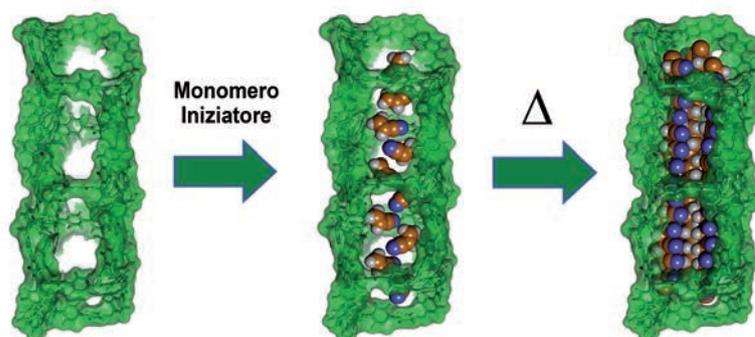


POLIMERIZZAZIONI ALLO STATO SOLIDO IN MATERIALI NANOPOROSI

I MATERIALI POROSI AD ELEVATA AREA SUPERFICIALE SONO POTENTI MEZZI PER L'ASSORBIMENTO E LO STOCCAGGIO DI GAS E VAPORI, PER LA PURIFICAZIONE DI MISCELE GASSOSE E DEI GAS DI SCARICO INDUSTRIALI E PER LA CATALISI. NEL PRESENTE CONTRIBUTO VERRÀ EVIDENZIATA LA POSSIBILITÀ DEL LORO UTILIZZO COME NANOREATTORI PER LE POLIMERIZZAZIONI IN SITU ALL'INTERNO DEI PORI E LA FORMAZIONE DI MATERIALI NANOSTRUTTURATI/NANOCOMPOSITI. INOLTRE, LE STRUTTURE NANOPOROSE GARANTISCONO UN AMBIENTE DI REAZIONE ALTAMENTE SPECIFICO, IN GRADO DI CONTROLLARE LE REAZIONI DI POLIMERIZZAZIONE E LE PROPRIETÀ DEI POLIMERI COSÌ PRODOTTI. SARANNO ILLUSTRATI ALCUNI ESEMPI DI POLIMERIZZAZIONE ALLO STATO CONFINATO ALL'INTERNO DI TRE DIVERSE CATEGORIE DI MATERIALI DOTATI DI POROSITÀ PERMANENTE: I RETICOLI COVALENTI AROMATICI (POROUS AROMATIC FRAMEWORKS, PAFS), I CRISTALLI MOLECOLARI DIPEPTIDICI E I POLIMERI DI COORDINAZIONE (POROUS COORDINATION POLYMERS, PCPS O METAL-ORGANIC FRAMEWORKS MOFS)

La polimerizzazione allo stato confinato rappresenta uno degli ambiti più innovativi di applicazione dei materiali porosi ed ha attratto un considerevole interesse come metodo di sintesi di materiali funzionali [1-9]. Si tratta di un potente metodo per controllare l'architettura dei polimeri su diversi livelli gerarchici, dalla microstruttura, alla morfologia e alla generazione di nano e micro-oggetti, dando luogo a proprietà che sono molto diverse da quelle delle corrispettive fasi in massa [10-14]. Pertanto si è sviluppata un'intensa attività che, sfruttando queste nuove vie sintetiche, porta alla fabbricazione di materiali nanostrutturati, nanocompositi e polimeri interpenetrati [15-20]. In questo contesto, i pori di diverse geometrie e dimensioni presenti all'interno delle architetture offrono la possibilità di realizzare polimeri in ambienti speciali e di creare interfacce molto più estese di quelle realizzate con i metodi convenzionali. Di seguito verranno messe in evidenza alcune strategie sintetiche di polimerizzazione allo stato solido in matrici porose covalenti e metallo-organiche oltre che molecolari.



Polimerizzazioni in strutture covalenti porose

Tra le più promettenti classi di materiali porosi di nuova generazione possono essere presi in considerazione i reticoli porosi aromatici, caratterizzati da legami covalenti tra le unità costituenti (Fig. 1a). Essi sono formati da unità monomeriche rigide condensate fra loro mediante reazioni di accoppiamento, che producono strutture iper-reticolate con poro-

sità uniforme [21-25]. La robusta struttura del reticolo poroso svolge la duplice funzione sia di matrice ospitante che di rinforzo per il polimero sintetizzato all'interno delle cavità. È stato scelto come composto poroso covalente un derivato del tetrafenilmetano denominato PAF-1 che possiede un'elevata area superficiale (5.340 m²/g secondo il modello BET, 7.164 m²/g per Langmuir) e un volume dei pori di 2,6 cm³/g determinato dalla iso-

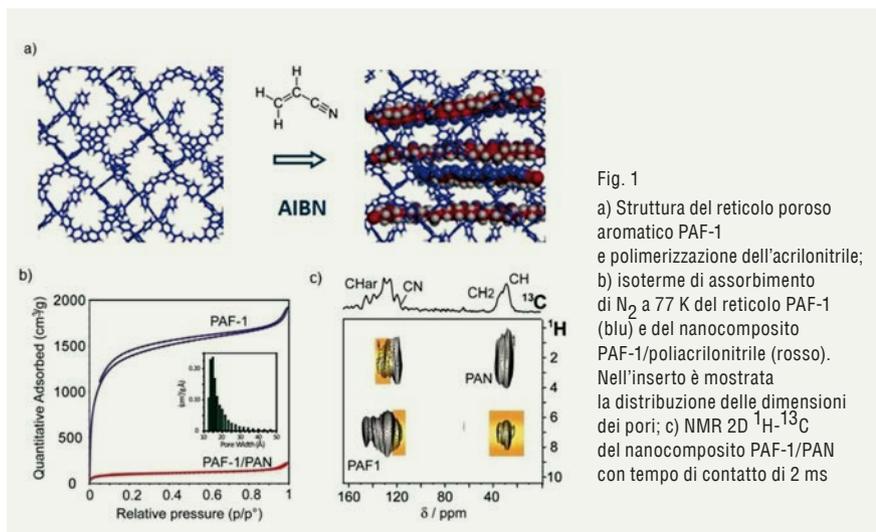


Fig. 1
 a) Struttura del reticolo poroso aromatico PAF-1 e polimerizzazione dell'acrilonitrile; b) isoterme di assorbimento di N_2 a 77 K del reticolo PAF-1 (blu) e del nanocomposito PAF-1/poliacrilonitrile (rosso). Nell'inserto è mostrata la distribuzione delle dimensioni dei pori; c) NMR 2D 1H - ^{13}C del nanocomposito PAF-1/PAN con tempo di contatto di 2 ms

terma di azoto a 77 K (Fig. 1b). Dall'analisi dell'isoterma, calcolata con un modello DFT, si può determinare la distribuzione delle dimensioni dei pori, che è centrata a 14 Å. Come monomero per la polimerizzazione allo stato confinato, è stato scelto l'acrilonitrile in quanto il poliacrilonitrile (PAN) è in grado, attraverso trattamenti termici, di trasformarsi in un polimero *a scala* rigido e policoniugato [26]. Dopo il riempimento della matrice porosa con il monomero e l'iniziatore della polimerizzazione radicalica (AIBN), il sistema host/guest è stato trattato termicamente a 100 °C per 4 ore in atmosfera inerte dando luogo al nanocomposito PAF-1/PAN [27]. Nel nanocomposito si osserva una drastica riduzione sia dell'area superficiale, che si abbassa a 356 m²/g, sia del volume dei pori, pari a 0,16 cm³/g, a dimostrazione dell'occupazione dei canali da parte delle catene polimeriche. Oltre alle isoterme di azoto, sono stati condotti diversi studi per confermare la presenza del poliacrilonitrile all'interno del reticolo PAF-1. L'analisi termogravimetrica ha permesso di stimare il contenuto di polimero nel materiale nanostrutturato (55% in peso). Dagli integrali dello spettro NMR ^{13}C CP MAS la quantità di poliacrilonitrile risulta del 58% in peso e quindi in buon accordo con i dati termogravimetrici. Il contenuto di polimero incluso è eccezionalmente alto se comparato ad altri tipi di polimerizzazioni allo stato confinato [2, 6, 8, 9] e corrisponde ad un riempimento teorico dell'80% del volume del poro, considerando la densità del poliacrilonitrile e il volume to-

tale libero del PAF-1. Proseguendo su questa linea, è stato calcolato il rapporto host/guest, che risulta di 1:2, ovvero si ha un'unità monomerica di guest per ogni faccia dell'anello aromatico dell'host.

Gli spettri NMR 2D 1H - ^{13}C HETCOR MAS a diversi tempi di contatto hanno permesso di evidenziare l'intimità delle catene di poliacrilonitrile con la matrice ospitante: lo spettro raccolto a tempi di contatto di 0,5 ms presenta invece diversi picchi di correlazione tra gli idrogeni aromatici dell'host ($\delta_H = 7,0$ ppm) e i carboni del poliacrilonitrile (δ_{CH} e δ_{CH_2} a 28,7 e a 34,6 ppm), dimostrando la prossimità delle catene polimeriche agli anelli aromatici del host (Fig. 1c). È importante enfatizzare che il rilevamento di picchi di correlazione intermolecolari a tempi di contatto così brevi è un fatto raro e costituisce un'ulteriore prova della vicinanza tra le catene polimeriche e le funzionalità

aromatiche dei canali del PAF-1. Nonostante il polimero e la matrice abbiano scarsa compatibilità e le proprietà fisiche siano divergenti, il raggiungimento di un'interdigitazione così estesa è stato possibile grazie all'elevatissima area superficiale della matrice, nella quale il monomero è stato facilmente adsorbito. La composizione bilanciata dei due componenti (circa il 50% in peso) genera una nanostruttura complessa, nella quale i rispettivi ruoli di host e di guest possono idealmente essere scambiati [27]. In alternativa, sono stati preparati dei nanocompositi in presenza di eccesso di monomero allo scopo di ottenere materiali contenenti nanoparticelle di PAF-1/PAN disperse in una fase polimerica continua. Oltre alla fase polimerica continua sono presenti interfacce estese del polimero con la matrice che assicurano un saldo ancoraggio della fase continua alla struttura porosa. Il risultato è ancora più notevole se si considera che non sono stati utilizzati reagenti chimici per promuovere la microadesione polimero-particella.

Le potenzialità di questi nuovi nanocompositi sono molteplici, nel caso specifico il poliacrilonitrile è stato trasformato termicamente all'interno della matrice in un polimero policoniugato rigido mediante la reazione di ciclizzazione fra i gruppi nitrilici adiacenti e questo processo realizza un materiale innovativo composto da due strutture interpenetrate costituite da un polimero a catena rigida e un reticolo tridimensionale (Fig. 2). La temperatura di ciclizzazione del poliacrilonitrile allo stato confinato è di 20 °C superiore a quella di riferimento del poliacrilonitrile massivo, poiché la cinetica di trasformazione è rallentata dal fatto che le catene polimeriche sono strettamente interdigitate con il framework aromatico. La coniugazione elettronica dei doppi legami del poliacrilonitrile

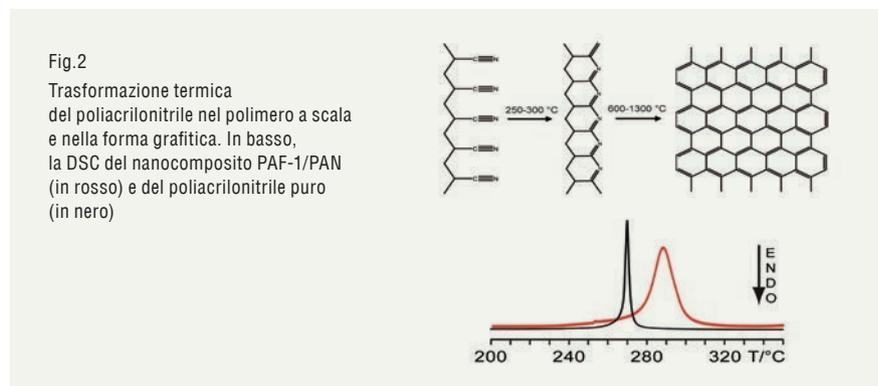


Fig. 2
 Trasformazione termica del poliacrilonitrile nel polimero a scala e nella forma grafita. In basso, la DSC del nanocomposito PAF-1/PAN (in rosso) e del poliacrilonitrile puro (in nero)

a scala conferisce particolari proprietà ottiche al materiale, che passa progressivamente da un giallo luminoso all'arancione e infine ad un colore rosso-bruno [26]. L'assorbimento ottico del nanocomposito trattato termicamente spazia dal visibile al vicino infrarosso (da circa 300 a 800 nm) e permette di monitorare il procedere della reazione. Inoltre, al crescere della temperatura di trattamento, il profilo di assorbimento si intensifica a lunghezze d'onda comprese tra i 500 e gli 800 nm, che corrispondono a gap energetici tra 2,5 e 1,5 eV. A conferma di ciò, i gap energetici cadono nell'intervallo descritto per sistemi molecolari policoniugati con caratteristiche semiconduttive. È quindi possibile, all'interno di questo sistema semi-interpenetrato, trasformare le proprietà ottiche e di conduzione di uno dei due elementi costitutivi, aprendo la strada alla creazione di particolari semiconduttori organici all'interno di un reticolo covalente rigido [28].

Polimerizzazioni in strutture cristalline di origine biologica

Un'altra importante categoria di materiali porosi è quella delle matrici molecolari [29-31], tra le quali hanno un posto di rilievo i materiali cristallini di origine biologica a base peptidica. I peptidi sono costituenti fondamentali della vita e sono presenti anche nelle più semplici forme di vita [32]. La più semplice classe di peptidi è quella dei dipeptidi, che rappresentano il primo passo della condensazione degli amminoacidi. I dipeptidi formati da L-alanina, L-valina e L-isoleucina, amminoacidi idrofobici, generano una serie isostrutturale di cristalli porosi, le cui architetture sono sostenute da legami ad idrogeno (Fig. 3a). Questi composti contengono nanocanali monodimensionali rivestiti da residui idrofobici, come ad esempio gruppi metilici; questi spazi sono potenzialmente adatti come nanospazi di reazione per le polimerizzazioni allo stato confinato. Viene qui riportata la prima polimerizzazione *in situ* allo stato solido di monomeri acrilici e dienici nei cristalli dei dipeptidi. In particolare, l'acrilonitrile, il pentadiene e l'isoprene sono stati utilizzati come monomeri nei cristalli porosi della Ala-Val, della Val-Ala e della Ile-Val e della Val-Ile, che hanno canali di diametro 5,0, 4,7, 3,9 e 3,7 Å (Fig. 3b) [33, 34]. Gli addotti dipeptide/monomero sono stati preparati facendo assorbire il monomero dalla fase vapore nei campioni microporosi precedentemente evacuati [35]. La radiazione- γ , ionizzante e altamente penetrante (sorgente ^{60}Co), genera i radicali che iniziano la polimerizzazione. Gli addotti matrice-polimero preservano la loro cristallinità, dando luogo a picchi di diffrazione XRD tipici di una struttura esagonale (gruppo spaziale

P6₃). L'analisi dei diffrattogrammi degli addotti, se comparata con quella dei cristalli dipeptidici puri, indica un leggero allargamento di volume della cella elementare dopo la polimerizzazione, indicando la presenza del polimero nei nanocanali. Nel caso dell'addotto Ala-Val/PAN il riempimento dei pori è del 90%; un alto contenuto di PAN, vicino al completo riempimento dei pori, è stato raggiunto anche nei canali cristallini più stretti della Val-Ile. Le immagini SEM mostrano dei cristalli morfologicamente inalterati dopo la polimerizzazione, con spigoli netti, indicativi dell'assenza di polimerizzazione sulle superfici cristalline o negli spazi intercristallini. L'assenza di un picco di transizione vetrosa o di fusione del polimero nel tracciato DSC [5] è indicativa dell'assenza di polimero in eccesso al di fuori dei canali cristallini. La massa molecolare del poliacrilonitrile, dopo la dissoluzione della matrice dipeptidica in ambiente acquoso, varia in un range tra i 50 e i 250 kDa. Gli spettri ^{13}C NMR dei polimeri dienici e vinitici liberati dalle matrici cristalline hanno permesso di esplorare la loro microstruttura. Lo spettro ^{13}C NMR del PAN mostra tre gruppi di segnali associati ai tre nuclei di carbonio CH, CH₂ e CH₃, rivelando una struttura regolare testa-coda, senza regiodifetti. Ognuno dei segnali dello spettro ^{13}C mostra una struttura fine: i segnali metinici, utilizzati per stimare la stereoregolarità del polimero, hanno evidenziato che il poliacrilonitrile polimerizzato nei pori dei cristalli di Ile-Val e di Val-Ile è atattico, mentre il polimero sintetizzato nei pori lievemente più ampi dell'Ala-Val è isotattico, con contenuto a livello di diadi di circa 80%. Questo risultato è rilevante in quanto il PAN isotattico può essere ottenuto allo stato confinato solo nei cristalli di urea, in cui è richiesta tuttavia una bassa temperatura di reazione a causa dell'instabilità dell'addotto urea/acrilonitrile sopra i -25 °C [36]. In questo caso invece è stato possibile sintetizzare il poliacrilonitrile con microstruttura prevalentemente isotattica già a temperatura ambiente. Come già visto nel caso delle matrici covalenti, il PAN ha la tendenza a trasformarsi per via termica in un polimero policoniugato che, sottoposto ad ulteriori trattamenti termici a più alte temperature, aromatizza portando alla formazione di fibre grafite (fibre di carbonio). In particolare, le reazioni di post-modificazione termica del polimero allo stato confinato permettono di ottenere nuove strut-

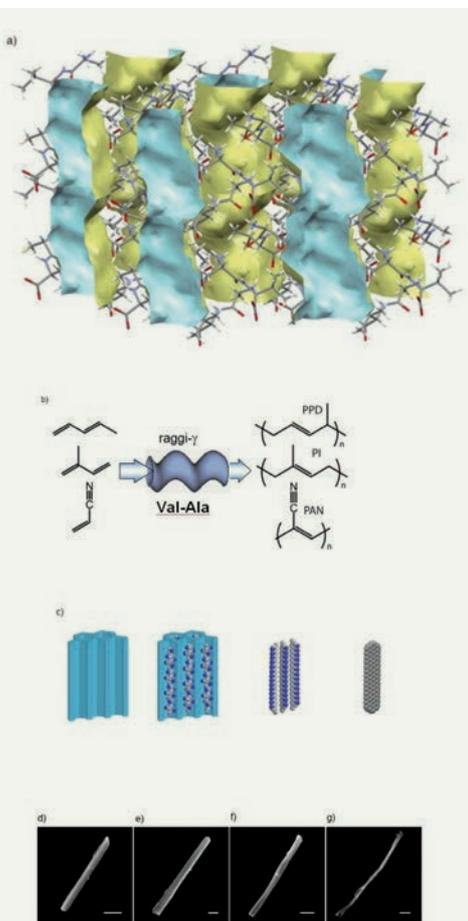


Fig.3
 a) Struttura cristallina del dipeptide Ala-Val e nanocanali vuoti lungo l'asse c (la parete interna ed esterna dei canali è rispettivamente evidenziata in giallo e azzurro); b) rappresentazione schematica dei monomeri utilizzati per la polimerizzazione e del nanocanale del dipeptide Ala-Val; c) processo di trasformazione del PAN confinato nei nanocanali in seguito al trattamento termico fino a 1.100 °C. Immagini SEM di un singolo cristallo poroso di Ala-Val (d), dell'addotto cristallino Ala-Val/ poliacrilonitrile (e), della fibrilla di polimero a scala dopo rimozione della matrice cristallina (f) e della fibrilla di carbonio grafitizzato (g)

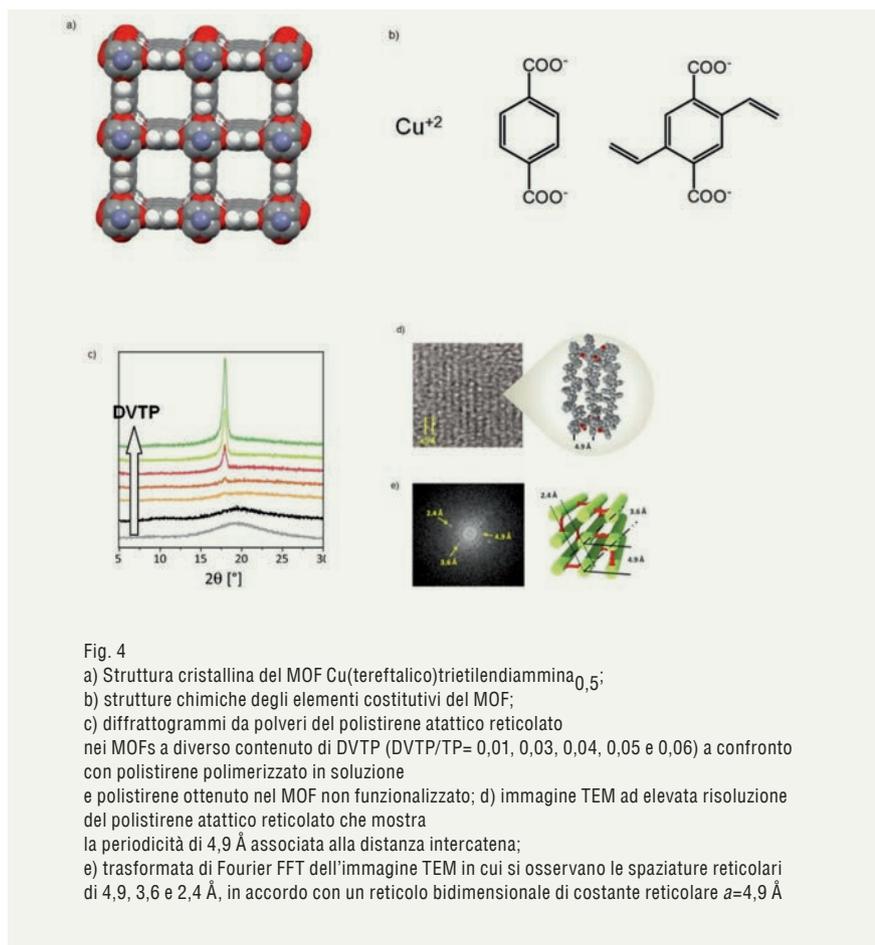


Fig. 4
 a) Struttura cristallina del MOF Cu(tereftalico)trietilendiamina_{0,5};
 b) strutture chimiche degli elementi costitutivi del MOF;
 c) diffrattogrammi da polveri del polistirene atattico reticolato nei MOFs a diverso contenuto di DVTP (DVTP/TP= 0,01, 0,03, 0,04, 0,05 e 0,06) a confronto con polistirene polimerizzato in soluzione e polistirene ottenuto nel MOF non funzionalizzato; d) immagine TEM ad elevata risoluzione del polistirene atattico reticolato che mostra la periodicità di 4,9 Å associata alla distanza intercatena; e) trasformata di Fourier FFT dell'immagine TEM in cui si osservano le spaziature reticolari di 4,9, 3,6 e 2,4 Å, in accordo con un reticolo bidimensionale di costante reticolare $a=4,9$ Å

ture grafittiche altamente ordinate grazie allo "stampo" fornito dai nanocanali dipeptidici (Fig. 3c). Specificamente, le macromolecole di PAN confinate all'interno dei nanocanali sono state trasformate in catene polimeriche rigide e allineate mediante un trattamento termico a 270 °C dell'addotto dipeptide/PAN. Durante il trattamento termico la matrice è stata facilmente rimossa in quanto i dipeptidi vaporizzano a questa temperatura, liberando il polimero policoniugato dalla matrice dipeptidica senza trattamenti chimici. Il successivo trattamento termico fino a 1.100 °C in atmosfera inerte delle catene policoniugate e sufficientemente rigide ha prodotto nanofibrille grafittiche allineate a formare micro-oggetti che mantengono l'originale 'rapporto d'aspetto' e la forma dei cristalli dipeptidici [35]. La spettroscopia Raman ha confermato la natura grafittica delle fibre, con un tipico rapporto fra la banda G e D delle fibre di carbonio [37, 38].

È stato perciò dimostrato l'uso dei cristalli dipeptidici porosi (biozeoliti) che contengono canali con diversi diametri come nanoreattori per polimerizzazioni topochemiche con un controllo esteso alla tatticità e all'aspetto morfologico.

Polimerizzazioni nei sistemi metallo-organici porosi

È noto che la cristallinità nei polimeri è associata ad un elevato grado di ordine microstrutturale che richiede polimerizzazioni stereospecifiche e l'uso di particolari catalizzatori [39]. Qui mostriamo che mediante l'ordine imposto da una matrice cristallina porosa è possibile ottenere un ordine periodico delle catene polimeriche in assenza di stereoregolarità microstrutturale. Sono stati scelti sistemi cristallini porosi a base metallo-organica (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs), preparati dall'autoassemblaggio di ioni me-

tallici e leganti organici, e sono di grande interesse come materiali porosi grazie alla loro molteplicità di strutture e di funzioni [40-45]. L'architettura del MOF [Cu(tereftalato)trietilendiamina_{0,5}]_n risulta particolarmente adatta a creare un ambiente favorevole alla polimerizzazione radicalica di monomeri come lo stirene, il metilmetacrilato e il vinilacetato (Fig. 4) [2, 46, 47]. In questo lavoro, la matrice metallo-organica ha giocato un ruolo ancora più importante perché i suoi nanocanali sono stati ingegnerizzati in modo che possano partecipare alla polimerizzazione per introduzione di funzionalità radicaliche attive sulle pareti. Infatti, alcuni leganti tereftalici sono stati sostituiti isostrutturalmente con unità tereftaliche contenenti unità viniliche, le quali protrudono verso lo spazio disponibile per l'adsorbimento di monomeri. Viene così realizzata la polimerizzazione radicalica di monomeri all'interno dei nanocanali in cui le catene polimeriche formatesi si allineano e vengono legate l'una all'altra mediante i leganti intercatena che fungono da pinze molecolari.

A questo scopo è stato scelto il 2,5-diviniltereftalato (DVTP) come molecola con funzioni duali che partecipa sia alla struttura metallo-organica che agli eventi di polimerizzazione, trattandosi di un ibrido fra il divinilbenzene (agente reticolante nella chimica dei polimeri) e il legante tereftalico, tipico della struttura metallo-organica (Fig. 4b). Infatti, il DVTP combina la capacità di coordinare i cationi Cu²⁺ nel MOF e di aggirare covalentemente le catene delle poliolefine ospitate in canali adiacenti. Il DVTP può accomodarsi come difetto costituzionale nell'architettura della matrice porosa, formata prevalentemente dal legante tereftalico. Dopo diffusione del monomero (stirene o metilmetacrilato) e polimerizzazione dello stesso all'interno del MOF funzionalizzato con gruppi vinilici, le catene polimeriche appartenenti a nanocanali adiacenti risultano essere legate l'una all'altra covalentemente dalle unità di DVTP che hanno partecipato al processo di polimerizzazione. Mediante selettiva dissoluzione in EDTA della matrice si ottiene un polimero atattico e reticolato.

Il risultato sorprendente è che il profilo di diffrazione dei raggi-X mostra un picco centrato a $2\theta=18^\circ$, dimostrando la presenza di un ordine periodico delle catene di polisterene reticolato (Fig. 4c) [48]. I dati XPRD per il polistirene polimerizzato nel MOF puro (non

contenente DVTP) o di un polistirene reticolato in soluzione non mostrano picchi di diffrazione nella regione 2θ a bassi angoli, ma solo scattering diffuso tipico del polistirene amorfo atattico [49]. L'intensità del picco di diffrazione cresce coerentemente con il contenuto di DVTP presente nel MOF. Il picco di diffrazione corrisponde ad una distanza interplanare d di 4,9 Å, in accordo con l'allineamento delle catene polimeriche opportunamente spaziate dal DVTP reagito. Inoltre, immagini TEM ad elevata risoluzione sul campione a maggior contenuto di DVTP mostrano chiaramente la presenza di catene parallele con un periodo di 4,9 Å, in accordo con i dati XRPD (Fig. 4d). L'analisi FFT mostra altre spaziature reticolari addizionali di 3,6 Å e di 2,4 Å, coerenti con un reticolo bidimensionale di costante reticolare di 4,9 Å. Questo risultato deriva dalla simmetria della matrice che impartisce alle catene polimeriche la stessa simmetria tetragonale. Sorprendentemente, l'ordine strutturale di questi nuovi polimeri si mantiene anche dopo trattamento in solventi come acetone, 1,4-diossano, cloroformio ecc. e dopo un trattamento termico a 120 °C per due ore, a dimostrazione che la reticolazione con DVTP stabilizza con successo l'impaccamento anche in presenza di stimoli esterni. Nel complesso il nuovo nanocomposito polimerico mostra di possedere proprietà fuori dal comune. Innanzitutto, la reticolazione è interamente integrata nello stato pseudo-cristallino del polimero e mantiene allineate le catene ad una precisa distanza l'una dall'altra. Secondo, la pseudo cristallinità è realizzata in presenza di catene polimeriche atattiche, che generalmente non sono sensibili alla cristallizzazione. Terzo, le catene polimeriche sono permanentemente allineate grazie alla reticolazione tra catene adiacenti. Infine, il preciso ordine dell'host viene trasferito al materiale polimerico sia a livello molecolare che morfologico. Inoltre la presenza della cristallinità e la sua permanenza fino ad elevate temperature offre la possibilità di produrre materiali polimerici con proprietà meccaniche e termiche notevoli.

Conclusioni

In conclusione, le polimerizzazioni allo stato confinato hanno permesso di ottenere polimeri modulati nella struttura e nella morfologia mediante un intervento a livello molecolare regolato da una matrice solida. Questo presenta

forti analogie con sistemi catalitici sintetici o naturali ma, a differenza di questi, si esercita un controllo su intere schiere di monomeri mediante un fenomeno topochemico. Inoltre, il polimero nativo possiede un maggior grado di ordine in quanto nasce in una matrice solida capace di trasferire un'informazione spaziale. La straordinaria varietà delle matrici porose oggi disponibili che possono essere realizzate con sistemi organici e ibridi, la loro enorme area superficiale e la loro potenziale funzionalizzabilità con gruppi organici aprono nuove prospettive per la creazione di architetture sofisticate con precisione nanometrica, la formazione di strutture tridimensionali uniche e la preparazione di materiali nanocompositi innovativi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] T. Uemura *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1228.
- [2] T. Uemura *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6781.
- [3] K. Kageyama *et al.*, *Science*, 1999, **285**, 2113.
- [4] C.G. Wu, T. Bein, *Science*, 1994, **266**, 1013.
- [5] P. Sozzani *et al.*, *Adv. Polym. Sci.*, 2005, **181**, 153.
- [6] M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J.-M. Lehn (Ed.), Vol. 6, Pergamon, Oxford, 1996, p. 371.
- [7] Y. Lu *et al.*, *Nature*, 2001, **410**, 913.
- [8] M. Miyata, K. Sada, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J.-M. Lehn (Ed.), Vol. 6, Pergamon, Oxford, 1996, p. 147.
- [9] F.C. Schilling, P. Sozzani, F.A. Bovey, *Macromolecules*, 1991, **24**, 4369.
- [10] B.H. Jones, T.P. Lodge, *ACS Nano*, 2011, **5**, 8914.
- [11] P. Sozzani *et al.*, *Nature Mater.*, 2006, **5**, 545.
- [12] a) N. Yanai *et al.*, *Angew. Chem.*, 2008, **120**, 10031; b) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 9883.
- [13] M. Choi, R. Ryoo, *Nature Mater.*, 2003, **2**, 473.
- [14] S.A. Johnson *et al.*, *Science*, 1999, **283**, 963.
- [15] P. Podsiadlo *et al.*, *Science*, 2007, **318**, 80.
- [16] A. Seema *et al.*, *Small*, 2010, **6**, 205.
- [17] M.A. Snyder, M. Tsapatsis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 7560.
- [18] H. Peng *et al.*, *Nature Nanotechnol.*, 2009, **4**, 738.
- [19] Y. Yang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1269.
- [20] Z.-M. Wang *et al.*, *ACS Nano*, 2010, **4**, 7437.
- [21] T. Ben *et al.*, *Angew. Chem.*, 2009, **121**, 9621.
- [22] W.G. Lu *et al.*, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 5964.
- [23] C.D. Wood *et al.*, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 1916.
- [24] a) P. Kuhn *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **120**, 3499; b) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 3450.
- [25] O. Plietzsch *et al.*, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 1577.
- [26] M.S.A. Rahaman *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, 2007, **92**, 1421.
- [27] A. Comotti *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 10136.
- [28] T.-C. Chung *et al.*, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1984, **22**, 1239.
- [29] Y. Liu *et al.*, *Science*, 2011, **333**, 436.
- [30] P. Sozzani *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 1816.
- [31] I. Bassanetti *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 9142.
- [32] N. Swald, H.-D. Jakube, in *Peptides: Chemistry and Biology*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [33] C.H. Gorbitz, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 1022.
- [34] A. Comotti *et al.*, *Chem. Commun.*, 2009, 284.
- [35] G. Distefano *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 9258.
- [36] M. Minagawa *et al.*, *Macromolecules*, 1992, **25**, 503.
- [37] T.H. Ko, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **59**, 577.
- [38] E. Fitzer, *Carbon*, 1989, **27**, 621.
- [39] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1998, 1413.
- [40] M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 675.
- [41] G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 191.
- [42] L.J. Murray *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1294.
- [43] S. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334.
- [44] J.-R. Li, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 869.
- [45] S. Cohen, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 970.
- [46] T. Uemura *et al.*, *Macromolecules*, 2008,



41, 87.

- [47] T. Uemura *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4917.
 [48] G. Distefano *et al.*, *Nature Chem.*, 2013, **5**, 335.
 [49] S. Krimm, A.V. Tobolsky, *Text. Res. J.*, 1951, **21**, 805.

Solid State Polymerizations in Nanoporous Materials

Porous materials with high surface areas are powerful tools for adsorption and storage of gases and vapors, for purification of gas mixtures and industrial exhaust gases, and in the field of catalysis. In this contribution we are pointing out the possibility of their use as nanoreactors for in-situ polymerization inside the channels and the formation of nanostructured/nanocomposite materials. Furthermore, the nanoporous structures ensure a highly specific reaction environment, capable of controlling the polymerization reactions and the properties of the products. A few examples of confined polymerizations inside three different classes of permanently porous materials will be illustrated: porous aromatic frameworks (PAFs), dipeptide-based molecular crystals and porous coordination polymers PCPs (or metal-organic frameworks, MOFs).

SILVIA BRACCO - DONATA ASNAGHI
 PIERO SOZZANI - ANGIOLINA COMOTTI

DIPARTIMENTO DI SCIENZA DEI MATERIALI
 UNIVERSITÀ DI MILANO-BICOCCA

ANGIOLINA.COMOTTI@MATER.UNIMIB.IT

VETRINA SCI

In questa vetrina vengono posti all'attenzione dei Soci diversi oggetti, alcuni dei quali sono eleganti segni di appartenenza alla nostra Società che divengono così una sorta di "Segno del Chimico", fortunatamente meno cruento e doloroso di quello descritto da Primo Levi.

Gli articoli qui illustrati si prestano inoltre molto bene ad essere utilizzati come doni in occasione di convegni, accoglienza di ospiti stranieri, premiazioni.



Distintivo SCI

Le spille in oro ed in argento con il logo della SCI sono ben note a tutti e sono spesso indossate in occasioni ufficiali ma sono molti i Soci che abitualmente portano con orgoglio questo distintivo.

La spilla in oro è disponibile, tramite il nostro distributore autorizzato, a € 40,00.

La spilla in argento, riservata esclusivamente ai Soci, è disponibile con un contributo spese di € 10,00.



Francobollo IYC 2011

In occasione dell'Anno Internazionale della Chimica 2011 la SCI ha promosso l'emissione di un francobollo celebrativo, riportato nella figura accanto (bozzetto originale del Socio Giorgio Cevasco). Il francobollo, in cui compare il logo della SCI, è stato emesso il giorno 11 settembre 2011 in occasione dell'apertura dei lavori del XXIV Congresso Nazionale della SCI di Lecce. Il Bollettino Informativo di Poste Italiane relativo a questa emissione è visibile al sito www.soc.chim.it/sites/default/files/users/gadmin/vetrina/bollettino_illustrativo.pdf

Un kit completo, comprendente il francobollo, il bollettino informativo, una busta affrancata con annullo del primo giorno d'emissione, una cartolina dell'Anno Internazionale della Chimica affrancata con annullo speciale ed altro materiale filatelico ancora, è disponibile, esclusivamente per i Soci, con un contributo spese di 20 euro.

Foulard e Cravatta

Solo per i Soci SCI sono stati creati dal setificio Mantero di Como (www.mantero.com/) due oggetti esclusivi in seta di grande qualità ed eleganza: un foulard (87x87cm) ed una cravatta ripresi nell'immagine accanto, che comunque non rende appieno la bellezza degli oggetti. In oltre 100 anni di attività, Mantero seta ha scalato le vette dell'alta moda, producendo foulard e cravatte di altissima qualità, tanto che molte grandi case di moda italiana e straniera affidano a Mantero le proprie realizzazioni in seta. Tra i moltissimi nomi vale la pena citare Kenzo, Cacharel, Emilio Pucci, Celine, Christian Lacroix, Calvin Klein, Trussardi, Nina Ricci, Ermanno Scervino.

Sia sulla cravatta che sul foulard è presente un'etichetta che riporta "Mantero Seta per Società Chimica Italiana" a conferma dell'originalità ed esclusività dell'articolo. Foulard e cravatta sono disponibili al prezzo di 50 euro e 30 euro, rispettivamente, tramite il nostro distributore autorizzato.

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a simone.fanfoni@soc.chim.it