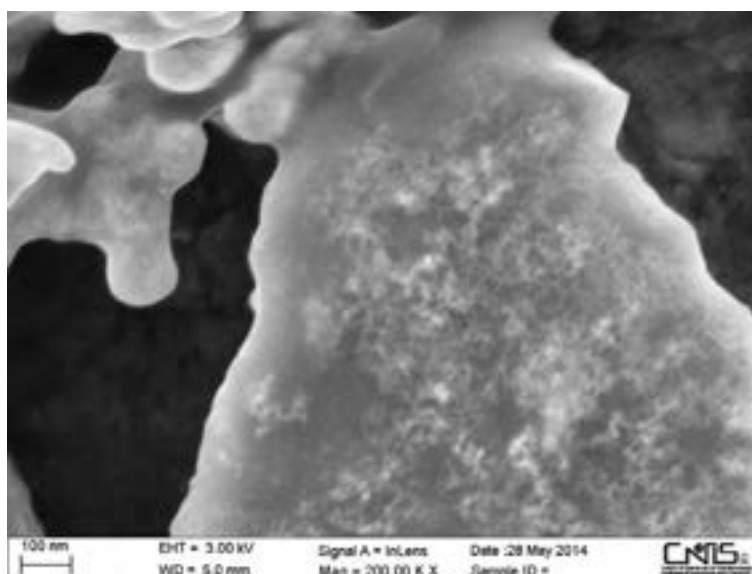


Figura 10. Immagine FESEM del cmposito PANI e AuNPs stabilizzate con il ditiotrifenile

In particolare su questi campioni sono state eseguite analisi EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis), metodica analitica strumentale che, sfruttando l'emissione di raggi X generati da un fascio elettronico accelerato, consente la caratterizzazione qualitativa di un campione solido e la sua analisi elementare. Questa analisi ha rilevato la presenza del metallo utilizzato (Ag o Au), delle componenti del tiolo (C e S) e del polimero (C e N).

La polianilina, nella sua forma base emeraldina, non risulta essere conduttrice, per renderla tale è necessario trasformarla nella sua forma salina tramite drogaggio con HCl. Questa reazione è stata condotta su soluzioni di PANI che successivamente sono state sottoposte alla metodica di precipitazione controllata sempre in presenza delle nanoparticelle metalliche. Il metodo OBM è stato sfruttato anche in questo caso

al fine di favorire sia la dispersione delle nanoparticelle nella matrice polimerica, che la formazione controllata di nanostrutture della PANI drogata.

Anche i materiali così ottenuti sono stati sottoposti ad analisi FESEM e le immagini sono riportate di seguito nel caso dei compositi ottenuti con nano particelle d'oro e di argento stabilizzate dal ditiotriphenile. Dalla figura 11 si può notare che la PANI drogata si è strutturata in aggregati sferoidali, ma assume anche forme più particolari, simili ad efflorescenze, come si nota dalla figura 12. Inoltre le figura 13 e 14 mostrano che le nanoparticelle, immobilizzate all'interno della matrice polimerica, sia nel caso di nano particelle d'oro che d'argento risultano disperse piuttosto omogeneamente.

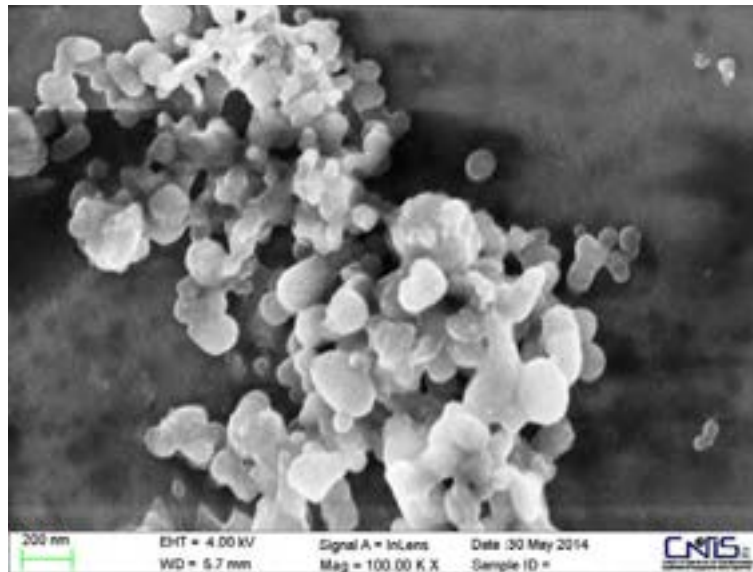


Figura 11. Immagine FESEM del composito PANI drogata e AgNPs stabilizzate con il ditiotriphenile

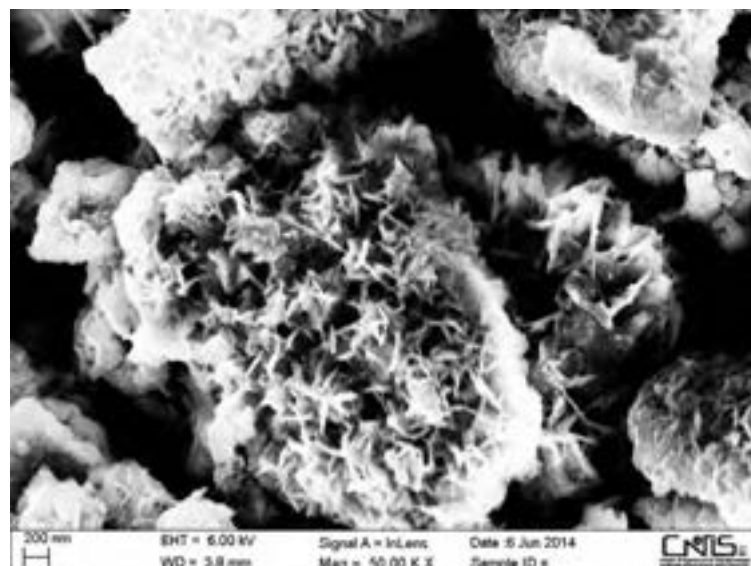


Figura 12. Immagine FESEM del composito PANI drogata e AgNPs stabilizzate con il ditiotriphenile

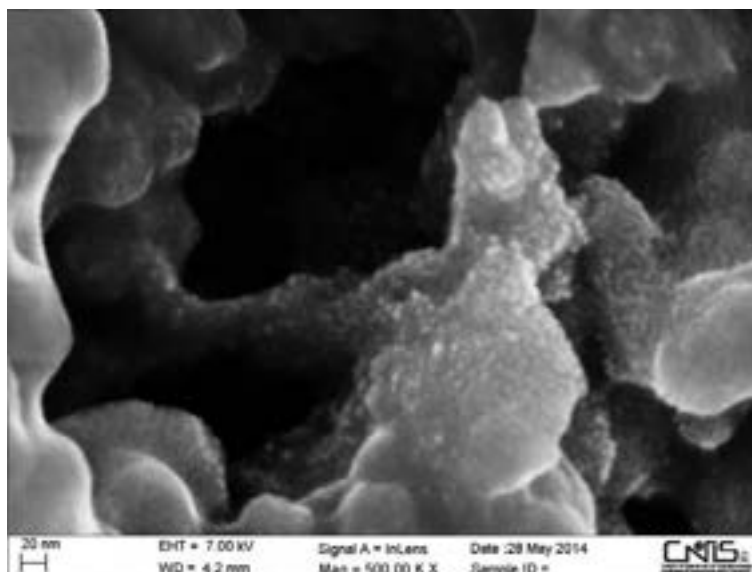


Figura 13. Immagine FESEM del composito PANI drogata e AuNPs stabilizzate con il ditiotriphenile

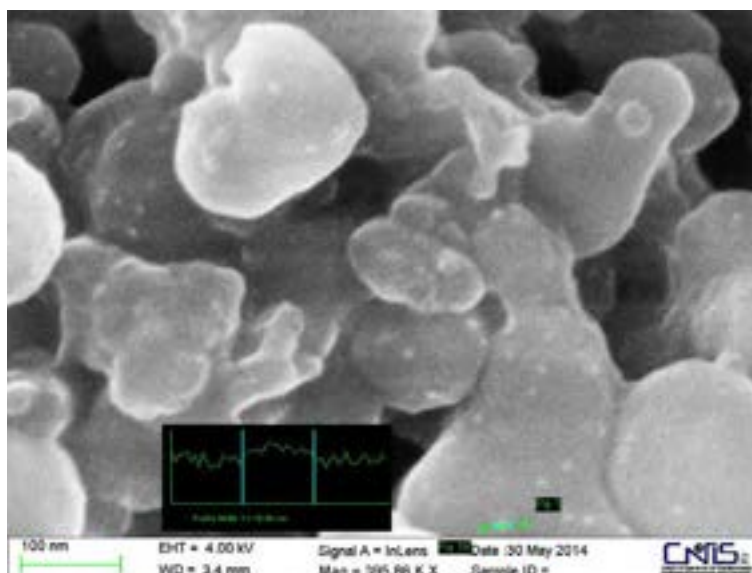


Figura 14. Immagine FESEM del composito PANI drogata e AgNPs stabilizzate con il ditiotriphenile

Anche in questo i compositi sono stati sottoposti all'analisi EDX, che ha confermato la presenza degli elementi caratteristici del polimero (C, N, Cl) e delle nano particelle metalliche (S e Au o Ag, rispettivamente).

Gli studi sulla formazione dei compositi sono a questo punto proseguiti studiando nel dettaglio il comportamento delle nano particelle di tipo core-shell, per superare uno dei problemi riscontrati con le nano particelle stabilizzate con il ditiotriphenile, ovvero la scarsa solubilità di questi sistemi. Come primo studio sono stati realizzati i compositi con la PANI non drogata, e come mostrato in figura 15 e 16, sono state ottenute morfologie semi sferiche sia per i compositi realizzati in presenza di AuNPs che AgNPs core shell.

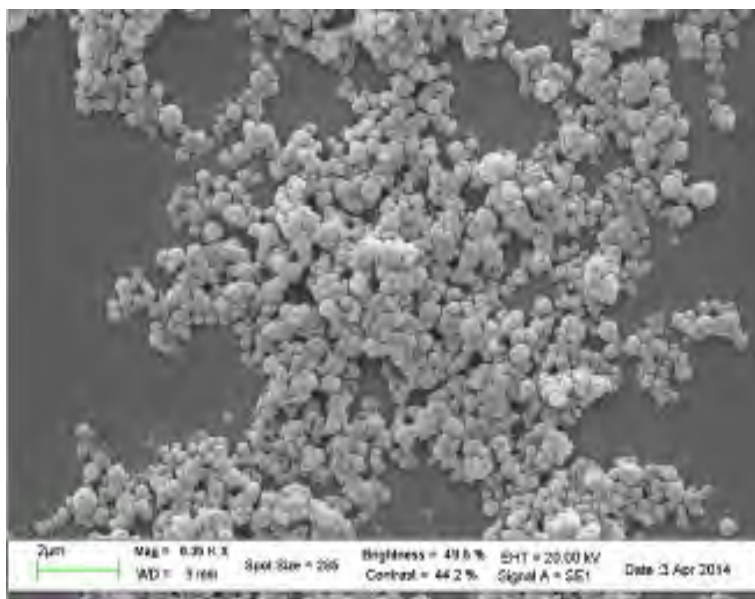


Figura 15. Immagine SEM del composito Au-p(DMPA-HCl) con PANI

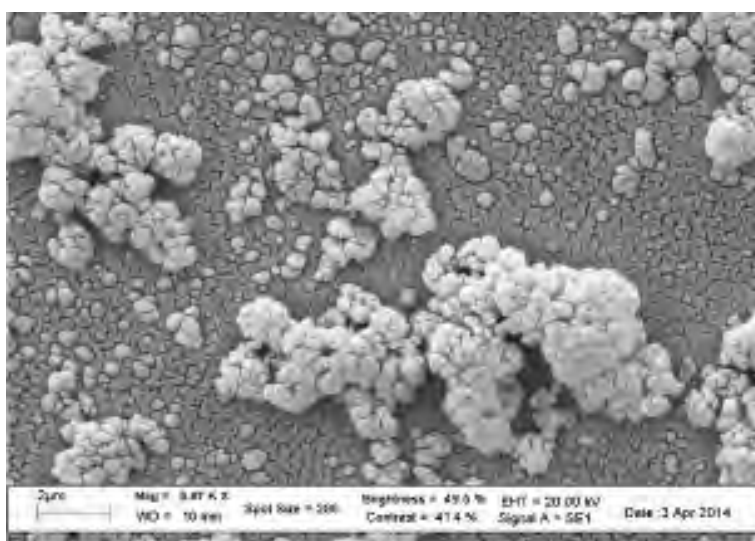


Figura 16. Immagine SEM del composito Ag-p(DMPA-HCl) con PANI

Una volta sintetizzati, i compositi sono stati caratterizzati con spettroscopia UV-Vis e FTIR., e si riportano in figura 17 e 18 gli spettri in cui si confronta il polimero PANI con il composito, a titolo di esempio si riporta il composito ottenuto con nanoparticelle d'oro core-shell.

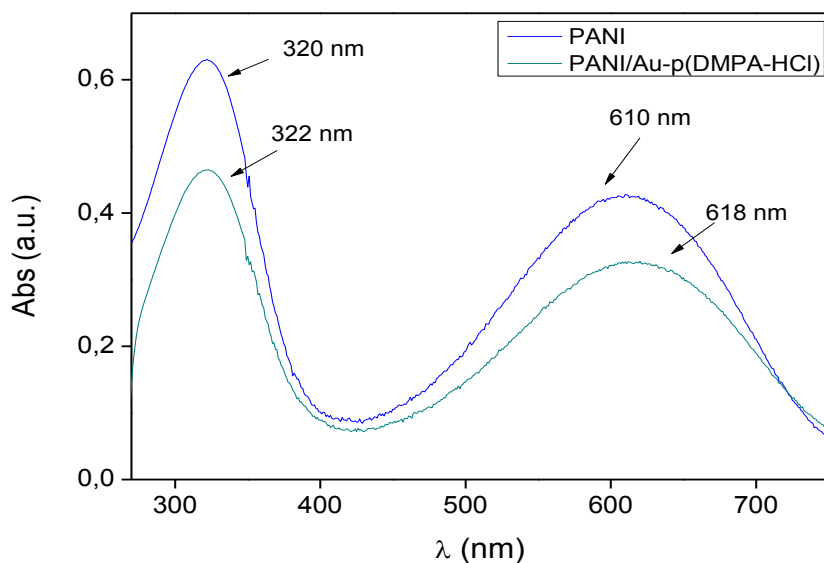


Figura 17: Spettro UV-Vis della PANI e del composito PANI/Au-p(DMPA-HCl) in DMF

I due picchi sono caratteristici della PANI: il segnale a 322 nm è dovuto alla transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ dell'anello benzenico, mentre la larga banda a 610 nm corrisponde alla transizione dall'HOMO dell'anello benzenico al LUMO dell'anello chinonico. Questa transizione indica la formazione dell'emeraldina. L'inclusione delle particelle metalliche causa un leggero spostamento degli assorbimenti verso la regione del rosso.

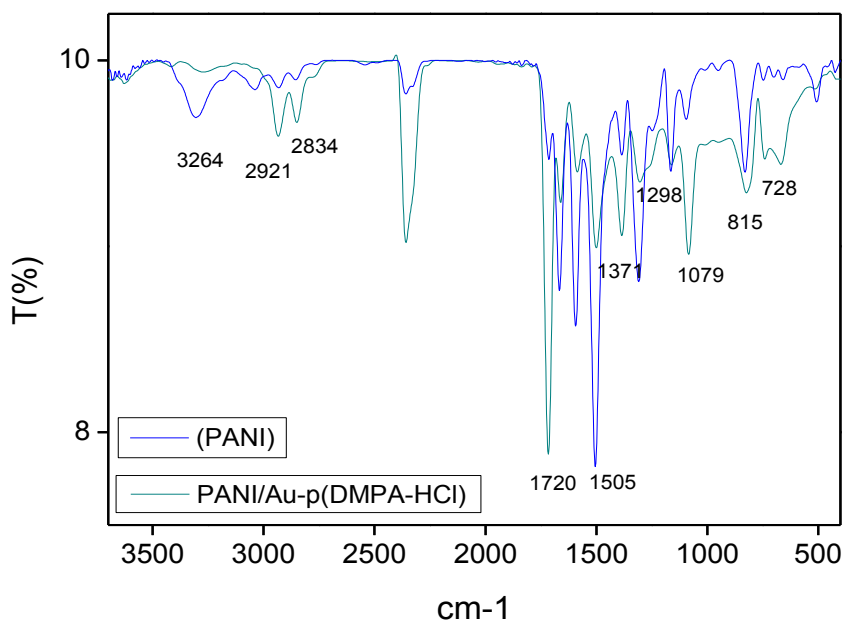


Figura 18: Spettri FTIR della PANI e del composito PANI/Au-p(DMPA-HCl) da film da DMF

Dallo spettro FTIR si distinguono i principali picchi del composito PANI/Au-p(DMPA-HCl): il segnale a 3264 cm^{-1} indica lo stretching del legame N-H, il picco a 2834 cm^{-1} rappresenta lo stretching del legame C-H dell'anello aromatico, il segnale a 1505 cm^{-1} indica lo stretching del legame C=C dell'anello chinonico, il

segnale a 1371 cm^{-1} indica lo stretching del legame C-N vicino l'anello chinonico, il segnale a 1079 cm^{-1} indica il bending del legame C-H nel piano, il segnale a 815 cm^{-1} indica il bending del legame C-H dell'anello benzenico fuori dal piano. Come riportato in letteratura **Errore. Il segnalibro non è definito.** l'interazione con le particelle metalliche sposta a frequenze più basse tutti i picchi della PANI [48].

Sulla base dell'esperienza precedente è stato opportuno ricorrere al drogaggio su fase omogenea con HCl 0.1 M della polianilina, in modo da aumentarne la conducibilità. Questo accade perché il drogaggio ne altera le proprietà strutturali: quando si tratta un polimero conduttore con acido, avviene un fenomeno secondo il quale una carica nella catena molecolare influenza la geometria locale dei nuclei; si formano i polaroni, studiati nella fisica dello stato solido e che creano dei difetti nel sistema di coniugazione del polimero da cui si originano salti elettronici. Inoltre il trattamento con acido aumenta la selettività della PANI come sensore nei confronti di determinati gas.

I compositi tra PANI drogata e nano particelle core shell sono stati preparati sempre con la metodica OBM e caratterizzati. In figura 19 vengono mostrati gli spettri UV-Vis per il composito PANI(ES)/Au-p(DMPA-HCl), drogato con una diversa quantità di acido.

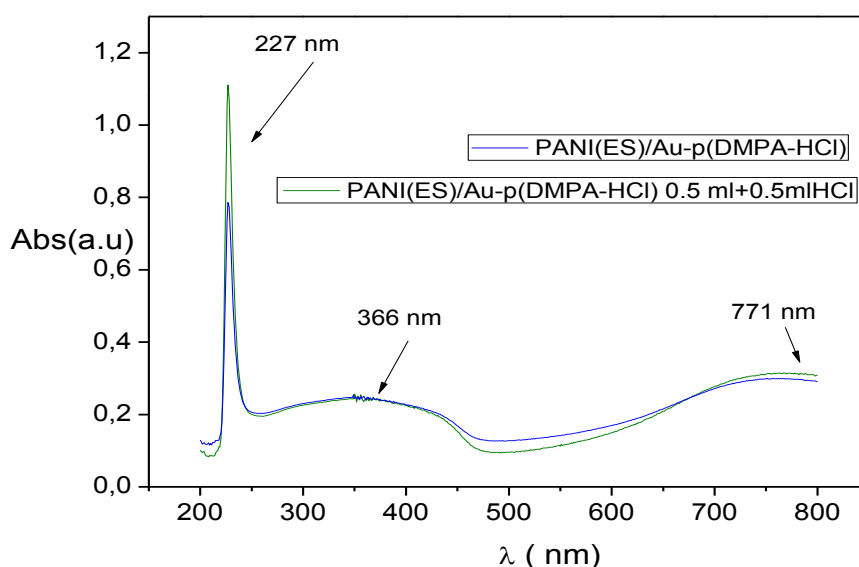


Figura 19. Spettri UV-Vis del composito PANI drogata/Au-p(DMPA-HCl)

Lo spettro UV-Vis come noto da letteratura [75] presenta tre picchi dovuti rispettivamente alla transizione $\pi-\pi^*$ a cui corrisponde il picco a 227 nm, alla transizione polarone- π^* cui corrisponde la banda a 366 nm e infine alla transizione π -polarone cui corrisponde il segnale a 771 nm. Inoltre da questi spettri si evince che usando una maggiore quantità di soluzione acida, il drogaggio risulta essere più efficace.

Attraverso le immagini FESEM, come quelle riportate nelle figure 20 e 21, si è analizzata la morfologia dei compositi.

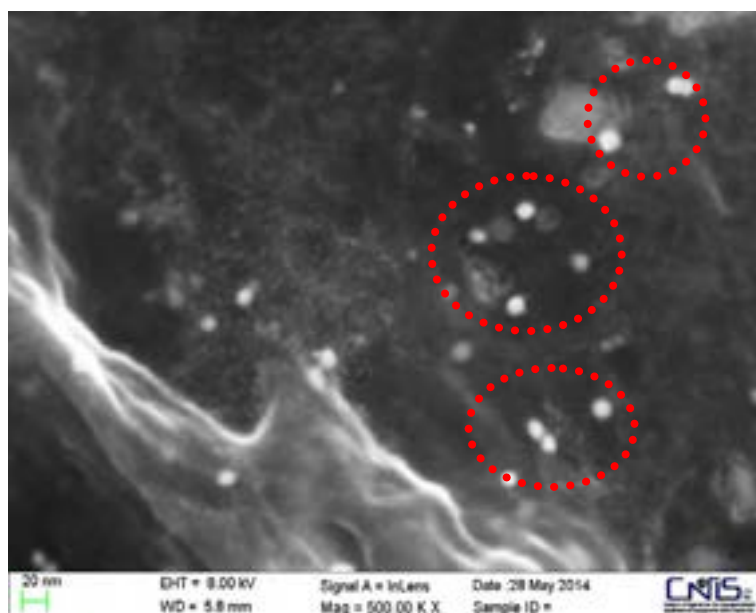


Figura 20: Immagine FESEM di PANI(ES)/Au-p(DMPA-HCl)

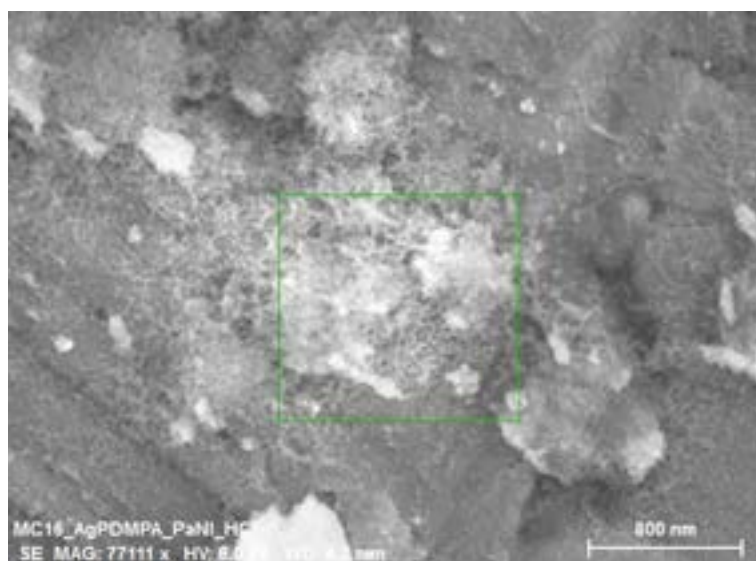


Figura 21: Immagine FESEM di PANI(ES)/Ag-p(DMPA-HCl)

Al fine di confermare la presenza di Ag all'interno del composito è stata effettuata anche un'indagine EDX come mostrato in figura 22. Accanto alla presenza del metallo, sono state ottenute anche indicazioni sulla presenza del polimero (segnali del C, Cl, N). Ulteriori indagini sono in corso per identificare l'appartenenza di tali segnali al polimero p(DMPAHCl) e/o alla PANI.

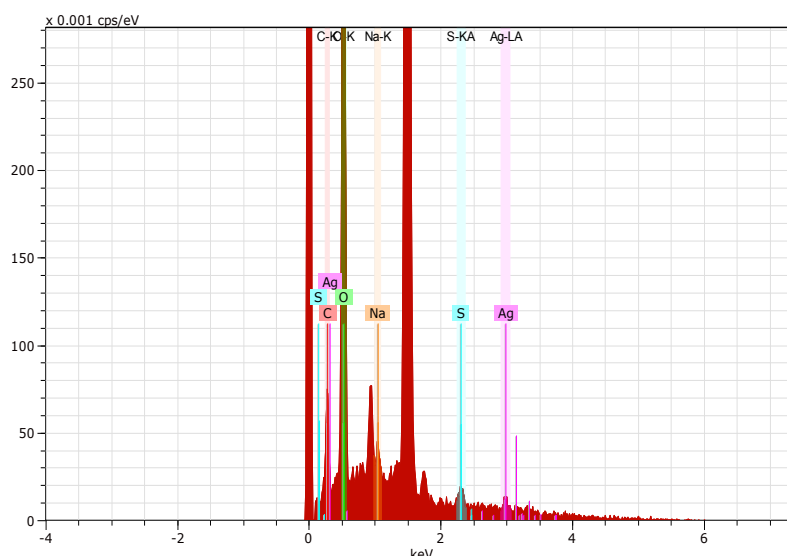


Figura 22: Analisi EDX del campione PANI(ES)/Ag-p(DMPA-HCl)

La morfologia è risultata essere anche in questo caso modulabile mediante l'opportuna scelta delle condizioni sperimentali, ed ha portato all'ottenimento di un composito contenente le nano particelle metalliche all'interno di una matrice ad elevata estensione superficiale.

2.3.8 Test preliminari dei materiali come assorbitori di etilene

Nella seconda fase del progetto sono stati effettuati dei test sui materiali sintetizzati per valutarne la possibile applicazione come assorbitori di etilene. Si è scelto di utilizzare un metodo rapido ed economico per la valutazione dell'effetto direttamente sui frutti, mediante rilevamenti colorimetrici della buccia. In questi esperimenti sono state selezionate delle banane che erano già state indotte al ripenio e di conseguenza, la produzione di etilene endogeno ed i processi di ripening erano già fase di svolgimento sia nei campioni del controllo (bianco) che in quelli in presenza dei materiali assorbitori. I materiali studiati sono stati film dei complessi binucleari di Pt(II) e Pd(II) dispersi in matrice polimerica di PPA. I frutti sono stati inseriti in contenitori in vetro, mantenuti a temperatura ambiente ed al buio ed all'interno del contenitore sono stati disposti dei film del materiale in esame. Sono stati disciolti i complessi organometallici in cloroformio (1 mg/mL) e mescolati con una soluzione di PPA in cloroformio ed i film sono stati realizzati per spinning su substrati in vetro di dimensioni 2 x 2 cm. Si è scelto di effettuare l'analisi in doppio (su due frutti mantenuti nelle medesime condizione) per avere dati anche sulla riproducibilità.

I risultati dei rilievi colorimetrici sulla buccia sono stati riportati come a^* , b^* , (a^*b^*) e come H° (Hue angle). In figura 23 si riporta l'andamento del tempo del parametro a^* . In questo caso si è potuto osservare un effetto esercitato dai materiali a base di Pd (II) e Pt (II) sull'evoluzione del colore: le banane mantenute in presenza dei complessi di Pd(II) e Pt(II) hanno mostrato una maggiore stabilità nel tempo ed un ritardo nella maturazione rispetto al controllo. Questi studi andranno approfonditi con ulteriori prove, utilizzando frutti provenienti da coltivazioni certificate, per poter verificare l'effetto di assorbimento ed il ritardo nella maturazione, ma sembrano risultati incoraggianti anche per il successivo utilizzo delle nano particelle metalliche stabilizzate con i tioli organometallici.

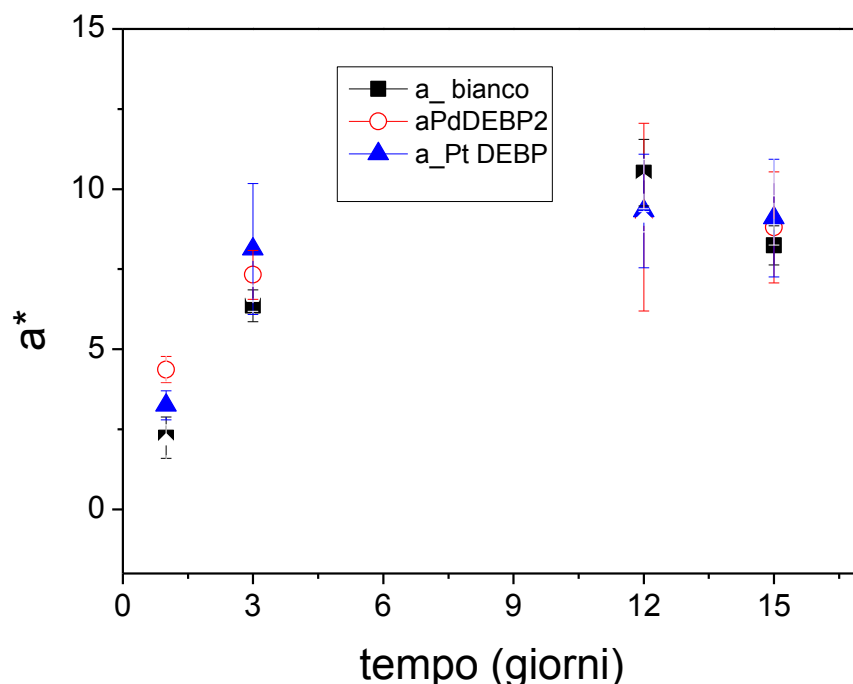


Figura 23. Variazione nel tempo del colore della buccia dei frutti, espresso in termini di a^* per il controllo (■) e le banane in presenza dai vari assorbitori (● Pd-DEBP; ▲ Pt-DEBP; in PPA). I frutti erano conservati a temperatura ambiente. I simboli indicano il valor medio e le barre la relativa deviazione standard su misure colorimetriche effettuate in 3 diversi punti dello stesso frutto.

Parallelamente sono stati condotti degli studi per valutare l'effetto dei complessi di Pt(II) e Pd(II) come ritardanti di maturazione, mediante misure condotte con il naso elettronico (PEN3) usando la frutta (banane) come sorgente di analita etilene. I frutti sono stati introdotti in contenitori di V 3L assieme ai film contenenti i complessi ed è stata valutata l'evoluzione di etilene nel tempo. Anche da questi studi è stato osservato che in presenza dei complessi organometallici c'è un effetto di possibile assorbimento dell'etilene prodotto, ma i dati mostrano la variabilità del sistema in esame: le banane, pur provenendo dallo stesso casco, possono emettere quantità di gas piuttosto differenti.

2.3.9 Test sui compositi contenenti AuNPs core-shell: Au-p(DMPAHCl)/PANI

Alla luce dei primi risultati ottenuti e sulla base della letteratura [76], è stato deciso di indirizzare lo studio verso lo sviluppo di sensori chemoresistivi in cui il materiale attivo fosse costituito da compositi basti su una matrice conduttiva. La matrice conduttiva scelta a tale scopo è stata la polianilina per le sue note proprietà di conduzione, in particolare se trattata con acidi. I compositi sono stati quindi depositati per drop casting su elettrodi interdigitati e testati come materiali attivi per sensori di etilene utilizzando il set-up messo a punto presso i laboratori dell'ENEA Casaccia, gruppo del Dott. Quercia. Particolare attenzione è stata in questa fase rivolta alla deposizione dei materiali. La deposizione per drop-casting infatti non assicura riproducibilità ed uniformità del film e del suo spessore, mentre nella procedura di spin coating, si possono osservare difficoltà di bagnabilità. Dopo alcuni test sperimentali volti ad individuare il substrato ottimale per le misure (allumina), sono state testate condizioni differenti di deposizione per drop casting, variando il solvente e la concentrazione delle soluzioni. La condizione di deposizione dei film ottimale è stata

individuata nell'uso di una soluzione di composito in dimetilformammide (DMF) alla concentrazione di 0.5 mg/mL. Per confronto è stato realizzato anche un film della sola polianilina drogata. In figura 24 si riporta l'immagine fotografica della deposizione del composito PANI/Au-p(DMPAHCl).

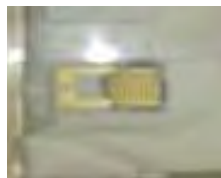


Figura 24. Elettrodo dopo la deposizione del composito PANI/Au-p(DMPAHCl)

Le misure sono state effettuate in condizioni di umidità relativa del 50% e mantenendo un flusso di etilene. I risultati preliminari, riassunti in Figura 25 suggeriscono che la presenza delle nanoparticelle Au@PDMPA porti ad un aumento di sensibilità della PANI nei confronti dell'analita. Tuttavia, saranno necessarie altre prove per confermare questi risultati e per escludere l'effetto di possibili interferenti, come ad esempio quello di piccole oscillazioni di umidità che sono inevitabili impiegando questo apparato sperimentale.

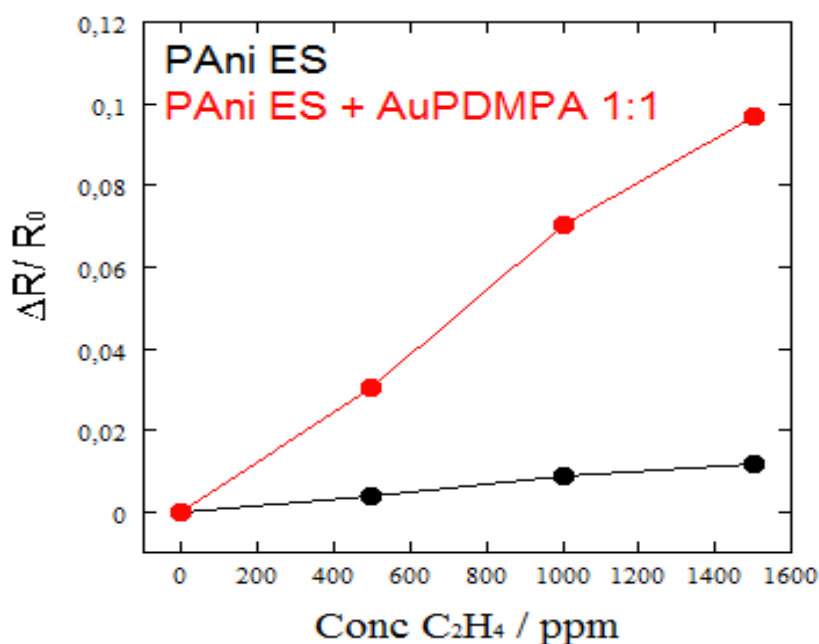


Figura 25. Misure di resistenza effettuate su PANI(ES) e sul composito PANI(ES)/Au-p(DMPA-HCl) al variare della concentrazione di C₂H₄

3 Conclusioni

In questo Progetto è stato condotto uno studio volto ad investigare gli effetti di nuovi materiali per monitorare e migliorare le qualità organolettiche della frutta in particolare nella fase di post-raccolta. E' infatti indispensabile il monitoraggio dell'indice di maturità ed il controllo delle condizioni ambientali durante il trasporto e stoccaggio ed in particolare il controllo ed assorbimento dell'etilene endogeno. L'attività di ricerca del gruppo dell'Università Sapienza è stata focalizzata in questi ultimi anni sullo sviluppo di nuovi materiali nanostrutturati sia a base polimerica che metallica, funzionalizzati in modo tale da ottimizzarne le prestazioni. La richiesta del mercato di nuovi materiali con proprietà chimico-fisiche innovative ha spinto la ricerca inoltre verso la formulazione di materiali compositi. L'opportuna formulazione o combinazione di materiali tradizionali con i materiali nanostrutturati, consente infatti di ottenere materiali con proprietà meccaniche, ottiche, elettriche o magnetiche superiori a quelle dei materiali di partenza.

Lo studio si è articolato in due fasi: nella prima fase del lavoro sono stati preparati i materiali polimerici (polifenilacetilene poli(3-dimetilammoniocloruro-1propino) e polianilina) adattando ai sistemi specifici consolidate procedure di laboratorio. La selezione dei materiali polimerici è stata effettuata in base alle proprietà di conducibilità e solubilità. Inoltre è stata curata la deposizione dei materiali in forma nanostrutturata attuando delle tecniche di precipitazione controllata. Le caratterizzazioni morfologiche e spettroscopiche hanno guidato in un meccanismo di back and forward la preparazione dei materiali, consentendo di ottenere morfologie controllate, tipicamente sferiche dell'ordine delle centinaia di nm. Una volta preparati i materiali in forma nanostrutturata essi sono stati depositati su opportuni substrati verificandone adesione e morfologia.

Nella seconda fase del lavoro sono state preparate nanoparticelle d'oro e di argento funzionalizzate con leganti idrofilici, ed in particolare sono stati preparati sistemi core shell, ovvero nano particelle d'oro o argento stabilizzate con il legante polimerico di sintesi p(DMPAHCl). Le nano particelle ottenute presentano la tipica banda plasmonica nell'UV-vis a 430 nm nel caso delle AgNPs e a circa 520 nm per le AuNPs. Parallelamente sono stati utilizzati leganti organici o organometallici a delocalizzazione elettronica caratterizzati dalla presenza di due gruppi tiolici potenzialmente ancoranti (4,4'-ditiotriphenile e complessi dinucleari di Pt(II) e Pd(II) contenenti uno spaziatore organico a delocalizzazione elettronica). In generale, i leganti sono stati selezionati in base alla loro capacità di interagire con l'etilene e/o alla possibilità di essere funzionalizzati con cationi/complessi metallici (principalmente Cu e Ag) che possano incrementare la sensibilità dei materiali nei confronti dell'analita. Anche in questo caso sono state isolate nano particelle metalliche di dimensioni controllate (tipicamente al di sotto dei 10 nm).

Parallelamente sono stati preparati i compositi tra nanoparticelle metalliche funzionalizzate e polimeri, in particolare PPA e PANI. E' stata utilizzata la tecnica di deposizione controllata basata sull'osmosi che ha portato all'ottenimento di nano strutture diverse, ad elevata estensione superficiale e contenenti le nano particelle metalliche all'interno. Questi compositi sono stati studiati in dettaglio sia dal punto di vista morfologico che strutturale e sono state curate le tecniche di deposizione più opportune per la realizzazione di film su specifici substrati adatti per misure elettriche. Infine è stata condotta la caratterizzazione dei compositi per il loro possibile assorbimento ed interazione con l'etilene direttamente prodotto dalla maturazione della frutta. Si è osservato un potenziale effetto positivo per l'assorbimento da parte dei materiali contenenti Pt(II) e Pd(II). Nel caso dei compositi tra polianilina e nanoparticelle d'oro stabilizzate dal p(DMPAHCl), preliminari test di sensoristica hanno evidenziato una affinità di questo sistema nei confronti dell'analita etilene.

4 Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività.

Prof.ssa Maria Vittoria Russo, Professore Ordinario di Chimica Inorganica

Maria Vittoria Russo è professore ordinario del corso di Chimica Inorganica e di Chimica dei Materiali Polimerici presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Roma "Sapienza". E' socio della SCI e socio fondatore dell'AISEM (Associazione Nazionale Sensori e Microsistemi).

Gli interessi di ricerca si sono sviluppati nel campo dei composti organometallici, dei polimeri a delocalizzazione di elettroni π e a struttura nanometrica, con particolare attenzione per gli sviluppi applicativi nel campo dell'optoelettronica, della sensoristica e delle biotecnologie.

Le attuali linee di ricerca sono rappresentate da quattro settori:

- 1) Sintesi e caratterizzazione di complessi simmetrici e asimmetrici di metalli di transizione, come leganti di nanoparticelle di oro, con particolari proprietà di fotoluminescenza;
- 2) Sintesi e caratterizzazione di complessi polinucleari (essenzialmente di Pt e Pd) in cui i nuclei metallici sono coordinati da spaziatori organici a diversa delocalizzazione elettronica per modulare le caratteristiche di trasferimento di carica; tali sistemi funzionalizzati con gruppi tiolici sono adatti alla realizzazione di SAMs (Self Assembled Monolayers);
- 3) Sintesi e caratterizzazione di chimico-fisica (mediante tecniche spettroscopiche tradizionali ed avanzate (XPS e NEXAFS) di polieni e poliini puramente organici oppure organometallici (ottenuti da monomeri acetilenici) che possono presentare caratteristiche di polarizzabilità e/o di allineamento molecolare;
- 4) Realizzazione di membrane polimeriche (materiali nanostrutturati) per applicazioni biotecnologiche (immobilizzazione di biomolecole), per la realizzazione di sensori chimici di molecole in fase gassosa e in fase vapore e per dispositivi elettroottici e cristalli fotonici.

La produzione scientifica è rappresentata da un brevetto internazionale sulla preparazione di polimeri nanostrutturati, da oltre 200 pubblicazioni su riviste scientifiche internazionali e da circa altrettante comunicazioni a congressi. È Editor di un testo scientifico intitolato "Advances in macromolecules: perspectives and applications", pubblicato dalla Springer (2010) 275 pagine, ISBN 978-90-481-3191-4. E' referee per numerose riviste scientifiche di riconosciuto valore internazionale.

Dott. sa Ilaria Fratoddi, Ricercatore. Dipartimento di Chimica dell'Università Sapienza di Roma

Ilaria Fratoddi è ricercatore nel settore CHIM/03 Chimica Inorganica dal 2005, presso il Dipartimento di Chimica della Sapienza, Università di Roma, dove svolge la propria attività didattica e di ricerca, partecipando inoltre a commissioni ed attività organizzative del Dipartimento.

Gli interessi di ricerca della Dott.ssa Fratoddi si sono sviluppati su linee tematiche nell'ambito della Chimica Inorganica tra loro strettamente connesse e multidisciplinari: sintesi di composti di coordinazione (complessi di Pd e Pt), di materiali polimerici ad estesa coniugazione elettronica e sistemi nanostrutturati con la loro caratterizzazione spettroscopica. In particolare l'attività di ricerca si è focalizzata sulla sintesi e caratterizzazione di molecole modello e relativi sistemi polimerici nanostrutturati a coniugazione elettronica, contenenti o meno metalli di transizione, come poliini, polieni e sistemi multiporfirinici per applicazioni in optoelettronica, sensoristica, e biotecnologia. Su questi sistemi sono stati condotti approfonditi studi per la caratterizzazione e per le loro applicazioni come sensori, materiali per l'ottica e la fotonica in funzione delle loro caratteristiche morfologiche e funzionali. Un settore di grande attualità verte sulla sintesi e caratterizzazione di nanoparticelle metalliche contenenti Au, Ag o Pt, stabilizzate con tioli organici o organometallici e sistemi core shell stabilizzati da leganti polimerici, le cui prospettive applicative vanno dalla sensoristica alla catalisi ed alla biotecnologia. Un aspetto fondamentale in questo ambito è la accurata definizione morfologica e strutturale dei sistemi per la formazione di strutture ordinate ed ad elevata definizione chimica. Attraverso la collaborazione con vari gruppi di ricerca nazionali ed internazionali è stato sviluppato lo studio delle applicazioni dei vari materiali in sensoristica, ottica e biotecnologia.

La sua attività di ricerca è stata presentata in diversi seminari su invito e più di 100 congressi internazionali. La dott.ssa Ilaria Fratoddi è autrice di più di 80 pubblicazioni, 1 brevetto internazionale, H index (2014) = 14.

Dott. sa Iole Venditti, Ricercatore, Dipartimento di Chimica dell'Università Sapienza di Roma

Iole Venditti è Ricercatore a Tempo Determinato, tipologia A, presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Roma "Sapienza". PhD in Scienza dei Materiali nel 2007, con tesi dal titolo "Synthesis and characterization of nanostructured polymers for optical, electronic, and biological applications". Socio della Società Chimica Italiana e referee per numerose riviste scientifiche di riconosciuto valore internazionale. L'attività scientifica della Dr.ssa Iole Venditti riguarda tematiche inerenti i Materiali Micro e Nano-strutturati per applicazioni tecnologiche avanzate. Per la realizzazione di tali materiali sono stati utilizzati sia metalli nobili (Au, Ag, Pt, Pd) che materiali polimerici, ottenibili in dimensioni micro –nanometriche e forme controllate tramite due diversi approcci: l'approccio bottom up o l'approccio top down. Nell'approccio bottom up la Sintesi Chimica è lo strumento chiave per realizzare un materiale con specifiche qualità strutturali e funzionali; il metodo di sintesi e i relativi parametri sperimentali vengono di volta in volta studiati e ottimizzati in vista della particolare applicazione del nanomateriale nell'optoelettronica, sensoristica o biomedicina. Tutto ciò è reso possibile lavorando in stretta sinergia con altri settori scientifici, come il settore della fisica, dell'ingegneria e della biologia, e mette in evidenza il carattere multidisciplinare di questo campo di ricerca, come testimoniato anche dalle pubblicazioni su riviste internazionali. Infatti 35 sono le pubblicazioni su riviste scientifiche internazionali e circa 70 comunicazioni a congressi, oltre un brevetto internazionale.

5 Riferimenti bibliografici

- 1 M. Sureshkumar, D. Y. Siswanto, C-K. Lee, "Magnetic antimicrobial nanocomposite based on bacterial cellulose and silver nanoparticles" *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 6948-6955
- 2 I. Fratoddi, I. Venditti, C. Cametti, C. Palocci, L. Chronopoulou, M. Marino, F. Acconcia, M. V. Russo "Functional polymeric nanoparticles for dexamethasone loading and release" *Colloids and Surface B* 93 (2012) 59-66
- 3 F.J. Heiligt, M. Niederberger "The fascinating world of nanoparticle research" *Materials Today* 16 (2013) 262-271
- 4 I. Venditti, N. Barbero, M. Russo, A. Di Carlo, F. Decker, I. Fratoddi, C. Barolo, D. Dini "Electrodeposited ZnO with squaraine sensitisers as photoactive anode of DSCs" *Materials Research Express* 1 (2014) 015040
- 5 M. Stefik, F.J. Heiligt, M. Niederberger, M. Grätzel ACS nano "Improved Nonaqueous Synthesis of TiO₂ for Dye-Sensitized Solar Cells" 7 (2013) 8981-8989
- 6 N. Hall, A. McDiarmid, A. Heeger, "Twenty-five years of conducting polymers". *Chem. Comm.* (2003) 1-4
- 7 J. W. Y. Lam, B. Z. Tang "Functional polyacetylenes" *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 745-754
- 8 I. Venditti, A. Bearzotti, A. Macagnano, M.V. Russo "Enhanced Sensitivity of Polyphenylacetylene and Poly[Phenylacetylene-(Co-2-Hydroxyethyl Methacrylate)] Nanobeads to Humidity" *Sensors Letters* 5 (2007) 1-5
- 9 P. Altamura, A. Bearzotti, A. D'Amico, V. Foglietti, I. Fratoddi, A. Furlani, G. Padeletti, M.V. Russo, G. Scavia "Electrical and morphological characterization of new π -conjugated polymer films as gas sensors" *Materials Science & Engineering, C: Biomimetic Materials, Sensors and Systems* C5 (3,4) (1998) 217-221.
- 10 L. Palummo, I. Fratoddi, M.V. Russo, A. Bearzotti, "Resistive type sensor for Humidity and short alcohols detection" *Sensor Letters* 2 (2004) 205-210.
- 11 I. Fratoddi, P. Altamura, A. Bearzotti, A. Furlani, M.V. Russo "Electrical and Morphological Characterization of Poly(Monosubstituted)Acetylene Based Membranes: Application as Humidity and Organic Vapours Sensors" *Thin Solid Films* 458 (2004) 292-298
- 12 A. Bearzotti, A. Macagnano, S. Pantalei, E. Zampetti, I. Venditti, I. Fratoddi, M.V. Russo, M. V. "Alcohol vapor sensory properties of nanostructured conjugated polymers" *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008) 474207(1-6).
- 13 I. Venditti, I. Fratoddi, A. Bearzotti, "Self-assembled copolymeric nanoparticles as chemically interactive materials for humidity sensors" *Nanotechnology* 21 (2010) 355502 (8pp)
- 14 A. A. Syed, M.K. Dinesan, "Review: Polyaniline—A novel polymeric material" *Talanta* 38 (1991) 815-837
- 15 S. M. Reda, S. M. Al-Ghannam, "Synthesis and Electrical Properties of Polyaniline Composite with Silver Nanoparticles" *Advances in Materials Physics and Chemistry* 2 (2012) 75-81
- 16 X. Li, "Improving the electrochemical properties of polyaniline by co-doping with titanium ions and protonic acid" *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5634-5639
- 17 A. Pron, P. Rannou, "Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors" *Progress in Polymer Science*, 27 (2002) 135-190
- 18 I. Fratoddi, I. Venditti, M.V. Russo, "Nanostructured macromolecules" in *Advances in macromolecules: perspectives and applications*. MV Russo, Ed. Springer (2010) pp.1-100
- 19 L. Chronopoulou, I. Fratoddi, C. Palocci, I. Venditti, M.V. Russo "Osmosis Based Method Drives the Self-Assembly of Polymeric Chains into Micro- and Nanostructures" *Langmuir* 25 (2009) 11940-11946
- 20 I. Venditti, I. Fratoddi, C. Battocchio, G. Polzonetti, C. Cametti, M.V. Russo, "Soluble polymers of monosubstituted acetylenes with quaternary ammonium pendant groups: structure and morphology" *Polymer International* 60 (2011) 1222-1229
- 21 M. Bassetti, I. Fratoddi, L. Lilla, C. Pasquini, M.V. Russo, O. Ursini, "Synthesis of Polyarylacetylenes by gamma-Ray Induced Polymerization of Terminal Alkynes. Nanostructures of ortho-Substituted Derivatives", *J. Polym. Sci. part A: Polym. Chem.* 50 (2012) 5097-5106

- 22 I. Venditti, I. Fratoddi, C. Palazzesi, P. Proposito, M. Casalboni, C. Cametti, C. Battocchio, G. Polzonetti, M.V. Russo "Self-assembled nanoparticles of functional copolymers for photonic applications" *Journal of Colloid and Interface Science*, 348 (2010) 424–430
- 23 I. Venditti, I. Fratoddi, A. Bearzotti, "Self-assembled copolymeric nanoparticles as chemically interactive materials for humidity sensors" *Nanotechnology* 21 (2010) 355502(1-8)
- 24 R. De Angelis, I. Venditti, I. Fratoddi, F. De Matteis, P. Proposito, I. Cacciotti, L. D'Amico, F. Nanni, A. Yadav, M. Casalboni, M. V. Russo "From nanospheres to microribbons: Self-assembled Eosin Y doped PMMA nanoparticles as photonic crystals" *J. Colloid Interf. Sci.*, 414 (2014) 24-32
- 25 A. Laganà, I. Venditti, I. Fratoddi, A. L. Capriotti, G. Caruso, C. Battocchio, G. Polzonetti, F. Acconcia, M. Marino, M. V. Russo "Nanostructured functional copolymers bioconjugate integrin inhibitors" *Journal of Colloids and Interface Science* 361 (2011) 465-471
- 26 M.C. Daniel, D. Astruc "Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology" *Chem. Rev.*, 104 (2004) 293-346
- 27 N. Li, P. Zhao, D. Astruc, "Anisotropic Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties, Applications, and Toxicity" *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 1756 – 1789
- 28 G. A. De Vries, M. Brunnbauer, Y. Hu, A.M. Jackson, B. Long, B. T. Neltner, O. Uzun, B.H. Wunsch, F. Stellacci, "Divalent Metal Nanoparticles" *Science* 315 (2007) 358– 361
- 29 A. Corma, P. Serna, "Chemoselective Hydrogenation of Nitro Compounds with Supported Gold Catalysts" *Science* 313 (2006) 332 – 334.
- 30 K. Saha, S.S. Agasti, C. Kim, X. Li, V.M. Rotello "Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing" *Chem. Rev.* 112 (2012) 2739–2779
- 31 L. Vigderman, E.R. Zubarev "Therapeutic platforms based on gold nanoparticles and their covalent conjugates with drug molecules" *Advanced Drug Delivery Reviews* 65 (2013) 663–676
- 32 I. Fratoddi, I. Venditti, C. Cametti, M.V. Russo "Gold nanoparticles and gold nanoparticle-conjugates as drug delivery vehicles. Progress and challenges" *J. Mater. Chem. B*, 2 (2014) 4204-4220
- 33 I. Venditti, L. Fontana, I. Fratoddi, C. Battocchio, C. Cametti, S. Sennato, F. Mura, F. Sciubba, M. Delfini, M.V. Russo "Direct interaction of hydrophilic gold nanoparticles with dexamethasone drug: loading and release study" *J. Colloid Interf. Sci.*, 418 (2014) 52-60
- 34 J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold" *Discuss Faraday Soc.* 11 (1951) 55-75.
- 35 M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman "Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, pp. 801-802
- 36 C. Battocchio, F. Porcaro, S. Mukherjee, E. Magnano, S. Nappini, I. Fratoddi, M. Quintiliani, M.V. Russo, G. Polzonetti "Gold nanoparticles stabilized with aromatic thiols: interaction at the molecule-metal interface and structure of the molecular shell investigated by SR-XPS and NEXAFS" *J. Phys. Chem. C*, 18 (2014) 8159–8168
- 37 M. Quintiliani, M. Bassetti, C. Pasquini, C. Battocchio, M. Rossi, F. Mura, R. Matassa, L. Fontana, M.V. Russo, I. Fratoddi, "Network assembly of gold nanoparticles linked through fluorenyl dithiol bridge" *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014), 2517 – 2527
- 38 I. Fratoddi, C. Battocchio, G. Polzonetti, F. Sciubba, M. Delfini, M.V. Russo "A Porphyrin Bridged Pd Dimer Complex Stabilizes Gold Nanoparticles" *European Journal of Inorganic Chemistry* 31 (2011) 4906–4913
- 39 I. Fratoddi, I. Venditti, C. Battocchio, G. Polzonetti, F. Bondino, M. Malvestuto, E. Piscopiello, L. Tapfer, M.V. Russo "Gold Nanoparticles Dyads Stabilized With Binuclear Pt(II) Dithiol Bridges" *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 15198–15204
- 40 Z. Ma, S. Dai, "Development of Novel Supported Gold Catalysts: A Materials Perspective" *Nano Res.* 4 (2011) 3-32
- 41 D.W. Schaefer, R.S. Justice "How nano are nanocomposites?" *Macromolecules*, 40 (2007) 8501-8517
- 42 D. Li, Q. He, L. Li, "Smart core/shell nanocomposites: Intelligent polymers modified gold nanoparticles" *Advances in Colloid and Interface Science* 149 (2009) 28-38

- 43 S. Sarkar, E. Guibal, F. Quignard, A.K. Sengupta, "Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications" *Journal of Nanoparticle Research* 14 (2012) 715-739
- 44 D.N. Debarat, F.P. Epailard "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors" *Analytica Chimica Acta* 475 (2003) 1-15
- 45 C.M. Gordana "Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetal" *Synthetic Metals* 170 (2013) 31-56
- 46 F. Alam, S.A. Ansari, W. Khan, M.E. Khan, A.H. Naqvi, "Synthesis, structural, optical and electrical properties of in-situ synthesized polyaniline/silver nanocomposites". *Functional Materials Letters* 5 (2012) 1250026.
- 47 J. Han, L. Li, R. Guo "Novel Approach to Controllable Synthesis of Gold Nanoparticles Supported on Polyaniline Nanofibers" *Macromolecules*, 43 (2010) 10636–10644
- 48 I. Venditti, I. Fratoddi, M.V. Russo, A. Bearzotti "Nanostructured composite based on polyaniline and gold nanoparticles: synthesis and gas sensing properties" *Nanotechnology* 24 (2013) 155503
- 49 S.K. Pillalamarri, F.D. Blum, A.T. Tokuhino, M.F. Bertino, "One-Pot Synthesis of Polyaniline–Metal Nanocomposites" *Chem. Mater.* 17 (2005) 5941–5944
- 50 K. Heo, C. Miesch, T. Emrick, R.C. Hayward "Thermally Reversible Aggregation of Gold Nanoparticles in Polymer Nanocomposites through Hydrogen Bonding" *Nano Letters* 13 (2013) 5297-5302
- 51 X. Li "Improving the electrochemical properties of polyaniline by co-doping with titanium ions and protonic acid" *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5634-5639
- 52 I. Fratoddi, E. Zampetti, I. Venditti, C. Battocchio, M.V. Russo, A. Macagnano, A. Bearzotti "Platinum nanoparticles on electrospun titania nanofibers as hydrogen sensing material working at room temperature" *Nanoscale* 6 (2014) 9177-9184
- 53 J.B. Biale, R.E. Young "Biochemistry of fruit maturation" *Endeavour* 21 (1962) 164-174
- 54 A.K. Matoo, V.V. Modi "Ethylene and ripening of mangoes" *Plant Physiology* 44 (1969) 308-310
- 55 X. Fangxu, X. Feng, Y. Wang. "Effect of 1-pentylcyclopropene on Physiological Responses and Gene Expression of Ethylene Receptors in Post-Harvest Bananas." *Food Biotechnology* 28.2 (2014) 162-182.
- 56 L.D. Owens, M. Lieberman, A.T. Kunishi "Inhibition of ethylene production by rhizobitoxine" *Plant physiology* 48 (1971) 1-4
- 57 Y. Shi, et al. "Effect of 1-methylcyclopropene on shelf life, visual quality and nutritional quality of netted melon." *Food Science and Technology International* (2014) 1082013214520786.
- 58 A.A. Kader "Biology and technology: an overview" *Postharvest technology of horticultural crops* 3311 (2002) 39-48.
- 59 J. Seok-Kyu, C.B. Watkins. "Internal ethylene concentrations in apple fruit at harvest affect persistence of inhibition of ethylene production after 1-methylcyclopropene treatment." *Postharvest Biology and Technology* 96 (2014) 1-6.
- 60 V. Scariot, et al. "Ethylene control in cut flowers: Classical and innovative approaches." *Postharvest Biology and Technology* 97 (2014) 83-92.
- 61 R.F. Lacey, B.M. Binder. "How plants sense ethylene gas—The ethylene receptors." *Journal of Inorganic Biochemistry* 133 (2014) 58-62.
- 62 S. Fatemeh, et al. "The Effects of 1-Methylcyclopropene (1-MCP) and Potassium Permanganate Coated Zeolite Nanoparticles on Shelf life Extension and Quality Loss of Golden Delicious Apples." *Journal of Food Processing and Preservation* (2014) doi: 10.1111/jfpp.12197
- 63 K. Harleen, et al. "Advances in food packaging—a review." *Stewart Postharvest Review* 9 (2013) 1-7
- 64 I. Fratoddi, C. Battocchio, A. La Groia, M.V. Russo "Nanostructured polymetallaynes of controlled length: synthesis and characterization of oligomers and polymers from 1,1'-bis-(ethynyl)4,4'-biphenyl bridging Pt(II) or Pd(II) centres" *J. Polymer Sci, Part A Polymer Chemistry* 45 (2007) 3311-3329
- 65 C. Battocchio, I. Fratoddi, M.V. Russo, G. Polzonetti "H₂S gas interaction with Pt(II) containing polymetallaynes of selected chain length: an XPS and Exafs study" *Journal of Physical Chemistry A* 112 (2008) 7365-7373

- 66 I. Fratoddi, I. Venditti, C. Battocchio, G. Polzonetti, F. Bondino, M. Malvestuto, E. Piscopiello, L. Tapfer, M.V. Russo "Gold Nanoparticle Dyads Stabilized with Binuclear Pt(II) Dithiol Bridges" *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 15198-15204
- 67 C. Caliendo, I. Fratoddi, C. Lo Sterzo, M.V. Russo "Response of a Pt-Polyne membrane in surface acoustic wave sensors: experimental and theoretical approach" *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 10071
- 68 S. Schutzmann, I. Venditti, P. Proposito, M. Casalboni, M.V. Russo "High-energy angle resolved reflection spectroscopy on three-dimensional photonic crystals of self-organized polymeric nanospheres" *Optics Express* 16 (2008) 897-907
- 69 S. Pantalei, E. Zampetti, A. Macagnano, A. Bearzotti, I. Venditti, M.V. Russo "Enhanced sensory properties of a multichannel quartz crystal microbalance coated with polymeric nanobeads" *Sensors* 7 (2007) 2920-2928
- 70 I. Fratoddi, I. Venditti, C. Battocchio, G. Polzonetti, C. Cametti, M.V. Russo "Core shell hybrids based on noble metal nanoparticles and conjugated polymers: synthesis and characterization" *Nanoscale Research Letters* 6 (2011), 98(8)
- 71 C. Cametti, I. Fratoddi, I. Venditti, M. V. Russo "Dielectric relaxations of thiol-coated noble metal nanoparticles in aqueous solutions: Electrical characterization of the interface" *Langmuir* 27 (2011) 7084-7090
- 72 I. Fratoddi, G. Marghella, I. Venditti, D. Ferro, MV Russo "Organometallic Pt(II) Containing Polymer as Silver Protection against Sulfide Tarnishing" *Journal Applied Polymer Science* 128 (2013) 304-309
- 73 I. Fratoddi, E.S. Bronze-Uhle, A. Batagin-Neto, D. M. Fernandes, E. Bodo, C. Battocchio, I. Venditti, F. Decker, M. V. Russo, G. Polzonetti, C. F. O. Graeff "Structural Changes of conjugated Pt-containing polymetallaynes exposed to gamma-ray radiation doses" *Journal of Physical Chemistry A* 116 (2012) 8768-8774
- 74 C. Battocchio, C. Meneghini, I. Fratoddi, I. Venditti, M.V. Russo, G. Aquilanti, C. Maurizio, F. Bondino, R. Matassa, M. Rossi, S. Mobilio, G. Polzonetti "Silver nanoparticles stabilized with thiols: a close look to the local chemistry and atomic structure" *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 19571–19578
- 75 D. Geethalakshmi, N. Muthukumarasamy, R. Balasundaraprabhu "Effects of surface coating with polyaniline on electrochemical properties of La–Mg–Ni-based electrode alloys" *Optik* 125 (2014) 1307-1310
- 76 F. Caprioli, L. Quercia "Ethylene detection methods in post-harvest technology: A review" *Sensors and Actuators B: Chemical*, 203 (2014) 187-196