

CHIMICA DELLE SUPERFICI ED INTERFASI

DOTT. GIULIA FIORAVANTI

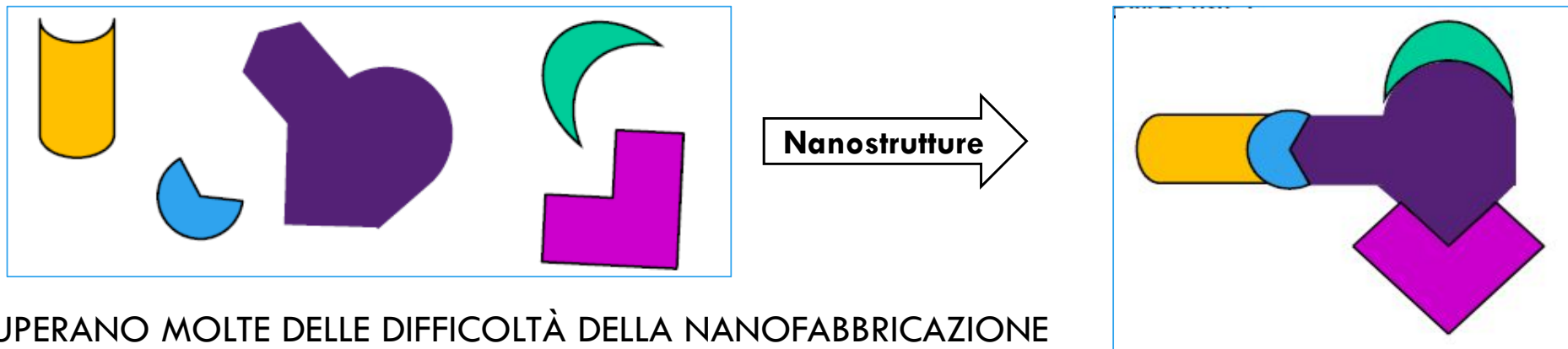
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELL'AQUILA
LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA
LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZE CHIMICHE

MONOSTRATI AUTOASSEMBLATI

MONOSTRATI AUTOASSEMBLATI

APPROCCIO BOTTOM-UP

MISCHIARE TUTTO INSIEME ED ASPETTARE CHE LE STRUTTURE SI AUTO-ASSEMBLINO.



SI SUPERANO MOLTE DELLE DIFFICOLTÀ DELLA NANOFABBRICAZIONE

- MODIFICA DELLE STRUTTURE A LIVELLO ATOMICO, USANDO TECNICHE DI SINTESI CHIMICA ORGANICA.

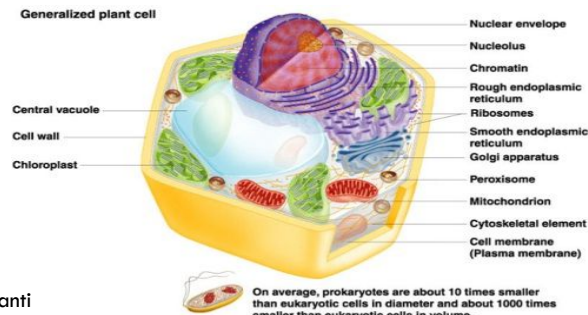
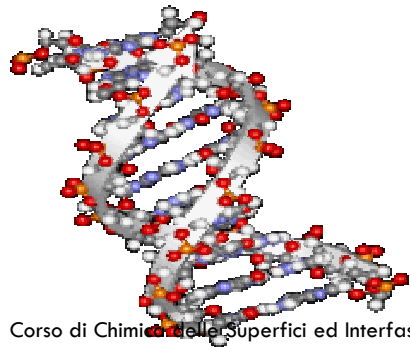
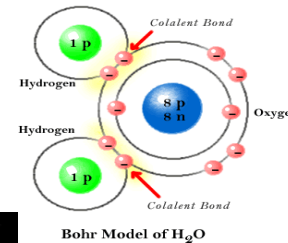
LEZIONE DALLA NATURA

- PROTEINE, DNA, MEMBRANE CELLULARI ETC...

AUTO-ORGANIZZAZIONE

L'**AUTO-ORGANIZZAZIONE** SI PRESENTA IN NATURA, SOTTO MOLTI ASPETTI E GRADI DI COMPLESSITÀ, SU VARIE SCALE DI ESTENSIONE SPAZIALE.

DALLA MATERIA INERTE



On average, prokaryotes are about 10 times smaller than eukaryotic cells in diameter and about 1000 times smaller than eukaryotic cells in volume.

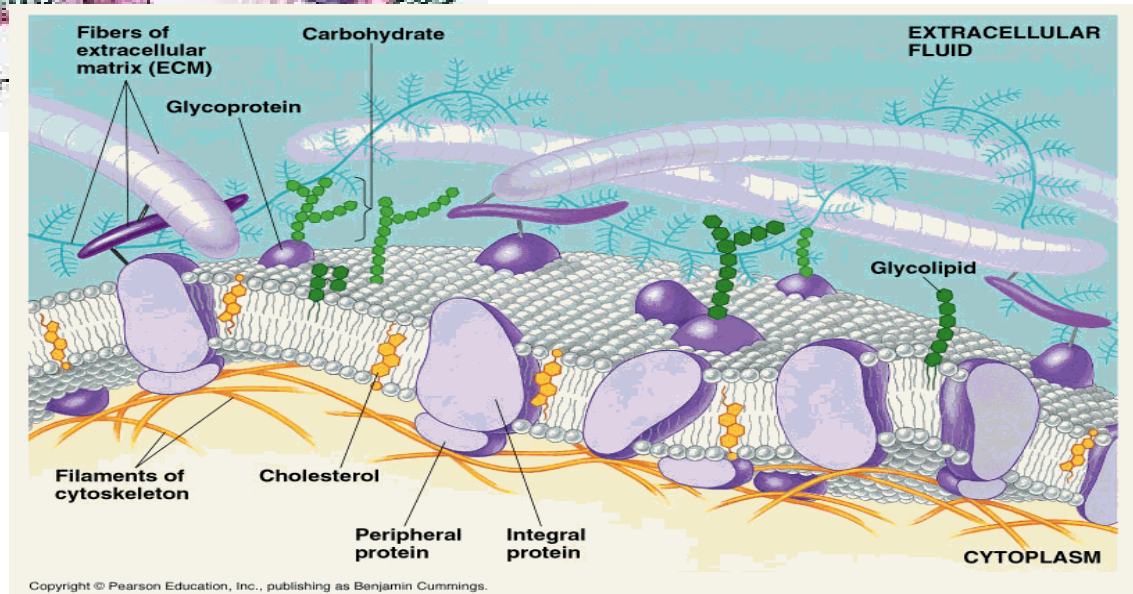
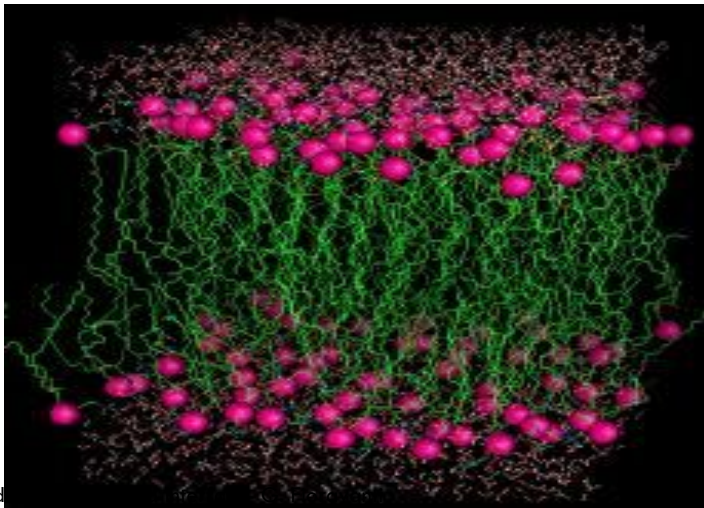
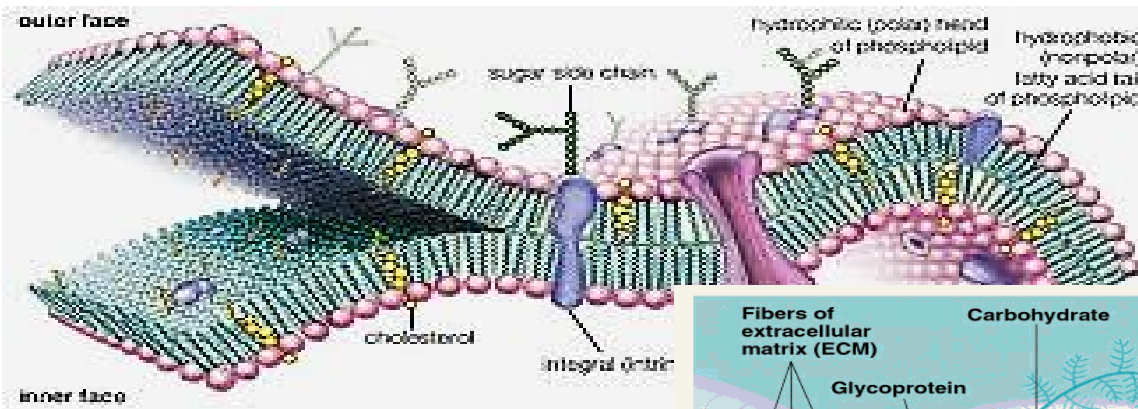


AL MONDO VIVENTE

«MONOSTRATI» IN NATURA



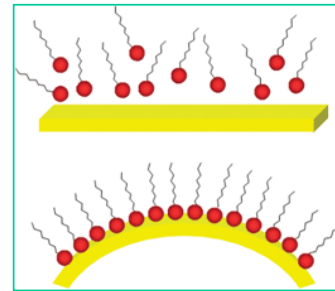
MONO-, BI-STRATI AUTOASSEMBLATI



MONOSTRATI AUTOASSEMBLATI

VANTAGGI:

- SONO **FACILI DA PREPARARE** E VELOCI DA FABBRICARE A PARTIRE DA SOLUZIONI DELLE MOLECOLE DA ASSEMBLARE
- CATENE LUNGHE SONO **ORDINATE** A LIVELLO MOLECOLARE E **ROBUSTE**
- SONO **TERMODINAMICAMENTE STABILI**, SI FORMANO SPONTANEAMENTE
- POSSONO ESSERE FORMATI ANCHE SU **SUPERFICI CURVE** (NANOPARTICELLE PER ESEMPIO)
- SI POSSONO INTRODURRE FUNZIONALITÀ DIVERSE SULLA SUPERFICIE (**VERSATILITÀ**)



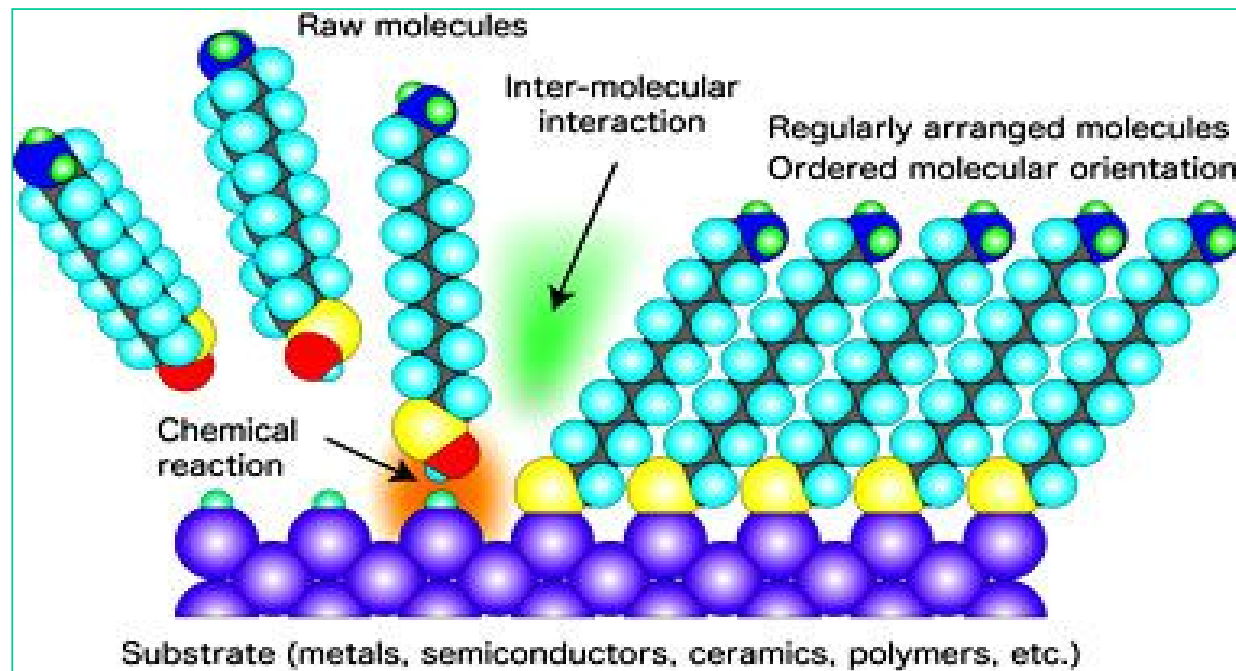
SVANTAGGI:

- I **DIFETTI** SONO INEVITABILI
- **FRAGILI** MECCANICAMENTE E CHIMICAMENTE
- I **GRUPPI FUNZIONALI** SONO PRESENTI SOLO SULLA SUPERFICIE (**2D**)

INTRODUZIONE SUI SAM

MONOSTRATI AUTOASSEMBLATI (SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS SAMs) SONO **AGGREGATI MOLECOLARI ORDINATI CHE FORMANO PER CHEMISORBIMENTO UN MONOSTRATO SU SUPERFICIE.**

LA FORMAZIONE DI QUESTE STRUTTURE (“SELF-ASSEMBLY” O “AUTO ORGANIZZAZIONE”) È IL RISULTATO DELL’AZIONE COMPLESSIVA DELLE FORZE TRA LA MOLECOLA INDIVIDUALE E IL SUBSTRATO E DI FORZE INTER-MOLECOLARI.



MONOSTRATI AUTOASSEMBLATI

UN **GRUPPO CHIMICO DI “CODA”**, SERVE AD ANCORARE STABILMENTE LA MOLECOLA AL SUBSTRATO.

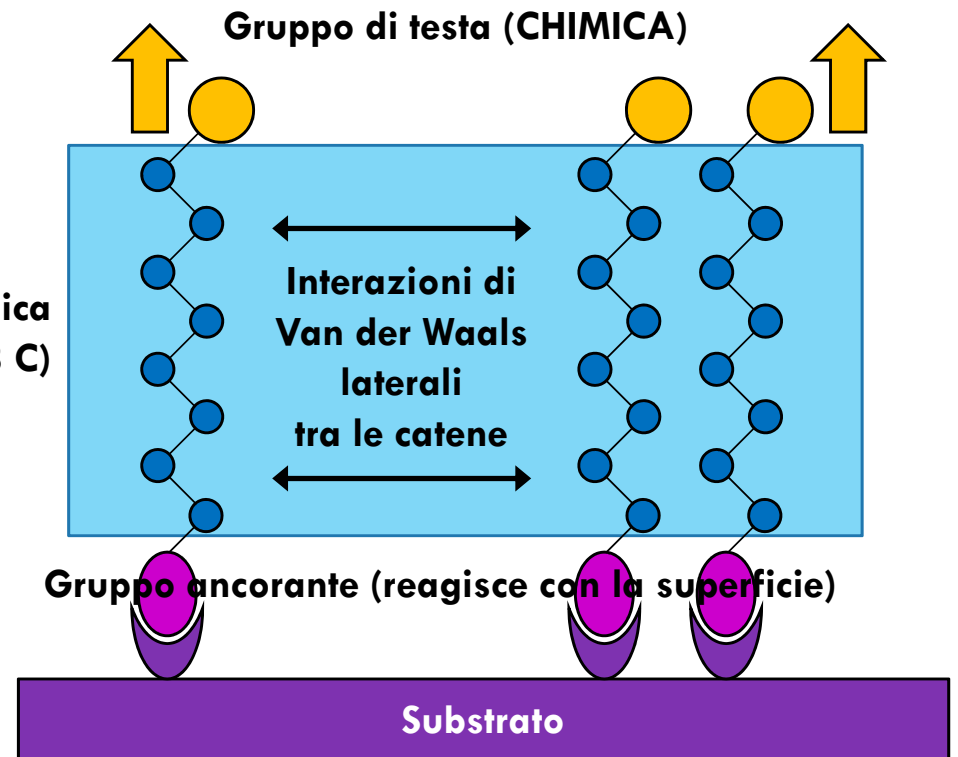
LA **TERMINAZIONE DI “TESTA”**, SERVE A MODULARE LE CARATTERISTICHE CHIMICHE DELL'INTERFACCIA PIÙ ESTERNA (“FUNZIONALIZZA” LA SUPERFICIE).

LA CATENA È IN GENERALE FORMATA DA UNA SUCCESSIONE DI GRUPPI METILENICI CH_2 .

LE INTERAZIONI TRA LE “CATENE” MOLECOLARI DETERMINANO LE CONDIZIONI DI ORGANIZZAZIONE DELLO STRATO.

Catena alchilica
(di solito $> 8 \text{ C}$)

- Silani-OH
- Tioli-Au
- Fosfati- TiO_2



A CIASCUNO IL SUO...

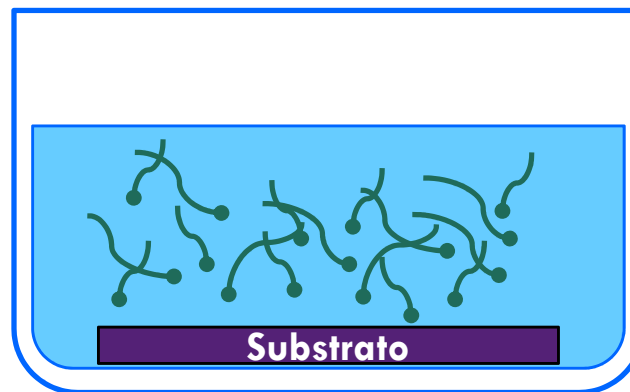
QUALE TIPO DI SAM È ADATTO PER UN TIPO DI SUPERFICIE?

Tipo	Adsorbato	Substrato
Langmuir-Blodgett film	Acidi carbossilici alchilici (R-COOH) Lipidi	Ossidi metallici, Al ₂ O ₃ , AgO Qualsiasi superficie polare o ionica
Self assembly	Tioli (R-SH) Silani (R-SiX ₃) Fosfati, Fosfonati (R-PO ₃ H)	Au, Ag, Cu Si, qualsiasi substrato (OH) TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Ta ₂ O ₅ ...

APPROCCIO SELF-ASSEMBLING

VANTAGGI:

- ALTA SPECIFICITÀ
- RICOPRIMENTO COMPLETO DELLA SUPERFICIE
- STABILITÀ
- FACILITÀ DI PROCESSO
- RIPRODUCIBILITÀ (?)



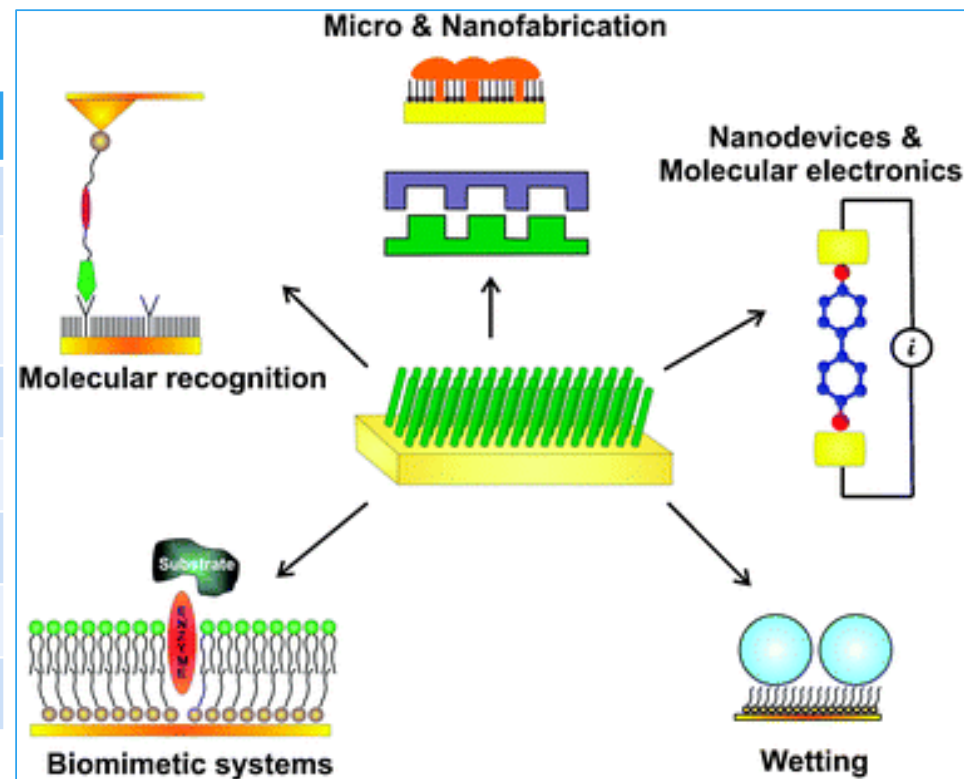
PARAMETRI DA IMPOSTARE:

- CONCENTRAZIONE REAGENTE
- TIPO DI SOLVENTE
- TEMPERATURA
- TEMPO DI REAZIONE
- PUREZZA SOLUZIONE
- PULIZIA SUBSTRATO

Reagente Assemblante
Superficie

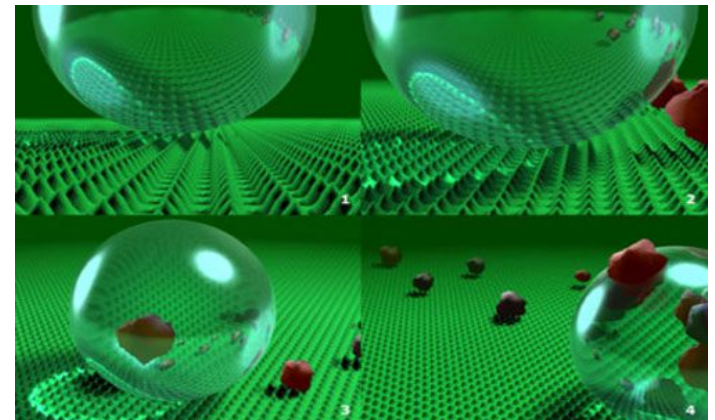
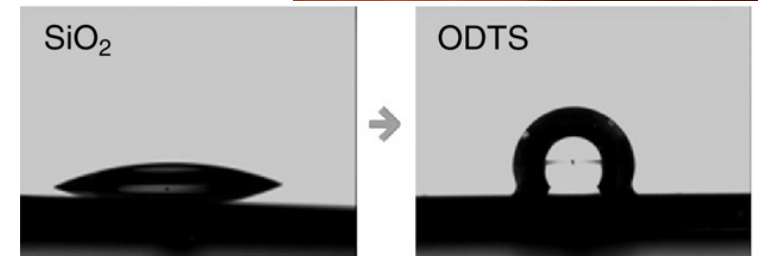
APPLICAZIONI SAM

APPLICAZIONE	GRUPPI DI TESTA
Superfici non ripiegabili	PEG, mannosio
Recettori specifici (sensori)	Biotina, peptidi, carboidrati
Supporto per cellule	Peptidi
Elettronica molecolare	Metile, tiolo
Microarrays	DNA, peptidi, PEG
Tecniche separative	NTA
Reazioni di superficie	Azide (N_3), $COOH$, NH_2 , OH , SH

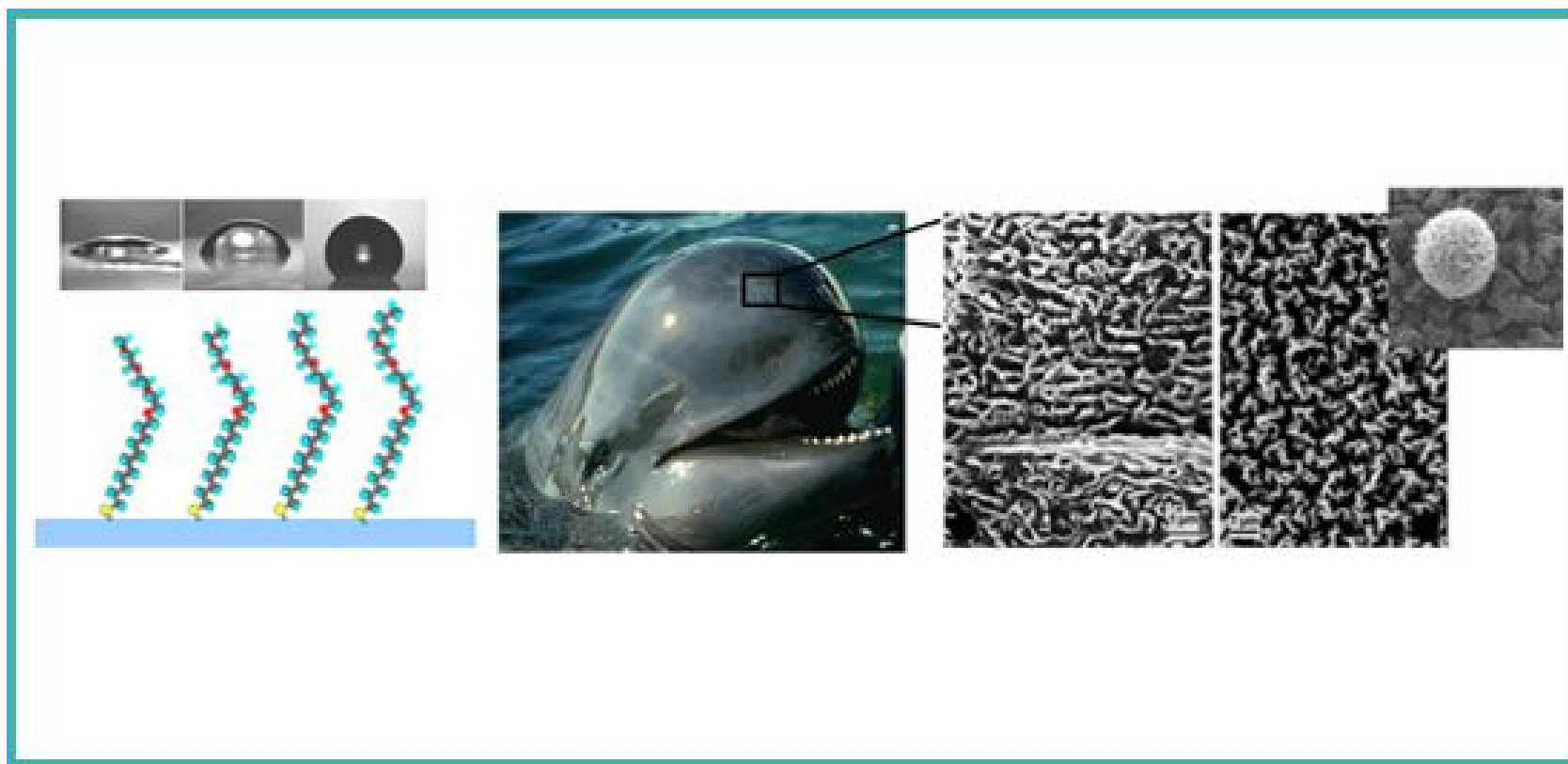


CAMPI APPLICAZIONE SAM

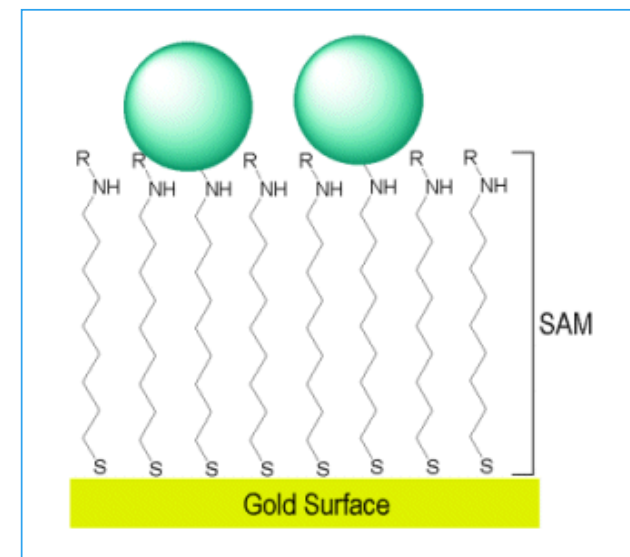
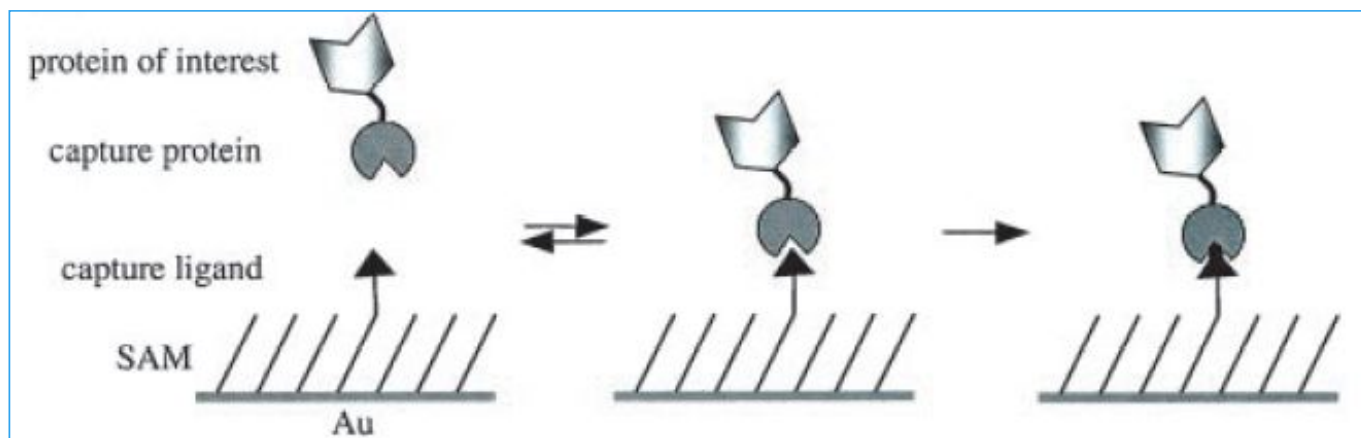
- PROTEZIONE DALLA CORROSIONE
- MODIFICAZIONE DELLE PROPRIETÀ DI ATTRITO DI UNA SUPERFICIE
- IMMOBILIZZAZIONE DI BIOMOLECOLE PER STUDI DI PROTEOMICA E GENOMICA (PROTEINE, DNA)
- BIOSENSORI (SENSORI SPECIFICI A PROTEINE, VIRUS..)
- BIOMATERIALI (NUOVI MATERIALI BIOCOMPATIBILI)
- BARRIERE DI DIFFUSIONE
- ELETTRONICA MOLECOLARE
- NUOVI MATERIALI PER L'OTTICA



COPIARE DALLA NATURA



ANCORAGGIO DI UNA PROTEINA



IMMOBILIZZAZIONE DI CATENE DI DNA

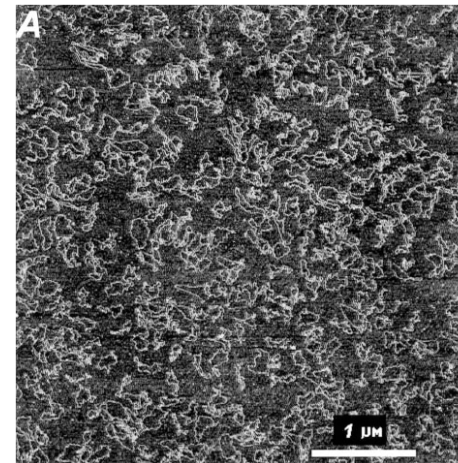
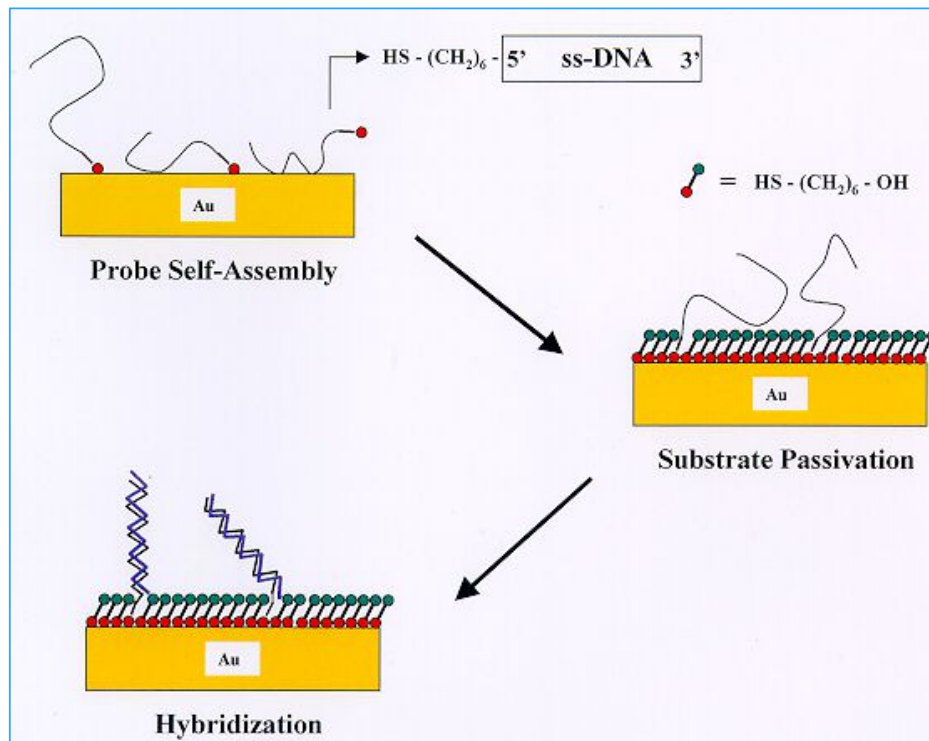


Immagine AFM di DNA immobilizzato su una superficie di mica

spectroscopy methods could determine the composition of 37 peptides (Fig. 4). In the third step, peptide mass was increased, resulting in a 100% that is well documented in a Chromatographic solution. The bioavailability of peptide-impregnated particles in concentrations applied for *in vivo* studies was confirmed in a (bioactivity assay) (Supplementary Fig. S3).

GMR20-targeted nanoparticles 100% increase payload/concentration and upregulate in endothelial tumor

We next investigated the effect of the GMR20-targeted nanoparticles 100% on payload/concentration and upregulation in human compared with control. MDA-MB-231 breast carcinoma were implanted in the back flanks of nude mice and treated as described in Fig. 5. Tissues were harvested at 1 and 3 weeks posttreatment, and the levels of payload (Fig. 5A and 5B) and upregulation (Fig. 5C and 5D) were determined with the respective dot blotting analysis and quantified. Payload was found to be significantly greater concentrations in the targeted nanoparticles group with the use of irradiation over all other treatment groups at 1 and 3 weeks ($P < 0.05$, Fig. 5A and 5B). Similarly, CD31 staining of these tumor tissues showed that at 1 and 3 weeks, the nanoparticles GMR20

100% was superior to radiation and control (Fig. 5C and 5D), maintaining payload/concentration ($P < 0.05$, Fig. 5C and 5D), resulting in payload and upregulation significantly increased for 1 week after just a single administration of the nanoparticles over the other control groups ($P < 0.05$), indicating that the nanoparticles GMR20 peptide complex possesses a prolonged and sustained release of payload when properly targeted to the tumor with M83.

Treatment with targeted nanoparticles 100% promotes *in vivo* tumor growth delay

The primary outcome to determine the overall efficacy of our novel targeting nanoparticles 100% was to assess tumor release lagging time in human tumor cell lines and in a complete mouse tumor. Therefore, we implanted MDA-MB-231 breast carcinoma in nude mice and follow-up in CD31/DAPI area and performed a tumor growth delay study after treating the mice as shown in Fig. 6. Our results showed that MDA-MB-231 tumor lagging time was obtained 50 days with the nanoparticles-impregnated particles with M83 ($P < 0.0001$), compared with 15 to 18 days by the Blank after M83 treatment groups ($P < 0.05$, Fig. 6A). Both antiangiogenic nanoparticles group provided no significant tumor growth delay when

Figure 5 consists of four panels labeled A, B, C, and D. Panel A shows a schematic of a nanoparticle formed from chitosan (CS) and polyethylene glycol (PEG) crosslinking, with a payload (represented by a blue circle) inside. Panel B shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel C shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel D shows the release of the payload from the nanoparticle.

Figure 5. Schematic of GMR20-targeted nanoparticles 100% A. peptide nanoparticle formation resulting from an intermolecular crosslinking of chitosan (CS) and polyethylene glycol (PEG) and the release of the payload (payload) after the CS and PEG are released. B. The nanoparticles (MDA-MB-231) are released and the payload is released. C. The nanoparticles (MDA-MB-231) are released and the payload is released. D. The nanoparticles (MDA-MB-231) are released and the payload is released.

Figure 6. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. A. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. B. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. C. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. D. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma.

Figure 6 consists of four panels labeled A, B, C, and D. Panel A shows a schematic of a nanoparticle formed from chitosan (CS) and polyethylene glycol (PEG) crosslinking, with a payload (represented by a blue circle) inside. Panel B shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel C shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel D shows the release of the payload from the nanoparticle.

Figure 7. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. A. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. B. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. C. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. D. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma.

Figure 7 consists of four panels labeled A, B, C, and D. Panel A shows a schematic of a nanoparticle formed from chitosan (CS) and polyethylene glycol (PEG) crosslinking, with a payload (represented by a blue circle) inside. Panel B shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel C shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel D shows the release of the payload from the nanoparticle.

Figure 8. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. A. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. B. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. C. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. D. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma.

Figure 8 consists of four panels labeled A, B, C, and D. Panel A shows a schematic of a nanoparticle formed from chitosan (CS) and polyethylene glycol (PEG) crosslinking, with a payload (represented by a blue circle) inside. Panel B shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel C shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel D shows the release of the payload from the nanoparticle.

Figure 9. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. A. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. B. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. C. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. D. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma.

Figure 9 consists of four panels labeled A, B, C, and D. Panel A shows a schematic of a nanoparticle formed from chitosan (CS) and polyethylene glycol (PEG) crosslinking, with a payload (represented by a blue circle) inside. Panel B shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel C shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel D shows the release of the payload from the nanoparticle.

Figure 10. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. A. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. B. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. C. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. D. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma.

Figure 10 consists of four panels labeled A, B, C, and D. Panel A shows a schematic of a nanoparticle formed from chitosan (CS) and polyethylene glycol (PEG) crosslinking, with a payload (represented by a blue circle) inside. Panel B shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel C shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel D shows the release of the payload from the nanoparticle.

Figure 11. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. A. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. B. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. C. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. D. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma.

Figure 11 consists of four panels labeled A, B, C, and D. Panel A shows a schematic of a nanoparticle formed from chitosan (CS) and polyethylene glycol (PEG) crosslinking, with a payload (represented by a blue circle) inside. Panel B shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel C shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel D shows the release of the payload from the nanoparticle.

Figure 12. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. A. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. B. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. C. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. D. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma.

Figure 12 consists of four panels labeled A, B, C, and D. Panel A shows a schematic of a nanoparticle formed from chitosan (CS) and polyethylene glycol (PEG) crosslinking, with a payload (represented by a blue circle) inside. Panel B shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel C shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel D shows the release of the payload from the nanoparticle.

Figure 13. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. A. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. B. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. C. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. D. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma.

Figure 13 consists of four panels labeled A, B, C, and D. Panel A shows a schematic of a nanoparticle formed from chitosan (CS) and polyethylene glycol (PEG) crosslinking, with a payload (represented by a blue circle) inside. Panel B shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel C shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel D shows the release of the payload from the nanoparticle.

Figure 14. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. A. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. B. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. C. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. D. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma.

Figure 14 consists of four panels labeled A, B, C, and D. Panel A shows a schematic of a nanoparticle formed from chitosan (CS) and polyethylene glycol (PEG) crosslinking, with a payload (represented by a blue circle) inside. Panel B shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel C shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel D shows the release of the payload from the nanoparticle.

Figure 15. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. A. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. B. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. C. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. D. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma.

Figure 15 consists of four panels labeled A, B, C, and D. Panel A shows a schematic of a nanoparticle formed from chitosan (CS) and polyethylene glycol (PEG) crosslinking, with a payload (represented by a blue circle) inside. Panel B shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel C shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel D shows the release of the payload from the nanoparticle.

Figure 16. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. A. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. B. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. C. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. D. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma.

Figure 16 consists of four panels labeled A, B, C, and D. Panel A shows a schematic of a nanoparticle formed from chitosan (CS) and polyethylene glycol (PEG) crosslinking, with a payload (represented by a blue circle) inside. Panel B shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel C shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel D shows the release of the payload from the nanoparticle.

Figure 17. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. A. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. B. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. C. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. D. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma.

Figure 17 consists of four panels labeled A, B, C, and D. Panel A shows a schematic of a nanoparticle formed from chitosan (CS) and polyethylene glycol (PEG) crosslinking, with a payload (represented by a blue circle) inside. Panel B shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel C shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel D shows the release of the payload from the nanoparticle.

Figure 18. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. A. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. B. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. C. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. D. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma.

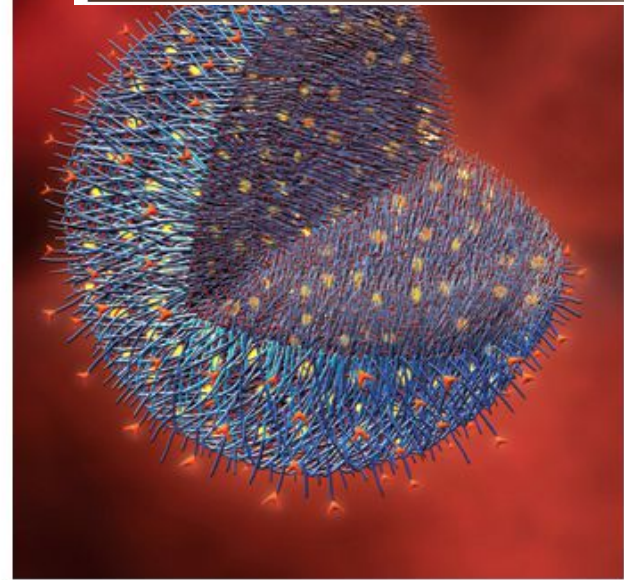
Figure 18 consists of four panels labeled A, B, C, and D. Panel A shows a schematic of a nanoparticle formed from chitosan (CS) and polyethylene glycol (PEG) crosslinking, with a payload (represented by a blue circle) inside. Panel B shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel C shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel D shows the release of the payload from the nanoparticle.

Figure 19. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. A. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. B. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. C. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. D. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma.

Figure 19 consists of four panels labeled A, B, C, and D. Panel A shows a schematic of a nanoparticle formed from chitosan (CS) and polyethylene glycol (PEG) crosslinking, with a payload (represented by a blue circle) inside. Panel B shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel C shows the release of the payload from the nanoparticle. Panel D shows the release of the payload from the nanoparticle.

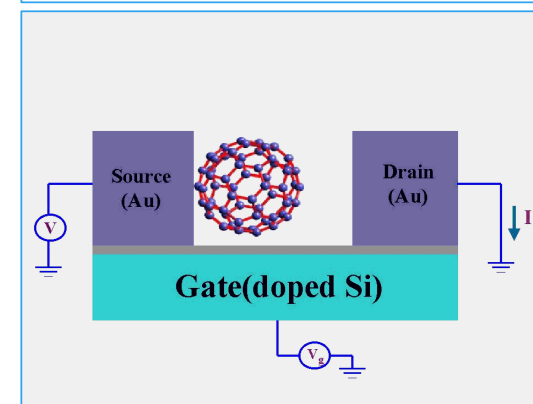
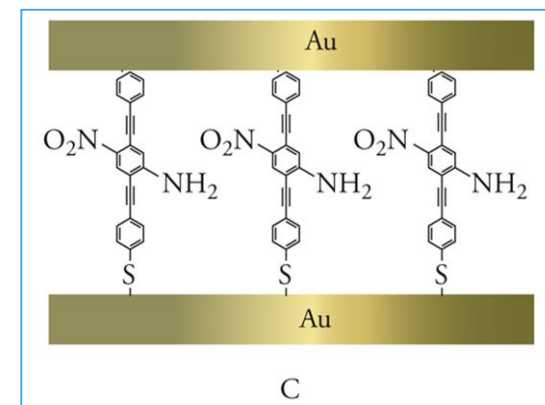
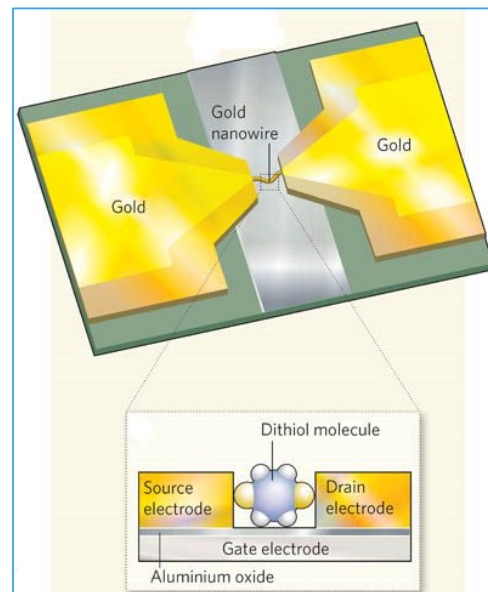
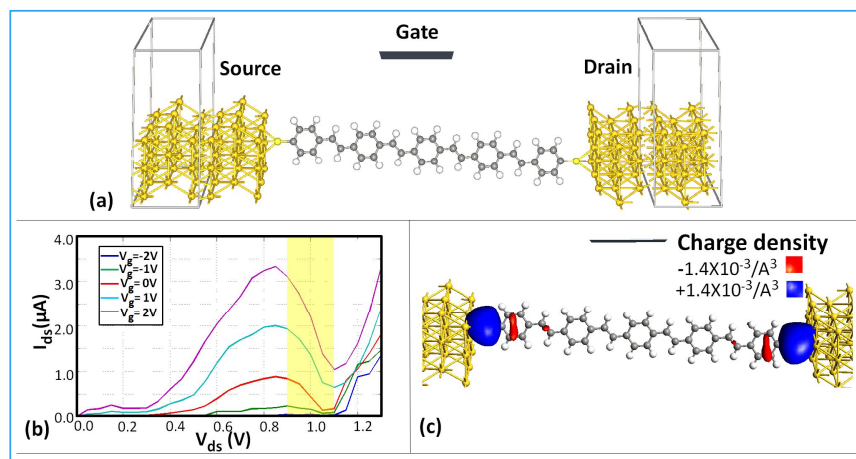
Figure 20. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. A. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. B. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. C. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast carcinoma. D. Tumor growth delay study in MDA-MB-231 breast

OGGETTI DI QUESTO TIPO
POSSONO ESSERE UTILIZZATI PER
TRASPORTARE PROTEINE O FARMACI
ALL'INTERNO DI CELLULE.

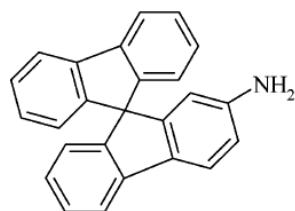


NUOVE FRONTIERE

MOLECOLE UTILIZZATE COME COMPONENTI ELETTRONICI: VERSO IL TRANSISTOR MOLECOLARE...

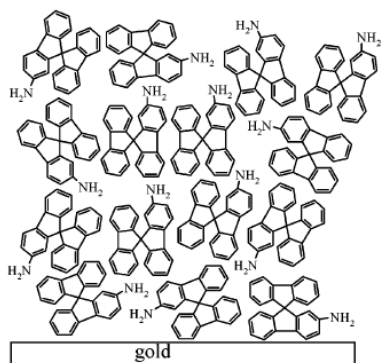


GRAFTING DI MOLECULE SU SUPERFICIE

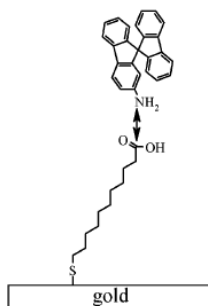


Spirobifluorene

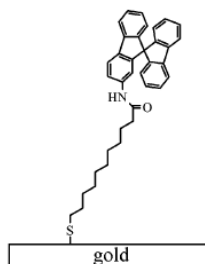
a) spin-coated film



b) physically adsorbed film



c) covalently bonded film

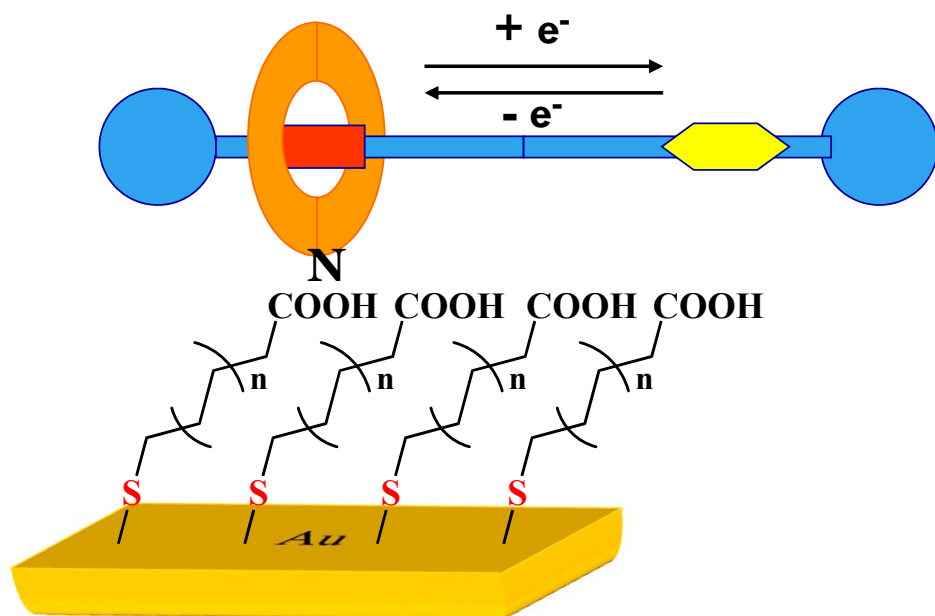


SPIROBIFLUORENE

MATERIALE PER L'OPTOELETTRONICA
(OLED, DIODI AD ELETTROLUMINESCENZA
ORGANICA)

J. Phys. Chem. B 2005,109, 39, 18427-18432

ROTASSANI SU SUPERFICIE



ROTASSANO: SISTEMA INTERCONNESSO, CHE CONTIENE UN FILO E UN MACROCICLO BLOCCATO ATTORNO AD ESSO (DA DUE STOPPERS).

SWITCH MOLECOLARE!!!

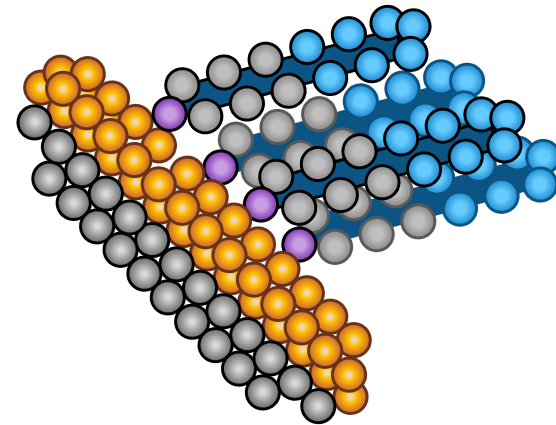
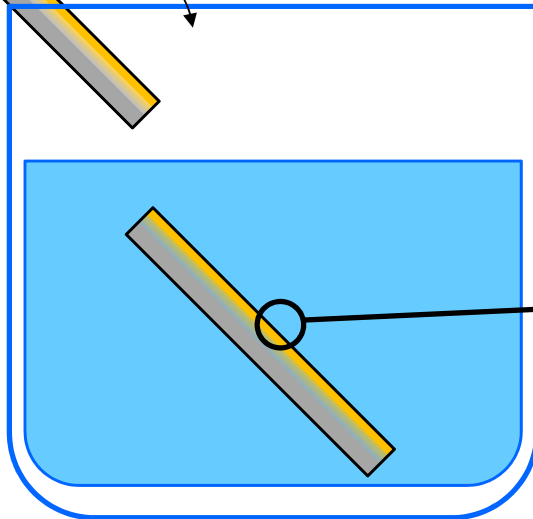
J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 2593-2601

SAM DI TIOLI

SAM DI TIOLI SU ORO

Substrato
ricoperto di un
film di oro

Soluzione
etanolica di
tioli (RSH)



VANTAGGI

- MIGLIAIA DI PUBBLICAZIONI CON RICETTE SEMPLICI
- SEMPLICE ESPOSIZIONE DELLA SUPERFICIE AL REAGENTE
- NON SERVONO PARTICOLARI EQUIPAGGIAMENTI
- ENORME VARIABILITÀ DI ADSORBATI DISPONIBILE

SVANTAGGI

- MIGLIAIA DI PUBBLICAZIONI "DISCUTIBILI"
- LIMITATA A POCHI SUBSTRATI (Au, Ag, Cu)
- BASSE QUALITÀ E STABILITÀ

SAM DI TIOLI SU ORO

ALCHILTIOLO (TIPO **RSH**) REAGISCONO CON UNA SUPERFICIE DI ORO, **Au(0)**, FORMANDO ADDOTTI RS-Au(I) (TIOLATI) :



SI TRATTA DI UN' **ADDIZIONE OSSIDATIVA**, SEGUITA DA UNA **ELIMINAZIONE RIDUTTIVA DELL'IDROGENO** (EVIDENZA SPERIMENTALE DELLA PRODUZIONE DI IDROGENO).

SE R È UNA CATENA LUNGA SI POSSONO INSTAURARE DELLE INTERAZIONI DI **VAN DER WAALS** TRA LE UNITÀ RS CHE PORTANO ALLA FORMAZIONE DI UN MONOSTRATO ALTAMENTE ORDINATO.

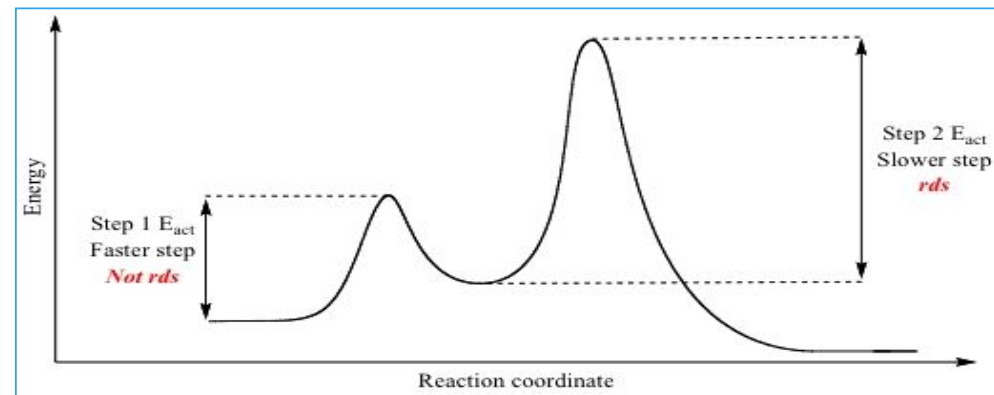
LA STABILITÀ TERMODINAMICA DEL SAM CRESCE CON LA LUNGHEZZA DELLA CATENA ALCHILICA.

CINETICA DEGLI ALCANTIOLOI SU ORO

STUDI SULLA CINETICA DI ADSORBIMENTO DI ALCANTIOLOI SU SUPERFICI DI ORO(111), PER SOLUZIONI DILUITE (10^{-3} M), MOSTRANO L'ESISTENZA DI DUE DIVERSI STADI.

I STADIO: (VELOCE: POCHI MINUTI)

SI OTTIENE UNO SPESSORE PARI A CIRCA L'80-90% DEL SUO MASSIMO



BEN DESCRITTO DA UN **PROCESSO DI ADSORBIMENTO CONTROLLATO DALLA DIFFUSIONE**, E QUINDI **FORTEMENTE DIPENDENTE DALLA CONCENTRAZIONE DEL TIOLO**.

IL PROCESSO È GOVERNATO DALLA REAZIONE TRA SUPERFICIE E GRUPPO DI ANCORAGGIO, E L'ENERGIA DI ATTIVAZIONE DIPENDE FORTEMENTE DALLA DENSITÀ ELETTRONICA DEL SOLFURO ADSORBENTE.

CINETICA DEGLI ALCANTIOLI SU ORO

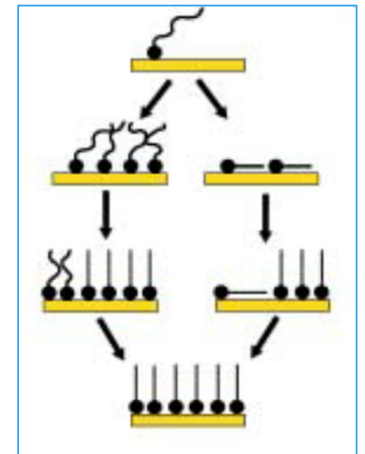
II STADIO (LENTO: DIVERSE ORE)

SI ARRIVA ALLO SPESSORE FINALE.

PUÒ ESSERE DESCRITTO COME UN **PROCESSO DI CRISTALLIZZAZIONE SUPERFICIALE**, DOVE LE CATENE ALCHILICHE PASSANO DALLO STATO DISORDINATO A CRISTALLO BIDIMENSIONALE.

IL PROCESSO È STRETTAMENTE **LEGATO AI DIFETTI PRESENTI NELLE CATENE ALCHILICHE**, ALLE DIVERSE COMPONENTI PRESENTI NELLE INTERAZIONI TRA CATENE (VdW, DIPOLO-DIPOLO ETC.) E DALLA **MOBILITÀ** DELLE CATENE SULLA SUPERFICIE.

SI OSSERVA UNA CINETICA DI ADSORBIMENTO PIÙ VELOCE IN PRESENZA DI LUNGHE CATENE ALCHILICHE, PROBABILMENTE A CAUSA DELL'AUMENTO DELLE INTERAZIONI DI VdW.



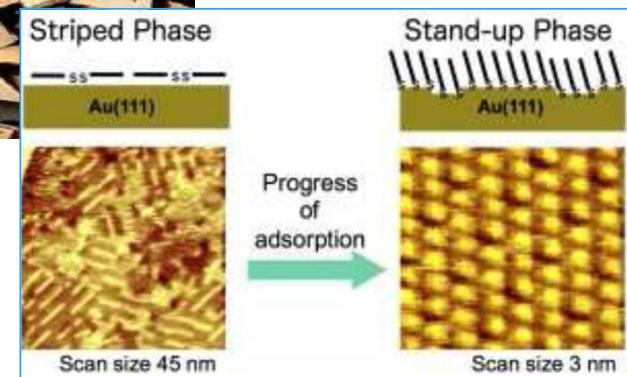
RIORGANIZZAZIONE



$t = 30 \text{ s}$

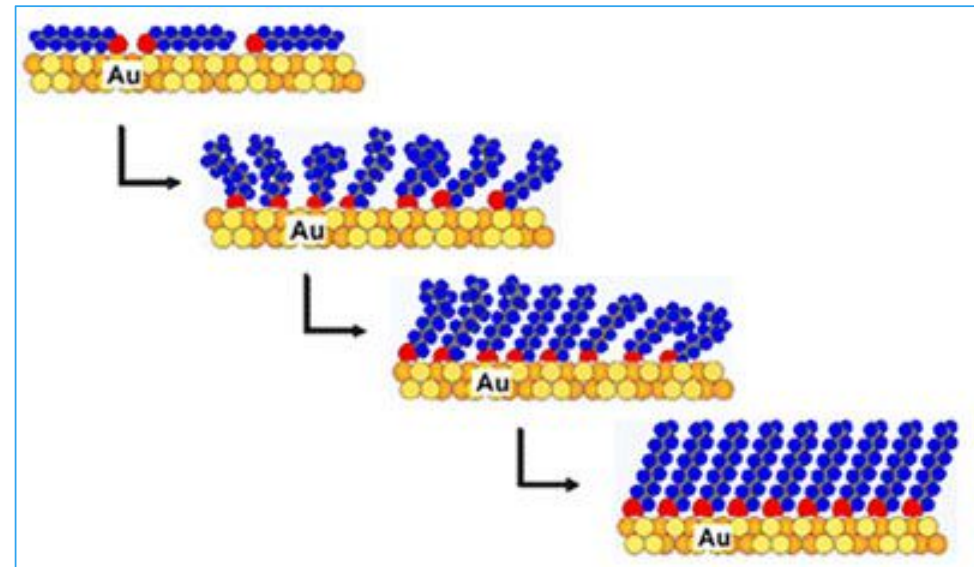
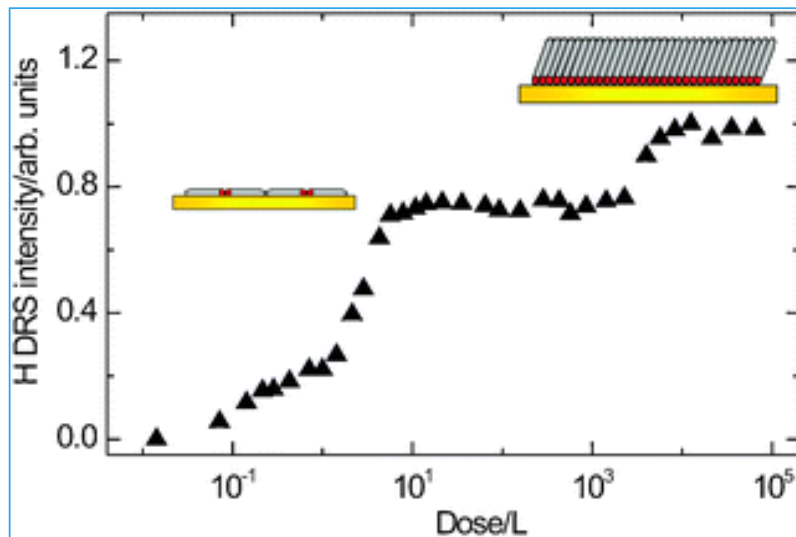
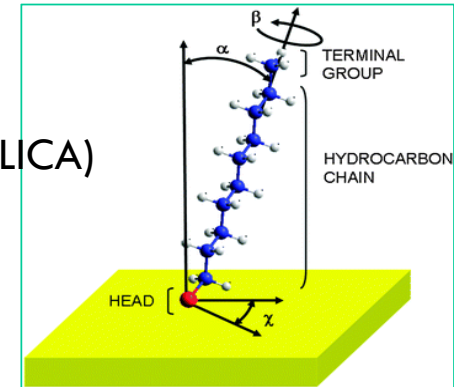


$t = 1 - 24 \text{ h}$



STABILITÀ E ORDINE

- **SPESSORE MONOSTRATO:** 1-3 nm (DIPENDE DALLA LUNGHEZZA DELLA CATENA ALCHILICA)
- **ANGOLO DI TILTING:** 30° RISPETTO ALLA NORMALE ALLA SUPERFICIE
- **IMPACCHETTAMENTO DENSO PER CATENE ALCHILICHE LUNGHE** (> 10 ATOMI DI C)



STABILITÀ SAM ED EQUILIBRIO DINAMICO

MECCANISMO DI SCAMBIO: L'ADSORBIMENTO NON È UN PROCESSO IRREVERSIBILE, MA DINAMICO.

DOPO UN PRIMO ADSORBIMENTO DA SOLUZIONE, I CONTINUI PROCESSI DI ADSORBIMENTO E DESORBIMENTO COMPORTANO IL RAGGIUNGIMENTO DI UNA SITUAZIONE FINALE DI **EQUILIBRIO TERMODYNAMICO**.

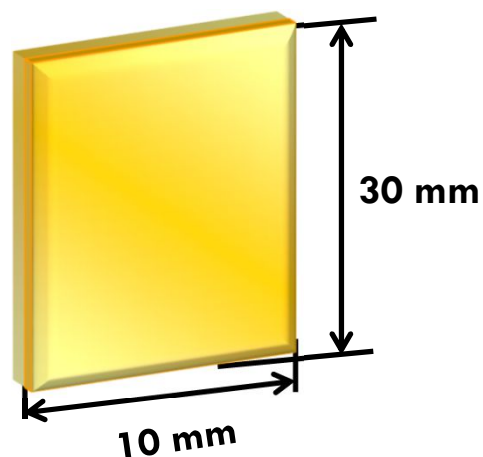
IL SOLVENTE INTERAGISCE CON IL SUBSTRATO E CON LA MOLECOLA ASSEMBLANTE, E SE LE INTERAZIONI SOLVENTE-SUBSTRATO E SOLVENTE-MOLECOLA SONO COMPETITIVE RISPETTO A QUELLE MOLECOLA-SUBSTRATO SI HA UN «DISTURBO» NEL PROCESSO DI ADSORBIMENTO (ENERGETICO E CINETICO).

QUESTO NON AVVIENE IN DEPOSIZIONE DA FASE DI VAPORE, DOVE LA COMPETIZIONE CON IL SOLVENTE È ASSENTE.

VANTAGGI SUPERFICI DI ORO

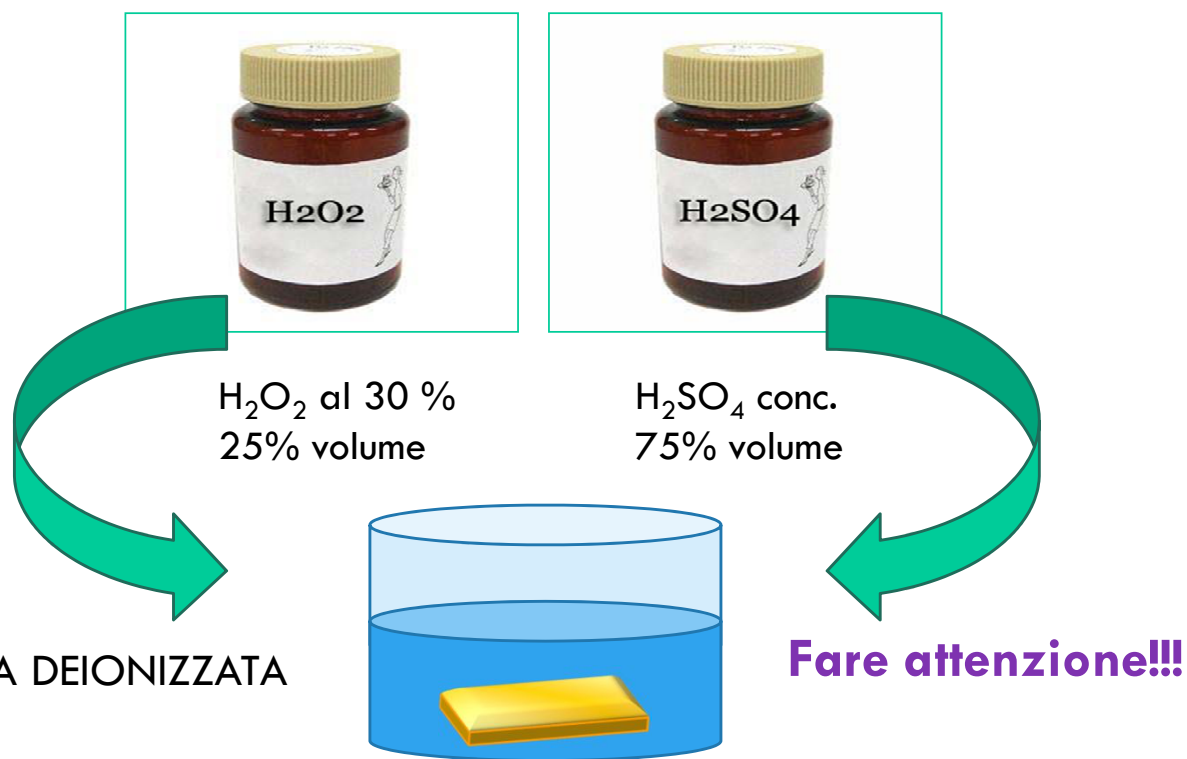
- FACILITÀ DI **OTTENERE FILM SOTTILI DI ORO PER EVAPORAZIONE TERMICA** SU UN QUALSIASI TIPO DI SUPPORTO (VETRO, MICA, SILICIO ETC..)
- L'ORO **NON SI PASSIVA** A CONTATTO CON ARIA O ACQUA.
- **NON SI HA CHEMISORBIMENTO DEI GAS** COMUNEMENTE PRESENTE NELL'ATMOSFERA.
- BASTA **LAVARE LA SUPERFICIE CON COMUNI SOLVENTI ORGANICI** PER AVERE UNA ADEGUATA PULIZIA.
- PER **ELIMINARE DEPOSITI CARBONIOSI** SI USA UN TRATTAMENTO CON LA **SOLUZIONE PIRANHA** (MISCELA 1 : 3 DI H_2O_2 AL 30% E H_2SO_4 CONC. A 100°C).
- UN ALTRO MODO PER PULIRE LA SUPERFICIE E ATTRAVERSO UN **TRATTAMENTO ELETTROCHIMICO** DI RIDUZIONE-OSSIDAZIONE (VOLTAMMETRIA CICLICA TRA -0.3 E +1.5V RISPETTO AD UN RIFERIMENTO DI Ag/AgCl).

PREPARAZIONE SUPERFICI ORO



- SCALDO AD 80°C PER 5-10 MINUTI
- LAVO ABBONDANTEMENTE CON ACQUA DEIONIZZATA
- ASCIUGO CON N₂ GASSOSO

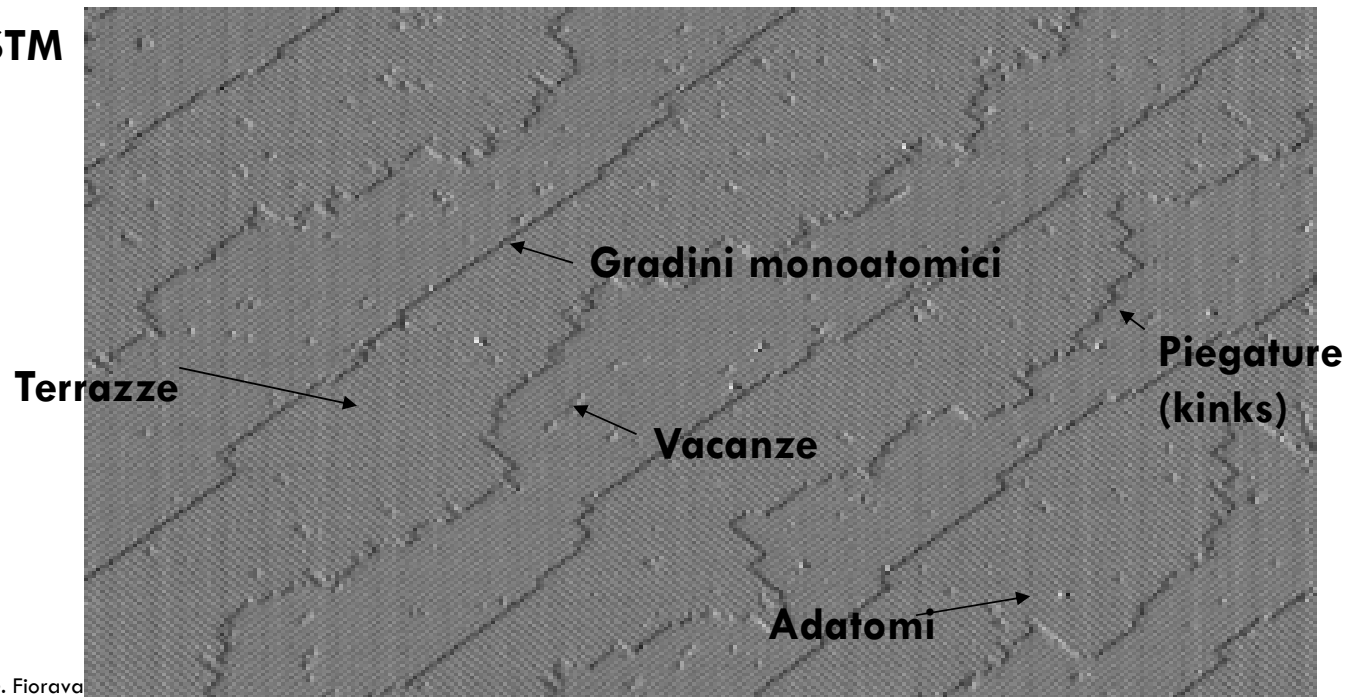
Soluzione Piranha



PREPARAZIONE SUBSTRATO

DOPO GLI OPPORTUNI TRATTAMENTI, I CAMPIONI, OSSERVATI AL MICROSCOPIO ATOMICO PRESENTANO LARGHE REGIONI OMOGENEE E PIATTE (TERRAZZE) INTERVALLATE DA ZONE CON DIFETTI.

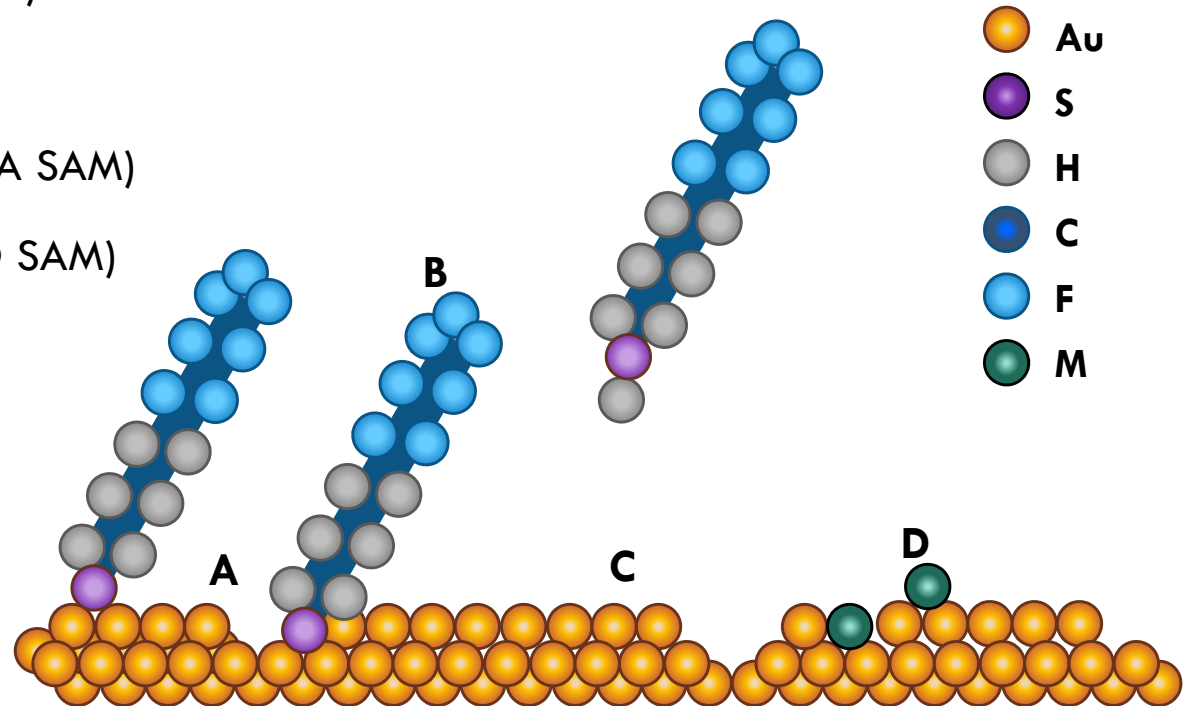
Immagine STM



DIFETTI PRESENTI NEI SAM DI TIOLI SU ORO

- A. DIFETTI DELLA SUPERFICIE DI ORO (VACANZE)
- B. VACANZE SUPERFICIALI (ALTEZZA SAM)
- C. IRREGOLARITÀ BORDO DI GRANO (ALTEZZA SAM)
- D. IMPUREZZE METALLICHE (LEGAME CHIMICO SAM)

Si devono poi considerare i possibili difetti delle catene dei reagenti autoassemblanti.



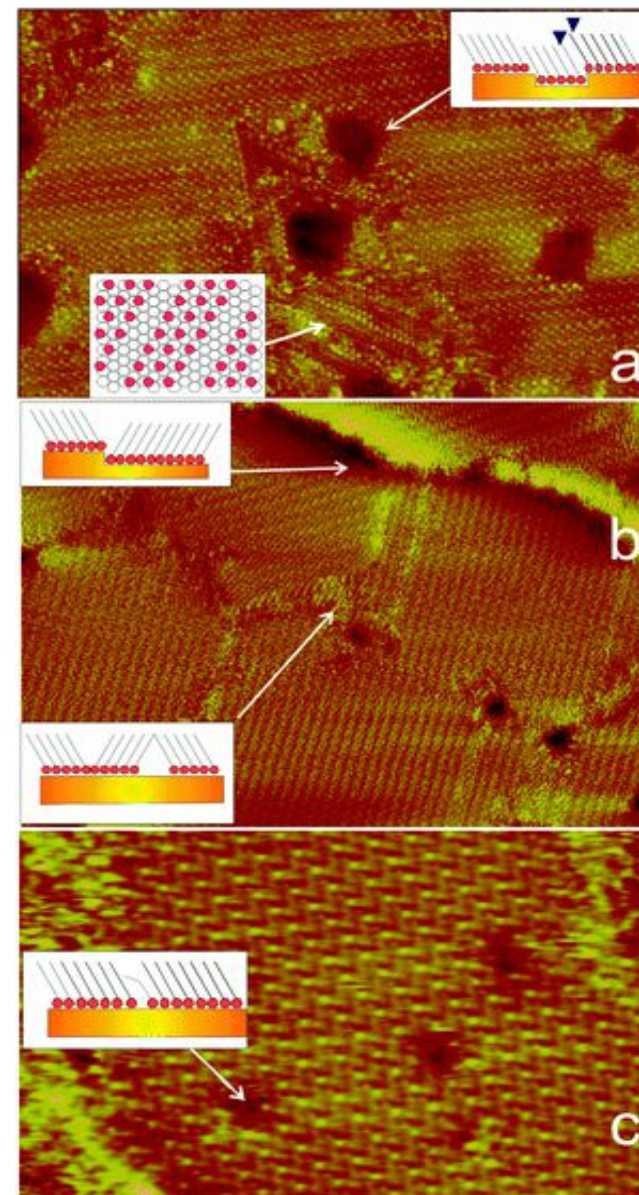
DIFETTI

IMMAGINI STM DI **SAM DI ALCANTIOLATI** SU Au(111)
MOSTRANO DIVERSI TIPI DI DIFETTO.

(a) VACANCY ISLANDS AND MISSING ROWS ($48 \times 32 \text{ nm}^2$)

(b) DOMAIN BOUNDARIES AND STEP EDGES ($46 \times 33 \text{ nm}^2$)

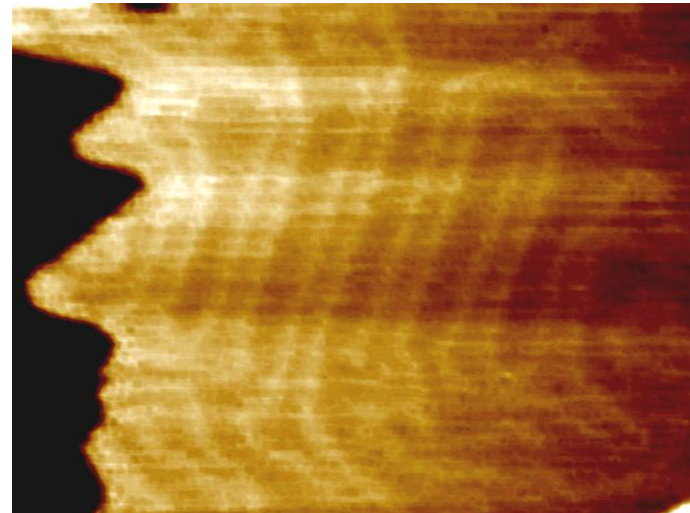
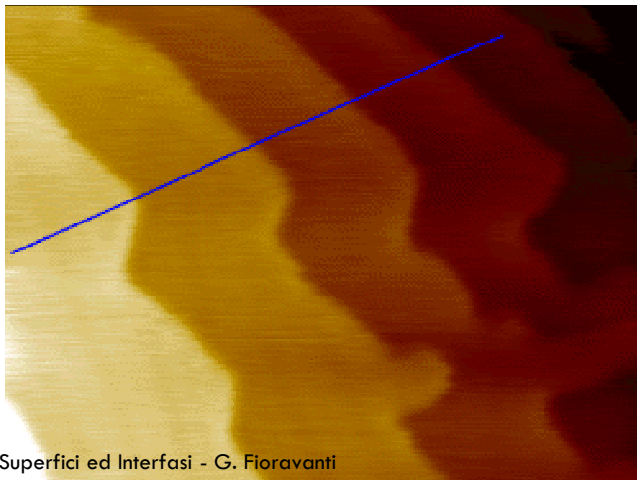
(c) MOLECULAR DEFECTS (PINHOLES) ($19 \times 12 \text{ nm}^2$)



IMPORTANZA DEL SUBSTRATO

IMMAGINI STM DI FILM D'ORO DI ALTA QUALITÀ CRESCIUTI **SU MICA** E SOTTOPOSTI A RICOTTURA ALLA FIAMMA, IN ARIA (“FLAME ANNEALING”), IL SUBSTRATO PIÙ UTILIZZATO PER LE DEPOSIZIONI IN LIQUIDO.

A DESTRA, I FALSI COLORI EVIDENZIANO TERRAZZE MONOATOMICHE AMPIE, NELLA DIREZIONE DELLA RIGA BLU, DECINE DI nm. A SINISTRA, UNO ZOOM SU UNA SINGOLA TERRAZZA EVIDENZIA LA DISPOSIZIONE SUPERFICIALE DEGLI ATOMI D'ORO.



LA SIMMETRIA DELLA STRUTTURA GEOMETRICA DEGLI ATOMI DELLA SUPERFICIE (“RETICOLO”) È IN GENERALE MOLTO IMPORTANTE PER L’ORDINAMENTO MOLECOLARE.

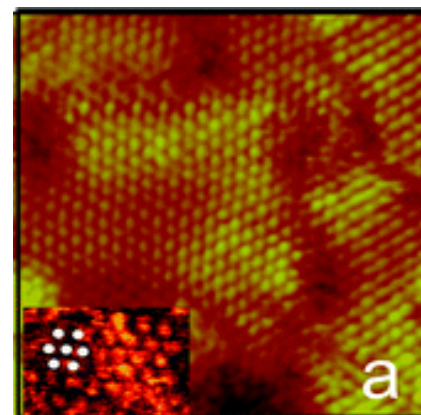
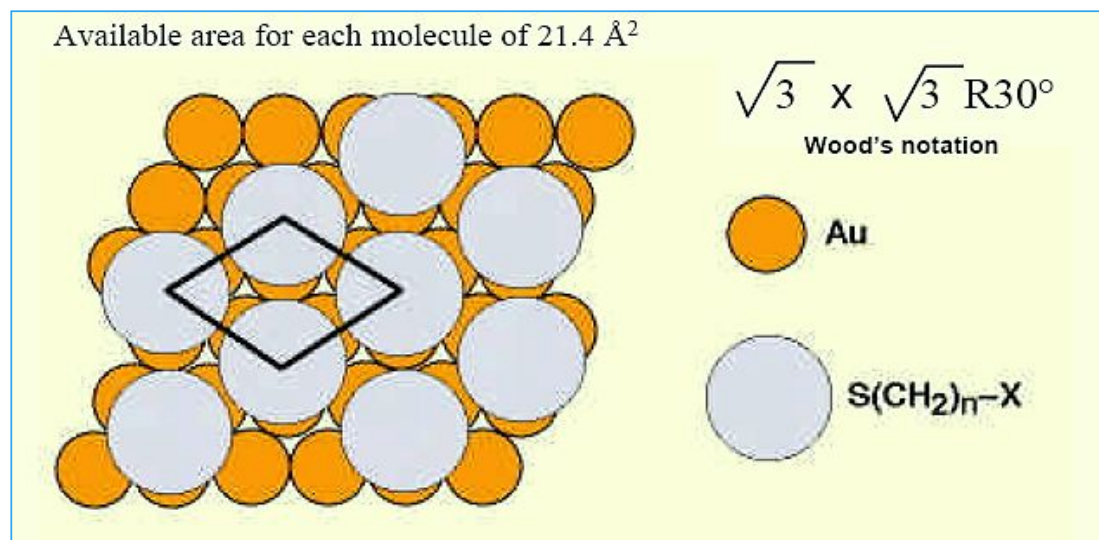


Immagine STM di decantiolo su oro Au(111)

L'ESEMPIO PIÙ SEMPLICE È COSTITUITO DALLA SUPERFICIE DI UN **FILM D'ORO**, CHE PRESENTA UNA **GEOMETRIA COMPATTA ESAGONALE**. SU QUESTA SUPERFICIE I TIOLI (I CERCHI GRIGI) TENDONO A FORMARE A LORO VOLTA UN **RETICOLO ESAGONALE**.

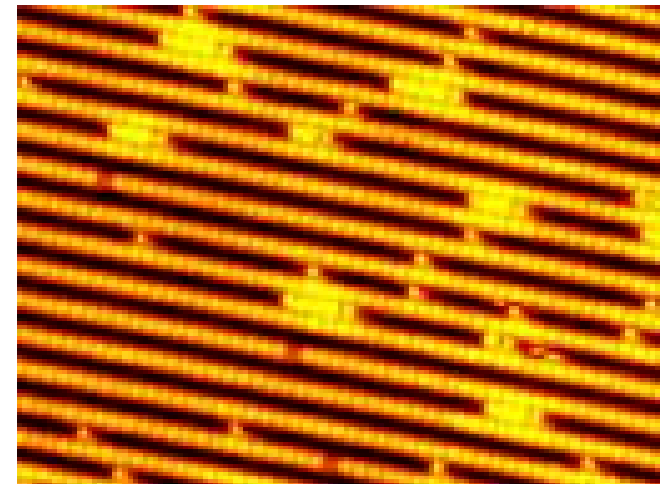
RICOSTRUZIONE SUPERFICIALE

ALCUNI SUBSTRATI, PREPARATI IN ULTRA ALTO VUOTO CON PROCEDURE PARTICOLARI, MOSTRANO IL FENOMENO DELLA “RICOSTRUZIONE”.

LA DISPOSIZIONE SUPERFICIALE DEGLI ATOMI NON RICALCA QUELLA ATTESA IN SEGUITO AL SEMPLICE TAGLIO DEL CRISTALLO CHE ESPONE LA SUPERFICIE. NELLA FIGURA A LATO, A FALSI COLORI, OTTENUTA CON UN MICROSCOPIO STM È MOSTRATA UNA SUPERFICIE DI Pt CHE PRESENTA UNA RICOSTRUZIONE “A RIGHE AGGIUNTE”.

Si sono formate spontaneamente delle **righe di adatomi**, visibili come palline brillanti in forte contrasto d'immagine con gli atomi nei solchi (zone buie) .

In questo caso i “difetti” costituiscono un sistema ordinato e organizzato. Strutture come queste sono molto importanti perché possono **forzare l'ordinamento delle molecole del SAM**.

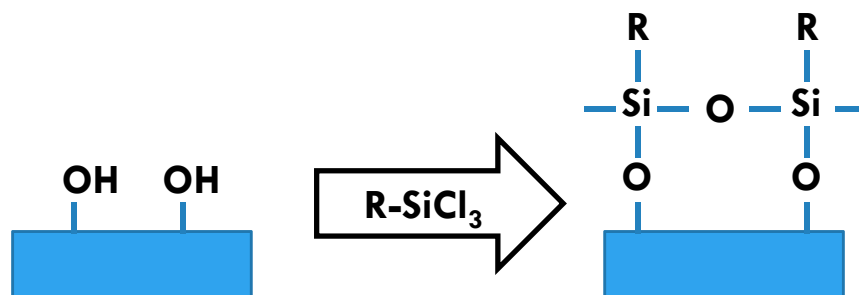


SAM DI SILANI

SAM DI SILANI

UN ALTRO ESEMPIO PIUTTOSTO NOTO DI SAM È COSTITUITO DALLA ORGANIZZAZIONE SPONTANEA DI SILANI SU UNA SUPERFICIE DI SILICIO PRECEDENTEMENTE TRATTATA CHIMICAMENTE PER ESPORRE UN MAGGIOR NUMERO DI GRUPPI OH ALLA **SILANIZZAZIONE**.

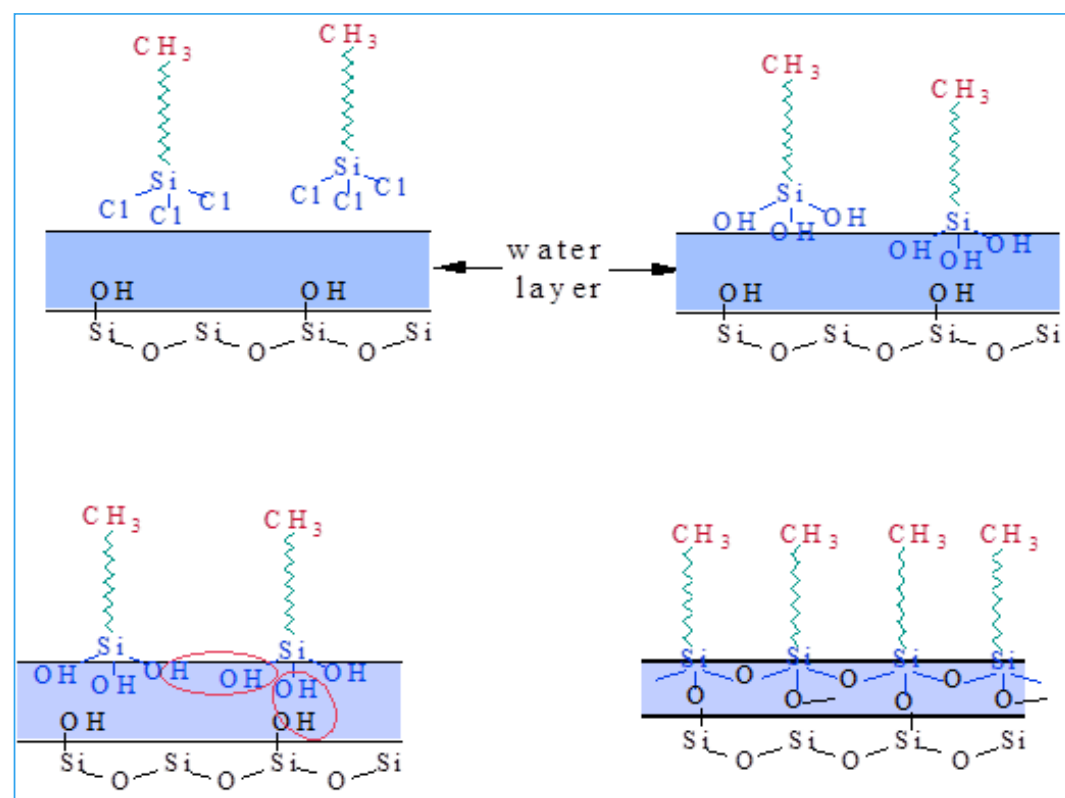
LA FORMAZIONE DI MONOSTRATI SI OTTIENE FACENDO REAGIRE DERIVATI ALCHIL SILANICI CON SUPERFICI IDROSSILATE COME SiO_2 E TiO_2 .



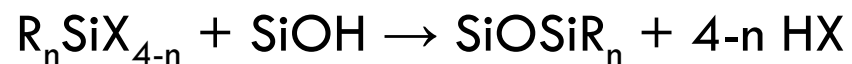
CROSS LINKING

I **SILANI** SONO **SOLITAMENTE SPECIE MOLTO REATTIVE** E LA REAZIONE DI SILANIZZAZIONE SI SVOLGE PREVALENTEMENTE IN **SOLVENTI NON ACQUOSI**, ANCHE SE LA PRESENZA DELLO STRATO DI ACQUA ADSORBITA SULLA SUPERFICIE FAVORISCE IL CROSS LINKING.

SPESSO SI USA L'ETANOLO COME SOLVENTE (ETANOLO ASSOLUTO) O IDROCARBURI (EPTANO).



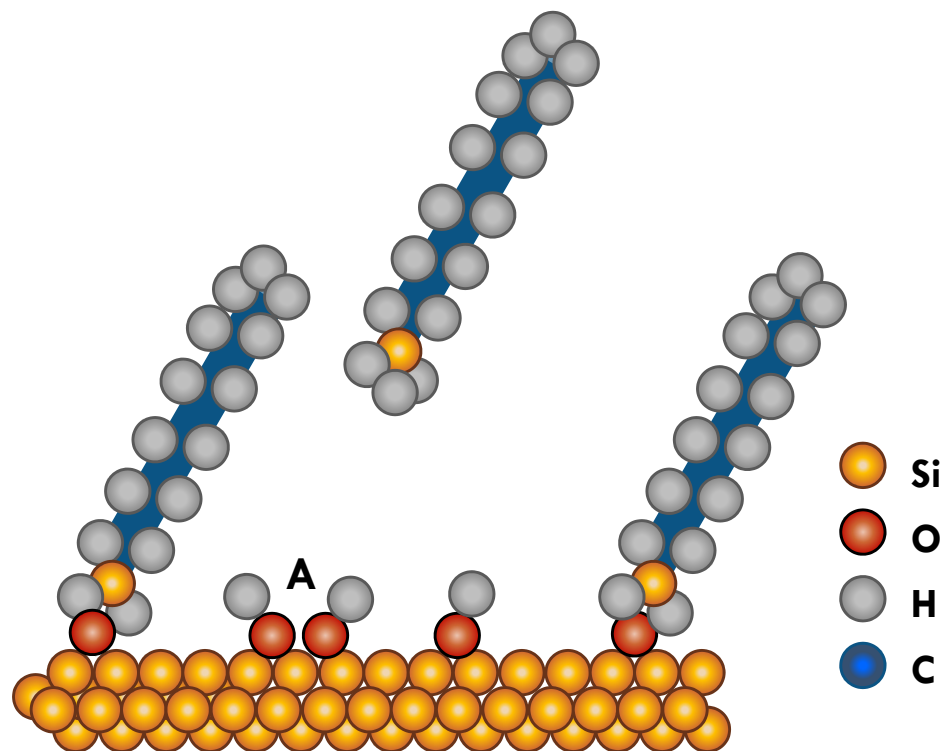
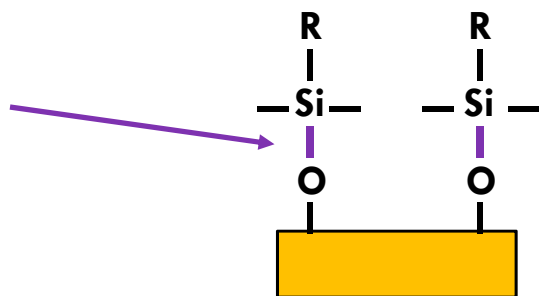
FORMAZIONE DI SAM MOLTO STABILI (SILANIZZAZIONE)



$n = 1-3$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{OR}, \text{NH}_2, \text{NR}_2$

$\text{R} =$ catena alchilica

**LEGAME
COVALENTE
FORTE!!!**

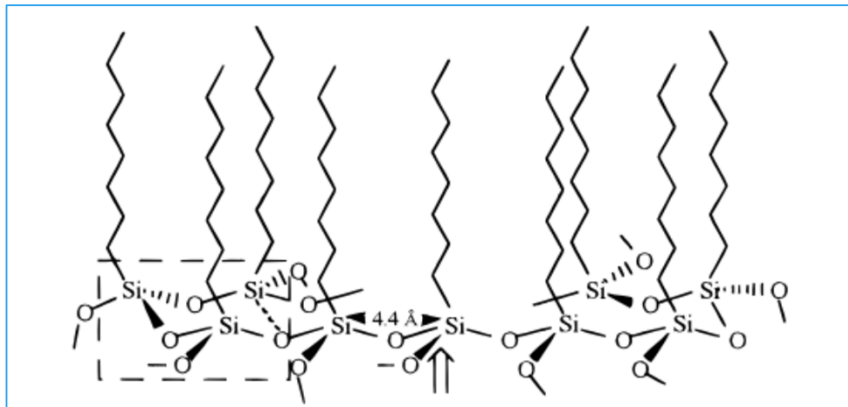


STABILITÀ SAM

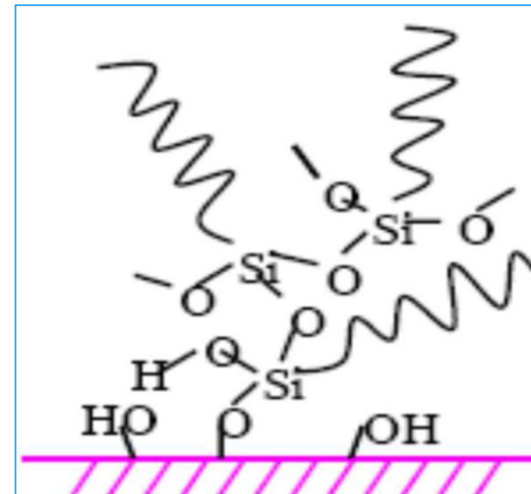
Tipo di SAM	Tipo di legame	Energia (kJ/mol)
Langmuir Blodgett	Ionico, elettrostatico	50
Tioli su oro	Covalente, Dipolo-dipolo	177
Silanizzazione	Covalente (Si-O)	443
	Covalente (Si-C)	306

SAM REALE CON SILANI

IDEALE (ORDINATO)



RISCHIO DI AVERE UNA STRUTTURA DISORDINATA



VANTAGGI/SVANTAGGI SAM SILANI

VANTAGGI

- POSSIBILITÀ DI OTTENERE MULTILAYERS
- DENSITÀ DI RICOPRIMENTO MAGGIORE RISPETTO AI SAM DI TIOLI SU ORO
- STABILITÀ DEI SAM MAGGIORE

SVANTAGGI

- MAGGIORE ATTENZIONE ALLA PULIZIA DEL SUBSTRATO (PROBLEMI DI CHEMISORBIMENTO E POSSIBILI CONTAMINANTI)

PREPARAZIONE DEL SUBSTRATO

DA UN PUNTO DI VISTA MACROSCOPICO I SUBSTRATI SONO CAMPIONI DI AREA VARIABILE DA QUALCHE mm^2 A 1-2 cm^2 .

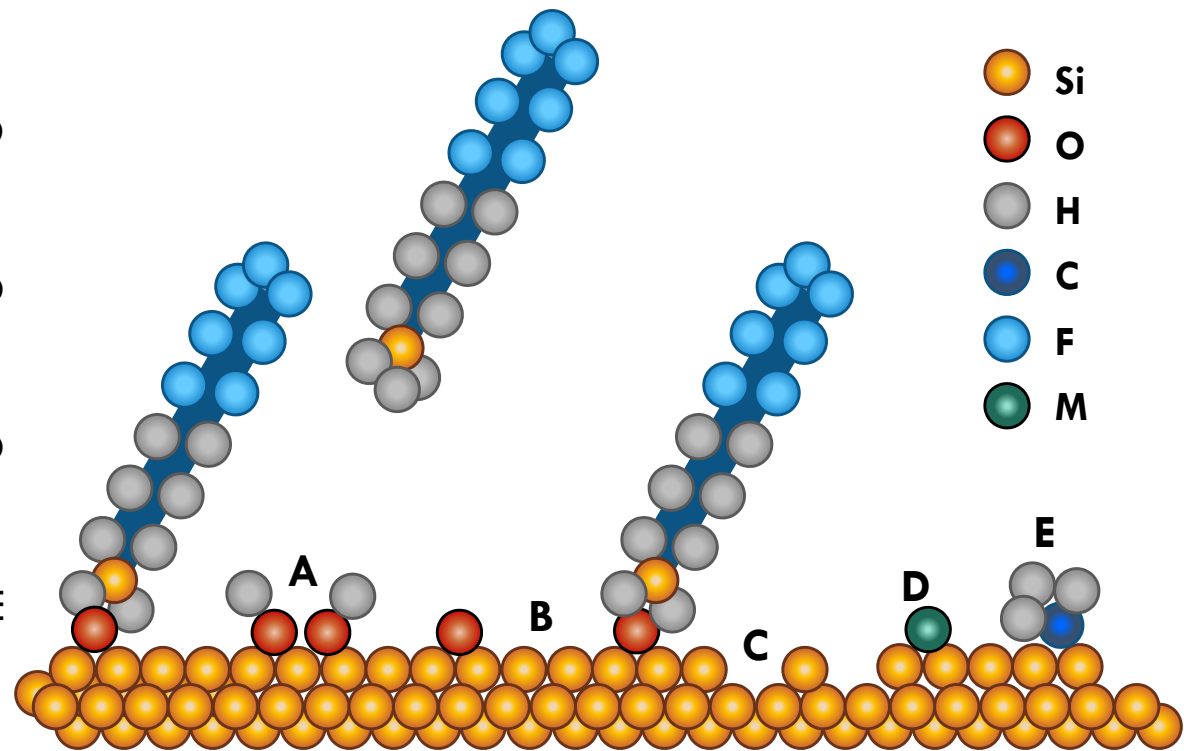
UNO DEI PUNTI CHIAVE NELLA PREPARAZIONE DI UN SAM È LA QUALITÀ DEL SUBSTRATO DI PARTENZA.

SI PUÒ AFFERMARE CHE LA (NANO) SCIENZA DEI SAM È ESPLOSA IN SEGUITO AGLI ENORMI PROGRESSI DELLA SCIENZA DELLE SUPERFICI, REALIZZATI A PARTIRE DAI PRIMI ANNI 60 ED, IN PARTICOLARE, DALLA SECONDA METÀ DEGLI ANNI 80.

QUELLO CHE CONTA SONO LE PROPRIETÀ MORFOLOGICHE E CHIMICHE SU SCALA NANOSCOPICA, DEL SUBSTRATO.

DIFETTI PRESENTI NEI SAM DI SILANI

- A. DIFETTO DI PINHOLE DOVUTO AD OSSIDO DI SILICIO CHE RICOPRE LA SUPERFICIE
- B. MANCANZA DI UN GRUPPO IDROSSILICO SU SUPERFICIE (ATTACCO SAM)
- C. IRREGOLARITÀ NEL RETICOLO CRISTALLINO DEL SILICIO (DENSITÀ SAM)
- D. IMPUREZZE METALLICHE (LEGAME CHIMICO SAM)
- E. IMPUREZZE IDROCARBURICHE FISISORBITE (BAGNABILITÀ DEL SUBSTRATO)



CONTAMINAZIONE DELLE SUPERFICI

TUTTE LE SUPERFICI PREPARATE SI POSSONO "SPORCARE" CON POCO.

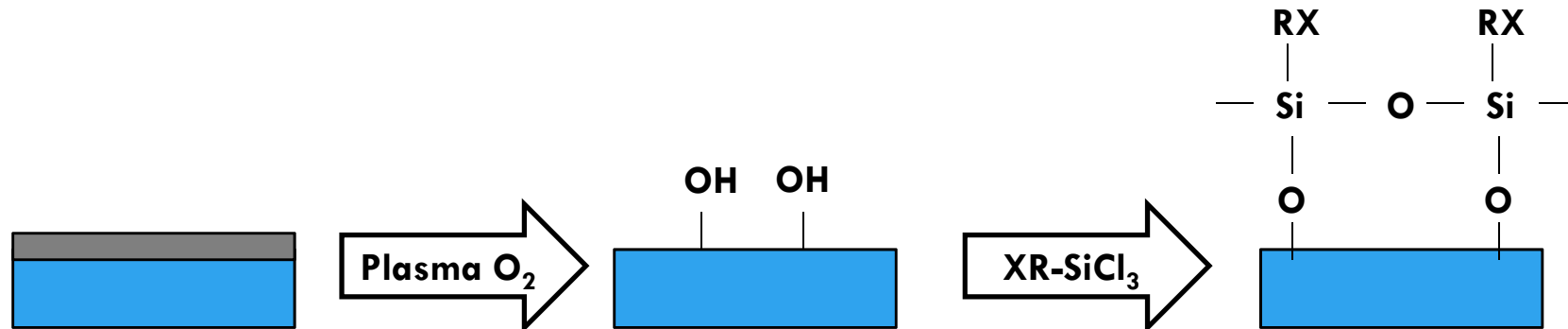
PUÒ AVVENIRE UNA SORTA DI PASSIVAZIONE DOVUTA A:

- OSSIDAZIONE DELLE SUPERFICI METALLICHE
- ADSORBIMENTO DI IDROCARBURI O ACQUA
- CHEMISORBIMENTO DI IONI

TUTTO CIÒ AVVIENE MOLTO RAPIDAMENTE ED È DIFFICILMENTE MODIFICABILE.

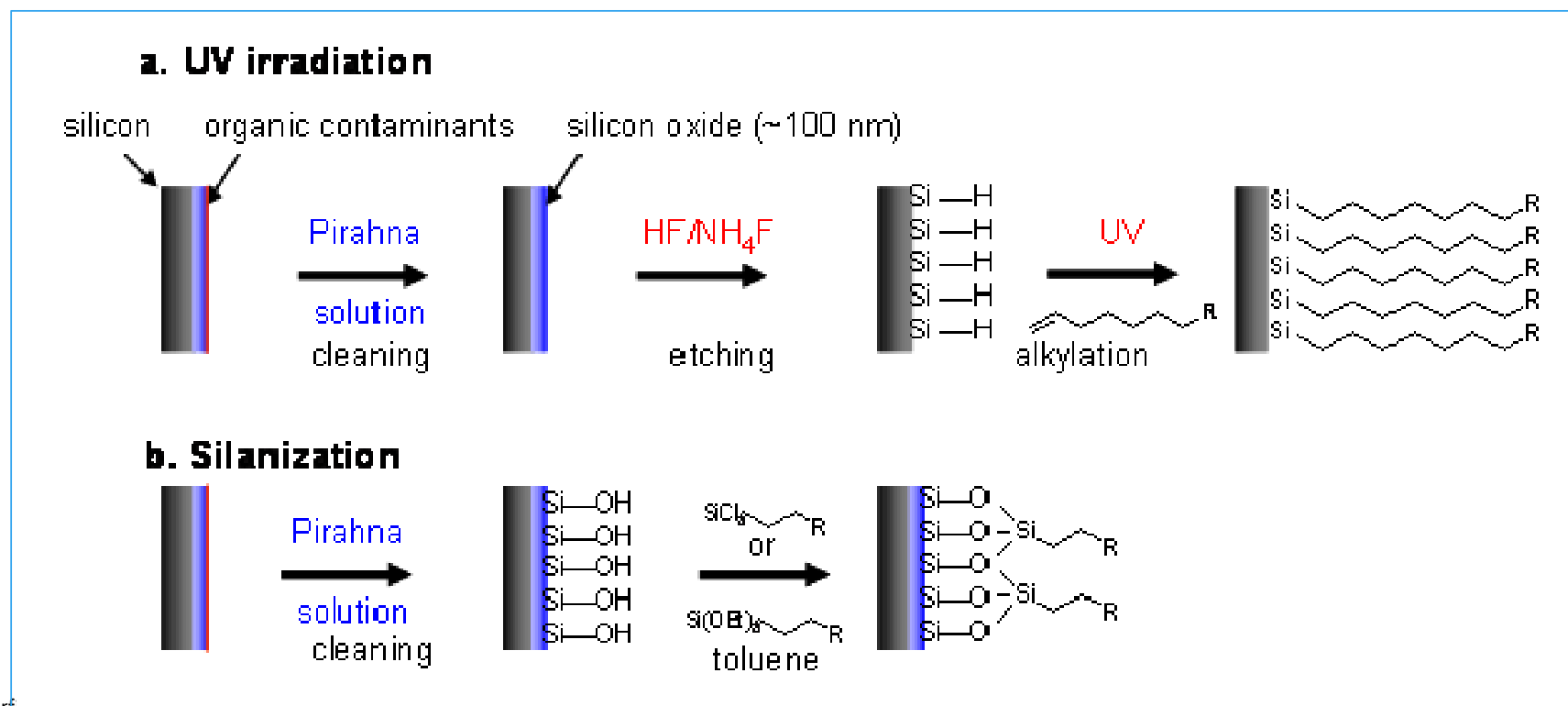
MODIFICA DELLA SUPERFICIE - PREATTIVAZIONE

POSSO MODIFICARE LA SUPERFICIE DEL SUBSTRATO USANDO AMBIENTI OSSIDANTI (PLASMA O_2 O SOLUZIONE PIRANHA) IN MODO DA ATTIVARE LA SUPERFICIE (CREO PIÙ GRUPPI REATTIVI OH) .



PREPARAZIONE SAM DI SILANI SU SILICIO

GRUPPI ATTIVI SULLA SUPERFICIE DI SILICIO: SiH O SiOH (PREATTIVAZIONE).



TIPICA SEQUENZA DI PULIZIA

1. **ACIDO SOLFORICO/ PEROSSIDO DI IDROGENO/ ACQUA DEIONIZZATA** (110-130 °C). DI SOLITO UTILIZZATA PER RIMUOVERE LE CONTAMINAZIONI ORGANICHE (PIRANHA).
2. L'**ACIDO FLUORIDRICO** O ACIDO FLUORIDRICO DILUITO (20-25 °C). RIMUOVE GLI OSSIDI DALLA ZONA DI INTERESSE, E RIDUCE LA CONTAMINAZIONE DELLA SUPERFICIE DA METALLI.
3. **IDROSSIDO DI AMMONIO/ PEROSSIDO DI IDROGENO/ ACQUA DEIONIZZATA** (60-80 °C). OSSIDA LEGGERMENTE E RIMUOVE LE PARTICELLE DALLA SUPERFICIE, RIMUOVE ANCHE I CONTAMINANTI ORGANICI E METALLICI (PIRANHA BASICA).
4. **ACIDO CLORIDRICO/ PEROSSIDO IDROGENO/ ACQUA DEIONIZZATA** (60-80 °C) RIMUOVE I CONTAMINANTI METALLICI DA SUBSTRATI DI SILICIO E AGISCE COME AGENTE OSSIDANTE.
5. **ACQUA ULTRA PURA** (COMUNEMENTE CHIAMATA ACQUA DEIONIZZATA), DILUISCE LE SOSTANZE CHIMICHE, E SCIACQUA LE SUPERFICI DOPO TRATTAMENTO CHIMICO.

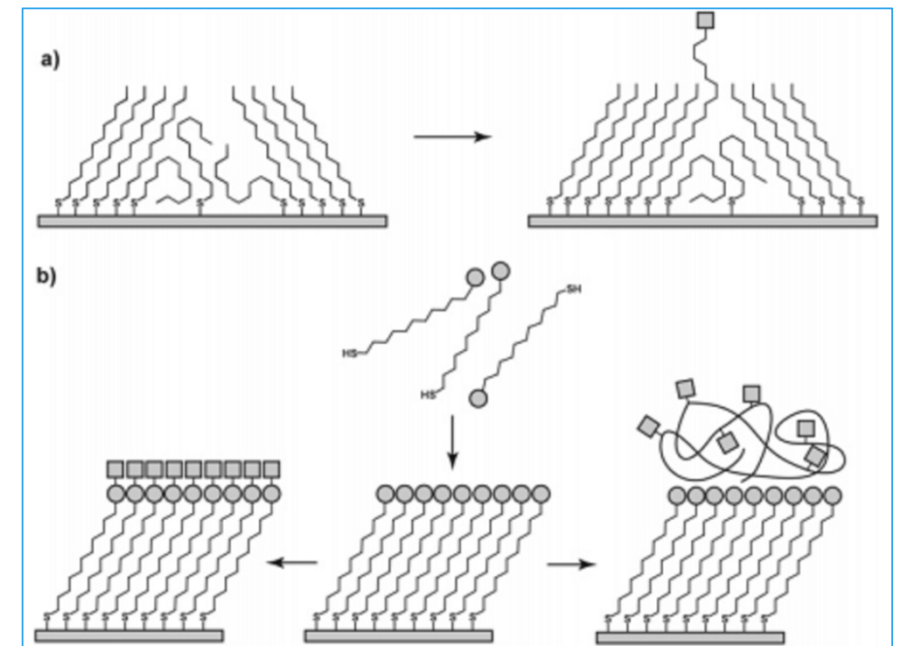
MODIFICA DEI SAM

MODIFICA DEI SAM

SONO SEMPRE PIÙ DIFFUSE TECNICHE DI MODIFICA DEI GRUPPI FUNZIONALI DOPO LA REALIZZAZIONE DEL SAM.

ESISTONO DUE TIPI DI MODIFICHE:

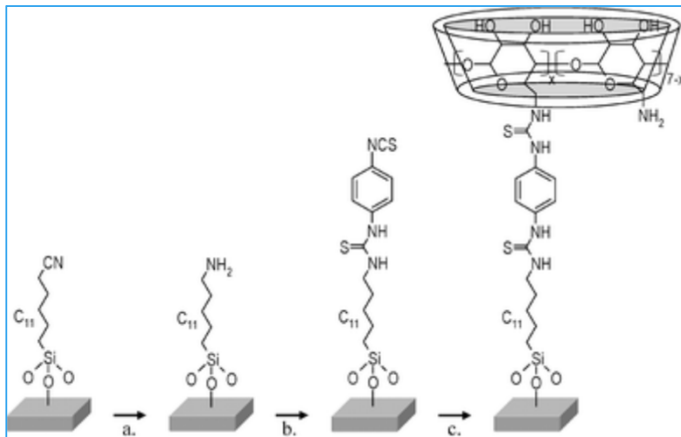
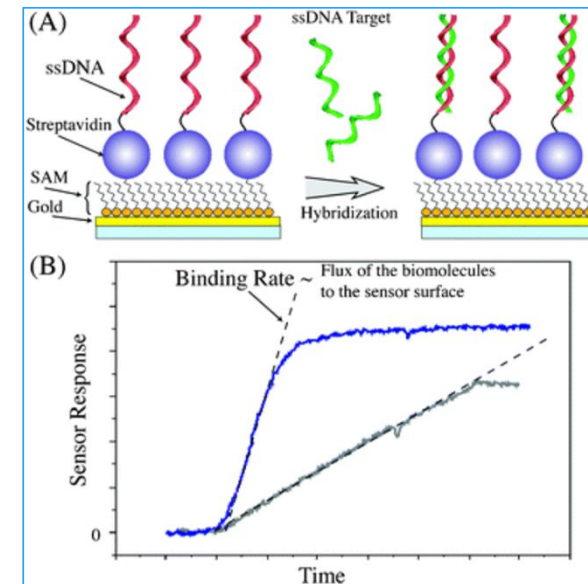
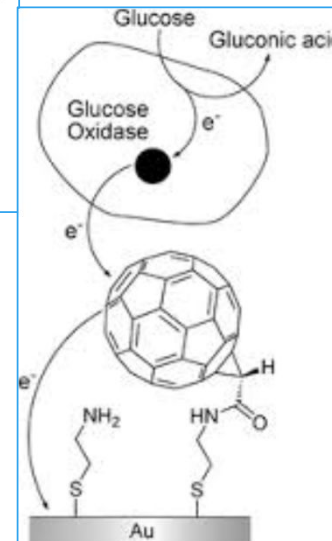
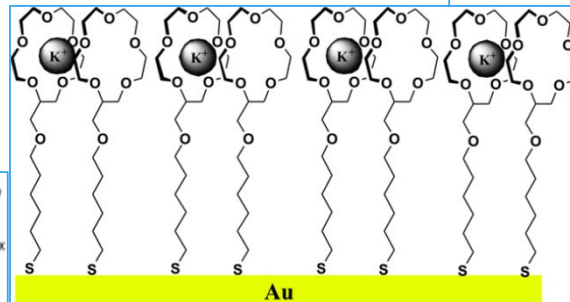
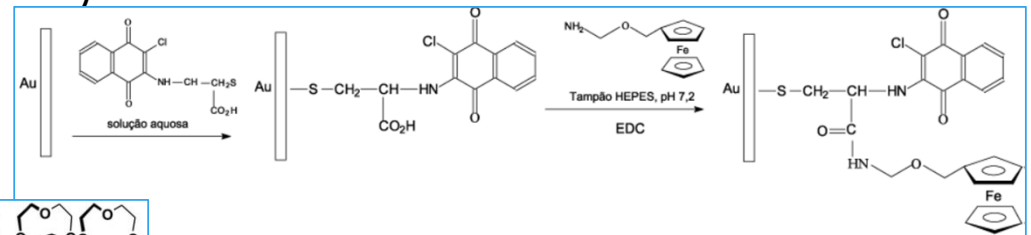
- a) **MODIFICA COVALENTE**: SI INTRODUCE UNA SPECIE CHIMICA CHE SI LEGA AL GRUPPO CHIMICO ESPOSTO DEL SAM;
- b) **MODIFICA NON COVALENTE**: INTERAZIONE DEBOLE (ELETTROSTATICA, VAN DER WAALS) TRA SAM E LIGANDO.



APPLICAZIONI SAM - SENSORI

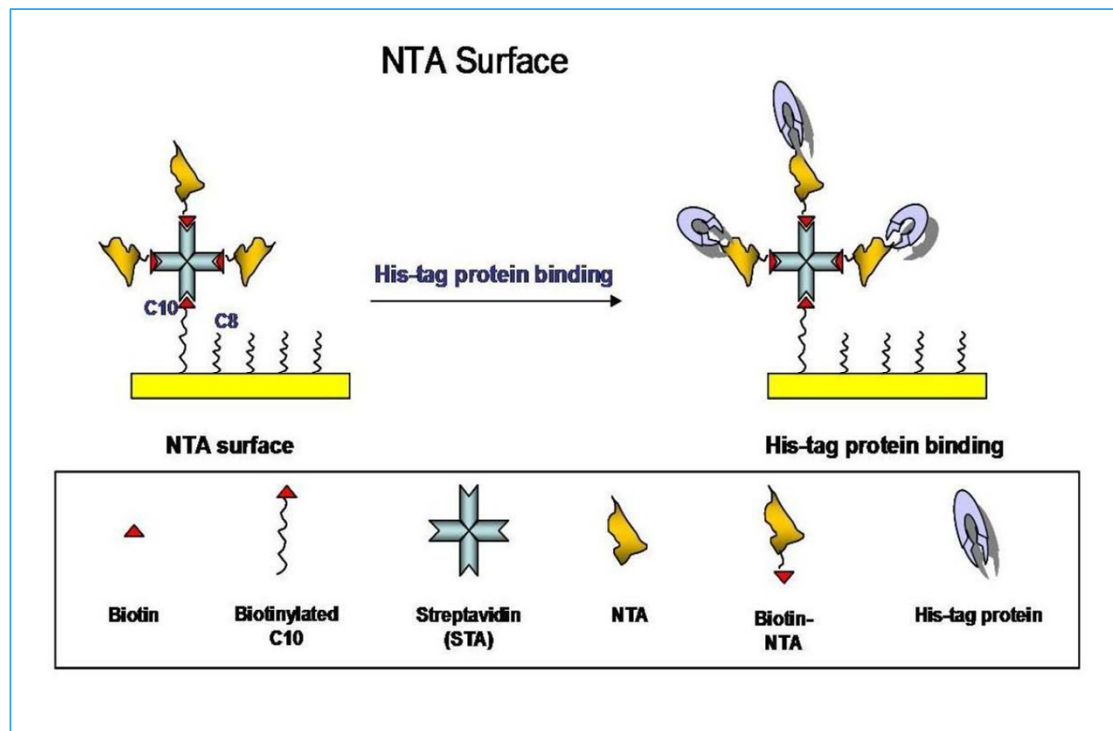
SENSORS BASED ON SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS (SAM)

- **ELECTROCHEMICAL SENSING**
- **CHEMICAL SENSING**
- **BIO SENSING**



APPLICAZIONI SAM NEI BIOMATERIALI

PROTEIN IMMOBILIZATION OF His-tag LABELED PROTEINS



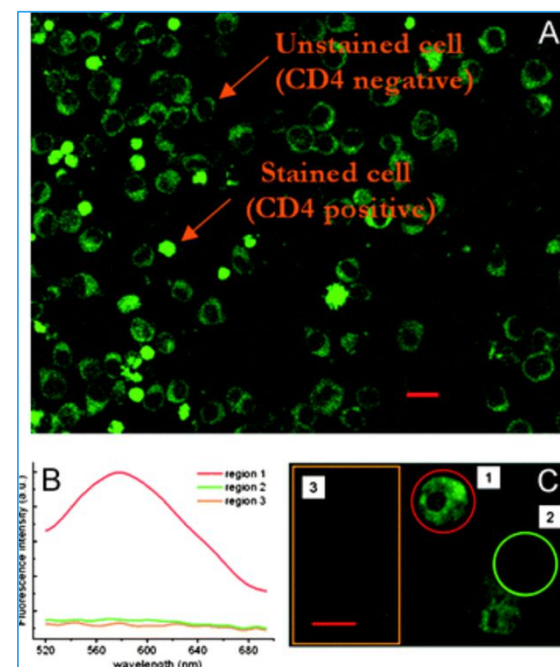
Ideal for capture of polyhistidine-tagged recombinant proteins. Histidine tagged proteins will bind to the NTA in a defined orientation.

SMART SURFACES FOR pH CONTROLLED CELL STAINING

A. SCHEMATIC REPRESENTATION OF THE GLASS SUBSTRATE FUNCTIONALIZATION PROCEDURE:

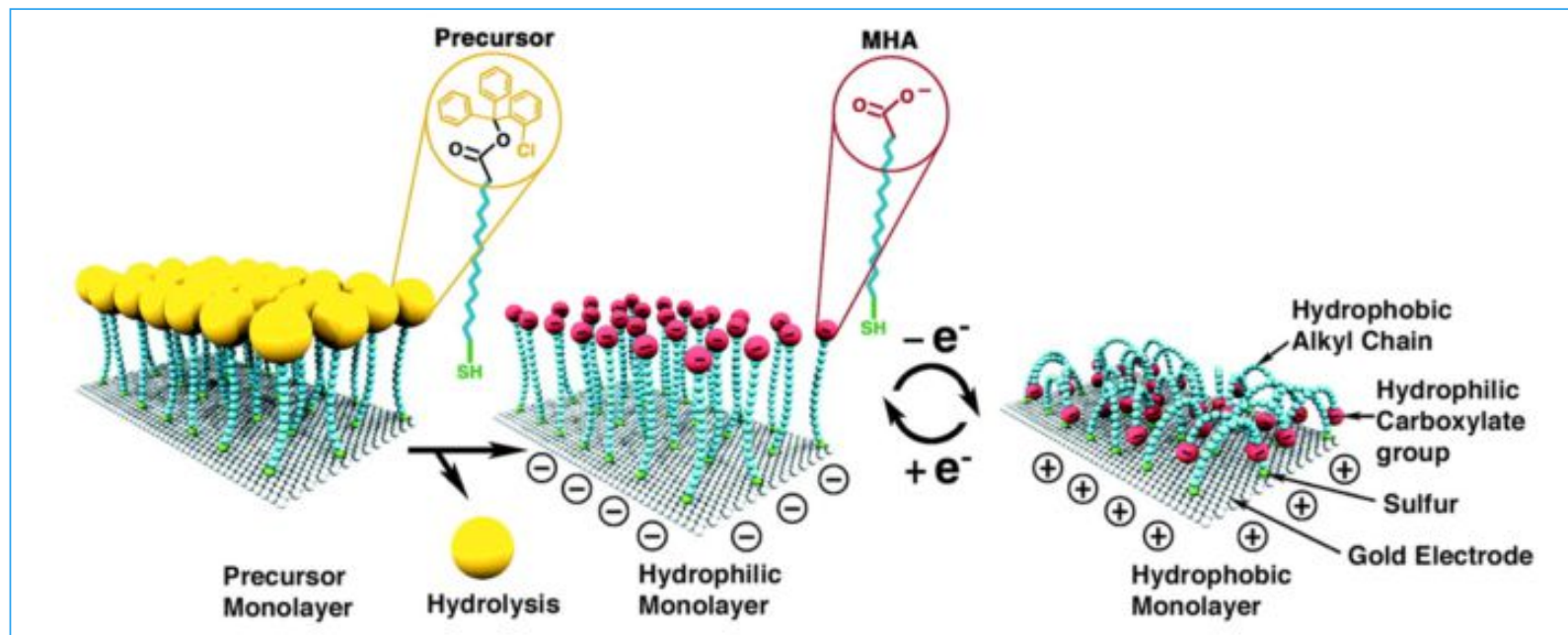
- 1) OXYGEN-PLASMA ETCHING,
- 2) SILANIZATION WITH 3-TRIETHOXSILYLPROPYL ISOCYANATE (TESPI) IN TOLUENE,
- 3) INCUBATION WITH O,O'-BIS(2-AMINOETHYL)POLYETHYLENE GLYCOL (DIAMINO-PEG) IN THF
- 4) INCUBATION WITH AN AQUEOUS SUSPENSION OF PMAA MICROGEL ACTIVATED BY 1-ETHYL-3-(3-DIMETHYLAMINOPROPYL) CARBODIIMIDE HYDROCHLORIDE (EDC).

B. UPTAKE AND RELEASE OF TF-ANTICD4 INTO AND FROM THE IMMOBILIZED PMAA MICROGELS.



A REVERSIBLY SWITCHING SURFACE

SUPERFICIE CHE PRESENTA VARIAZIONI DINAMICHE NELLA PROPRIETÀ INTERFACCIALI, COME LA BAGNABILITÀ, IN RISPOSTA AD UN POTENZIALE ELETTRICO.



CELL ADHESION

- a) RING PATTERN ASSEMBLY SHOWING STEPS
 NAMELY, ACTIVATION, CONJUGATION, PROTEIN
 ADSORPTION, CONDENSATION AND GROWTH.
- b) GROWTH IN HEIGHT OF AGGREGATES AS A
 FUNCTION OF INCUBATION TIME.

