



**Università
degli Studi
di Palermo**

AREA QUALITÀ, PROGRAMMAZIONE E SUPPORTO STRATEGICO
SETTORE STRATEGIA PER LA RICERCA
U. O. DOTTORATI

Dottorato di ricerca in Scienze Molecolari e Biomolecolari
Dipartimento Scienze e Tecnologie Biologiche Chimiche e Farmaceutiche
S.S.D.CHIM-06

Sviluppo di nuovi metodi per la funzionalizzazione delle
nanoforme del carbonio e successive applicazioni catalitiche

IL DOTTORE
Alessandro Mercadante

IL COORDINATORE
Prof.ssa Giovanna Pitarresi

IL TUTOR
Prof. Francesco Giacalone

CO TUTOR
Prof. Michelangelo Gruttadauria

CICLO XXXIV
2021-2022

Indice

Lista abbreviazioni	IV
Ringraziamenti	VI
1.Nanoforme del carbonio	7
1.1 Introduzione	8
1.2 Fullereni	12
1.3 Nanocipolle	13
1.4 Nanoparticelle di Carbonio	14
1.5 Nanodiamanti	16
1.6 Nanotubi di carbonio	17
1.7 Nanocorni di carbonio	19
1.8 Grafene	21
Bibliografia	24
2. Clorurazione delle Nanoforme del Carbonio	34
2.1 Introduzione	35
2.2 Scopo del capitolo	39
2.3 Risultati e discussione	40
2.4 Conclusioni	51
2.5 Parte sperimentale	52
Bibliografia	54
3. Modifica chimica dei CNT con solfonammidi	58
3.1 Introduzione	59
3.2 Scopo del capitolo	62
3.3 Risultati e discussione	63
3.4 Conclusioni	79
3.5 Parte sperimentale	80
Bibliografia	81
4. MWCNT funzionalizzati con catecolo usati come supporto per le nanoparticelle di Pd e test di riciclabilità per la reazione di Heck e Suzuki	85

4.1 Introduzione	86
4.2 Scopo del capitolo	88
4.3 Risultati e discussione	89
4.4 Conclusioni	102
4.5 Parte sperimentale	103
Bibliografia	107
5. Funzionalizzazione delle Nanopolle di Carbonio con Disolfuri	115
5.1 Introduzione	116
5.2 Scopo del capitolo	120
5.3 Risultati e discussione	121
5.4 Conclusioni	142
5.5 Parte sperimentale	143
Bibliografia	146

Lista abbreviazioni

$^1\text{H-NMR}$	Risonanza magnetica nucleare protonica
0D	zero dimensione
1D	una dimensione
2D	due dimensioni
BAIB	bis(acetossi)iodobenzene
CNTs	nanotubi di carbonio
CDs	<i>nanodots</i> di carbonio
CNOs	nanocipolle di carbonio
CQDs	carbonio <i>quantum dots</i>
CVD	Chemical Vapor Deposition
DWCNT	nanotubo di carbonio a parete doppia
DLS	dispersione dinamica della luce
FTIR-ATR	spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata
FT-IR	spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier
GQDs	<i>quantum dots</i> di grafene
GO	grafene ossido
HR-TEM	Microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione
ICP-OES	Spettroscopia di emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente
LED	diodo emettitore di luce
MWCNT	nanotubo a parete multipla di carbonio
MWCNT-Cl	nanotubo a parete multipla di carbonio clorurato
NDs	nanodiamanti
NHs	nanocorni
NFC	nanoforme del carbonio
NFC-Cl	nanoforma del carbonio clorurata
NPC	nanoparticelle di carbonio
NPs	nanoparticelle metallica
oDCB	1,2-diclorobenzene o ortodichlorobenzene
<i>p</i> TsNH ₂	<i>p</i> -toluensolfonilammide

PDA	polidopamina
PAMAM	dendrimero poli(ammidoammino)
SWCNT	nanotubo di carbonio a parte singola
SWCNT-Cl	nanotubo di carbonio a parte singola clorurato
TEM	microscopio a trasmissione elettronica
TFA	acido trifluoroacetico
TGA	analisi termogravimetrica
TGA-DSC	analisi termogravimetrica accoppiata a calorimetria differenziale a scansione
UV-Vis	spettroscopia ultravioletta-visibile
XPS	spettroscopia fotoelettronica raggi X
ZP	potenziale Zeta

Ringraziamenti

Innanzitutto voglio ringraziare il mio tutor Prof. Francesco Giacalone e il mio co-tutor Prof. Michelangelo Gruttadauria per avermi accolto nel loro gruppo di ricerca, per aver dato un enorme contributo alla mia crescita scientifica, per avermi spinto a migliorare.

Desidero ringraziare la dott.ssa Valeria La Parola del Centro Nazionale delle Ricerche - Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (CNR-ISMN) per la sua preziosa collaborazione per la caratterizzazione di alcuni materiali mediante esperimenti TGA e XPS. Voglio ringraziare il Prof. Simonpietro Agnello dell'Università di Palermo, per la caratterizzazione di alcuni dei materiali ottenuti mediante tecnica Raman.

Desidero inoltre ringraziare la Prof.ssa Silvia Giordani e il dott. Michal Bartkowski dell'Università di Dublino per l'avvio di una collaborazione, che ha portato alla caratterizzazione di uno dei materiali presenti in questa tesi.

Voglio rivolgere un grazie al dott. Vincenzo Campisciano e alla dott.ssa Marina Massaro, sempre pronti a sostenere ed aiutare un collega. Grazie a tutti i colleghi del gruppo Carla Calabrese, Valerio Cinà, Elisa Trippodo, Anthony Morena, Laura Valentino e Silvia Orecchio

Infine, ma non per ultimi d'importanza, ringrazio mia moglie Katia e mio figlio Raffaele per la comprensione e l'appoggio incondizionati, per tutte le volte che mi hanno donato serenità nell'affrontare i momenti più bui di questo percorso per me importante.

1

Nanoforme del carbonio

1.1 Introduzione

Negli ultimi decenni, i nanomateriali di carbonio hanno attirato enorme attenzione,² grazie alle loro proprietà elettriche, termiche, ottiche, meccaniche e soprattutto per quelle chimico-fisiche,³ per questo motivo molti scienziati e ingegneri hanno reindirizzato il loro lavoro verso i nanomateriali di carbonio.^{1b, 2}

In particolare, i nanotubi di carbonio, i fullereni, i nanodiamanti e le altre nanostrutture di carbonio sono diventati una vera e propria nuova classe di nanomateriali,³ riuscendo ad oltrepassare il confine di un utilizzo prettamente relegato al campo della ricerca di base, per entrare nel mondo della produzione industriale su larga scala e dell'impiego in prodotti d'uso comune quali batterie,⁴ rivestimenti,⁵ cosmetici,⁶ prodotti alimentari⁷ ed altri ancora.

Tra le nanoforme di carbonio troviamo il grafene, rappresentato da un singolo foglio di grafite, il quale gioca un ruolo fondamentale ed è oggi considerato il materiale più adatto per sostituire il silicio nei computer e nei dispositivi elettronici.^{3a}

Il fullerene C₆₀ è stato utilizzato nelle celle solari organiche, grazie alla sua eccellente capacità di accettare elettroni e di accelerare la separazione di carica in qualsiasi processo elettrochimico. Esso può essere utilizzato in vari tipi di sensori, ad esempio potenziometrici, amperometrici,⁸ piezoelettrici,⁹ ed altri ancora. Tra le nanoforme del carbonio più usate troviamo le fibre di carbonio, la cui struttura è costituita dall'intreccio di migliaia di filamenti di diametro molto sottile,¹⁰ esse vantano un'ampia gamma di applicazioni dal settore edile, dove vengono usate per realizzare elementi di rinforzo strutturale, all'ambito medico, dove sono impiegate invece per realizzare protesi grazie alla loro inerzia chimica che le rende altamente biocompatibili.¹¹ Ancora più famoso è il loro uso per realizzare materiali per discipline sportive, ad esempio racchette da tennis, canne da pesca, biciclette, sci, canoe e molti altri strumenti.¹²

Per comprendere al meglio la chimica di questi allotropi e capire quali e quanti sono, bisogna partire dal mattone fondamentale che è il carbonio. Esso è il sesto elemento della tavola periodica, i suoi atomi li vediamo partecipare in legami covalenti con altri atomi di carbonio in diversi stati di ibridazione o lo vediamo formare legami con altri elementi, questo consente loro di formare un'ampia gamma di strutture. Il carbonio è il quarto elemento più abbondante

nell'universo per massa dopo l'idrogeno, l'elio e l'ossigeno, forma più composti di qualsiasi altro elemento. L'abbondanza, insieme alla diversità unica dei composti organici, lo rende la base chimica di tutta la vita conosciuta.¹³

Il carbonio amorfo, il diamante e la grafite sono materiali naturali ed hanno in comune il carbonio come elemento. Prendendo in esame il diamante e la grafite entrambi sono costituiti esclusivamente da atomi di carbonio, ma le loro proprietà sono molto diverse. Il diamante è il materiale tra i più duri conosciuti ed è un ottimo isolante elettrico, trasparente, mentre la grafite è un materiale con una notevole conduttività elettrica, morbido di colore nero opaco.

Queste differenze derivano dal modo in cui gli atomi di carbonio sono collegati tra loro: nel diamante gli atomi di carbonio tetraedrico sp^3 formano grandi cristalli unici; mentre la grafite è costituita da monostrati di grafene impilati che sono tenuti insieme dalle interazioni di van der Waals. Il grafene è costituito da atomi di carbonio sp^2 uniti in un reticolo esagonale bidimensionale.^{1b}

Negli ultimi decenni sono stati identificati diversi materiali con proprietà particolari che presentano applicazioni potenziali in molteplici campi tecnologici, questi si vanno ad interporre tra molecole organiche e i materiali di carbonio naturale. La prima nanoforma di carbonio ad essere scoperta è stata la molecola C_{60} , nota come fullerene e inizialmente riportata in letteratura nel 1985.¹⁴ A questa si sono susseguiti altri fullereni, tra cui C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{82} e specie ancora più grandi. Ad oggi il C_{60} è il membro più studiato, esso è costituito da 60 atomi di carbonio sp^2 disposti in una serie di esagoni e pentagoni per formare una struttura sferica, ricorda un pallone anni 80-90 **Figura 1**.



Figura 1 a) Pallone da calcio anni '90, b) Fullerene C_{60}

I fullereni sono le più piccole nanostrutture di carbonio stabili conosciute e si trovano al confine tra molecole e nanomateriali. Ad esempio, il C_{60} potrebbe essere ragionevolmente visto come una grande molecola organica sferica data la sua solubilità in solventi organici (toluene in particolare).¹⁵

Nello sviluppo dei nanomateriali di carbonio un'altra importante scoperta è stata quella dei nanotubi di carbonio (CNT) da parte di Iijima nel 1991.¹⁶ Grazie alle loro dimensioni e forma, le proprietà sono completamente diverse da quelle del C_{60} , questo fa sì che le loro potenziali applicazioni sono diverse. Al giorno d'oggi i CNT trovano uso come componenti di materiali compositi con polimeri e come substrati per la deposizione di nanoparticelle catalitiche, e molte altre¹⁷

Le scoperte di questi due materiali chiave, fullereni e CNT, sono state seguite dallo sviluppo di altre nanostrutture di carbonio con forme uniche come i nanocorni di carbonio (NHs) o le sfere concentriche di carbonio denominate nanocipolle (CNOs). Queste nanoforme hanno inciso meno rispetto alle prime due, ma la loro esistenza è ugualmente importante poiché dimostra ulteriormente la capacità del carbonio di formare nanostrutture uniche che non sarebbero state immaginate solo pochi anni prima.

Un'altra nanostruttura di carbonio isolata è il grafene, l'elemento costitutivo della grafite, la cui esistenza era già stata ipotizzata¹⁸ e identificata sperimentalmente nel 1962 da Boehm,¹⁹ ma è solo nel 2004 quando è stato isolato e caratterizzato da Geim e Novoselov (con un metodo piuttosto particolare e rudimentale).²⁰ La famiglia del grafene comprende diverse nanostrutture simili che consistono in un singolo monostrato di grafene o alcuni monostrati di grafene. Nei confronti del grafene c'è stato un crescente interesse, questo ha portato a identificare altre nanoforme come i *nanosheet* di grafene (noti anche come punti quantici di grafene, o GQD), che sono costituiti da un monostrato o da pochi monostrati e hanno interessanti proprietà optoelettroniche.²¹ Questi nanoallotropi possono essere considerati membri dello stesso gruppo perché sono costituiti principalmente da atomi di carbonio sp^2 disposti in una rete esagonale. La struttura comune comporta che essi presentino alcune proprietà comuni, sebbene mostrino anche differenze significative a causa delle loro diverse dimensioni e forme. Hanno tutti livelli simili di conducibilità elettrica, resistenza meccanica, reattività chimica e proprietà ottiche.

Una delle maggiori differenze tra i diversi allotropi riguardano la loro disperdibilità nei solventi organici: C_{60} è nanostruttura solubile, il grafene è disperdibile in specifici solventi

organici. Molti degli altri materiali sono solo leggermente disperdibili in solventi organici, formando sospensioni instabili.

Un altro gruppo di nanostrutture di carbonio che è stato sviluppato in parallelo con le specie grafittiche (sp^2) discusse sopra riguarda i *Carbon Dots* (CD) e i nanodiamanti (ND). Questi ultimi sono costituiti principalmente da atomi di carbonio sp^3 tetraedrici, mentre i *nanodots* di carbonio contengono miscele di atomi di carbonio sp^3 e sp^2 in vari rapporti.

Data l'esistenza di un cospicuo numero di nanostrutture di carbonio che presentano anche particolari proprietà chimico-fisiche, esiste la necessità di doverle classificare. Sono state proposte diverse classificazioni in base al tipo predominante di legami covalenti che legano i loro atomi di C o in base alle caratteristiche morfologiche, ma l'approccio maggiormente seguito si basa sulla dimensionalità delle strutture carboniose.

Questo schema distingue le diverse nanostrutture di carbonio in tre categorie:

- I) 0D come fullereni, nanocipolle e nanodiamanti,
- II) 1D come nanotubi a parete singola o multipla e nanocorni
- III) 2D come il grafene.

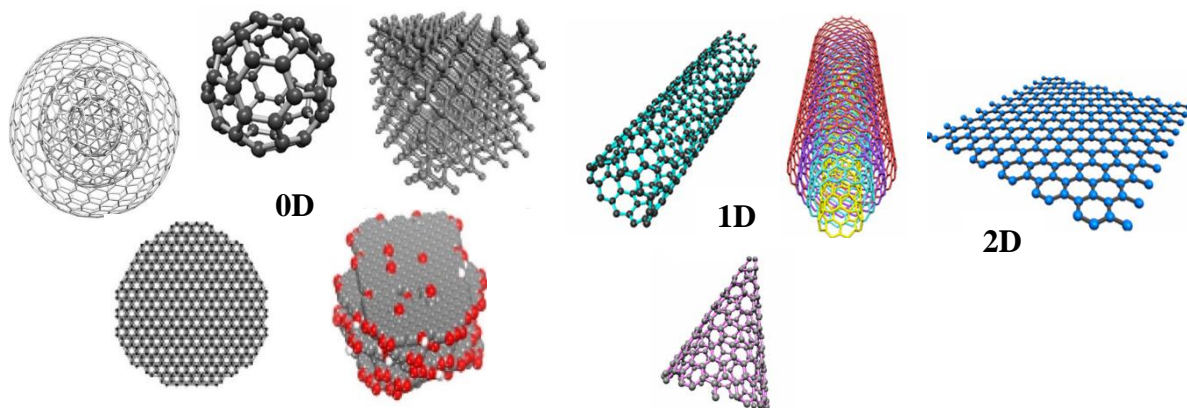


Figura 2 Nanoforme del carbonio: a) 0D nanocipolla, fullerene, nanodiamante, *Cdot*, *Gdot*; b) 1D nanotubi a parete singola e multipla, nanocorni; c) 2D grafene.

1.2 Fullereni

I fullereni sono delle gabbie cave chiuse costituite da atomi di carbonio ibridati sp^2 disposti in 12 pentagoni e un numero calcolabile di esagoni che dipende dal numero totale di atomi di carbonio. Un fullerene con $20+2n$ atomi di carbonio avrà n esagoni. Il numero dei pentagoni è predeterminato dalle forme chiuse dei fullereni e sarà sempre 12. Molto spesso quando si nomina il fullerene, la prima struttura che si pensa è il C_{60} che ha un diametro esterno di 0,71 nm e le sue proprietà chimiche sono molto simili a quelle di una molecola organica. Tuttavia, può anche essere considerata la più piccola nanostruttura di carbonio e un nanoallotropo del carbonio a dimensione zero (0D) rappresentativo.

La sua forma è quella di un icosaedro troncato contenente 12 pentagoni e 20 esagoni, i suoi atomi di carbonio sono ibridizzati sp^2 , con disposizione non planare ma bensì piramidale, risultando "*simil*" sp^3 come geometria. La presenza dei pentagoni è indispensabile poiché è grazie alla loro presenza che si producono le curvature e, conseguentemente, la chiusura della gabbia.

I fullereni sono prodotti dalla grafite mediante vaporizzazione utilizzando scariche ad arco e plasma,^{14b, 22} irradiazione laser,^{14a, 23} la pirolisi del naftalene²⁴ e mediante combustione controllata di idrocarburi,²⁵ tecnica questa usata per la produzione commerciale su larga scala di fullereni.²⁶ Utilizzando questi metodi i fullereni costituiscono solo una piccola porzione della quale il C_{60} è il più abbondante. La miscela dei fullereni viene isolata dalla fuliggine mediante semplice estrazione con benzene o toluene e, successivamente, i prodotti desiderati vengono isolati mediante cromatografia.²⁷ Questi sono i svantaggi della preparazione del fullerene.²⁸

Il metodo ideale per la produzione su larga scala del fullerene è con il metodo dalla combustione, che consiste nel reagire il benzene con una miscela di ossigeno e argon, in una serie di condizioni che includono diverse pressioni, temperature e rapporti carbonio-ossigeno. La resa dei fullereni, così come il rapporto $C_{70}:C_{60}$, dipende fortemente dalla modalità di funzionamento.^{25a}

Il fullerene è stato studiato in diversi campi della chimica, della biomedicina, nello sviluppo di celle solari, strumenti fotovoltaici, cosmetici, ecc. Il C_{60} possiede un'ampia gamma di proprietà affascinanti, come l'elevata conducibilità elettrica, l'ampia area superficiale specifica,

buona biocompatibilità, struttura stabile e buona capacità di adsorbimento di molecole organiche.²⁹

Per riuscire a sfruttare al meglio le proprietà di questo allotropo la strategia migliore è quella di funzionalizzarlo, e tra i vari metodi troviamo le reazioni di cicloaddizione [4+2], [3+2], [2+2],³⁰ le reazioni elettrofile come l'alogenazione,³¹ l'alchilazione, l'arilazione, l'ossidazione, la riduzione, l'addizione di radicali liberi,³² la metallazione e la polimerizzazione.³³ Il C₆₀ subisce varie addizioni nucleofile con nucleofili di carbonio, azoto, fosforo e ossigeno. Ad oggi le strategie sono diverse e ancora in espansione e spesso offrono spunto per la funzionalizzazione chimica delle altre nanoforme.

1.3 Nanocipolle

Le nanocipolle di carbonio (CNO) sono fullereni multistrato, di forma sferica o talvolta poliedrica. Sono composti in particolare da diversi strati sovrapposti di fogli di grafene sp². La disposizione di tali fogli *simil* cipolla ha fatto guadagnare loro il nome. Talvolta vengono chiamati anche "cipolle di carbonio" o "fullereni multi-strato". Generalmente presentano dimensioni tra 2 e 200 nm a seconda del percorso e delle condizioni di sintesi.³⁴ Sono stati identificati per la prima volta da Ugarte³⁵ in una miscela di nanotubi di carbonio dopo un forte irraggiamento con un fascio di elettroni.

Ad oggi sono riportati diversi metodi di produzione, ad esempio quantità macroscopiche vengono preparate riscaldando la fuliggine di carbonio sotto vuoto a 2100–2250 °C.³⁶ Le nanostrutture prodotte in questo modo hanno 2–8 gusci di grafene con diametri di 3–10 nm e varie forme non sferiche. I gruppi di Sano³⁷ e di Alexandrou³⁸ hanno indipendentemente prodotto strutture sferiche di alta qualità con diametri medi di 25–30 nm su una scala di milligrammi tramite una scarica ad arco tra elettrodi di grafite immersi nell'acqua.

Il metodo maggiormente usato per la produzione di CNO, proposto da Kuznetsov, si basa sulla ricottura di un'altra nanoforma del carbonio, i nanodiamanti³⁹ (ND), che hanno una dimensione media di 5 nm, ad alte temperature in atmosfera inerte sotto vuoto spinto. Il metodo così sviluppato permette una produzione su larga scala per la preparazione di queste strutture.⁴⁰ Sulla base delle varie vie di sintesi riportate, il diametro delle nanocipolle tende a fluttuare fermo restando l'elevato rapporto superficie/volume.⁴¹

La caratteristica struttura simmetrica a cipolla è dovuta alla rimozione degli energici legami pendenti che sono presenti lungo i bordi del minuscolo foglio di grafite. Ciò si traduce nell'indurre la conformazione (curvatura) e la chiusura della molecola del fullerene.⁴¹ Questa forza trainante è il fenomeno principale osservato nella formazione di altri grandi sistemi come i nanotubi di carbonio e i fullereni giganti.

Nei suoi studi iniziali, Ugarte ha riportato distanze tra gli strati di carbonio di 0,34 nm, simile alla distanza degli strati nella grafite pura.³⁵ In uno studio del 1995 è riportato che CNO come particelle grafite simili a cipolle mostrino un'ampia gamma di strutture, includendo esplicitamente morfologie che vanno da poliedriche a quasi sferiche nella sua definizione di CNO.⁴² Vale la pena ricordare che alcuni autori utilizzano il termine *onion-like carbons* (OLC), quando si fa riferimento ai CNO. La struttura della nanocipolla di carbonio è generalmente composta da anelli concentrici, di forma esagonale o pentagonale. Gli strati grafite presenti all'interno della struttura a cipolla sono costituiti da un numero consistente di difetti. Questi possono essere dovuti alla presenza di anelli di carbonio pentagonali o eptagonali. Così si può ottenere la formazione di cipolle cristalline o amorfe con forma quasi sferica.

Nonostante le proprietà uniche di queste CNO, non possono essere impiegate in molte aree di applicazione nella loro forma originaria. I CNO non modificati hanno una scarsa solubilità nei solventi a causa della loro aggregazione, che è il risultato di interazioni intermolecolari come le forze di van der Waals. In questo contesto, la funzionalizzazione è necessaria per migliorarne la solubilità e consentirne l'applicazione e la manipolazione. Difatti i CNO offrono una varietà di potenziali applicazioni, come la lubrificazione solida, la schermatura elettromagnetica, le celle a combustibile, la catalisi eterogenea, stoccaggio di gas ed energia e dispositivi elettro-ottici, o supercondensatori di dimensioni micrometriche ad altissima potenza,^{34a} grazie alla loro superficie esterna accessibile per gli ioni.

1.4 Nanoparticelle di Carbonio

All'interno del gruppo denominato nanoparticelle di carbonio (NPC), ricadono diversi allotropi del carbonio.⁴³ Per quanto questi siano molto discussi nella comunità scientifica vanno quantomeno trattati ed accennati. Nei NPC vi rientrano tre tipi di nanoparticelle che possiedono dimensioni inferiori a 10 nm,⁴⁴ e sono *Graphene Quantum Dots* (GQD)⁴⁴, *Carbon*

Quantum Dots (CQD)⁴⁵ e *Carbon Nanodots*⁴⁶ (CD) in **Figura 3**. Essi, grazie alle loro proprietà chimico-fisiche, alla biocompatibilità, alla fluorescenza,⁴⁷ alla facilità di sintesi e alle reazioni di post-funionalizzazione, trovano applicazione in molti campi^{47a} che spaziano dalla bioimmagine⁴⁸ alla catalisi.^{45, 49}

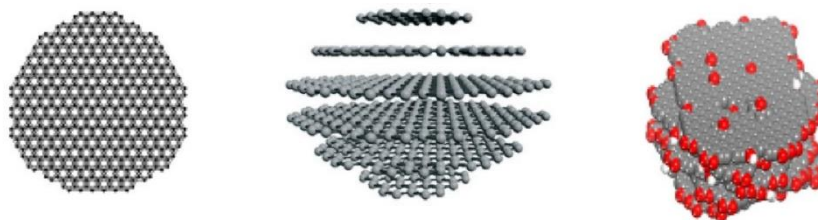


Figura 3 *Graphene Quantum Dots* (GQD), *Carbon Quantum Dots* (CQD) e *Carbon Nanodots* (CD)

I CD sono stati scoperti accidentalmente nel 2004 durante la purificazione di nanotubi di carbonio preparati da scariche ad arco di fuliggine, mediante elettroforesi su gel,⁵⁰ e ad oggi sono state sviluppate diverse vie sintetiche.⁵¹

I CD sono costituiti da un nucleo carbonioso, che è prevalentemente amorfo, contengono principalmente carbonio ibridato sp^3 ,⁴⁶ e una superficie ricca di gruppi funzionali polari,⁴⁶ ad esempio gruppi ossidrilici, carbossilici, ecc. A causa della presenza di questi gruppi sulla superficie, i CD sono solubili nei comuni solventi polari, compresa l'acqua. Il loro contenuto elementare è molto variabile, perché dipende sia dal tipo di materie prime che dal metodo sintetico impiegato. La caratteristica più significativa dei CD è la fotoluminescenza, che dipende dalle loro dimensioni, dalla lunghezza d'onda di eccitazione e dal tipo di funzionalizzazione della superficie.

I GQD e CQD sono composti principalmente da carbonio ibridizzato sp^2 .⁴⁴ Si possono ben descrivere come pochi strati di grafene impilati di dimensioni ridotte, mostrano confinamento quantistico e quindi c'è relazione tra la dimensione delle nanoparticelle e le lunghezze d'onda di emissione, il che le differenzia dai CD, i quali non mostrano confinamento quantistico e, conseguentemente, non c'è relazione tra la dimensione delle nanoparticelle e le lunghezze d'onda di emissione.^{45, 52}

I CD sono stati impiegati come sonde per il bioimaging in vitro e in vivo di cellule e tessuti grazie alla loro solubilità in acqua, alla stabilità in condizioni di elevata forza ionica e alla fluorescenza dipendente dall'eccitazione.^{48d} Alcuni tipi di CD sono stati utilizzati come sensori

per gli ioni metallici, come sensori pH nelle cellule e nei tessuti viventi e le biomolecole, che presentano un'elevata selettività e un basso limite di rilevamento.⁵³

1.5 Nanodiamanti

I nanodiamanti rappresentano un altro allotropo del carbonio dei quali già il nome stesso fornisce alcune informazioni. Essi sono costituiti da nanoparticelle di carbonio che presentano atomi ibridizzati sp^3 arrangiati in domini cristallini simili al diamante, e presentano diametri maggiori compresi tra 1 nm e 20 nm.⁵⁴ (Figura 4) Le dimensioni, la forma e la qualità dei nanodiamanti sono determinate dai metodi utilizzati nella loro produzione.⁵⁴ Il metodo più consolidato per produrre nanodiamanti su larga scala prevede la detonazione di una miscela esplosiva di composti contenenti carbonio come trinitrotoluene con la ciclonite.⁵⁵ I ND risultanti mostrano diametri di 4–5 nm e una distribuzione dimensionale relativamente stretta, e in genere comprendono fino al 75% della fuliggine risultante. Uno svantaggio di questa procedura è che i nanodiamanti tendono ad aggregarsi in agglomerati più grandi che non sono disperdibili in solventi organici o acqua e sono quindi difficili da purificare o manipolare. Questi agglomerati sono spesso rivestiti con uno strato di materiale grafítico, che complica ulteriormente la loro dispersione.⁵⁶ La superficie dei nanodiamanti è solitamente decorata con diversi gruppi funzionali organici, la cui identità dipende dalle condizioni chimiche applicate durante la purificazione. La loro presenza può essere dimostrata mediante spettroscopia infrarossa.

Il diamante è un materiale eccezionale sotto molti aspetti e il nanodiamante eredita la maggior parte delle proprietà superiori del diamante e le offre su scala nanometrica. Queste proprietà includono durezza, biocompatibilità,⁵⁷ proprietà ottiche e fluorescenza,⁵⁸ resistività elettrica, stabilità chimica⁵⁹ e resistenza agli ambienti difficili.⁶⁰ Tra le applicazioni i nanodiamanti sono stati utilizzati per diversi anni per la placcatura elettrolitica senza metalli, nella risonanza magnetica, nella cromatografia,⁶¹ e nella proteomica e spettrometria di massa.⁶²

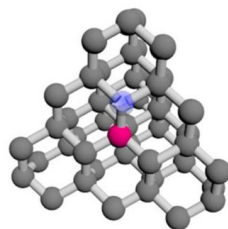


Figura 4 nanodiamante

1.6 Nanotubi di carbonio

Generalmente con il nome di nanotubi di carbonio ci si riferisce a un'ampia gamma di nanostrutture tubolari con strutture e forme simili, basati su un reticolo esagonale di atomi di carbonio sp^2 come il grafene.¹⁶ Tuttavia, nei nanotubi, i bordi del foglio di grafene sono fusi per formare un tubo cilindrico con “*high-aspect ratio*” o allungamento. Il CNT più semplice a una singola parete (SWCNT) ed un diametro di circa 0.7–2.0 nm e è lungo diversi μm , con uno spazio interno vuoto. I CNT possono anche essere a doppia parete (DWCNT)⁶³ o a parete multipla (MWNT) a seconda del numero di strati delle pareti nella struttura (**Figura 5**).⁶³

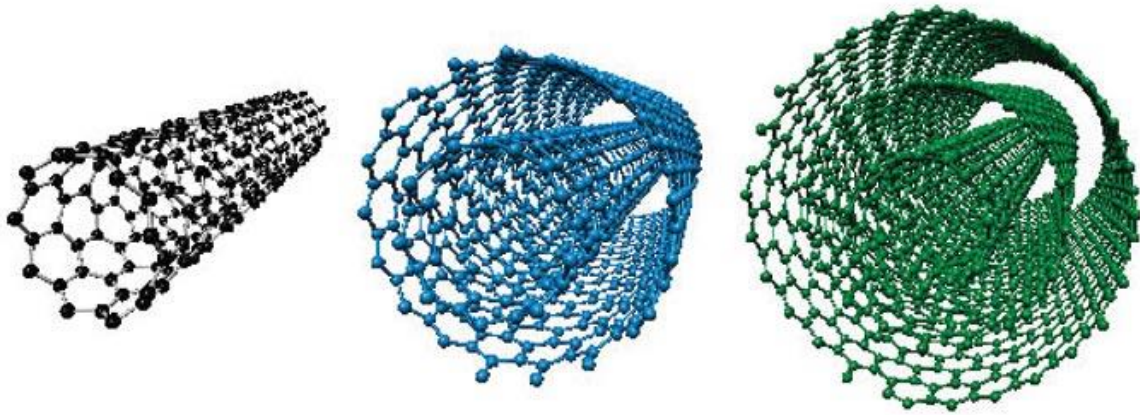


Figura 5 Nanotubi di carbonio, a) parete singola; b) doppia parete; c) multi parete. Preso da www.physicsworld.com

Il “*high-aspect ratio*” (ossia, il rapporto lunghezza/diametro) dei nanotubi di carbonio supera spesso 10.000 e, pertanto, i nanotubi di carbonio sono considerati i materiali più anisotropi mai prodotti. Oltre al diametro e alla lunghezza, la chiralità (l'angolo tra gli esagoni e l'asse dei nanotubi) è un altro parametro chiave. Infatti, a seconda della chiralità, gli atomi di carbonio che si trovano lungo la circonferenza del nanotubo possono essere disposti in diversi modi, e si trovano i modelli a poltrona, a zig-zag e chirali, in **Figura 6**

I CNT, così come per tutti gli altri allotropi che abbiamo visto e vedremo, non sono disperdibili in solventi organici o acqua ed in generale sono tenuti saldamente insieme in fasci da interazioni significative di van der Waals.⁶⁴ I CNT, pur presentando la stessa struttura di base del grafene,^{16a} presentano una sintesi del tutto differente. Esistono diversi metodi per la loro produzione.⁶⁵ Il più semplice si basa su una scarica ad arco tra due elettrodi di carbonio in una camera in atmosfera inerte.⁶⁶ La resa, la purezza e la qualità dei nanotubi formati con questo metodo sono determinate dal tipo e dalla pressione del gas inerte, che generalmente può essere

elio. In alcuni metodi è prevista l'introduzione nella camera di varie molecole organiche volatili per influenzare le proprietà dei nanotubi risultanti.⁶⁷ La produzione dei SWCNT si ottiene se gli elettrodi sono costituiti da grafite contenente nanoparticelle catalitiche di metalli come Ni, Fe, Co,^{16c} Pt e Rh, o loro leghe.⁶⁵ Le prime due procedure sono state introdotte da Iijima e Ichihashi^{16a, 16b} e da Bethune,^{16c} i quali hanno utilizzato nanoparticelle di cobalto come catalizzatori. I DWCNT sono stati prodotti anche con la tecnica di scarica ad arco in atmosfera di H₂ o Ar utilizzando una miscela di Ni, Co, Fe e S come catalizzatore.⁶⁸

Infine, il metodo più efficiente esistente per preparare i CNT è la deposizione chimica da vapore (CVD) su un catalizzatore metallico. Il vapore di carbonio è solitamente metano, etano, acetilene, etilene, una miscela H₂/CH₄ o etanolo, mentre il catalizzatore metallico è solitamente costituito da nanoparticelle di Fe, Co o Ni, o qualche lega di questi metalli. I vapori di carbonio fluiscono sulle nanoparticelle catalitiche e si decompongono termicamente⁶⁹ o per irradiazione al plasma,⁷⁰ fornendo atomi di carbonio per la costruzione di CNT dopo la nucleazione catalitica. I parametri più importanti che regolano la qualità, la resa, la purezza e le proprietà del prodotto CVD finale sono la composizione e la morfologia delle nanoparticelle catalitiche,^{69b} la fonte di carbonio, la natura del substrato e la temperatura di decomposizione.^{69c} I principali svantaggi della preparazione CNT riguardano le impurità di carbonio metallico e amorfo e la mancanza di controllo della chiralità.

La chiralità è una caratteristica strutturale dei nanotubi di carbonio espressa da indici (n, m) che determina il diametro del tubo e l'angolo di avvolgimento e definisce, tra l'altro, le proprietà elettroniche degli CNT, una leggera differenza negli indici di chiralità degli CNT può determinare una grossa differenza del loro carattere da metallico a semiconduttore (**Figura 6**).

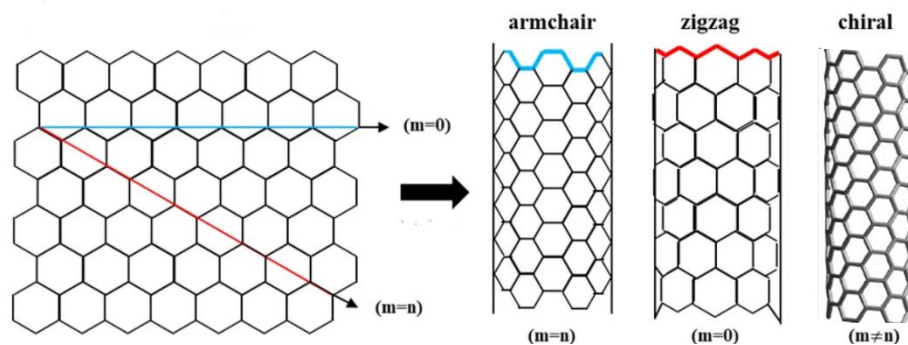


Figura 6 Avvolgimento singolo foglio di grafene per formare CNT armchair zigzag e chirale

Negli ultimi anni sono stati compiuti grandi progressi negli aspetti teorici e sperimentali della relazione chiralità-crescita.⁷¹ Il gruppo di Yang⁷² è riuscito a preparare SWCNT di una singola chiralità (12.6) con un'alta resa (92%) utilizzando il metodo CVD e una lega bimetallica a base di tungsteno come catalizzatore.

I CNT sono stati preparati mediante ablazione laser pulsata di un bersaglio di grafite in una camera in atmosfera controllata. Il target di grafite contiene solitamente nanoparticelle catalitiche di Ni o Co o una miscela dei due.⁷³

È possibile ottenere una grande varietà di CNT derivatizzati impiegando diversi approcci di funzionalizzazione. I CNT possono essere modificati con le seguenti strategie: funzionalizzazione dei difetti sulle pareti laterali e sui bordi, funzionalizzazione covalente delle pareti laterali (**Figura 7**).⁶³

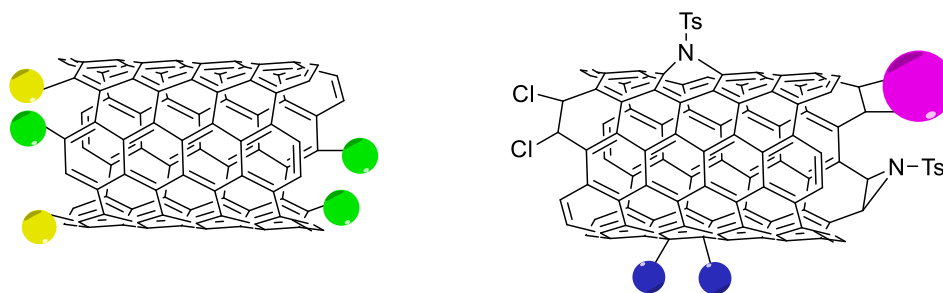


Figura 7 Punti di ancoraggio per la modifiche chimica dei CNT

Un altro approccio per la modifica dei CNT può essere tramite interazioni non covalenti e interazioni endoedriche. I CNT trovano applicazioni in diversi campi ad esempio nella elettronica come punte nella microscopia a forza atomica,⁷⁴ come elettrodi,⁴ nei transistor a effetto di campo,⁷⁵ come sensori (fisici o chimici), come supporto per catalizzatori,⁷⁶ nell'immagazzinamento dell'idrogeno,⁷⁷ come vettore per sistemi di somministrazione mirata di farmaci alle cellule viventi.⁷⁸

1.7 Nanocorni di carbonio

I *carbon nanohorns* o nanocorni di carbonio (NHs), sono stati scoperti da Iijima nel 1999 mentre studiava la formazione del CNT.⁷⁹ I *nanohorn* sono strutture coniche-tubolari costituite da un foglio grafenico di atomi di carbonio sp^2 , aventi diametri di 1–2 nm alle punte e 4–5 nm alla base del cono.⁸⁰ Di solito essi si associano in grandi aggregati sferici aventi un diametro

di circa 60-100 nm e ricordano fiori di dalia.⁸⁰ In un certo senso, possono essere considerati un sottoinsieme ad “*high-aspect ratio*” dei fullereni a causa della presenza nel vertice della struttura conica di una gabbia chiusa simil-fullerenica, ma allo stesso tempo la loro forma allungata è un richiamo strutturale ai nanotubi di carbonio a parete singola. I NHs sono costruiti da anelli pentagonali, esagonali ed eptagonali, e questa combinazione si traduce in una chimica ricca e varia. In effetti, i nanocorni vengono studiati come sostituti dei nanotubi in una serie di campi, in particolare nella somministrazione di farmaci, nello stoccaggio di gas e nei supercondensatori.⁸¹

I *nanohorn* di carbonio rispetto ai nanotubi, non necessitano di catalizzatori metallici per la sintesi e la loro produzione massiva a temperatura ambiente. Ciò permette di ottenerli puri, rendendoli ottimi candidati per investigarne al meglio le loro proprietà e applicazioni.⁸²

Tutti gli attuali metodi di sintesi dei NHs prevedono la somministrazione di energia su un bersaglio di carbonio sufficiente a vaporizzarne e ristrutturarne gli atomi che evaporano, seguita da un rapido *spegnimento*, normalmente con un gas inerte.⁸² Ad esempio NHs sono prodotti mediante ablazione con laser di CO₂ di un bersaglio di grafite a temperatura ambiente o una tecnica che prevede la scarica ad arco.⁸³ È stato riportato che quando si utilizza quest’ultima la dimensione degli aggregati NHs è inferiore rispetto al caso degli aggregati di NHs formati dall’ablazione laser CO₂.⁸⁴

I NHs prodotti in generale presentano un massimo del 15% di sottoprodotti costituiti principalmente da particelle micrometriche di grafite, fullereni e cipolle giganti di carbonio, con un po' di carbonio amorfo, sempre a seconda della via di sintetica seguita. Alcune impurità, come le sfere di grafite giganti, possono essere eliminate in larga misura preriscaldando la fonte di carbonio prima della sintesi.⁸² Per molte applicazioni, quindi, non è necessaria alcuna fase di purificazione o, al massimo, una semplice ricottura termica. È stato riscontrato che la struttura dei singoli NHs e la dimensione degli aggregati possono essere influenzati dal tipo e dalla pressione del gas ambiente utilizzato nell’ablazione laser.

Per questa nanoforma di carbonio, così come per tutti gli altri allotropi, la funzionalizzazione è un metodo essenziale per introdurre una varietà di unità funzionali sulla superficie esterna. Ciò migliora la solubilità e la manipolazione nei comuni solventi. La modifica chimica dei NHs segue due vie principali: a) attacco covalente di gruppi funzionali attraverso la formazione di legami stabili sullo scheletro dei CNH; b) interazioni non covalenti come le interazioni π - π e/o interazioni elettrostatiche con le pareti esterne.

Una delle prime funzionalizzazioni covalenti prevede l'ossidazione delle estremità coniche dei NHs per introdurre specie ossigenate, principalmente sotto forma di unità carbossiliche, che permettono ulteriori modifiche chimiche. Tra queste procedure troviamo trattamento con HNO_3 concentrato,⁸⁵ un trattamento termico in presenza di O_2 ,⁸⁶ o l'ossidazione assistita dalla luce in presenza di H_2O_2 .⁸⁷

Sulla base dell'esperienza dalla funzionalizzazione dei CNT, sono state sviluppate e avanzate diverse metodologie per la modifica, ad esempio, fluorurazione diretta dei NHs in presenza di fluoro elementare.⁸⁸ Un'altra reazione per la loro funzionalizzazione è rappresentata dalla cicloaddizione 1,3-dipolare di azometilnidi, generate in situ dalla condensazione termica di aldeidi e α -amminoacidi, che crea unità pirrolidiniche fuse sulle pareti laterali dei NHs,⁸⁹ fornendo materiali funzionalizzati altamente disperdibili.⁹⁰

1.8 Grafene

Il grafene è un materiale molto abbondante perché è l'elemento costitutivo della grafite naturale. Ogni atomo di carbonio in un foglio di grafene è collegato a tre atomi di carbonio vicini da legami σ covalenti, creando un robusto reticolo a nido d'ape. Il grafene è attualmente il materiale più resistente conosciuto. Gli orbitali p non ibridati degli atomi di carbonio sono orientati perpendicolarmente alla struttura planare del foglio di grafene e interagiscono tra loro per formare la banda π semi-piena che conferisce al grafene il suo carattere aromatico.

Le tipiche immagini TEM dei monostrati di grafene li mostrano come pellicole trasparenti sul substrato di supporto, mentre le immagini HRTEM mostrano chiaramente il reticolo esagonale (**Figura 8**).^{1a}

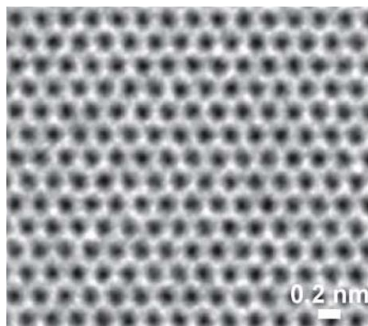


Figura 8 HRTEM immagine di un singolo foglio di grafene monostrato.¹

La qualità del grafene dipende dal metodo con cui è stato prodotto; i metodi che producono materiale di qualità superiore sono generalmente più costosi. Il grafene di bassa qualità normalmente mostra una scarsa conduttività elettrica o resistenza meccanica a causa di difetti o della presenza siti ossigenati.

I monostrati di grafene possono essere isolati mediante esfoliazione liquida della grafite per mezzo di ultrasuoni in specifici solventi organici ad esempio, riportate preparazioni di dispersioni di grafene in *N*-metil-2-pirrolidone,⁹¹ piridina, dimetilformammide, e oDCB,⁹² delle volte i tensioattivi vengono utilizzati per stabilizzare il grafene in sospensioni liquide.⁹³ L'uniformità del materiale di partenza, cioè della grafite, insieme alla natura semplice e blanda dell'ultrasonificazione conferisce ai protocolli di esfoliazione liquida due vantaggi chiave: (i) producono materiale con poche o nessuna impurezze come nanoparticelle catalitiche o carbonio amorfo e (ii) le nanoplacche di grafene risultanti sono prive di difetti e di alta qualità. Il loro principale svantaggio è la formazione simultanea di nanostrutture di carbonio multistrato insieme a monostrati di grafene, che richiede l'uso di tecniche specializzate per isolare monostrati di grafene relativamente puri.

Un altro metodo per isolare i fogli di grafene prevede l'esfoliazione ossidativa con formazione di ossido di grafene (GO) e poi successiva riduzione, tramite diverse tecniche, come la ricottura termica o per mezzo di agenti riducenti come idrazina o idruri, per ottenere l'ossido di grafene ridotto (rGO). L'ossidazione aggiunge gruppi epossidici, carbossilici e idrossilici alla superficie del grafene, ma nel processo di riduzione non tutti i gruppi ossigenati inseriti vengono rimossi e soprattutto i difetti creati rimangono; quindi, la qualità del prodotto finale è inferiore a quella di partenza.

Tra i diversi usi utilizzarlo nei sistemi a semiconduttori, il gruppo di Schwierz ha realizzato un transistor al grafene.⁹⁴ Una delle principali applicazioni dei materiali in grafene già disponibili riguarda i nanocompositi polimerici, ottenuti incorporando grafene (come nano-carica) nella matrice polimerica di base.⁹⁵ A settembre 2021 è stata avviata la prima produzione in serie di un'automobile elettrica con batteria al grafene.⁹⁶

Grazie alle sue proprietà elettriche e strutturali, il grafene è considerato un conduttore trasparente e flessibile, molto promettente per numerose applicazioni di materiali/dispositivi, come le celle solari,⁹⁷ i diodi a emissione luminosa (LED),⁹⁸ i pannelli tattili e le finestre o i telefoni intelligenti.⁹⁹ È stato impiegato con successo per migliorare le proprietà meccaniche di materiali solidi, come nel rivestimento di plastica epossidica, aumentando in modo

significativo il modulo di Young del materiale finale.¹⁰⁰ Sono stati prodotti e testati con successo transistor basati sul grafene, stabilendo lo stato dell'arte dei transistor al grafene.¹⁰¹ La grande sfida che ci si pone davanti è quella di riuscire a sfruttare al meglio le potenzialità di tutti questi allotropi del carbonio. Il miglior modo per utilizzare al meglio i nanomateriali può essere ottenuto solo mediante una loro dispersione stabile. La funzionalizzazione è un metodo possibile. L'obiettivo è riuscire a derivatizzare questi nanomateriali in modo che le loro straordinarie proprietà possano essere mantenute.¹⁰² La funzionalizzazione delle NFC è uno dei temi più salienti per le loro applicazioni; la modifica chimica rimane un'importante area di ricerca nella scienza dei nanomateriali.

Bibliografia

1. (a) Meyer, J. C.; Kisielowski, C.; Erni, R.; Rossell, M. D.; Crommie, M. F.; Zettl, A., Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes. *Nano Lett.* **2008**, *8* (11), 3582-3586; (b) Balandin, A. A., Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature Materials* **2011**, *10* (8), 569-581.
2. Tagmatarchis, N., *Advances in carbon nanomaterials: Science and applications*. CRC Press: 2012.
3. (a) Jariwala, D.; Sangwan, V. K.; Lauhon, L. J.; Marks, T. J.; Hersam, M. C., Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (7), 2824-2860; (b) Georgakilas, V.; Perman, J. A.; Tucek, J.; Zboril, R., Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (11), 4744-4822.
4. Lee, S. W.; Gallant, B. M.; Byon, H. R.; Hammond, P. T.; Shao-Horn, Y., Nanostructured carbon-based electrodes: bridging the gap between thin-film lithium-ion batteries and electrochemical capacitors. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4* (6), 1972-1985.
5. Bhong, S. Y.; More, N.; Choppadandi, M.; Kapusetti, G., Review on carbon nanomaterials as typical candidates for orthopaedic coatings. *SN Applied Sciences* **2019**, *1* (1), 76.
6. Singh, A., Carbon nanofiber in cosmetics. *Carbon Nanofibers: Fundamentals and Applications* **2021**, 341-363.
7. Ray, S. S.; Gusain, R.; Kumar, N., *Carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification: Fundamentals and applications*. Elsevier: 2020.
8. Gavalas, V. G.; Chaniotakis, N. A., [60] Fullerene-mediated amperometric biosensors. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *409* (1-2), 131-135.
9. Shih, J.-S.; Chao, Y.-C.; Sung, M.-F.; Gau, G.-J.; Chiou, C.-S., Piezoelectric crystal membrane chemical sensors based on fullerene C60. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2001**, *76* (1-3), 347-353.
10. (a) Melechko, A. V.; Merkulov, V. I.; McKnight, T. E.; Guillorn, M. A.; Klein, K. L.; Lowndes, D. H.; Simpson, M. L., Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97* (4), 041301; (b) Inagaki, M.; Yang, Y.; Kang, F., Carbon Nanofibers Prepared via Electrospinning. *Adv. Mater.* **2012**,

24 (19), 2547-2566; (c) Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P., Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General* **2003**, 253 (2), 337-358.

11. Petersen, R., Carbon fiber biocompatibility for implants. *Fibers* **2016**, 4 (1), 1.

12. Tang, D. Z. In *The application of carbon fiber materials in sports equipment*, Applied Mechanics and Materials, Trans Tech Publ: 2014; pp 613-616.

13. Olah, G. A.; Prakash, G. S.; Goeppert, A., Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (33), 12881-12898.

14. (a) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, 318 (6042), 162-163; (b) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R., Solid C60: a new form of carbon. *Nature* **1990**, 347 (6291), 354-358.

15. Ruoff, R.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C., Solubility of fullerene (C60) in a variety of solvents. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97 (13), 3379-3383.

16. (a) Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, 354 (6348), 56-58; (b) Iijima, S.; Ichihashi, T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **1993**, 363 (6430), 603-605; (c) Bethune, D. S.; Kiang, C. H.; de Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R., Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* **1993**, 363 (6430), 605-607.

17. Lai, Y.-Y.; Cheng, Y.-J.; Hsu, C.-S., Applications of functional fullerene materials in polymer solar cells. *Energy & Environmental Science* **2014**, 7 (6), 1866-1883.

18. Wallace, P. R., The band theory of graphite. *Physical review* **1947**, 71 (9), 622.

19. Boehm, H.; Clauss, A.; Fischer, G.; Hofmann, U., Dünnsche Kohlenstoff-Folien. *Zeitschrift Für Naturforschung B* **1962**, 17 (3), 150-153.

20. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.-e.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films. *science* **2004**, 306 (5696), 666-669.

21. Falkovsky, L. A. In *Optical properties of graphene*, Journal of Physics: conference series, IOP Publishing: 2008; p 012004.

22. (a) Parker, D. H.; Wurz, P.; Chatterjee, K.; Lykke, K. R.; Hunt, J. E.; Pellin, M. J.; Hemminger, J. C.; Gruen, D. M.; Stock, L. M., High-yield synthesis, separation, and mass-spectrometric characterization of fullerenes C60 to C266. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (20), 7499-7503; (b) Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Taylor, R., Preparation and UV / visible spectra of fullerenes C60 and C70. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 177 (4), 394-398.

23. Kroto, H., Space, Stars, C60, and Soot. *Science* **1988**, 242 (4882), 1139-1145.

24. Taylor, R.; Langley, G. J.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M., Formation of C₆₀ by pyrolysis of naphthalene. *Nature* **1993**, *366* (6457), 728-731.
25. (a) Howard, J. B.; McKinnon, J. T.; Makarovskiy, Y.; Lafleur, A. L.; Johnson, M. E., Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in flames. *Nature* **1991**, *352* (6331), 139-41; (b) Homann, K.-H., Fullerenes and Soot Formation—New Pathways to Large Particles in Flames. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (18), 2434-2451.
26. Murayama, H.; Tomonoh, S.; Alford, J. M.; Karpuk, M. E., Fullerene Production in Tons and More: From Science to Industry. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **2005**, *12* (1-2), 1-9.
27. Lieber, C. M.; Chen, C.-C., Preparation of Fullerenes and Fullerene-Based Materials. In *Solid State Physics*, Ehrenreich, H.; Spaepen, F., Eds. Academic Press: 1994; Vol. 48, pp 109-148.
28. (a) Anctil, A.; Babbitt, C. W.; Raffaele, R. P.; Landi, B. J., Material and Energy Intensity of Fullerene Production. *Environmental Science & Technology* **2011**, *45* (6), 2353-2359; (b) Mojica, M.; Alonso, J. A.; Méndez, F., Synthesis of fullerenes. *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26* (7), 526-539.
29. Giacalone, F.; Martín, N., New concepts and applications in the macromolecular chemistry of fullerenes. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (38), 4220-4248.
30. Bingel, C., Cyclopropanierung von Fullerenen. *Chem. Ber.* **1993**, *126* (8), 1957-1959.
31. (a) Khakina, E. A.; Troshin, P. A., Halogenated fullerenes as precursors for the synthesis of functional derivatives of C₆₀ and C₇₀. *Russian Chemical Reviews* **2017**, *86* (9), 805; (b) Khakina, E. A.; Kraevaya, O. g. A.; Popova, M. L.; Peregudov, A. S.; Troyanov, S. I.; Chernyak, A. V.; Martynenko, V. M.; Kulikov, A. V.; Schols, D.; Troshin, P. A., Synthesis of different types of alkoxy fullerene derivatives from chlorofullerene C₆₀Cl₆. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2017**, *15* (4), 773-777; (c) Yurkova, A. A.; Khakina, E. A.; Troyanov, S. I.; Chernyak, A.; Shmygleva, L.; Peregudov, A. S.; Martynenko, V. M.; Dobrovolskiy, Y. A.; Troshin, P. A., Arbuzov chemistry with chlorofullerene C₆₀Cl₆: a powerful method for selective synthesis of highly functionalized [60]fullerene derivatives. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (71), 8916-8918; (d) Kornev, A. B.; Khakina, E. A.; Troyanov, S. I.; Kushch, A. A.; Peregudov, A.; Vasilchenko, A.; Deryabin, D. G.; Martynenko, V. M.; Troshin, P. A., Facile preparation of amine and amino acid adducts of [60]fullerene using chlorofullerene C₆₀Cl₆ as a precursor. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (44), 5461-5463; (e) Khakina, E. A.; Yurkova, A. A.; Peregudov, A. S.; Troyanov, S. I.; Trush, V. V.; Vovk, A. I.; Mumyatov, A. V.; Martynenko, V. M.; Balzarini, J.; Troshin, P. A., Highly selective reactions of C₆₀Cl₆ with thiols for the synthesis of functionalized [60]fullerene derivatives. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (57), 7158-7160.

32. Bahr, J. L.; Tour, J. M., Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (11), 3823-3824.
33. Hirsch, A. B., M.; Wudl, F., Fullerenes: Chemistry and Reactions. . Wiley **2005**.
34. (a) Pech, D.; Brunet, M.; Durou, H.; Huang, P.; Mochalin, V.; Gogotsi, Y.; Taberna, P.-L.; Simon, P., Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5* (9), 651-654; (b) Rettenbacher, A. S.; Elliott, B.; Hudson, J. S.; Amirkhanian, A.; Echegoyen, L., Preparation and Functionalization of Multilayer Fullerenes (Carbon Nano-Onions). *Chem.–Eur. J* **2006**, *12* (2), 376-387; (c) Butenko, Y. V.; Krishnamurthy, S.; Chakraborty, A. K.; Kuznetsov, V. L.; Dhanak, V. R.; Hunt, M. R. C.; Šiller, L., Photoemission study of onionlike carbons produced by annealing nanodiamonds. *Physical Review B* **2005**, *71* (7), 075420.
35. Ugarte, D., Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature* **1992**, *359* (6397), 707-709.
36. de Heer, W. A.; Ugarte, D., Carbon onions produced by heat treatment of carbon soot and their relation to the 217.5 nm interstellar absorption feature. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *207* (4), 480-486.
37. (a) Sano, N.; Wang, H.; Chhowalla, M.; Alexandrou, I.; Amaratunga, G. A. J., Synthesis of carbon 'onions' in water. *Nature* **2001**, *414* (6863), 506-507; (b) Sano, N.; Wang, H.; Alexandrou, I.; Chhowalla, M.; Teo, K. B. K.; Amaratunga, G. A. J.; Iimura, K., Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92* (5), 2783-2788.
38. Alexandrou, I.; Wang, H.; Sano, N.; Amaratunga, G. A. J., Structure of carbon onions and nanotubes formed by arc in liquids. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *120* (2), 1055-1058.
39. Kuznetsov, V. L.; Chuvilin, A. L.; Butenko, Y. V.; Mal'kov, I. Y.; Titov, V. M., Onion-like carbon from ultra-disperse diamond. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *222* (4), 343-348.
40. Ugarte, D., High-temperature behaviour of “fullerene black”. *Carbon* **1994**, *32* (7), 1245-1248.
41. Bartelmess, J.; Giordani, S., Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2014**, *5*, 1980-1998.
42. Ugarte, D., Onion-like graphitic particles. *Carbon* **1995**, *33* (7), 989-993.
43. (a) Zhang, B. T.; Zheng, X.; Li, H. F.; Lin, J. M., Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: a review. *Anal. Chim. Acta* **2013**, *784*, 1-17; (b) Baker,

S. N.; Baker, G. A., Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49* (38), 6726-44.

44. Ponomarenko, L. A.; Schedin, F.; Katsnelson, M. I.; Yang, R.; Hill, E. W.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K., Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots. *Science* **2008**, *320* (5874), 356-358.

45. Wang, Y.; Hu, A., Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (34), 6921-6939.

46. Li, H.; Kang, Z.; Liu, Y.; Lee, S.-T., Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (46), 24230-24253.

47. (a) Li, L.-s.; Yan, X., Colloidal Graphene Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1* (17), 2572-2576; (b) Yan, X.; Cui, X.; Li, B.; Li, L.-s., Large, Solution-Processable Graphene Quantum Dots as Light Absorbers for Photovoltaics. *Nano Lett.* **2010**, *10* (5), 1869-1873.

48. (a) Zhu, S.; Zhang, J.; Tang, S.; Qiao, C.; Wang, L.; Wang, H.; Liu, X.; Li, B.; Li, Y.; Yu, W.; Wang, X.; Sun, H.; Yang, B., Surface Chemistry Routes to Modulate the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots: From Fluorescence Mechanism to Up-Conversion Bioimaging Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (22), 4732-4740; (b) Zhu, S.; Zhang, J.; Qiao, C.; Tang, S.; Li, Y.; Yuan, W.; Li, B.; Tian, L.; Liu, F.; Hu, R.; Gao, H.; Wei, H.; Zhang, H.; Sun, H.; Yang, B., Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (24), 6858-6860; (c) Zhang, M.; Bai, L.; Shang, W.; Xie, W.; Ma, H.; Fu, Y.; Fang, D.; Sun, H.; Fan, L.; Han, M.; Liu, C.; Yang, S., Facile synthesis of water-soluble, highly fluorescent graphene quantum dots as a robust biological label for stem cells. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (15), 7461-7467; (d) Konstantatos, G.; Badioli, M.; Gaudreau, L.; Osmond, J.; Bernechea, M.; de Arquer, F. P. G.; Gatti, F.; Koppens, F. H. L., Hybrid graphene-quantum dot phototransistors with ultrahigh gain. *Nature Nanotechnology* **2012**, *7* (6), 363-368.

49. Zhuo, S.; Shao, M.; Lee, S.-T., Upconversion and Downconversion Fluorescent Graphene Quantum Dots: Ultrasonic Preparation and Photocatalysis. *ACS Nano* **2012**, *6* (2), 1059-1064.

50. Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; Ploehn, H. J.; Gearheart, L.; Raker, K.; Scrivens, W. A., Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (40), 12736-12737.

51. (a) Ming, H.; Ma, Z.; Liu, Y.; Pan, K.; Yu, H.; Wang, F.; Kang, Z., Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property. *Dalton Transactions* **2012**, *41* (31), 9526-9531; (b) Sun, Y.-P.; Zhou, B.; Lin, Y.; Wang, W.; Fernando, K. A. S.; Pathak, P.; Mezziani, M. J.; Harruff, B. A.; Wang, X.; Wang, H.; Luo, P.

G.; Yang, H.; Kose, M. E.; Chen, B.; Veca, L. M.; Xie, S.-Y., Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (24), 7756-7757.

52. (a) Cayuela, A.; Soriano, M. L.; Carrillo-Carrión, C.; Valcárcel, M., Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (7), 1311-1326; (b) Li, X.; Rui, M.; Song, J.; Shen, Z.; Zeng, H., Carbon and Graphene Quantum Dots for Optoelectronic and Energy Devices: A Review. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (31), 4929-4947.

53. Bartolomei, B.; Bogó, A.; Amato, F.; Ragazzon, G.; Prato, M., Nuclear Magnetic Resonance Reveals Molecular Species in Carbon Nanodot Samples Disclosing Flaws. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (20), e202200038.

54. Baidakova, M., New prospects and frontiers of nanodiamond clusters. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40* (20), 6300.

55. (a) Shenderova, O. A.; Gruen, D. M., *Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications*. William Andrew: 2012; (b) Dolmatov, V. Y., Detonation synthesis ultradispersed diamonds: properties and applications. *Russian Chemical Reviews* **2001**, *70* (7), 607-626; (c) Danilenko, V. V., On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. Springer: 2004; Vol. 46, pp 595-599.

56. Krueger, A., Diamond nanoparticles: jewels for chemistry and physics. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (12), 2445-2449.

57. Fusco, L.; Avitabile, E.; Armuzza, V.; Orecchioni, M.; Istif, A.; Bedognetti, D.; Da Ros, T.; Delogu, L. G., Impact of the surface functionalization on nanodiamond biocompatibility: A comprehensive view on human blood immune cells. *Carbon* **2020**, *160*, 390-404.

58. Aleksenskii, A.; Osipov, V. Y.; Vul', A. Y.; Ber, B. Y.; Smirnov, A.; Melekhin, V.; Adriaenssens, G.; Iakoubovskii, K., Optical properties of nanodiamond layers. *Physics of the solid State* **2001**, *43*, 145-150.

59. Nunn, N.; Torelli, M.; McGuire, G.; Shenderova, O., Nanodiamond: a high impact nanomaterial. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2017**, *21* (1), 1-9.

60. (a) Schrand, A. M.; Hens, S. A. C.; Shenderova, O. A., Nanodiamond particles: properties and perspectives for bioapplications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2009**, *34* (1-2), 18-74; (b) Mochalin, V. N.; Shenderova, O.; Ho, D.; Gogotsi, Y., The properties and applications of nanodiamonds. *Nature nanotechnology* **2012**, *7* (1), 11-23.

61. Spitsyn, B.; Denisov, S.; Skorik, N.; Chopurova, A.; Parkaeva, S.; Belyakova, L.; Larionov, O., The physical-chemical study of detonation nanodiamond application in adsorption and chromatography. *Diamond Relat. Mater.* **2010**, *19* (2-3), 123-127.

62. Mitev, D. P.; Townsend, A. T.; Paull, B.; Nesterenko, P. N., Screening of elemental impurities in commercial detonation nanodiamond using sector field inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of Materials Science* **2014**, *49*, 3573-3591.
63. Muramatsu, H.; Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Endo, M.; Yonemoto, A.; Arikai, H.; Okino, F.; Touhara, H., Fluorination of double-walled carbon nanotubes. *Chem. Commun.* **2005**, (15), 2002-2004.
64. (a) Dai, H., Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35* (12), 1035-1044; (b) Bahr, J. L.; Mickelson, E. T.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M., Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents? *Chem. Commun.* **2001**, (2), 193-194; (c) Agnihotri, S.; Mota, J. P. B.; Rostam-Abadi, M.; Rood, M. J., Structural Characterization of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles by Experiment and Molecular Simulation. *Langmuir* **2005**, *21* (3), 896-904.
65. Prasek, J.; Drbohlavova, J.; Chomoucka, J.; Hubalek, J.; Jasek, O.; Adam, V.; Kizek, R., Methods for carbon nanotubes synthesis. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (40), 15872-15884.
66. Journet, C.; Maser, W. K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; de la Chapelle, M. L.; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J. E., Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature* **1997**, *388* (6644), 756-758.
67. Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M., Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* **1992**, *358* (6383), 220-222.
68. Hutchison, J. L.; Kiselev, N. A.; Krinichnaya, E. P.; Krestinin, A. V.; Loutfy, R. O.; Morawsky, A. P.; Muradyan, V. E.; Obratsova, E. D.; Sloan, J.; Terekhov, S. V.; Zakharov, D. N., Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method. *Carbon* **2001**, *39* (5), 761-770.
69. (a) Steiner III, S. A.; Baumann, T. F.; Bayer, B. C.; Blume, R.; Worsley, M. A.; MoberlyChan, W. J.; Shaw, E. L.; Schlögl, R.; Hart, A. J.; Hofmann, S., Nanoscale zirconia as a nonmetallic catalyst for graphitization of carbon and growth of single-and multiwall carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (34), 12144-12154; (b) Szabó, A.; Perri, C.; Csató, A.; Giordano, G.; Vuono, D.; Nagy, J. B., Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials. *Materials* **2010**, *3* (5), 3092-3140; (c) Liu, Z.; Jiao, L.; Yao, Y.; Xian, X.; Zhang, J., Aligned, Ultralong Single-Walled Carbon Nanotubes: From Synthesis, Sorting, to Electronic Devices. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (21), 2285-2310.
70. Lim, S.; Luo, Z.; Shen, Z.; Lin, J., Plasma-Assisted Synthesis of Carbon Nanotubes. *Nanoscale Research Letters* **2010**, *5* (9), 1377.
71. (a) Artyukhov, V. I.; Penev, E. S.; Yakobson, B. I., Why nanotubes grow chiral. *Nature Communications* **2014**, *5* (1), 4892; (b) Ding, F.; Harutyunyan, A. R.; Yakobson, B. I.,

Dislocation theory of chirality-controlled nanotube growth. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106* (8), 2506-2509.

72. Yang, F.; Wang, X.; Zhang, D.; Yang, J.; Luo, D.; Xu, Z.; Wei, J.; Wang, J.-Q.; Xu, Z.; Peng, F.; Li, X.; Li, R.; Li, Y.; Li, M.; Bai, X.; Ding, F.; Li, Y., Chirality-specific growth of single-walled carbon nanotubes on solid alloy catalysts. *Nature* **2014**, *510* (7506), 522-524.

73. Dai, H.; Rinzler, A. G.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E., Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260* (3), 471-475.

74. Romanishina, S. A.; Barchukov, D. A.; Slobodyan, S. M. In *The Stability of Single-Walled Carbon Nanotube: Lyapunov Function for Probe Needle*, 2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), 16-18 April 2019; 2019; pp 21-25.

75. Freitag, M.; Johnson, A. T.; Kalinin, S. V.; Bonnell, D. A., Role of Single Defects in Electronic Transport through Carbon Nanotube Field-Effect Transistors. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89* (21), 216801.

76. Mercadante, A.; Campisciano, V.; Morena, A.; Valentino, L.; La Parola, V.; Aprile, C.; Gruttadauria, M.; Giacalone, F., Catechol-Functionalized Carbon Nanotubes as Support for Pd Nanoparticles: a Recyclable System for the Heck Reaction. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *2022* (38), e202200497.

77. Dillon, A. C.; Jones, K. M.; Bekkedahl, T. A.; Kiang, C. H.; Bethune, D. S.; Heben, M. J., Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* **1997**, *386* (6623), 377-379.

78. Seyfoori, A.; Sarfarazijami, S.; Seyyed Ebrahimi, S. A., pH-responsive carbon nanotube-based hybrid nanogels as the smart anticancer drug carrier. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology* **2019**, *47* (1), 1437-1443.

79. Iijima, S.; Yudasaka, M.; Yamada, R.; Bandow, S.; Suenaga, K.; Kokai, F.; Takahashi, K., Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *309* (3), 165-170.

80. Jorio, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., *Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*. Springer: 2008; Vol. 111.

81. Zhu, S.; Xu, G., Single-walled carbon nanohorns and their applications. *Nanoscale* **2010**, *2* (12), 2538-2549.

82. Karousis, N.; Suarez-Martinez, I.; Ewels, C. P.; Tagmatarchis, N., Structure, properties, functionalization, and applications of carbon nanohorns. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (8), 4850-4883.

83. Wang, H.; Chhowalla, M.; Sano, N.; Jia, S.; Amaratunga, G., Large-scale synthesis of single-walled carbon nanohorns by submerged arc. *Nanotechnology* **2004**, *15* (5), 546.
84. Poretzky, A. A.; Styers-Barnett, D. J.; Rouleau, C. M.; Hu, H.; Zhao, B.; Ivanov, I. N.; Geohegan, D. B., Cumulative and continuous laser vaporization synthesis of single wall carbon nanotubes and nanohorns. *Appl. Phys. A* **2008**, *93*, 849-855.
85. Aryee, E.; Dalai, A. K.; Adjaye, J., Functionalization and Characterization of Carbon Nanohorns (CNHs) for Hydrotreating of Gas Oils. *Top. Catal.* **2014**, *57* (6), 796-805.
86. Yang, C. M.; Noguchi, H.; Murata, K.; Yudasaka, M.; Hashimoto, A.; Iijima, S.; Kaneko, K., Highly ultramicroporous single-walled carbon nanohorn assemblies. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (7), 866-870.
87. Zhang, M.; Yudasaka, M.; Ajima, K.; Miyawaki, J.; Iijima, S., Light-assisted oxidation of single-wall carbon nanohorns for abundant creation of oxygenated groups that enable chemical modifications with proteins to enhance biocompatibility. *ACS nano* **2007**, *1* (4), 265-272.
88. Hattori, Y.; Kanoh, H.; Okino, F.; Touhara, H.; Kasuya, D.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Kaneko, K., Direct thermal fluorination of single wall carbon nanohorns. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (28), 9614-9618.
89. Tagmatarchis, N.; Maigné, A.; Yudasaka, M.; Iijima, S., Functionalization of carbon nanohorns with azomethine ylides: towards solubility enhancement and electron-transfer processes. *Small* **2006**, *2* (4), 490-494.
90. Pagona, G.; Karousis, N.; Tagmatarchis, N., Aryl diazonium functionalization of carbon nanohorns. *Carbon* **2008**, *46* (4), 604-610.
91. Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology* **2008**, *3* (9), 563-568.
92. Hamilton, C. E.; Lomeda, J. R.; Sun, Z.; Tour, J. M.; Barron, A. R., High-yield organic dispersions of unfunctionalized graphene. *Nano Lett.* **2009**, *9* (10), 3460-3462.
93. Hao, R.; Qian, W.; Zhang, L.; Hou, Y., Aqueous dispersions of TCNQ-anion-stabilized graphene sheets. *Chem. Commun.* **2008**, (48), 6576-6578.
94. Schwierz, F., Graphene transistors. *Nature nanotechnology* **2010**, *5* (7), 487-496.
95. Hu, K.; Kulkarni, D. D.; Choi, I.; Tsukruk, V. V., Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (11), 1934-1972.
96. Mandal, P.; Debbarma, J.; Saha, M., A review on the emergence of graphene in photovoltaics industry. *Biointerface Res. Appl. Chem* **2021**, *11* (6), 15009-15036.

97. Pang, S.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K., Graphene as Transparent Electrode Material for Organic Electronics. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (25), 2779-2795.
98. (a) Wang, S.; Chen, D.; Chen, Y.; Zhu, K., Dispersion stability and tribological properties of additives introduced by ultrasonic and microwave assisted ball milling in oil. *RSC Adv* **2020**, *10* (42), 25177-25185; (b) Chen, D.; Chen, S.; Yue, S.; Lu, B.; Pan, X.; He, H.; Ye, Z., N-ZnO nanorod arrays/p-GaN light-emitting diodes with graphene transparent electrode. *J. Lumin.* **2019**, *216*, 116719.
99. Vlasov, A. I.; Terent'ev, D. S.; Shakhnov, V. A., Graphene flexible touchscreen with integrated analog-digital converter. *Russian Microelectronics* **2017**, *46* (3), 192-199.
100. Rafiee, M. A.; Rafiee, J.; Wang, Z.; Song, H.; Yu, Z.-Z.; Koratkar, N., Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content. *ACS Nano* **2009**, *3* (12), 3884-3890.
101. Huard, B.; Sulpizio, J. A.; Stander, N.; Todd, K.; Yang, B.; Goldhaber-Gordon, D., Transport measurements across a tunable potential barrier in graphene. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98* (23), 236803.
102. Punetha, V. D.; Rana, S.; Yoo, H. J.; Chaurasia, A.; McLeskey, J. T.; Ramasamy, M. S.; Sahoo, N. G.; Cho, J. W., Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene. *Prog. Polym. Sci.* **2017**, *67*, 1-47.

2

Clorurazione delle Nanoforme del Carbonio

2.1 Introduzione

La funzionalizzazione chimica delle NFC è una procedura che ne modifica le caratteristiche chimiche, fisiche ed elettroniche, consiste spesso nella formazione di nuovi legami covalenti con alcuni eteroatomi come ossigeno, alogeni, azoto, ecc.¹ Ciò comporta dei cambiamenti delle proprietà dei NFC: ad esempio, è stato osservato che la funzionalizzazione chimica delle NFC a fini di modificare la solubilità ha un impatto anche sulla specificità e sensibilità dell'interazione chimica, talvolta alterando in modo significativo le proprietà fisiche, elettroniche, ottiche, e conduttive.² Tali alterazioni, infatti, possono aumentare il potenziale applicativo di questi materiali, come agenti attivi in sensori o in altri dispositivi.³

La modifica superficiale più usata è l'ossidazione,^{1, 4} con la quale si introducono gruppi funzionali che possono essere facilmente modificati come i gruppi carbossilici, chetonici, ossidrilici, eterei, esterei e aldeidici.⁵ L'introduzione di quest'ultimi è ben lontana dall'essere definita selettiva, ma non solo, possono generare delle zone difettose che a loro volta hanno effetto sulle proprietà della NFC. In generale questo tipo di procedura risulta poco controllabile e le nuove proprietà dei NFC sono influenzate dalla presenza di questi nuovi gruppi.

Detto questo, si può facilmente comprendere che la derivatizzazione chimica porta degli svantaggi se la funzionalizzazione desiderata mira a modificare in modo specifico le proprietà di materiali a base di carbonio.

Per queste ragioni è auspicabile una metodologia di funzionalizzazione più specifica e mirata che introduca un determinato gruppo chimico, come potrebbe essere l'alogenazione. Inoltre, la sostituzione di atomi di alogeno con diversi gruppi funzionali è una delle reazioni più note e più comunemente usate in Chimica Organica, che porta generalmente all'introduzione di importanti sintoni.

L'alogenazione dei nanotubi di carbonio è un processo di grande interesse, in quanto permette da un lato di modificare diverse proprietà fisiche ed elettroniche dei nanotubi, e dall'altro, di gran lunga più interessante per i Chimici dei Materiali, può servire come passo iniziale per una semplice funzionalizzazione covalente successiva con frammenti funzionali più complessi.

Negli anni passati sono state riportate alcune metodologie per la funzionalizzazione covalente delle NFC tramite alogenazione.

Il fluoro è stato legato covalentemente trattando i diversi materiali di carbonio con plasma freddo di CF_4 ,⁶ ma anche mediante ossidazione con fluoro gassoso,⁷ mentre il trattamento elettrochimico con Br_2 e Cl_2 permette di introdurre atomi di bromo e cloro,⁸ rispettivamente, oppure è possibile utilizzare lo iodio elementare attraverso una reazione di tipo Hunsdiecker modificata.⁹ Sebbene queste reazioni portino alla formazione di legami carbonio-alogeno, purtroppo questi processi sono troppo spinti e portano alla creazione di un elevato numero di siti difettosi nelle pareti laterali dei CNT, con conseguenti cambiamenti nelle proprietà elettroniche dei nanotubi.

Il cloro è preferibile rispetto al fluoro per agire come alogeno da sostituire in quanto la minore energia del legame C–Cl rispetto al legame C–F ne permette un più semplice spostamento. Il cloro è stato legato su materiali a base di carbonio amorfo e su carboni attivi utilizzando PCl_5 , che reagisce con i substrati carboniosi amorfi precedentemente trattati con plasma di idrogeno.¹⁰ La clorurazione dei nanotubi risulta più difficile rispetto ad altre NFC a causa della minore reattività. E' stato riportato che trattamenti con cloro gassoso e con soluzioni acquose di cloro per rimuovere catalizzatori metallici e residui di carbonio amorfo dai nanotubi di carbonio a parete multipla, introducono simultaneamente delle quantità relativamente basse di cloro.¹¹ In uno studio del 2005, è stato riportato che l'accorciamento di nanotubi di carbonio a parete singola mediante macinazione con mulino a sfere in presenza di alogenuri alchilici introduce poco meno del 7% di atomi di cloro, prevalentemente a livello dei difetti e nelle punte dei nanotubi.¹² Anche la funzionalizzazione elettrochimica nei nanotubi a parete singola in soluzione acquosa di acido cloridrico e cloruro di potassio ha condotto a risultati modesti,¹³ così come nel caso di reazioni radicaliche in presenza di cloro gassoso in condizioni criochimiche.¹⁴ Più recentemente è stata descritta la clorurazione di MWCNTs per trattamento con SOCl_2 , anche se in condizioni piuttosto spinte, che comportano pressione e temperatura elevate e tempi di reazione prolungati fino a 14 giorni.¹⁵ Nel 2012 Oliveira ha descritto il processo di fotoclorurazione dei nanotubi a parete multipla, riportando però che, sebbene si ottengano gradi rilevanti di funzionalizzazione in alogeno, si ha anche un grande aumento dei gruppi contenenti ossigeno.¹⁶ La clorurazione dei nanotubi a parete multipla mediante plasma freddo di tetracloruro di carbonio comporta la fissazione del cloro ai bordi e ai difetti dei nanotubi.¹⁷

Altri esempi, riguardano la funzionalizzazione dei nanotubi mediante l'uso di bromo o dei suoi derivati: è stato riportato un metodo di bromurazione assistita da microonde,¹⁸ una tecnica che impiega il plasma freddo di bromo, oppure sono stato utilizzati bromoformio e bromuro di allile per legare il bromo a diversi materiali a base di carbonio.¹⁹

Come si è visto finora, esistono diversi metodi di funzionalizzazione tramite alogenazione, ma non tutti sono facilmente attuabili ed accessibili e, nella maggior parte dei casi, è necessario l'impiego di apparecchiature costose, seguendo talvolta procedure pericolose e poco controllabili. Per questo motivo è desiderabile mettere a punto delle procedure più semplici da eseguire e meno pericolose per gli operatori.

Un possibile spunto può essere preso da un metodo semplice utilizzato per funzionalizzare un'altra NFC molto studiata: i fullereni. Essi sono stati funzionalizzati con bromo e cloro,²⁰ nello specifico si è visto che i fullereni clorurati hanno dimostrato di essere precursori molto versatili. Taylor ha verificato che l'esaclorofullerene, $C_{60}Cl_6$, reagisce con C-nucleofili, come ad esempio idrocarburi aromatici (in presenza di acidi di Lewis)²¹ oppure MeLi e $H_2C=CH-CH_2-TMS$,²² (si veda lo **Schema 1**).

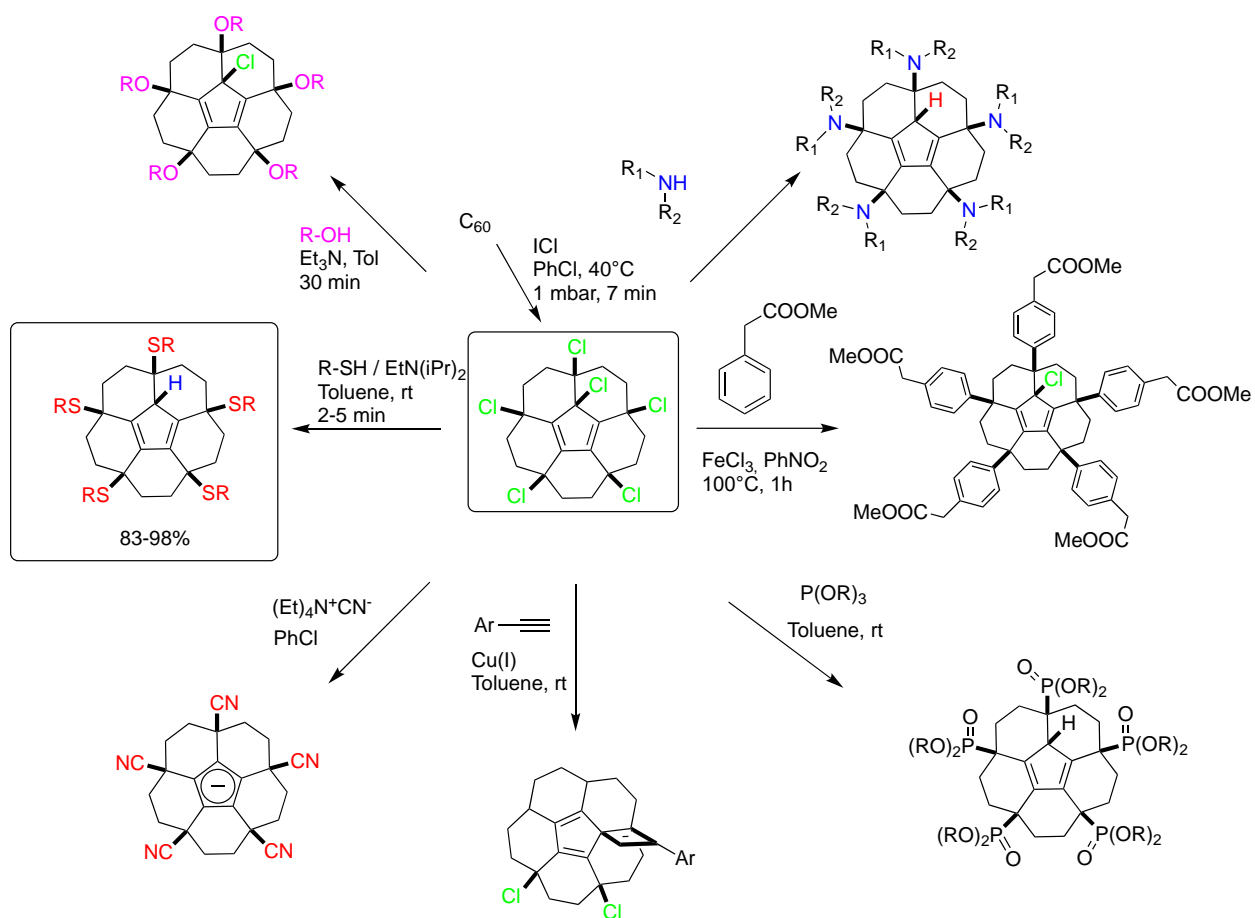
Recentemente è stata riportata la sintesi di derivati idrosolubili di C_{60} tramite arilazione di Friedel-Crafts dei rispettivi clorofullereni.²³

E' stata descritta la sintesi di sali stabili in aria dell'anione fullerene $[C_{60}(CN)_5]^-$, essi sono stati sintetizzati utilizzando come nucleofilo cianuro di tetraetilammonio.²⁴

Utilizzando la temperatura come fattore determinante per la sintesi, sono stati sintetizzati alcuni diamminofullereni facendo reagire il $C_{60}Cl_6$ con ammine secondarie,²⁵ mentre un processo a bassa temperatura ha prodotto una varietà di penta-amminofulleni $C_{60}[NHR]_5X$ ($X=H, Cl$).²⁶ Tra questi sono presenti degli addotti di amminoacidi solubili in acqua, ottenuti con alte rese.²⁶

Il clorofullerene trattato con tioli e tioacidi ha prodotto nuove famiglie di derivati fullerenici contenenti zolfo, rispettivamente $C_{60}[SR]_5H$.²⁷

Le reazioni di tipo Arbuzov ottenute trattando il $C_{60}Cl_6$ con $P(OR)_3$ hanno portato alla formazione altamente selettiva di $C_{60}[P(O)(OR)_2]_5H$.²⁸



Schema 1 Strategie post-funzionalizzazione dell'esaclorofullerene $C_{60}Cl_6$

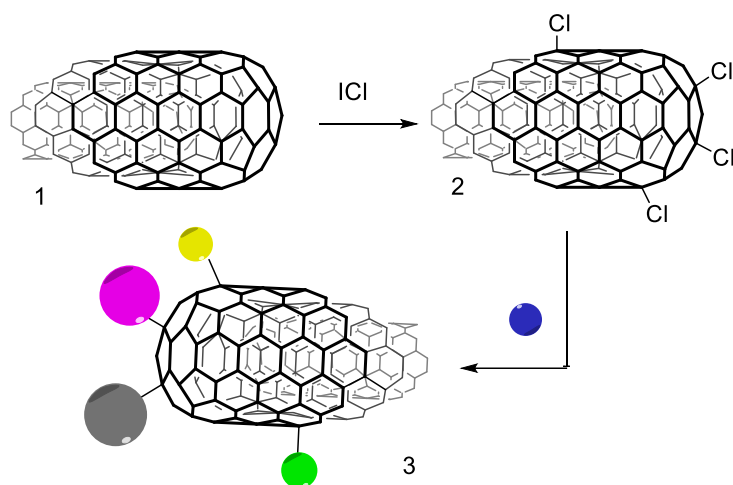
Le postfunzionalizzazioni sopra elencate (Schema 1) vedono coinvolto il clorofullerene $C_{60}Cl_6$ con nucleofili di carbonio, azoto, zolfo e fosforo e rappresentano oggi metodi molto efficienti per la sintesi di derivati altamente funzionalizzati del fullerene.

Questo lo si deve solo grazie al lavoro di Troshin che ha riportato la preparazione dell'esaclorofullerene attraverso un semplice metodo di sintesi con elevate rese, che ha permesso di incentivarne l'uso.²³

Con queste premesse si è deciso di provare a trasporre questa metodologia sintetica sulle NFC a nostra disposizione, prima nei SWCNTs e MWCNTs e poi nei NHs, per vedere se si ottenevano comportamenti analoghi.

2.2 Scopo del capitolo

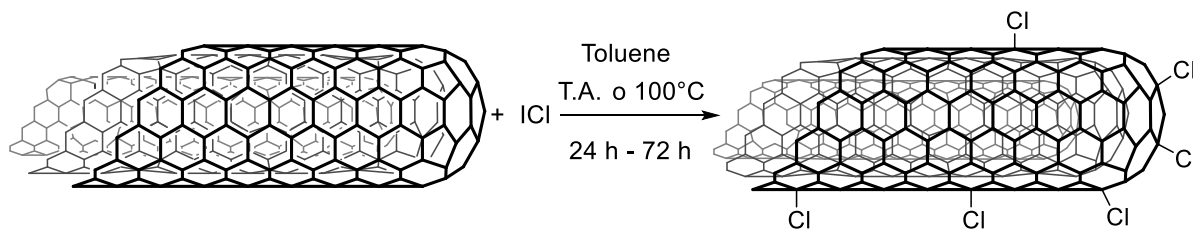
Lo scopo di questo Capitolo è quello di descrivere una nuova strategia di funzionalizzazione dei nanotubi e dei nanocorni di carbonio mediante alogenazione, più specificamente di clorurazione con ICl, che sia di facile esecuzione e che non richieda condizioni di reazioni drastiche o complesse. I materiali funzionalizzati sono stati caratterizzati ed analizzati per mezzo di tecniche analitiche e spettroscopiche quali la TGA, la spettroscopia Raman e la spettroscopia XPS. I risultati ottenuti sono stati razionalizzati in termini di carico in mmol/g di Cl presente e, successivamente, sono stati provati e riportati degli esempi di sostituzione del cloro con amminoesteri ed i relativi materiali sono stati caratterizzati anch'essi. Nello **Schema 2** si riporta la strategia generale seguita.



Schema 2 Strategia generale per la clorurazione (con monoclورو di iodo come agente clorurante) e successiva post-funzionalizzazione delle NFC.

2.3 Risultati e discussione

Sono stati condotti diversi tentativi per provare a clorurare covalentemente le pareti di differenti NFC. Nello specifico, la nanoforma in esame (nanotubi o nanocorni) viene fatta reagire, per un tempo che varia da 24 ore a 72 ore, con il monoclورو di iodio in toluene dopo opportuna dispersione mediante ultrasuoni, a due diverse temperature (25 °C e 100 °C), in modo da ottenere la NFC-Cl. Si è scelto di iniziare con i nanotubi a parete singola, come riportato nello **Schema 3**, poiché possono presentare una maggiore reattività e un possibile maggiore grado di funzionalizzazione rispetto alle altre grazie al maggiore angolo di piramidizzazione dei doppi legami in essi contenuti, e poi di proseguire con i nanotubi a parete multipla e successivamente con i nanocorni, come riportato in **Tabella 1**.



Schema 3 Funzionalizzazione delle NFC con ICl (qui per brevità è rappresentata la funzionalizzazione del MWCNTs, ma è equivalente per le altre NFC prese in esame).

Le prime sette prove sono state eseguite sui nanotubi parete singola: le reazioni 1-5 sono state effettuate su nanotubi del tipo HiPco (*high-pressure carbon monoxide*), nanotubi ottenuti mediante deposizione di vapori chimici di CO usati per lungo tempo come standard per studi sulla reattività,²⁹ mentre per le reazioni 6 e 7 sono stati impiegati due diversi tipi di nanotubi ottenuti mediante scarica ad arco. I nanotubi sono stati analizzati per mezzo di analisi termogravimetrica in flusso di azoto (TGA) e spettrofotometria fotoelettronica ai raggi X (XPS) per determinare grado di funzionalizzazione e la tipologia di atomi introdotti.

Confrontando i risultati delle analisi TGA a 700°C (**Figura 1a**) e XPS è possibile osservare che in tutti i casi si ha una funzionalizzazione dei nanotubi e che la migliore condizione operativa riguarda la reazione 5, 100°C e 72 ore.

Tabella 1 Reazione di funzionalizzazione di NFC con ICl in diverse condizioni

<i>Reazione</i>	<i>NFC</i>	<i>Tempo</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Carico mmol/g</i>
1	SWCNTs (H)	24 ore	25 °C	0.70
2	SWCNTs (H)	24 ore	100 °C	1.90
3	SWCNTs (H)	48 ore	25 °C	1.09
4	SWCNTs (H)	48 ore	100 °C	2.18
5	SWCNTs (H)	72 ore	100 °C	2.57
6	SWCNTs (P)	24 ore	100 °C	1.55*
7	SWCNTs (I)	24 ore	100 °C	0.72
8	MWCNTs (V)	48 ore	100 °C	1.19
9	MWCNTs10	24 ore	100 °C	0.20
10	MWCNTs10	48 ore	100 °C	0.34
11	MWCNTs10	72 ore	100 °C	0.76
12	MWCNTs20	48 ore	100 °C	0.39
13	NHs	48 ore	25 °C	0.60
14	NHs	48 ore	100 °C	0.96
15*	NHs	48 ore	100 °C	1.23
16	NHs	72 ore	25 °C	0.74
17	NHs	72 ore	100 °C	1.86

Leggenda. H: Hipco; I: IoLiTec; P:P2227; V: MWCNTS KT; MWCNTs10: nanotubi IoLiTec di diametro < 10 nm; MWCNTs20: nanotubi IoLiTec di diametro 10-20 nm.

*Condizioni di reazione: NFC:ICl 1:10 peso:peso; * NFC:ICl 1:20 peso:peso, toluene (2mL/mg NFC).*

Carico determinato mediante analisi termogravimetrica a 700°C.

É interessante notare come in tutti i casi le curve delle TGA seguono l'andamento della curva dei nanotubi non funzionalizzati e che il grosso della perdita in peso si ha nel range 200-450°C (**Figura 1a-b**). É possibile concludere che tempo di reazione e la temperatura adottata sono due fattori fondamentali: aumentando la temperatura aumenta il grado di funzionalizzazione (si confrontino le reazioni 1 e 2 e le reazioni 3 e 4). La stessa cosa avviene con il tempo di reazione: la funzionalizzazione aumenta sempre passando da 24 a 48 e a 72 ore (si confrontino le reazioni 2, 4 e 5) ottenendosi 1.90, 2.18 e 2.57 mmol/g di Cl, rispettivamente.

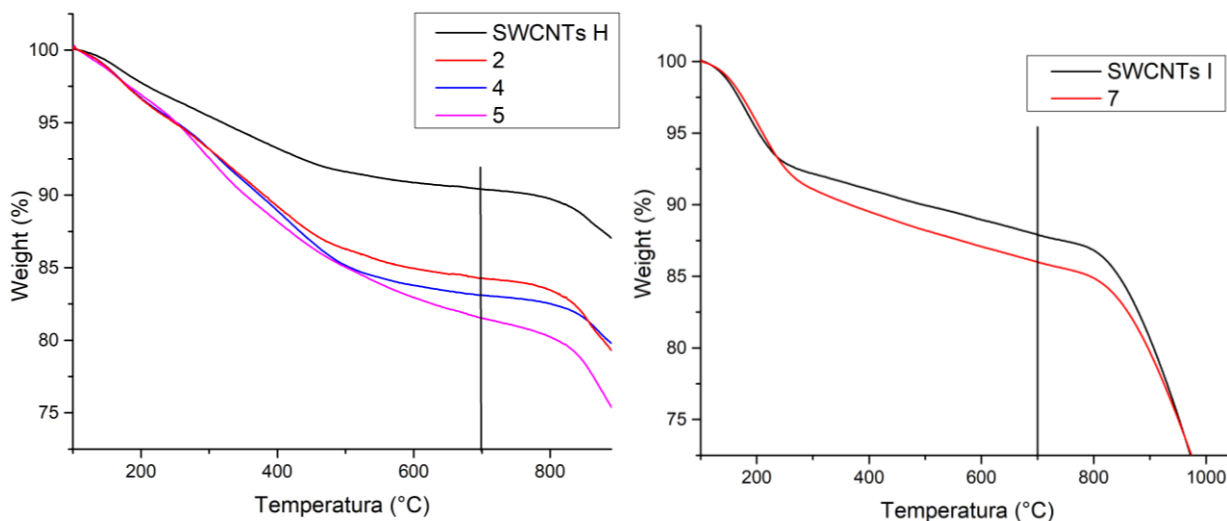


Figura 1 TGA SWCNT Clorurati; a) batch Hipco; b) batch Iolitec

Purtroppo, il nuovo lotto IoLiTec mostra una stabilità termica limitata, possibilmente per la presenza di molti difetti nella struttura dei nanotubi, e dopo 24 ore di reazione a 100°C la funzionalizzazione è circa del 3% contro circa il 7% degli HiPco (reazione 7 vs. 2). La condizione operativa scelta, per produzione in quantità maggiore la sintesi del materiale che verrà usato per la post-funzionalizzazione è quella della reazione 2, 24 ore a 100°C.

Quindi è stata studiata la reattività dei MWCNTs e, come nel caso precedente, nel tentativo di riuscire a trovare le migliori condizioni operative, è stato scelto di modificare la sola variabile tempo di reazione mentre per quanto riguarda la temperatura è stato deciso di lavorare direttamente a 100°C variando il tempo di reazione da 24 a 72 ore e sono stati usati due differenti campioni di MWNCTs dei quali variava il diametro (8 nm e 10-20 nm). I dati relativi sono riportati in Tabella 1, reazioni 9-12. Per verificare qual è la migliore condizione operativa sono stati confrontati i risultati delle analisi TGA (**Figura 2**) e XPS.

Nuovamente, è stato osservato che il tempo di reazione gioca un ruolo determinante per ottenere un maggior grado di funzionalizzazione; infatti, la migliore condizione riguarda la reazione 11, 100°C e 72 ore. Come si può notare dal grafico in **Figura 2a** il carico percentuale risulta basso 0.76 mmol/g, se viene confrontato con quello dei SWCNTs, questo è facilmente spiegabile, dato che gran parte degli atomi di carbonio si trova all'interno del nanotubo più esterno.

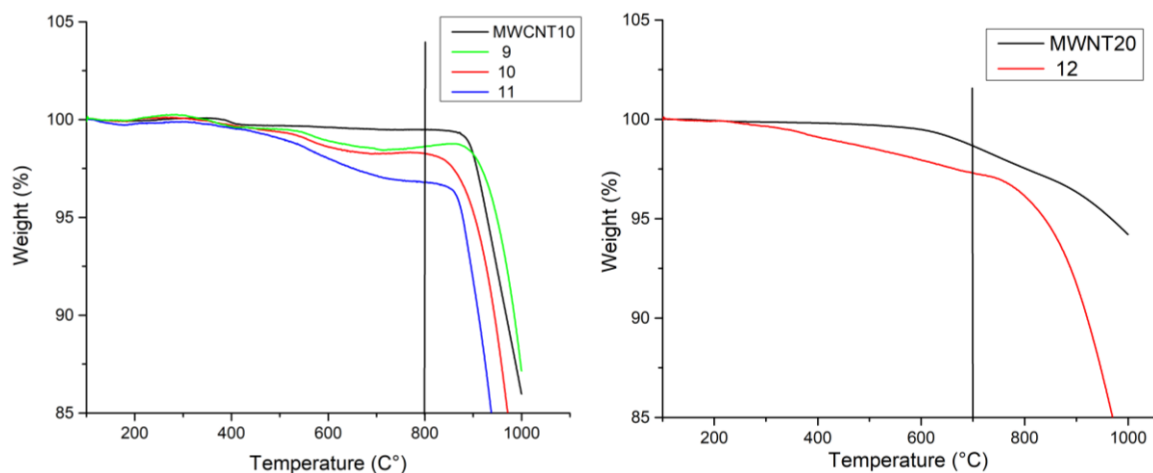


Figura 2 TGA MWCNT Clorurati; a) batch MWCNTs<10 Iolitec; b) batch MWCNTs10-20 Iolitec

Questa condizione operativa, pur essendo la migliore delle tre, non è stata utilizzata per funzionalizzare l'altro batch di nanotubi MWCNTs20, ma nel cercare di combinare buona funzionalizzazione e tempo di reazione si è scelto la seconda condizione operativa che porta ad un carico pari a 0.34 mmol/g di cloro.

È interessante notare che, cambiando il diametro dei nanotubi passando da 8 a 10-20 nm, a parità di condizioni, si ottiene un materiale meno funzionalizzato (**Figura 2b**) con un carico di 0.39 mmol/g contro 0.76 mmol/g. Ciò si deve fondamentalmente al fatto che il diametro maggiore dei nanotubi fa diminuire la reattività dei doppi legami, che presentano un angolo di piramidizzazione minore e quindi una maggiore stabilità.

Infine, è stata esplorata la reattività dei nanocorni (NHs) di fronte al monoioduro di cloro (Tabella 1, reazioni 13-17). Anche in questo caso, sono stati confrontati i risultati delle analisi TGA (**Figura 3**) e XPS ottenuti variando il tempo di reazione da 48 a 72 ore, la temperatura da 25°C a 100°C e stavolta è stato variato anche il rapporto in peso tra NHs e ICl (1:10 e 1:20).

Le migliori condizioni di reazione sono quelle della reazione 17, 100°C e 72 ore, dove si ha da un aumento apprezzabile del carico che è del 7% in peso. Anche per questa nanoforma tempo e temperatura hanno un effetto sulla funzionalizzazione, ed è importante notare che se si aumenta la quantità di ICl aumenta il contenuto in cloro nel materiale ottenuto (si confrontino le reazioni 14 e 15).

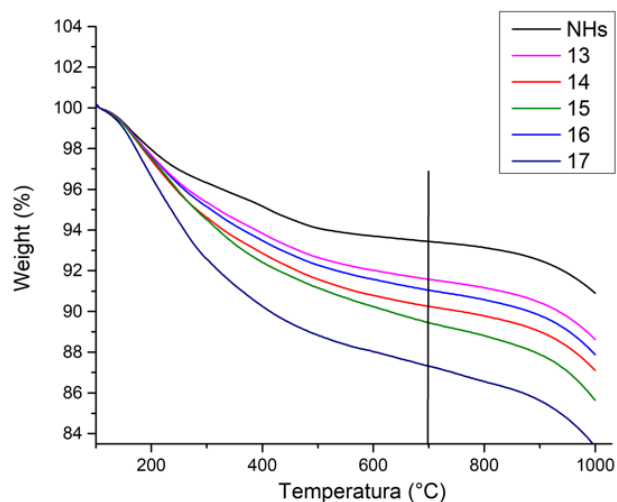


Figura 3 TGA NHs clorurati

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ha fornito informazioni sulla composizione chimica superficiale e sul tipo di legame delle NFC clorurate. L’XPS è una tecnica utile per ottenere informazioni sulla superficie piuttosto che sul campione nella sua interezza a causa del fatto che il fascio di raggi X solitamente non raggiunge profondità maggiori ai 5 nm. Ciononostante, essa può fornire un’immagine coerente se utilizzata per una serie omogenea di campioni.

In questo caso, l’analisi XPS è stata utilizzata per determinare le concentrazioni atomiche superficiali e i rapporti atomici Cl/C e I/C, che sono state raccolte nella Tabella 3. Per esigenze operative non tutti materiali sono stati analizzati ma solo i più promettenti.

Tabella 3 Analisi XPS Elenco dei materiali esaminati

N.	NFC	Cl/C	I/Cl
1	SWCNT-Cl (H) – Reazione 2	0.049	0.017
2	SWCNT-Cl (I) – Reazione 7	0.007	0.001
3	MWCNT-Cl – Reazione 8	0.003	0.360
4	MWCNT20-Cl – Reazione 12	0.005	0.255
5	NH-Cl – Reazione 14	0.004	0.305

I dati mostrano che la procedura proposta è in grado di legare covalentemente il cloro alla superficie dei NFC, sebbene le quantità di cloro in alcuni casi non sembrano molto elevate. Com’era immaginabile, i SWCNT risultano i nanocarbone maggiormente funzionalizzati a

causa della loro maggiore reattività e delle loro minori dimensioni, che permettono ai raggi X di attraversarli per intero. Di contro, i MWCNTs mostrano un tenore in cloro anche 10 volte minore, sia per lo spessore che per il fatto che la maggior parte degli atomi di carbonio non sono accessibili alla funzionalizzazione. Infine il dato sui NHs è da prendere con cautela in quanto, a causa della loro forma quasi sferica e delle loro maggiori dimensioni (diametri compresi tra i 50 e i 120 nm) permettono che solo una minima porzione possa essere analizzata per mezzo dei raggi X. Qui di seguito in **Figura 4** è riportato lo spettro *survey* e *high resolution* dei materiali presenti in Tabella 3 (N1, N2, N3 e N5). In tutti i quattro materiali è possibile vedere la presenza di Cl2p e in tre materiali dello Id3, l'unico che non ha questo contributo è il **SWCNT-Cl (I)**.

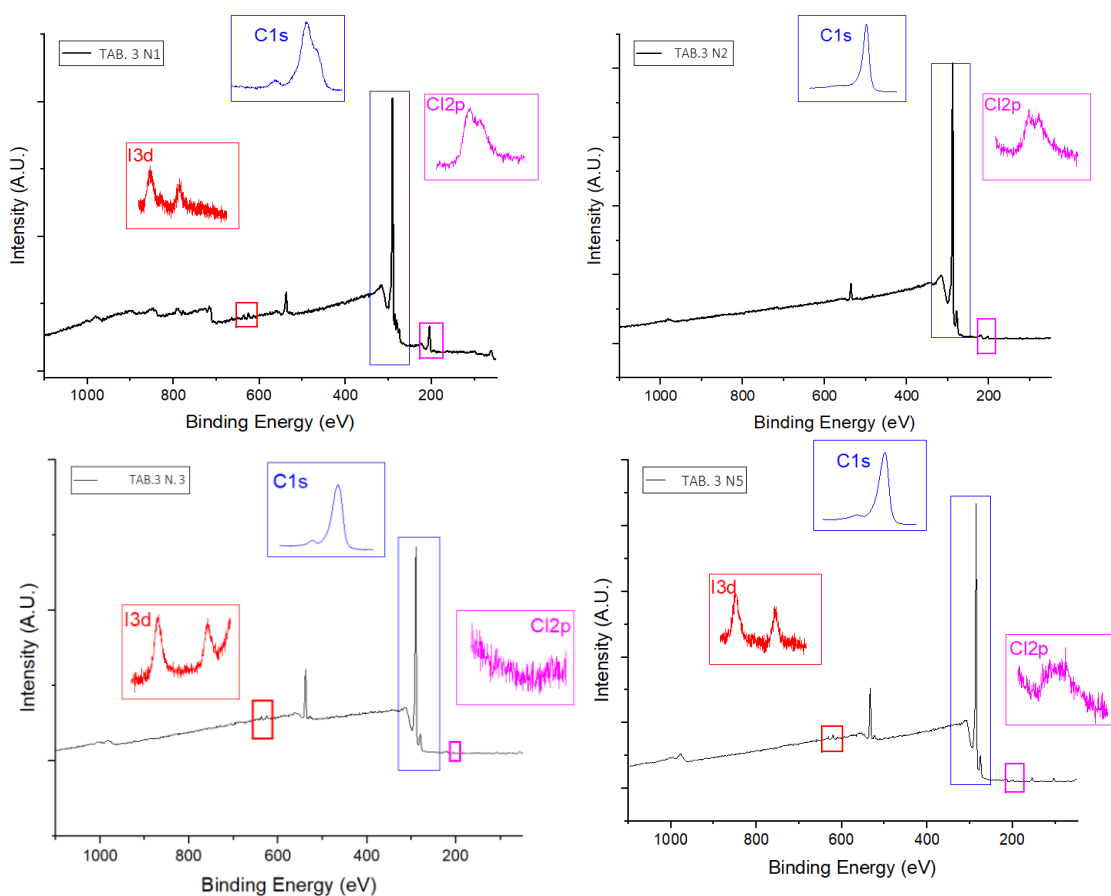


Figura 4 Spettri *survey* e *high resolution* dei materiali in Tabella 3 : N1 (SWCNT-Cl (H)), N2 SWCNT-Cl (I), N3 (MWCNT-Cl) e N5 (NH-Cl).

Alcuni materiali ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia Raman. Essa è uno dei metodi di caratterizzazione dei CNT, in quanto è una tecnica non distruttiva e capace di dare importanti informazioni sulla funzionalizzazione covalente di diverse NFC.

Generalmente per i SWCNT si possono trovare tre bande caratteristiche importanti: la prima correlata alla presenza di atomi di carbonio ibridizzati sp^3 la banda D a $1335\text{--}1341\text{ cm}^{-1}$, la seconda che è correlata alla struttura grafite dei nanotubi, e quindi agli atomi di carbonio con ibridazione sp^2 , la banda G tangenziale a $1540\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$, e la terza che corrisponde alla contrazione/espansione radiale del nanotubo ed è correlabile con il diametro SWCNT, modalità di respirazione radiale (*radial breathing modes* - RBM) a $100\text{--}200\text{ cm}^{-1}$.

In **Figura 5a** sono riportati gli spettri Raman dei SWCNTs pristin e di un campione di SWCNT-Cl (reazione 7 della Tabella 1). Sono stati inizialmente ricercati cambiamenti spettrali nelle regioni D e G: normalizzando le intensità delle bande G dei due campioni, è possibile notare che la banda D dei nanotubi alogenati presenta un leggero aumento di intensità (anche se di minore intensità rispetto a quanto atteso, questo effetto potrebbe essere causato dalla presenza degli elettroni dei atomi di cloro legati sulla superficie del CNT, che hanno un effetto diretto sulla distribuzione dei livelli elettronici della struttura)³⁰ (nel riquadro in **Figura 5b** è possibile vedere l'andamento). Il rapporto I_D / I_G , normalizzato e il rapporto I_D / I_G dei nanotubi pristin, viene generalmente preso come una misura qualitativa della concentrazione dei difetti sp^3 . Nel nostro caso, questo valore per i SWCNT clorurati è di 1.14.

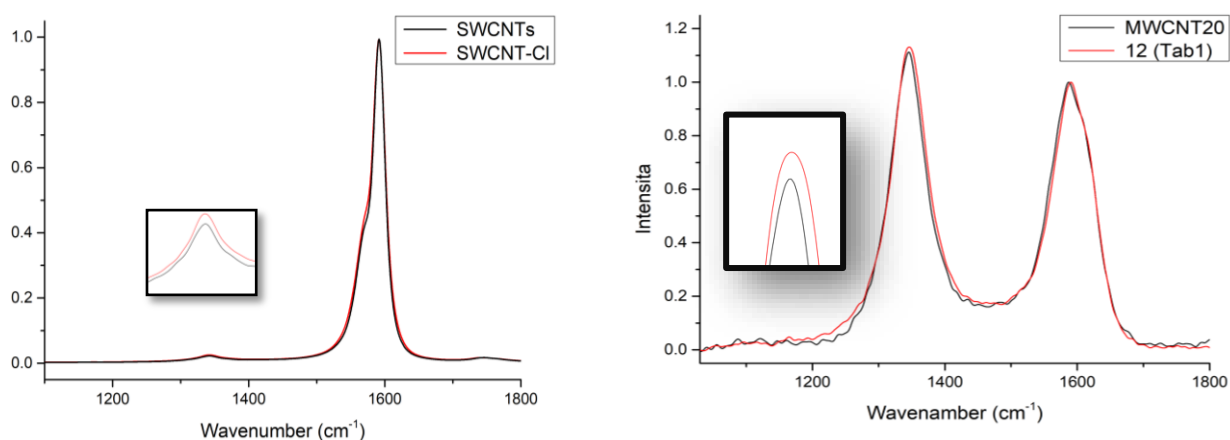
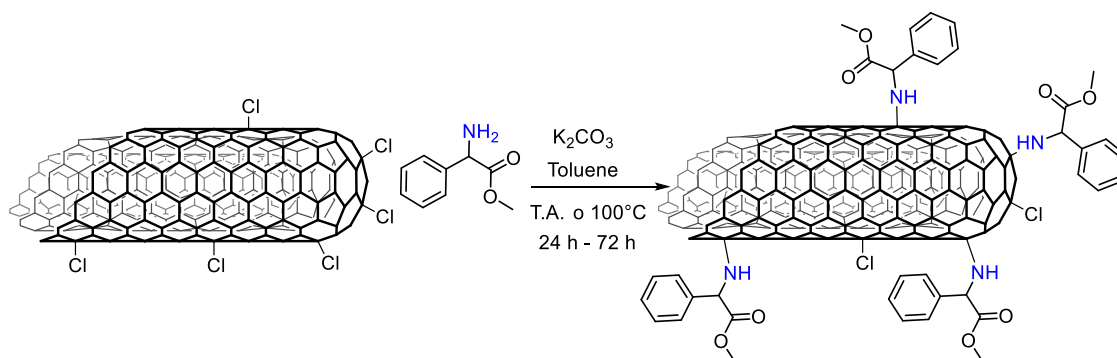


Figura 5 Spettri Raman a) dei SWCNT Clorurati; b) dei MWCNT20 rapportati agli spettri dei rispettivi materiali pristin

In **Figura 5b** sono riportati gli spettri Raman dei MWCNT20 pristine e del campione clorurato **MWCNT20-Cl** (reazione 7 della tabella 1) è stato possibile ricercare cambiamenti nelle regioni D e G. Dopo aver normalizzato i due spettri ed averli sovrapposti, è possibile notare un leggero aumento della banda D, che porta ad avere un rapporto I_D / I_G 1.05. Anche in questo caso è possibile confermare la funzionalizzazione della NFC, grazie all'aumento dell'intensità della banda D. Dai dati fin qui raccolti per mezzo della TGA, che ci ha permesso di stimare il carico dei materiali, dell'XPS, che ci ha permesso di verificare la presenza di determinati atomi sulla superficie delle nanoforme, e dalle analisi Raman, si può affermare che la funzionalizzazione di queste NFC è avvenuta con successo.

Post-funzionalizzazione di NFC-Cl

Una volta che le nanoforme sono state clorate si prosegue con la post-funzionalizzazione. Delle precedenti NFC si è scelta quella che risulta con un carico adeguato facendola reagire con fenilglicina metil estere in presenza di carbonato di potassio in toluene per 24 ore (**Schema 3**).



Schema 3 Reazione di post-funzionalizzazione del **MWCNT-Cl** con la fenilglicina metilestere (qui è rappresentata la funzionalizzazione del MWCNTs, ma è equivalente per le altre NFC prese in esame: SWCNTs e NHs)

Tabella 3 Reazioni post-funzionalizzazione di **MWCNT-Cl** con la fenilglicina metilestere e relativi processi in bianco con le nanoforme pristine.

N.		NFC	Reattivo	Tempo	Carico (mmol/g)
1	PF1	SWCNT-Cl	fenilglicina metil estere	24 ore	0.33
2	B1	pSWCNT	fenilglicina metil estere	24 ore	0.03
3	PF2	MWCNTs10-Cl	fenilglicina metil estere	24 ore	0.29
4	B2	pMWCNTs10	fenilglicina metil estere	24 ore	0.03
5*	PF3	NHs-Cl	fenilglicina metil estere	24 ore	1.42
6	B3	pNHs	fenilglicina metil estere	24 ore	0.11
7	PF4	NHs-Cl	fenilglicina metil estere	24 ore	1.52

* Reazione condotta al buio

È stata quindi condotta la post-funzionalizzazione delle tre NFC clorurate, ossia **NHs-Cl**, **SWCNTs-Cl** e **MWCNTs-Cl**, sostituendo il cloro con una molecola con un peso molecolare superiore a 100 uma, così da avere un aumento di peso visibile alla TGA. Nello specifico si è scelto la fenilglicina metilestere che presenta un eteroatomo da legare direttamente alla superficie della NFC, questo è un vantaggio in quanto facilmente rilevabile dall'analisi XPS, questo tipo sistemi è stato studiato in passato,³¹ nel tentativo di migliorare la solubilità dei CNTs e farli risultare biologicamente attivi. Nello **Schema 3** è rappresentata la post-funzionalizzazione dei **SWCNTs-Cl**, ma lo stesso schema sintetico vale per **NHs-Cl** e **MWCNTs-Cl**. Le reazioni sono state effettuate seguendo la metodica riportata da Troshin per il clorofullerene, usando la fenilglicina metilestere e il carbonato di potassio, che serve per neutralizzare l'acido che si forma dalla reazione e quello contenuto nell'estere di partenza.^{27b, 32} I prodotti di queste reazioni sono stati esaminati mediante analisi TGA, i risultati sembrano promettenti. In **Figura 7a** sono riportate le TGA dei SWCNT pristine, dei clorurati, del campione **PF1** che si riferisce al **SWCNT-Cl** post-funzionalizzato come nello **Schema 3**, e del campione **B1** (prova in bianco). Si può ben vedere dall'andamento dei termogrammi che la prova in bianco ha dato il risultato sperato, poiché presenta quasi lo stesso andamento della TGA del CNT di partenza. Per la prova di post funzionalizzazione **PF1** possiamo stimare un carico di 0.33 mmol/g, calcolato supponendo una completa sostituzione del cloro. Confrontando il carico iniziale di cloro e quello finale con la fenilglicina, è possibile tuttavia immaginare che non avviene una completa sostituzione. I test di controllo sono stati eseguiti in quanto è nota la reazione tra gruppi amminici e NFC, e si è pertanto voluta stimare l'incidenza di questa reazione collaterale sul processo globale, sebbene tale processo conduca alla formazione dello stesso tipo di addotto.

In **Figura 7b**, **PF2** si riferisce al **MWCNT-Cl** post-funzionalizzato, come nello **Schema 3**, mentre **B2** il test di controllo con i nanotubi pristine. Anche in questo caso l'andamento del termogramma della prova in bianco segue il profilo del termogramma del CNT di partenza indicando solo una marginale funzionalizzazione di questi. Per il campione **PF2** è possibile stimare un carico di 0.29 mmol/g anche se, come nel caso precedente, possiamo prevedere una non completa sostituzione del cloro presente nel materiale iniziale.

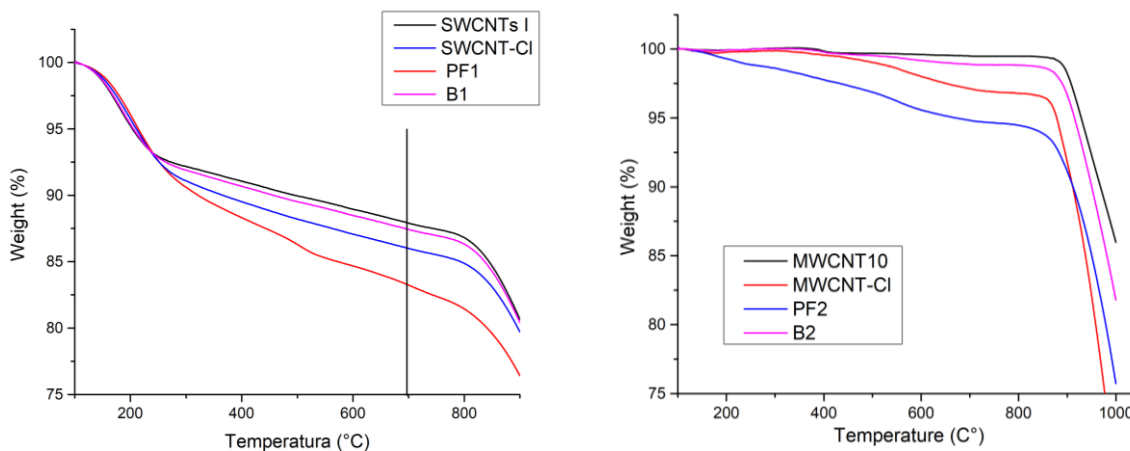


Figura 7 a) TGA SWCNTs post-funzionalizzati; b) TGA MWCNTs-10 post-funzionalizzati

In **Figura 8** sono riportate le **TGA** dei campioni **PF3** e **PF4**, che si riferiscono al **NH-CI** post-funzionalizzato come nello **Schema 3**, mentre il campione **B3** è la prova in bianco. Come si può ben vedere, l'andamento del termogramma della prova in bianco presenta un leggero aumento di peso, ma segue esattamente lo stesso andamento del termogramma del **NHs** di partenza. Le TGA dei campioni **PF3** e **PF4** riguardano le prove di post funzionalizzazione, una in presenza e l'altra in assenza di luce. Ciò in quanto è noto che l'addizione nucleofila di ammine ai nanocarboni è talvolta promossa dalla luce per mezzo di processi fotochimici.³³

La prova **PF3** è stata effettuata al buio, mentre la prova **PF4** alla luce (la normale luce ambientale), risultando in un carico stimato pari a 1.42 mmol/g (**PF3**) e 1.52 mmol/g (**PF4**) dalle curve TGA che presentano lo stesso andamento. In questo caso è importante notare che, sebbene la luce dia un certo contributo alla funzionalizzazione delle NFC, questo è marginale, e la gran parte della fenilglicina metil estere viene legata attraverso il processo di sostituzione nucleofila desiderato. Inoltre, è stata dimostrata la riproducibilità di questo processo, in quanto la reazione è stata ripetuta due volte (con luce e senza) dando lo stesso risultato alla TGA.

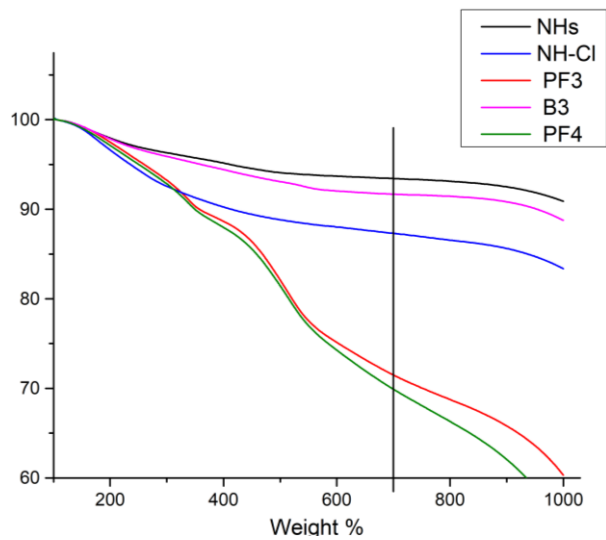


Figura 8 TGA NHs post funzionalizzati

In quest'ultimo caso, a differenza dei casi precedenti, possiamo stimare una quasi completa sostituzione del cloro nel materiale finale, infatti abbiamo un carico di 1.42 mmol/g di **PF3** e 1.52 mmol/g di **PF4** mentre nel materiale di partenza il carico di cloro era di 1.86 mmol/g.

2.4 Conclusioni

E' stata riportata una nuova strategia per la funzionalizzazione di NFC con monoioduro di cloro in toluene in funzione del tempo e della temperatura in modo da ottenere i corrispondenti materiali clorurati. Dati spettroscopici ed analitici indicano la buona riuscita delle reazioni con quantità variabili di cloro in base al tempo di reazione, alla temperatura e rapporto NFC/ICl adottati.

I materiali clorurati sono stati successivamente impiegati in processi di post-funzionalizzazione con fenilglicina metilestere come reattivo sonda per indurre un processo di sostituzione nucleofila sulle NFC funzionalizzate.

Nuovamente, i materiali ottenuti sono stati caratterizzati tramite analisi TGA, XPS e Raman, tecniche che hanno confermato la buona riuscita della strategia di post-funzionalizzazione.

É quindi possibile concludere di aver messo a punto una metodica di semplice esecuzione rispetto a quelle attualmente presenti in letteratura per la clorurazione e sostituzione nucleofila. Il grado di funzionalizzazione non raggiunge i valori ottenuti mediante tecniche come l'ossidazione, ma in considerazione dell'obiettivo iniziale, cioè di introdurre un solo tipo di gruppo possiamo ritenerci soddisfatti soprattutto grazie al fatto che in questo modo non si alterano sensibilmente le proprietà chimico-fisiche delle NFC come succede nel caso di alcune ossidazioni.

La post-funzionalizzazione riportata rappresenta solo un primo esempio, poiché è possibile ipotizzare di riuscire a sostituire il cloro con diversi altri nucleofili.

2.5 Parte sperimentale

I prodotti chimici e i solventi sono stati acquistati da fornitori commerciali (TCI, Fluorochem, Merck, VWR) e sono stati utilizzati come ricevuti senza ulteriori purificazioni. Le analisi termogravimetriche (TGA) sono state eseguite in flusso di azoto o aria da 100 a 1000 °C con una velocità di riscaldamento di 10 °C·min⁻¹ con un sistema Mettler Toledo TGA/DSC STAR. Tutti i campioni sono stati mantenuti a 100 °C per 30 minuti per rimuovere l'acqua adsorbita. Le analisi di spettroscopia fotoelettrica a raggi X (XPS) sono state eseguite con un VGMicrotech ESCA 3000 Multilab, dotato di un doppio anodo Mg/Al. Come sorgente di eccitazione è stata utilizzata la radiazione Al K α (1486.6 eV). Le polveri campionate sono state montate su un doppio nastro laterale. La pressione nella camera di analisi era dell'ordine di 10⁻⁸Torr durante le fasi di raccolta. Le cariche costanti dei campioni sono state rimosse riferendo tutte le energie all'energia di legame del C 1s impostata a 285.1 eV. Le analisi dei picchi sono state eseguite con il software CasaXPS. Gli spettri ¹H NMR sono stati registrati su uno spettrometro Bruker 400 MHz utilizzando CDCl₃ come solvente. La spettroscopia micro-Raman è stata effettuata a temperatura ambiente con un Bruker-Senterra micro-Raman dotato di un laser a diodi da 532 nm con una potenza di 20 mW.

Preparazione dei NFC-Cl

In un pallone a fondo tondo sono stati messi una quantità nota di NFC (vedi tabella) questi sono stati dispersi in 50 ml di toluene mediante sonicazione (15 minuti). A questa sospensione è stata aggiunta una soluzione di ICl in 20 mL di toluene. La miscela di reazione è stata posta a temperatura ambiente o a una temperatura inferiore a 110 °C. La miscela di reazione è stata fatta reagire per una notte (o più notti fino ad un massimo 3) sotto agitazione. La sospensione è stata raffreddata a temperatura ambiente, filtrata sottovuoto su membrana di PTFE (0.45 μ m) e lavata ampiamente con toluene, metanolo, acqua, metanolo ed etere etilico.

Post funzionalizzazione

In un pallone a fondo tondo sono stati messi 10 mg della NFC-Cl con 100 mg di fenilglicina metil estere idrocloruro e 500 mg di K₂CO₃ e sono stati dispersi in 25 ml di toluene mediante sonicazione (30 minuti). La dispersione è stata degassata facendo flussare l'argon nella

miscela per 15 minuti. La miscela di reazione è stata posta a temperatura ambiente per una notte sotto agitazione. La sospensione è stata raffreddata a temperatura ambiente, filtrata sottovuoto su una membrana di PTFE (0.45 μm) e lavata ampiamente con toluene, metanolo, acqua, metanolo ed etere etilico.

Bibliografía

1. Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M., Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (3), 1105-1136.
2. Saito, R.; Dresselhaus, G. F.; Dresselhaus, M. S. In *Physical properties of carbon nanotubes*, 1998.
3. Monthieux, M.; Serp, P.; Flahaut, E.; Razafinimanana, M.; Laurent, C.; Peigney, A.; Bacsa, W.; Broto, J.-M., Introduction to Carbon Nanotubes. In *Springer Handbook of Nanotechnology*, Bhushan, B., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; pp 39-98.
4. (a) Rinzler, A. G.; Liu, J.; Dai, H.; Nikolaev, P.; Huffman, C. B.; Rodríguez-Macías, F. J.; Boul, P. J.; Lu, A. H.; Heymann, D.; Colbert, D. T.; Lee, R. S.; Fischer, J. E.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Smalley, R. E., Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization. *Appl. Phys. A* **1998**, *67* (1), 29-37; (b) Morales-Lara, F.; Pérez-Mendoza, M. J.; Altmajer-Vaz, D.; García-Román, M.; Melguizo, M.; López-Garzón, F. J.; Domingo-García, M., Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes by Ozone at Basic pH. Comparison with Oxygen Plasma and Ozone in Gas Phase. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (22), 11647-11655; (c) Tchoul, M. N.; Ford, W. T.; Lolli, G.; Resasco, D. E.; Arepalli, S., Effect of Mild Nitric Acid Oxidation on Dispersability, Size, and Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (23), 5765-5772.
5. (a) Wepasnick, K. A.; Smith, B. A.; Schrote, K. E.; Wilson, H. K.; Diegelmann, S. R.; Fairbrother, D. H., Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon* **2011**, *49* (1), 24-36; (b) Zschoerper, N. P.; Katzenmaier, V.; Vohrer, U.; Haupt, M.; Oehr, C.; Hirth, T., Analytical investigation of the composition of plasma-induced functional groups on carbon nanotube sheets. *Carbon* **2009**, *47* (9), 2174-2185.
6. (a) Bittencourt, C.; Van Lier, G.; Ke, X.; Suarez-Martinez, I.; Felten, A.; Ghijsen, J.; Van Tendeloo, G.; Ewels, C. P., Spectroscopy and defect identification for fluorinated carbon nanotubes. *Chemphyschem* **2009**, *10* (6), 920-925; (b) Bulusheva, L. G.; Fedoseeva, Y. V.; Okotrub, A. V.; Flahaut, E.; Asanov, I. P.; Koroteev, V. O.; Yaya, A.; Ewels, C. P.; Chuvilin, A. L.; Felten, A.; Van Lier, G.; Vyalikh, D. V., Stability of Fluorinated Double-Walled Carbon Nanotubes Produced by Different Fluorination Techniques. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (14), 4197-4203.
7. (a) Khabashesku, V. N.; Billups, W. E.; Margrave, J. L., Fluorination of Single-Wall Carbon Nanotubes and Subsequent Derivatization Reactions. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35* (12), 1087-1095; (b) Muramatsu, H.; Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Endo, M.; Yonemoto, A.; Arikai,

H.; Okino, F.; Touhara, H., Fluorination of double-walled carbon nanotubes. *Chem. Commun.* **2005**, (15), 2002-2004; (c) Yudanov, N. F.; Okotrub, A. V.; Shubin, Y. V.; Yudanova, L. I.; Bulusheva, L. G.; Chuvilin, A. L.; Bonard, J.-M., Fluorination of Arc-Produced Carbon Material Containing Multiwall Nanotubes. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (4), 1472-1476.

8. (a) Unger, E.; Graham, A.; Kreupl, F.; Liebau, M.; Hoenlein, W., Electrochemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes for solvation and purification. *Current Applied Physics* **2002**, *2* (2), 107-111; (b) Hanelt, S.; Friedrich, J. F.; Orts-Gil, G.; Meyer-Plath, A., Study of Lewis acid catalyzed chemical bromination and bromoalkylation of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* **2012**, *50* (3), 1373-1385.

9. Coleman, K. S.; Bailey, S. R.; Fogden, S.; Green, M. L. H., Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes via the Bingel Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (29), 8722-8723.

10. (a) Pérez-Cadenas, A.; x; n, F.; Maldonado-Hódar, F. J.; Moreno-Castilla, C., On the nature of surface acid sites of chlorinated activated carbons. *Carbon* **2003**, *41* (3), 473-478; (b) MacDonald, J. A. F.; Evans, M. J. B.; Liang, S.; Meech, S. E.; Norman, P. R.; Pears, L., Chlorine and oxygen on the carbon surface. *Carbon* **2000**, *38* (13), 1825-1830; (c) Papirer, E.; Lacroix, R.; Donnet, J. B.; Nansé, G.; Fioux, P., XPS study of the halogenation of carbon black—Part 2. Chlorination. *Carbon* **1994**, *33*, 1341-1358; (d) Lockett, M. R.; Smith, L. M., Attaching Molecules to Chlorinated and Brominated Amorphous Carbon Substrates via Grignard Reactions. *Langmuir* **2009**, *25* (6), 3340-3343.

11. (a) Zamora-Ledezma, C.; Añez, L.; Primera, J.; Silva, P.; Etienne-Calas, S.; Anglaret, E., Photoluminescent single wall carbon nanotube–silica composite gels. *Carbon* **2008**, *46* (9), 1253-1255; (b) Pelech, I.; Narkiewicz, U.; Moszyński, D.; Pelech, R., Simultaneous purification and functionalization of carbon nanotubes using chlorination. *J. Mater. Res.* **2012**, *27* (18), 2368-2374.

12. Barthos, R.; Méhn, D.; Demortier, A.; Pierard, N.; Morciaux, Y.; Demortier, G.; Fonseca, A.; Nagy, J. B., Functionalization of single-walled carbon nanotubes by using alkylhalides. *Carbon* **2005**, *43* (2), 321-325.

13. Rafailov, P. M.; Thomsen, C.; Monev, M.; Dettlaff-Weglikowska, U.; Roth, S., Electrochemical functionalization of SWNT bundles in acid and salt media as observed by Raman and X-ray photoelectron spectroscopy. *physica status solidi (b)* **2008**, *245* (10), 1967-1970.

14. Volodina, V. A.; Kozlovskii, A. A.; Kuzina, S. I.; Mikhailov, A. I., Direct and initiated halogenation of carbon nanomaterials at low temperatures. *High Energ. Chem.* **2008**, *42* (4), 311-318.

15. Qian, Z.; Ma, J.; Zhou, J.; Lin, P.; Chen, C.; Chen, J.; Feng, H., Facile synthesis of halogenated multi-walled carbon nanotubes and their unusual photoluminescence. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (41), 22113-22119.
16. Oliveira, L.; Debies, T. P.; Takacs, G. A., Surface Modification of Multi-walled Carbon Nanotubes with Gaseous Oxygen and Chlorine Atoms. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2012**, *26*, 221 - 230.
17. Abdelkader, V. K.; Scelfo, S.; García-Gallarín, C.; Godino-Salido, M. L.; Domingo-García, M.; López-Garzón, F. J.; Pérez-Mendoza, M., Carbon Tetrachloride Cold Plasma for Extensive Chlorination of Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (32), 16677-16685.
18. Bulusheva, L. G.; Okotrub, A. V.; Flahaut, E.; Asanov, I. P.; Gevko, P. N.; Koroteev, V. O.; Fedoseeva, Y. V.; Yaya, A.; Ewels, C. P., Bromination of Double-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (14), 2708-2715.
19. Friedrich, J. F.; Wettmarshausen, S.; Hanelt, S.; Mach, R.; Mix, R.; Zeynalov, E. B.; Meyer-Plath, A., Plasma-chemical bromination of graphitic materials and its use for subsequent functionalization and grafting of organic molecules. *Carbon* **2010**, *48* (13), 3884-3894.
20. Birkett, P. R.; Avent, A. G.; Darwish, A. D.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M., Preparation and ¹³C NMR spectroscopic characterisation of C₆₀Cl₁₆. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, (15), 1230-1232.
21. R. Birkett, P.; G. Avent, A.; D. Darwish, A.; Hahn, I.; W. Kroto, H.; John Langley, G.; O'Loughlin, J.; Taylor, R.; R. M. Walton, D., Arylation of [60]fullerene via electrophilic aromatic substitution involving the electrophile C₆₀Cl₁₆: frontside nucleophilic substitution of fullerenes. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1997**, (6), 1121-1126.
22. (a) Ala'a K. Abdul-Sada , A. G. A., Paul R. Birkett , Harold W. Kroto , Roger Taylor, David RM Walton, A esaallil[60]fullerene, . *Chem. Soc., Perkin Trans.* **1998**, , *1*, 393-396; (b) Avent, A. G.; Benito, A. M.; Birkett, P. R.; Darwish, A. D.; Hitchcock, P. B.; Kroto, H. W.; Locke, I. W.; Meidine, M. F.; O'Donovan, B. F.; Prassides, K.; Taylor, R.; Walton, D. R. M.; van Wijnkoop, M., The structure of fullerene compounds. *J. Mol. Struct.* **1997**, *436-437*, 1-9.
23. Troshina, O. A.; Troshin, P. A.; Peregudov, A. S.; Kozlovskiy, V. I.; Balzarini, J.; Lyubovskaya, R. N., Chlorofullerene C₆₀Cl₁₆: a precursor for straightforward preparation of highly water-soluble polycarboxylic fullerene derivatives active against HIV. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2007**, *5* (17), 2783-2791.
24. Troshin, P. A.; Khakina, E. A.; Peregudov, A. S.; Konarev, D. V.; Soulimenkov, I. V.; Peregudova, S. M.; Lyubovskaya, R. N., [C₆₀(CN)₅]⁻: A Remarkably Stable [60]Fullerene Anion. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010* (17), 3265-3268.

25. Troshina, O. A.; Troshin, P. A.; Peregudov, A. S.; Balabaeva, E. M.; Kozlovski, V. I.; Lyubovskaya, R. N., Reactions of chlorofullerene C₆₀Cl₁₆ with N-substituted piperazines. *Tetrahedron* **2006**, *62* (43), 10147-10151.
26. Kornev, A. B.; Khakina, E. A.; Troyanov, S. I.; Kushch, A. A.; Peregudov, A.; Vasilchenko, A.; Deryabin, D. G.; Martynenko, V. M.; Troshin, P. A., Facile preparation of amine and amino acid adducts of [60]fullerene using chlorofullerene C₆₀Cl₁₆ as a precursor. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (44), 5461-5463.
27. (a) Khakina, E. A.; Yurkova, A. A.; Peregudov, A. S.; Troyanov, S. I.; Trush, V. V.; Vovk, A. I.; Mumyatov, A. V.; Martynenko, V. M.; Balzarini, J.; Troshin, P. A., Highly selective reactions of C₆₀Cl₁₆ with thiols for the synthesis of functionalized [60]fullerene derivatives. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (57), 7158-7160; (b) Khakina, E. A.; Troshin, P. A., Halogenated fullerenes as precursors for the synthesis of functional derivatives of C₆₀ and C₇₀. *Russian Chemical Reviews* **2017**, *86* (9), 805.
28. Yurkova, A. A.; Khakina, E. A.; Troyanov, S. I.; Chernyak, A.; Shmygleva, L.; Peregudov, A. S.; Martynenko, V. M.; Dobrovolskiy, Y. A.; Troshin, P. A., Arbuzov chemistry with chlorofullerene C₆₀Cl₁₆: a powerful method for selective synthesis of highly functionalized [60]fullerene derivatives. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (71), 8916-8918.
29. Gangoli, V. S.; Godwin, M. A.; Reddy, G.; Bradley, R. K.; Barron, A. R. The State of HiPco Single-Walled Carbon Nanotubes in 2019 *C*, 2019.
30. (a) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A., Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports* **2005**, *409* (2), 47-99; (b) Kolanowska, A.; Kuziel, A. W.; Jędrysiak, R. G.; Krzywiecki, M.; Korczeniewski, E.; Wiśniewski, M.; Terzyk, A. P.; Boncel, S., Ullmann Reactions of Carbon Nanotubes—Advantageous and Unexplored Functionalization toward Tunable Surface Chemistry. *Nanomaterials* **2019**, *9* (11), 1619.
31. Pantarotto, D.; Partidos, C. D.; Graff, R.; Hoebeke, J.; Briand, J.-P.; Prato, M.; Bianco, A., Synthesis, Structural Characterization, and Immunological Properties of Carbon Nanotubes Functionalized with Peptides. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (20), 6160-6164.
32. Khakina, E. A.; Kraevaya, O. g. A.; Popova, M. L.; Peregudov, A. S.; Troyanov, S. I.; Chernyak, A. V.; Martynenko, V. M.; Kulikov, A. V.; Schols, D.; Troshin, P. A., Synthesis of different types of alkoxy fullerene derivatives from chlorofullerene C₆₀Cl₁₆. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2017**, *15* (4), 773-777.
33. Miyake, Y.; Ashida, Y.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y., Visible-light-mediated addition of α -aminoalkyl radicals to [60]fullerene by using photoredox catalysts. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2014**, *20* (20), 6120-5.

3

Modifica chimica dei nanotubi di carbonio con solfonammidi

3.1 Introduzione

I nanotubi di carbonio (CNT), grazie alle loro proprietà uniche quali la conduttività elettrica,¹ resistenza meccanica,² resistenza termica, alta area superficiale, ecc.³ sono comunemente usati in diversi campi sono stati ampiamente studiati in applicazioni che vanno dalla fotonica e dall'optoelettronica,⁴ semiconduttori transistor,¹ elettrodi avanzati,⁵ nanomedicina,⁶ ecc. In particolare, i CNT a parete multipla (MWCNT) sono considerati su larga scala principalmente per ragioni economiche e per la loro relativamente bassa citotossicità.⁷ Sfortunatamente, sia i MWCNT che le loro controparti a parete singola sono piuttosto poco compatibili con le matrici polimeriche o i mezzi acquosi. Questa proprietà deriva da una forte attrazione tra i singoli nanotubi (forze di van der Waals, π - π stacking).⁸ La funzionalizzazione covalente dei CNT ha guadagnato grande interesse come metodo conveniente per migliorare la dispersibilità dei CNT in ambienti polari e non polari rendendoli più facilmente manipolabili.⁹ Tuttavia, a causa dell'elevata stabilità chimica, MWCNT continuano ad essere tra i più usati per i chimici dei materiali. Esistono protocolli di funzionalizzazione ben definiti basati su trattamenti ossidativi (miscele di acidi forti e ossidanti, soluzioni di piranha, ossigeno o altri ossidanti aggressivi),¹⁰ ma questi metodi portano a una sostanziale distruzione della nanoarchitettura delle CNT.¹¹ Metodi alternativi includono, tra gli altri, l'ossidazione assistita da plasma,¹² alogenazione,¹³ alchilazione,¹⁴ reazioni di cicloadizione¹⁵ e di addizione di radicali.¹⁶

In tal senso, riuscire a mettere a punto una nuova strategia di funzionalizzazione dei CNT, ma più in generale delle NFC, metaforicamente rappresenta uno strumento in più nella cassetta degli attrezzi dei chimici dei materiali. L'applicazione dei nanomateriali di carbonio in vari campi, è stata assistita dalla funzionalizzazione delle loro superfici e l'importanza delle nanosuperfici modificate è ben riflessa nella produzione scientifica dell'ultimo decennio.¹⁷ Una delle reazioni che ha catturato il nostro interesse è stata l'aziridinazione del fullerene, cioè la formazione di un anello a tre termini contenente un atomo di azoto capace di legare un sostituente fuso sulla struttura del C₆₀, poiché nella porzione aziridinica è possibile un'apertura acido-catalizzata per la sintesi controllata di una gamma di fullereni funzionalizzati, che altrimenti sarebbero difficili da sintetizzare in modo efficiente e selettivo. Il prodotto della aziridinazione del fullerene porta alla formazione di due prodotti

l'azafulleroide (forma [5,6] aperta) e l'aziridinofullerene (forma [6,6] chiusa), mostrati in **Figura 1**.

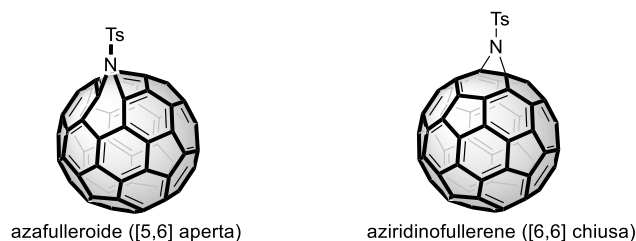
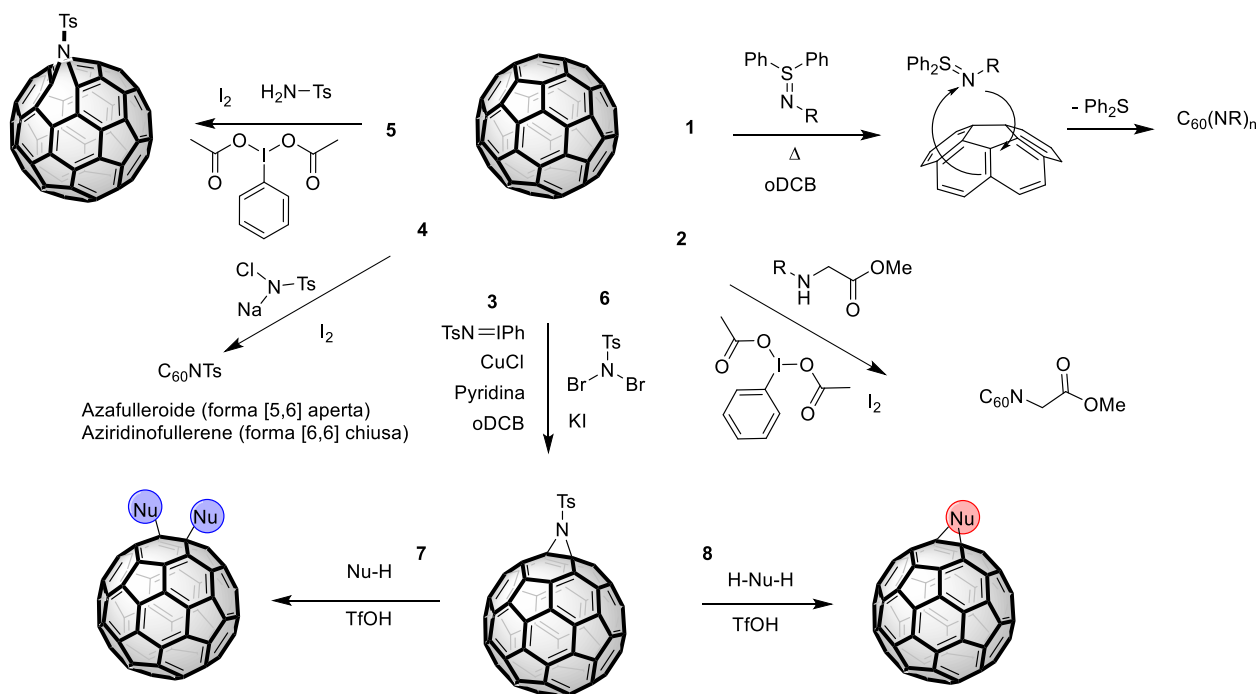


Figura 1 Struttura del tosil azafulleroide e del tosil aziridinofullerene

In letteratura sono riportati diversi metodi che possono condurre alla formazione di una miscela dei due prodotti o alla formazione selettiva di uno solo dei due isomeri (**Schema 1**). Akasaka e collaboratori hanno riportato la cicloaddizione [2+1] al C_{60} con nitrene, che è stato generato dalla fotolisi della *N-p*-toluenesolfonilsolfilimina, per dare *N*-tosilaziridinofullerene in modo selettivo,¹⁸ **Schema 1-1**. Il gruppo di Gan ha riportato l'aziridinazione del C_{60} utilizzando imminiodinano alchil-sostituito ($R=CH_2CO_2Me$), che è stato generato *in situ* da un estere di glicina con un bis(acetossi)iodobenzene e I_2 ,¹⁹ **Schema 1-2**. Una variante della metodica di Gan è la reazione di aziridinazione del fullerene catalizzata dal cloruro di rame (I) per la sintesi selettiva dell'aziridinofullerene (forma [6,6] chiusa), riportata nel lavoro di Itami (**Schema 1-3**),²⁰ nel quale usano il *N*-(*p*-Toluenesolfonil)immino]feniliodinano (TsN-IPh) per sintetizzare il tosilaziridinofullerene.



Schema 1 Strategie per la formazione dell'azafulleroide (forma [5,6] aperta) e dell'aziridinofullerene (forma [6,6] chiusa) (1-6) e successiva post- funzionalizzazione (7-8).

Oltre a queste vie sintetiche, in letteratura sono riportate altre strategie per funzionalizzare il fullerene che conducono alla formazione dell'azafulleroide o dell'aziridinofullerene.

Il gruppo di Minakata è riuscito a sviluppare diverse strategie di funzionalizzazione, una di queste è l'aziridinazione ionica di C_{60} che prevede l'utilizzo di un sale di clorammina T, come unità N_1 per fornire esclusivamente aziridinofullerene con alte rese in condizioni di reazione blande, attraverso un percorso di addizione-ciclizzazione (**Schema 1-4**).²¹

In un lavoro del gruppo di Minakata, sono raccolte molte delle strategie sintetiche che portano alla formazione del addotto, ma solo alcune di queste portano alla formazione selettiva di una delle due forme.²²

In questo lavoro sono riportate una gamma di differenti solfonammidi, usate per funzionalizzare il fullerene.²² Una delle strategie, riportata nello **Schema 1**, prevede l'uso della solfonammide con un agente alogenante (nel caso riportato nello **Schema** iodio e bis(acetossi)iodobenzene - BAIB - che porta alla formazione dell'azafulleroide) (**Schema 1-5**),²² mentre una seconda strategia prevede l'uso della solfonammide già alogenata,²² che porta alla formazione dell'aziridinofullerene, **Schema 1-6**.

Il nostro interesse si era focalizzato in queste due strategie sintetiche, nel tentativo di trasporre questa stessa metodica ad altre nanoforme del carbonio (NFC), per mettere a punto una nuova strategia per la funzionalizzazione covalente.

Questa via sintetica risulta essere interessante sia di per se, in quanto è possibile accedere ad una vasta gamma di solfonammidi disponibili commercialmente o sintetizzabili in maniera semplice,²³ ma anche per la loro possibile post-funzionalizzazione, cioè la sostituzione del gruppo tosilammino, ad opera di vari nucleofili.²⁰

Infatti, come riportato nello **Schema 1-7** e **1-8**, è possibile immaginare di legare covalentemente sulla superficie dei nanocarboni differenti solfonammidi funzionalizzate ad hoc che presentano attività catalitica o che possono essere a loro volta usate come punto di ancoraggio per legare gruppi con attività catalitica. Le solfonammidi sono state fatte reagire con le NFC previa bromurazione al livello dell'atomo di azoto, seguendo la metodica riportata in letteratura.²⁴

3.2 Scopo del Capitolo

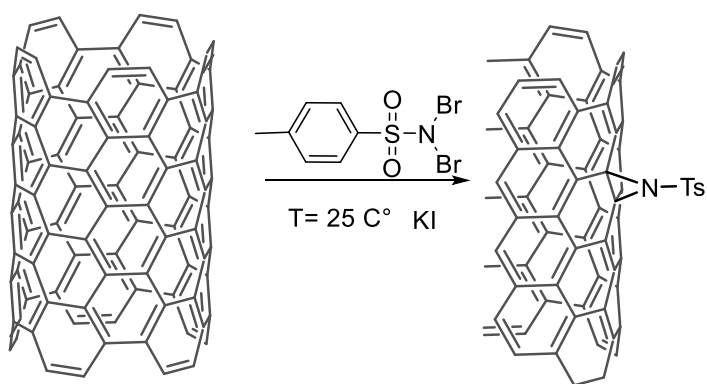
Lo scopo di questo Capitolo è quello di descrivere una nuova metodologia di funzionalizzazione dei nanotubi di carbonio mediante un processo di azidiridazione ottenuto mediante l'uso di solfonammidi, che risulti di facile esecuzione e che non richieda condizioni di reazioni drastiche o complesse. Per riuscire in questo intento sono state sviluppate due diverse strategie: la prima prevede l'impiego di una solfonammide e di un agente alogenante; la seconda sfrutta la reattività delle solfonammide dibromurate.

I materiali funzionalizzati sono stati caratterizzati ed analizzati per mezzo di tecniche analitiche e spettroscopiche quali la TGA, la spettroscopia Raman e la spettroscopia XPS.

I risultati ottenuti sono stati razionalizzati in termini di carico percentuale presente e, successivamente, sono stati provati e riportati degli esempi di sostituzione con esiltiofene, con bitiofene e infine una prova di defunzionalizzazione ed i relativi materiali sono stati caratterizzati anch'essi.

3.3 Risultati e discussione

La via sintetica provata riguarda l'aziridinazione dei nanotubi a parete multipla (MWCNTs) adattando le condizioni di sintesi riportate da Minakata,²² che prevedono l'uso della *N,N*-dibromo-*p*-toluensolfonammide (*p*TsNBr₂) in presenza di ioduro di potassio in *o*-diclorobenzene (*o*-DCB) a 0 °C° per un'ora e poi a temperatura ambiente per il restante tempo (23 o 71 h), **Schema 2**. Il materiale carbonioso, dopo la reazione è stato recuperato e successivamente caratterizzato.



Schema 2 Reazione di aziridinazione dei CNTs con *N,N*-dibromo-*p*-toluensolfonammide (per convenienza si riportano solo i SWCNTs, ma lo **Schema** è analogo per tutte le altre NFC in esame)

Tabella 1 Reazione di aziridinazione dei MWCNTs con *N,N*-dibromo-*p*-toluensolfonammide

MWCNT-NTs		t / ore	Carico % m/m
1	MWCNTs < 10+ p-TsNBr ₂	24	12.2
2	MWCNTs < 10+ p-TsNBr ₂	72	16.5
MWCNTs 20-NTs		t / ore	
1	MWCNTs 10-20 + p-TsNBr ₂	24	2.5
2	MWCNTs 10-20+ p-TsNBr ₂	72	5.0

Condizioni di reazione: 20 mg di *p*TsNBr₂ con 1 equivalenti KI, in 20 ml di *o*-DCB a 0 °C° per 1h e poi T. ambiente per t 23 h o 71 h. I nanotubi usati : MWCNT con diametro < 10 nm; e i MWCNT20 con diametro compreso tra 10 e 20 nm; carico stimato a 550C°

Questa reazione è stata provata con diversi *batch* di MWCNTs a disposizione in laboratorio, nello specifico MWCNTs con un diametro di 8 nm (MWCNTs <10) o compreso tra 10 e 20 nm (MWCNTs 10-20) mantenendo la stessa procedura. L'unica variabile presa in esame è stato il tempo di reazione, per vedere se fosse possibile ottenere dei materiali con un carico maggiore.

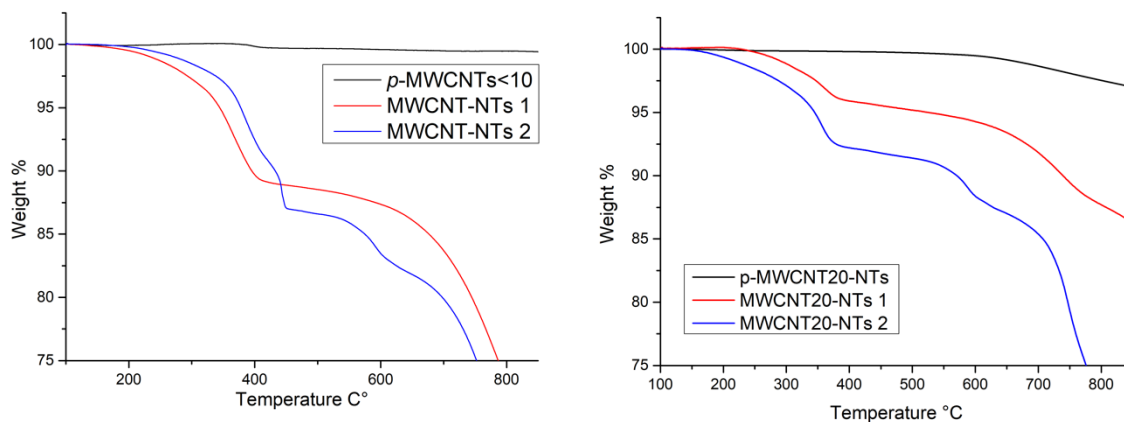
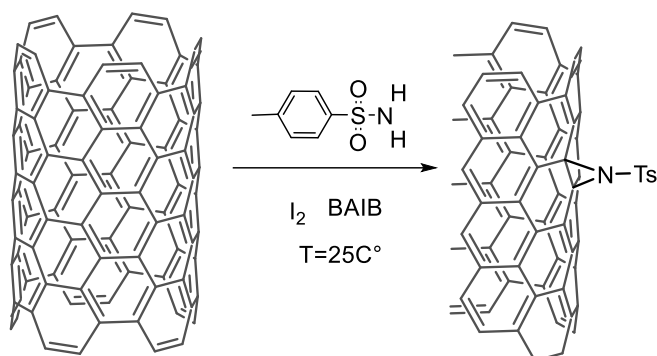


Figura 2 Analisi termogravimetrica dei nanotubi funzionalizzati con *N,N*-dibromo-*p*-toluensolfonammide a) MWNCTs<10; b) MWNCTs 20

I materiali ottenuti sono stati analizzati per mezzo di analisi termogravimetrica (TGA) per determinare il grado di funzionalizzazione. Andando a confrontare i risultati delle analisi TGA riportati in **Figura 2a e 2b**, è stato possibile osservare che l'aumento del tempo di reazione ha dato un aumento del carico stimato, con la prima nanoforma MWCNT<10 abbiamo un guadagno del 12.2% e 16.5% con la seconda nanoforma MWCNT20 abbiamo raddoppiato il carico percentuale che passa da 2.5% al 5.0% (in **Tabella 1**).

Tra le due NFC i MWCNT<10 hanno un guadagno in peso nettamente migliore, probabilmente grazie al fatto che sono più piccoli hanno una superficie esposta maggiore.

La seconda via sintetica provata riguarda sempre l'aziridinazione dei MWCNTs seguendo la via che Minakata riporta per i fullereni.²² La reazione prevede l'uso di *p*-toluensolfonilammide (*p*TsNH₂), iodio (I₂) e bis(acetossi)iodobenzene (BAIB) in *o*-DCB a temperatura ambiente per 24 o 72 h, come riportato nello **Schema 3**.



Schema 3 Reazione di aziridinazione dei CNTs con *p*-toluensolfonammide (per convenienza si riportano solo i SWCNTs, lo **Schema** è analogo per tutte le altre NFC in esame)

Tabella 2 Reazione di aziridinazione dei MWCNTs con *p*-toluensolfonammide.

MWCNTs-NTs		t / ore	T / °C	Carico %
3	MWCNTs 10+ p-TsNH ₂	24	25	3.4
4	MWCNTs 10+ p-TsNH ₂	72	25	6.8
MWCNTs-NTs 20		t / ore	T / °C	
3	MWCNTs 10-20+ p-TsNH ₂	24	25	2.7
4	MWCNTs 10-20+ p-TsNH ₂	72	25	1.5

Condizioni di reazione: 10 mg di MWCNT, 10 mg di *p*TsNH₂ con 18 mg di BAIB , in 20 ml di *o*-DCB a 0 C° per 1h e poi T. ambiente per t 23 h o 71 h. I nanotubi usati : MWCNT con diametro < 10 nm; e i MWCNT20 con diametro compreso tra 10 e 20 nm; carico stimato a 550C°

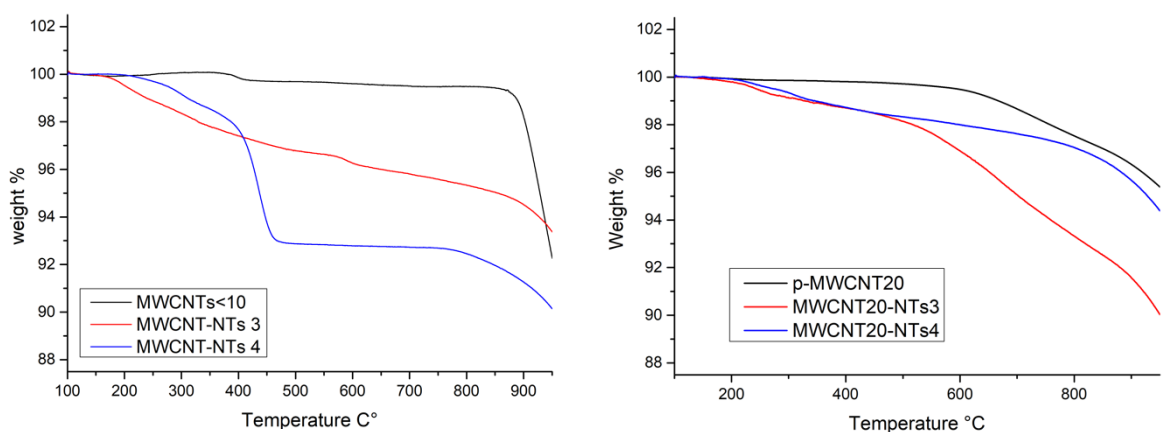


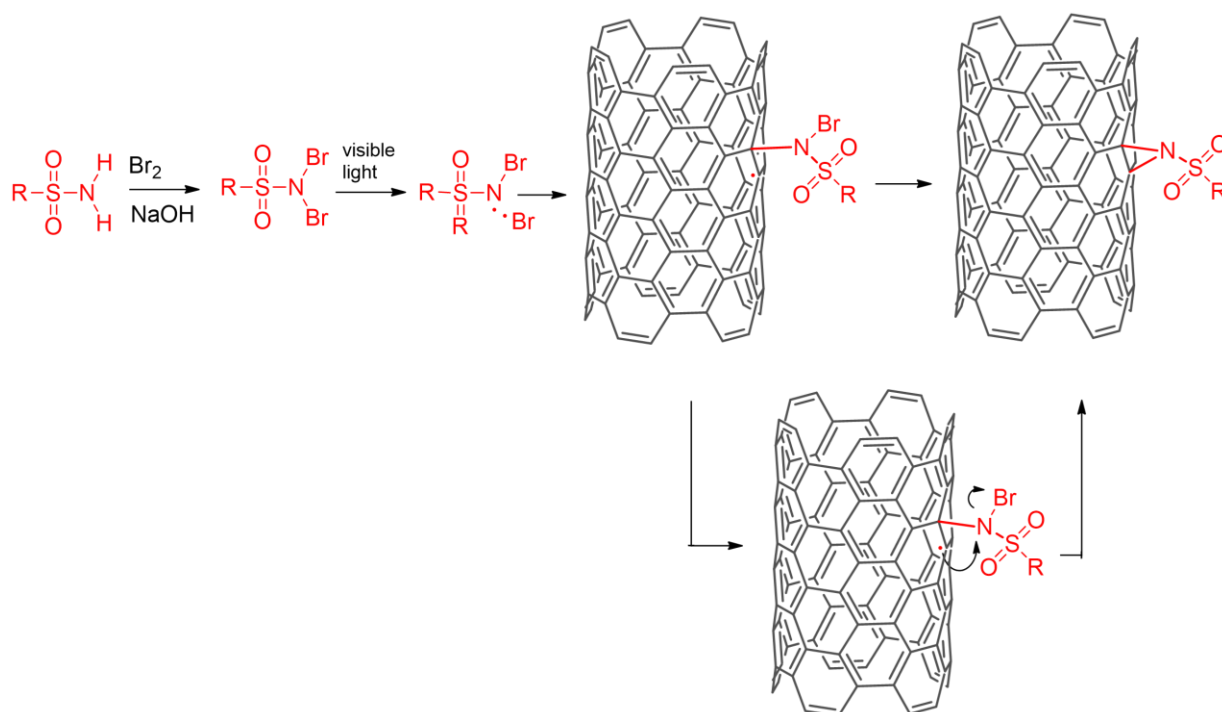
Figura 3 Analisi termogravimetrica dei nanotubi funzionalizzati con con *p*-toluensolfonilammide
a) MWNCTs<10; b) MWNCTs 20

Andando a confrontare i risultati delle analisi TGA è stato possibile osservare per i MWCNTs<10, come nella serie precedente, un aumento del carico con l'aumento del tempo di reazione, come rappresentato in **Figura 3a** e **3b**. Dalle due serie di reazioni dovrebbero

ottenersi materiali con la stessa tipologia di funzionalizzazione finale e, conseguentemente, dal profilo delle TGA ci si potrebbe aspettare un profilo di stabilità termica analogo, ma non sembra essere così. Infatti, confrontando **MWCNT-NT 1** con **MWCNT-NT 3**, che sono stati ottenuti con lo stesso tempo di reazione (24 ore), la stessa temperatura (25 C°) e lo stesso batch di MWCNTs, il carico risulta nettamente differente (12.2% nel primo materiale, 3.4% nel secondo materiale). Inoltre, il profilo termogravimetrico dei due materiali è molto differente, indicando che durante il processo di funzionalizzazione sul materiale finale si sono legate specie diverse. Tutto ciò necessiterà di ulteriore approfondimento, possibilmente accoppiando la spettrometria di massa all'analisi TGA per individuare il tipo di frammenti che si staccano dai nanotubi ad una determinata temperatura.

Meccanismo di reazione

Grazie ai risultati ottenuti e ai dati riportati in letteratura è possibile ipotizzare meccanismo di reazione plausibile, come riportato nello **Schema 4**.



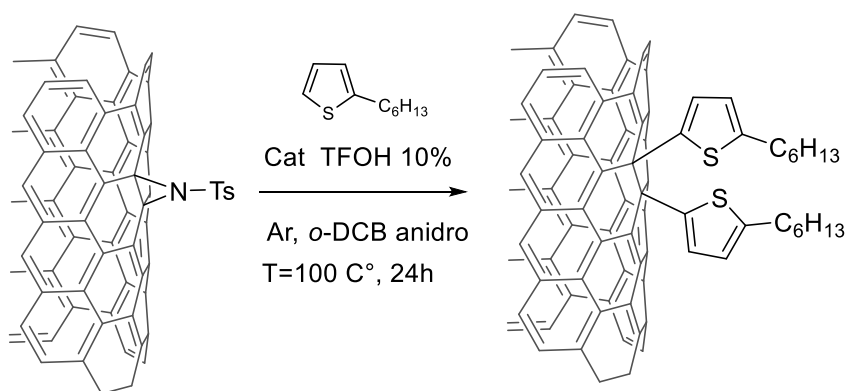
Schema 4 Meccanismo proposto per la reazione di aziridinazione

La reazione avviene mescolando i CNT con la *N,N*-dibromosolfonammide appena preparata in presenza di luce visibile (luce ambientale). Il meccanismo proposto prevede alcuni

passaggi chiave, tra cui la scissione omolitica del legame N–Br per generare il radicale amidilico $\text{RSO}_2(\text{X})\text{N}\cdot$. Il processo dovrebbe essere promosso dalla luce visibile. Il radicale amidilico risultante reagisce con i CNT generando un radicale sulla loro superficie. Infine, la ciclizzazione avviene con formazione dell'aziridina e simultanea eliminazione dell'alogenuro.

Post-funzionalizzazione di MWCNT-NTs

Il materiale ottenuto dalla reazione di aziridinazione dei MWCNTs (**MWCNT-NTs 1**) è stato sottoposto a due diverse reazioni di post-funzionalizzazione, prendendo spunto da alcuni processi riportati da Itami,²⁰ apportando le opportune modifiche, in considerazione del fatto che abbiamo CNTs e non fullerene. Abbiamo scelto di sottoporre questo materiale alla post-funzionalizzazione per verificare la possibile reattività di questo gruppo nel materiale da noi sintetizzato.



Schema 5 Post-funzionalizzazione di MWCNT-NTs con 2-esiltiofene

La prima post-funzionalizzazione è stata condotta usando 2-esiltiofene in presenza di acido trifluorometansolfonico (o triflico) come catalizzatore, per 24 ore a 100°C in *o*-DCB anidro, sotto atmosfera di argon, come riportato nello **Schema 5**.

Tabella 3 Post-funzionalizzazione con 2-esiltiofene

MWCNT-HexTh		t / ore	Carico %
Bianco	MWCNTs 10 + 2-esiltiofene	24	0
1	MWCNT-NTs 1 + 2-esiltiofene	24	5.6

Il prodotto di reazione una volta recuperato è stato caratterizzato tramite analisi TGA (**Figura 4**). Andando a confrontare i risultati delle analisi è stato possibile osservare un dato molto importante, ovvero il termogramma del bianco ha lo stesso andamento del CNTs pristine e questo indica che non avviene alcuna reazione tra il reattivo e il CNTs se questo prima non viene sottoposto ad aziridinazione. Dalla TGA della post-funzionalizzazione **MWCNT-HexTh 1**, è possibile vedere la diminuzione del carico rispetto al materiale di partenza **MWCNT-NTs 1**. Ci aspettavamo un aumento del carico nel materiale considerato che il peso del gruppo uscente, tosilammino è minore rispetto ai due esiltiofeni entranti. Possiamo ipotizzare che durante il processo di post-funzionalizzazione ci sia in atto un processo competitivo di decomposizione di MWCNT-NTs, nello specifico, abbiamo il gruppo uscente che non viene rimpiazzato dal nuovo gruppo.

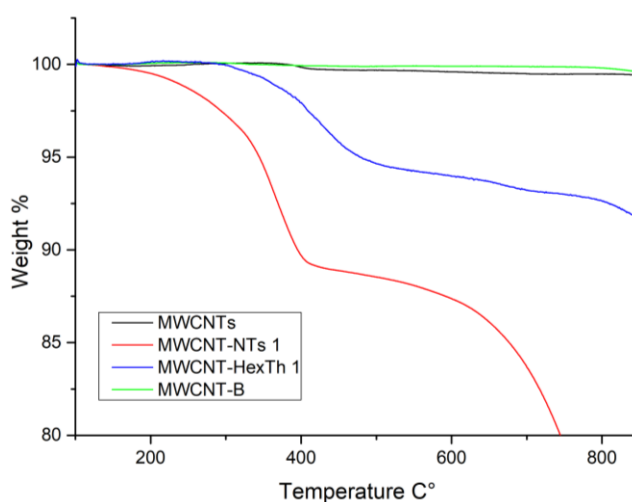
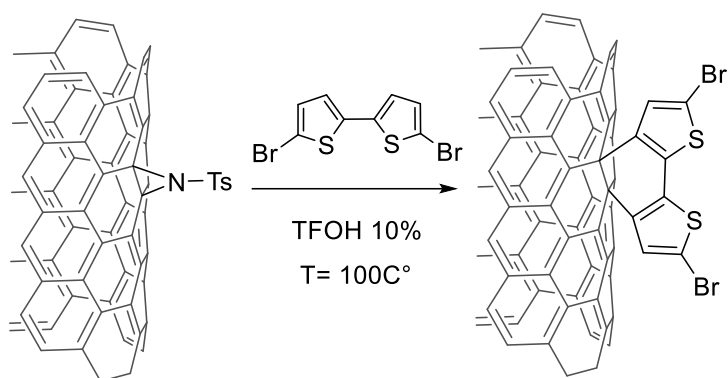


Figura 4 Analisi termogravimetrica per la post funzionalizzazione di **MWCNT-NTs 1** con 2-esiltiofene e relativo bianco

La seconda post-funzionalizzazione (**MWCNT-BiTh**) è stata condotta usando 5,5'-dibromo-2,2'-bitiofene e l'acido triflico come catalizzatore per 24 ore a 100°C in *o*-DCB anidro sotto atmosfera di argon, come riportato nello **Schema 6**.



Schema 6 Post-funzionalizzazione con 5,5'-dibromo-2,2'-bitiofene

Tabella 4 Post-funzionalizzazione con 5,5'-dibromo-bitiofene

MWCNT-BiTh		t / ore	T / °C	Carico %
1	MWCNT-NTs1 + 5,5'-dibromo-2,2'-bitiofene	24 ore	100	4.0

Il prodotto di reazione una volta recuperato è stato caratterizzato tramite analisi TGA. Andando a confrontare i risultati delle analisi è stato possibile osservare dai risultati delle TGA la diminuzione della perdita percentuale rispetto al materiale di partenza **MWCNT-NTs 1**, come nella reazione precedente. Anche in questo caso ci saremmo aspettati un aumento del carico nel materiale, considerando che il peso del gruppo uscente è minore rispetto al 5,5'-dibromo-2,2'-bitiofene entrante.

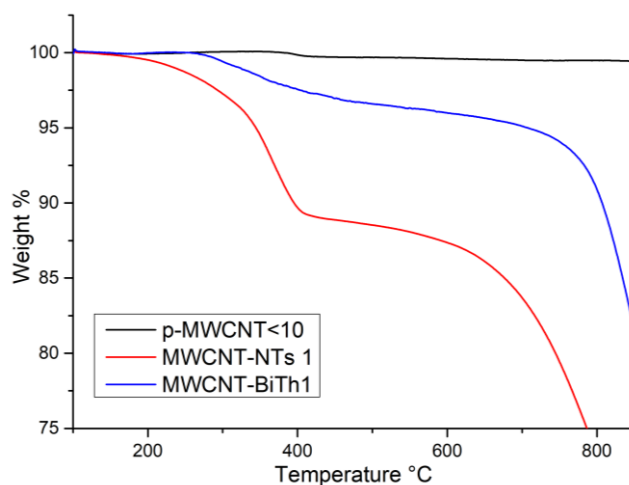


Figura 7 Analisi termogravimetrica post funzionalizzazione MWCNT10 aziridinati

Annotati i risultati delle due post-funzionalizzazioni, abbiamo trattato il materiale aziridinato con acido triflico, con lo scopo di verificare se avvenisse un processo di defunzionalizzazione quale processo competitivo nelle reazioni precedenti.

Per fare ciò, il materiale **MWCNT-NTs** è stato disperso in *o*-DCB con il solo acido triflico per 24 ore, poi è stato recuperato e caratterizzato. Nelle analisi TGA è possibile osservare un termogramma di **MWCNT-DeF** diverso sia dai CNTs pristinati che dal materiale **MWCNT-NTs**.

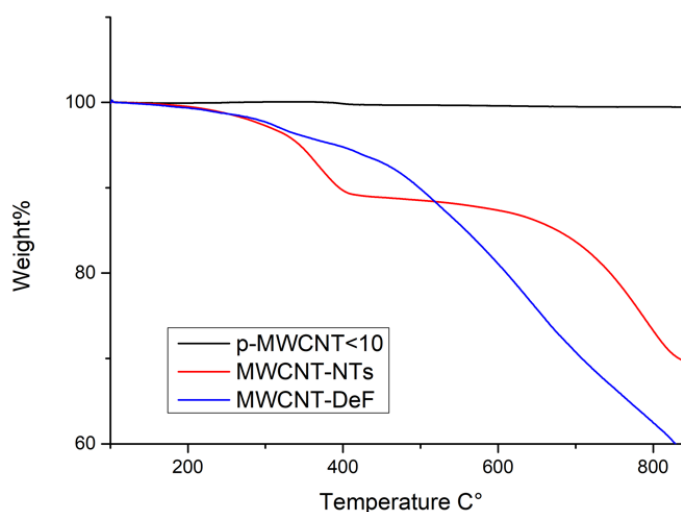


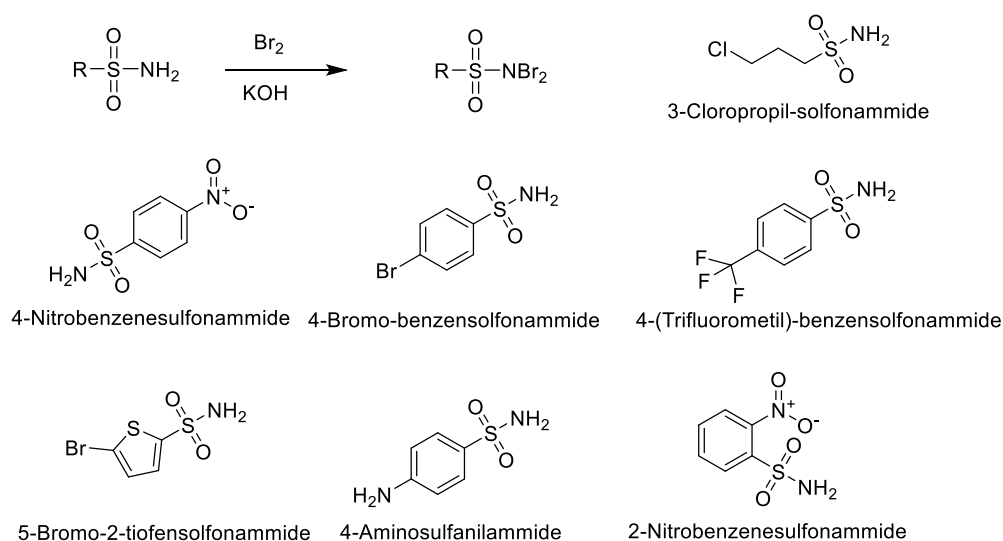
Figura 8 De-funzionalizzazione di **MWCNT-NTs** con TFOH

Confrontando le due serie di reazioni, la prima nella quale si usa *N,N*-dibromo-*p*-toluensolfonammide e la seconda nella quale si usa direttamente la *p*-toluensolfonammide, possiamo quindi pensare che la funzionalizzazione avvenga, ed in particolare la reazione con *N,N*-dibromo-*p*-toluensolfonammide è quella che garantisce i migliori risultati come è possibile vedere dai dati ricavati delle TGA. La post-funzionalizzazione invece, nelle condizioni studiate, sembra non essere il processo favorito e vanno ottimizzate e le condizioni di reazione necessitano di essere ottimizzate.

Funzionalizzazione con solfonammidi sostituite.

Sull'onda dei risultati ottenuti con le due differenti strategie per l'aziridinazione dei nanotubi, si è deciso di seguire la strategia che prevede l'impiego di arilsolfanilammidi dibromurate per verificarne la versatilità nei confronti della funzionalizzazione dei MWCNTs. Per fare ciò sono stati impiegati diversi substrati (4-nitrobenzenesolfonammide, 2-nitrobenzenesolfonammide, 4-(trifluorometil)-benzenesolfonammide, 4-amminobenzene-solfonammide, 4-bromobenzene-solfonammide e 5-bromo-2-tiofensolfonammide) accomunati dalla possibilità di introdurre un gruppo stabile sul materiale finale con eteroatomi che fungano da atomi sonda all'XPS. Inoltre, alcuni substrati presentano un gruppo funzionale maggiormente versatile nei confronti di una potenziale post-funzionalizzazione come un alogeno.

La prima operazione è stata la sintesi delle solfanilammidi dibromurate, solubilizzando le solfanilammidi ($R-SO_2NH_2$) in una soluzione contenente idrossido di sodio (KOH) a cui si aggiunge bromo (Br_2) sotto vigorosa agitazione a $0\text{ }^\circ\text{C}$, **Schema 7**. Tutte le aril dibromosolfonammidi sono state caratterizzate tramite analisi $^1\text{H-NMR}$ per confermarne la struttura.



Schema 7 Sintesi delle solfonammidi bromurate.

Quindi, per l'aziridinazione i CNTs sono stati fatti reagire con le aril-*N,N*-dibromo-solfonammidi precedentemente preparate secondo lo **Schema 2**, in cui i prodotti delle reazioni, elencati in **Tabella 5**, una volta recuperati sono stati caratterizzati tramite analisi TGA (**Figura 9**) e XPS.

Tabella 5 Funzionalizzazione di MWCNTs con aril-*N,N*-dibromosolfonammidi

MWCNTs <10		Carico %
MWCNTs- <i>o</i> -NO ₂	2-Nitrobenzenesolfonammide	3.7
MWCNTs-Br	4-Bromobenzenesolfonammide	3.6
MWCNTs-CF ₃	4-(Trifluorometil)benzenesolfonammide	3.2
MWCNTs- <i>p</i> -NO ₂	4-Nitrobenzenesolfonammide	2.7
MWCNTs-NH ₂	4-Amminosolfanilammide	1.1
MWCNTs-BiTh	5-Bromotiofenesolfonammide	2.4

In **Figura 9** sono riportate le TGA dei campioni funzionalizzati con le varie solfonammidi. Come si può vedere dai profili degradativi dei diversi materiali ottenuti, alcuni sono piuttosto stabili sino a 850 °C, ad esempio il **MWCNT-Br** (MWCNT funzionalizzati con la 4-bromobenzenesolfonammide) che presenta un carico percentuale del 3.6%, mentre altri come ad esempio il **MWCNT-NH₂** (4-amminosolfanilammide) risultano avere un profilo stabile fino a 500 °C e successivamente iniziano a degradarsi, indice che la stessa struttura del MWCNT deve risultare danneggiata per iniziare a degradarsi.

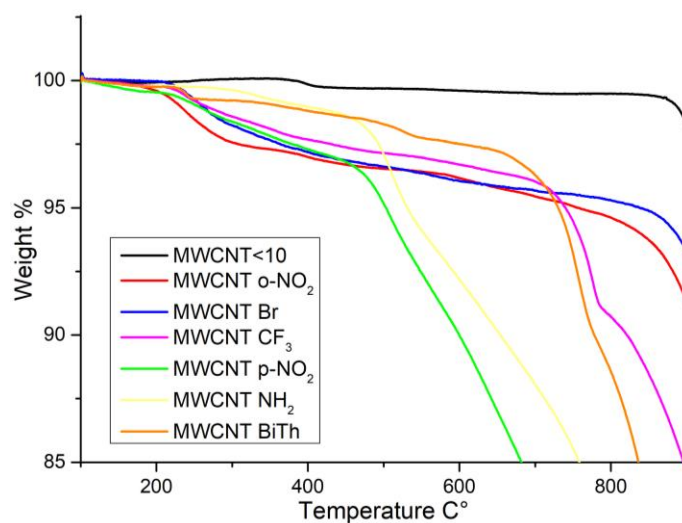


Figura 9 Analisi termogravimetrica dei MWCNTs 10 aziridinati con le diverse solfonammidi

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ha fornito informazioni sulla composizione chimica superficiale e sul tipo di legame delle MWCNTs. L'XPS è una tecnica utile per ottenere informazioni sulla superficie piuttosto che sul campione nella sua interezza a causa del fatto che il fascio di raggi X solitamente non raggiunge profondità maggiori ai 5 nm.

Ciononostante, essa può fornire un'immagine coerente se utilizzata per una serie omogenea di campioni. In questo caso, l'analisi XPS è stata utilizzata per verificare la presenza degli elementi presenti nei vari campioni (**Figura 10** spettro *survey* e *high resolution*). Per esigenze operative non tutti materiali sono stati analizzati ma solo alcuni, quelli che potevano presentare dei segnali rivelatori. In **Figura 10a** è riportato lo spettro di **MWCNTs -BiTh** ed è possibile vedere la presenza dello zolfo come due componenti differenti S2p (tiofenico e solfammidico); mentre nella **Figura 10b**, dove è riportato lo spettro XPS di **MWCNTs -CF₃** è possibile trovare sia il segnale dello zolfo che quello del fluoro. Purtroppo, in entrambi i campioni non è stato possibile ottenere il segnale dell'azoto N1s ad alta risoluzione.

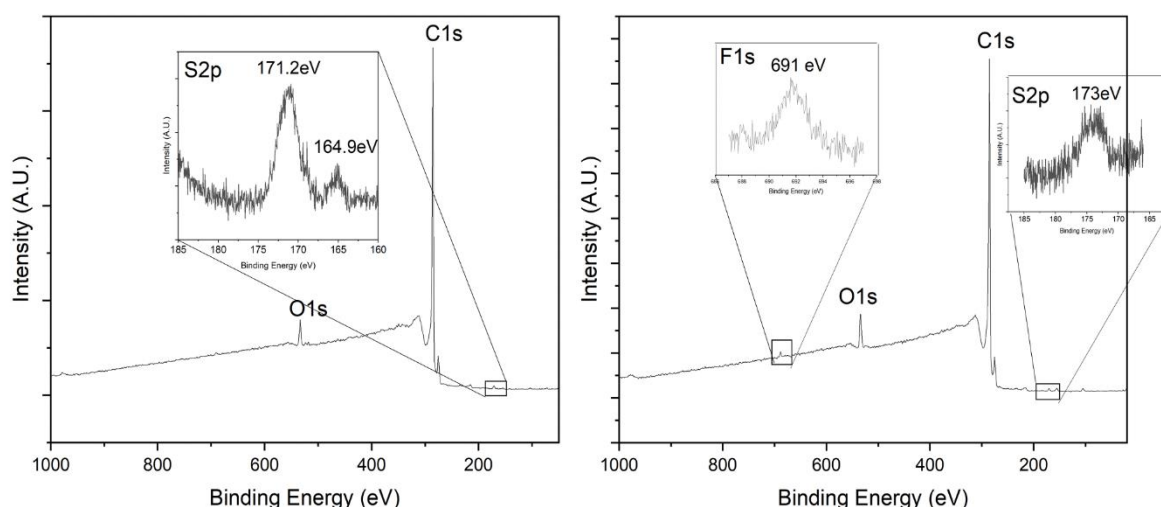


Figura 10 Spettri XPS survey e ad alta risoluzione di a) **MWCNTs -BiTh** b) **MWCNTs -CF₃**

Inizialmente si è ipotizzato un problema relativo al rilevamento (problematiche di tipo operativo), ma con i dati raccolti nella seconda serie iniziamo a considerare la possibilità che il meccanismo di reazione proposto potrebbe essere differente a quanto immaginato. In tal senso si continua a procedere con la serie di funzionalizzazioni ma questa volta con i SWCNTs, Le prove effettuate sono riportate in **Tabella 6**, una volta recuperati i materiali sono stati analizzati tramite TGA XPS e Raman.

Tabella 6 Funzionalizzazione di SWCNTs con aril-*N,N*-dibromosolfonammidi

	SWCNTs	Carico
SWCNT-prCl	3-Cloropropil-solfonammide	15.2
SWCNT-PhBr	4-Bromobenzenesolfonammide	7.0
SWCNT-PhCF₃	4-(Trifluorometil)benzenesolfonammide	2.2
SWCNTs-PhNH₂	4-Aminosolfanilammide	12.2
SWCNTs-ThBr	5-Bromo-2-tiofenesolfonammide	1.7

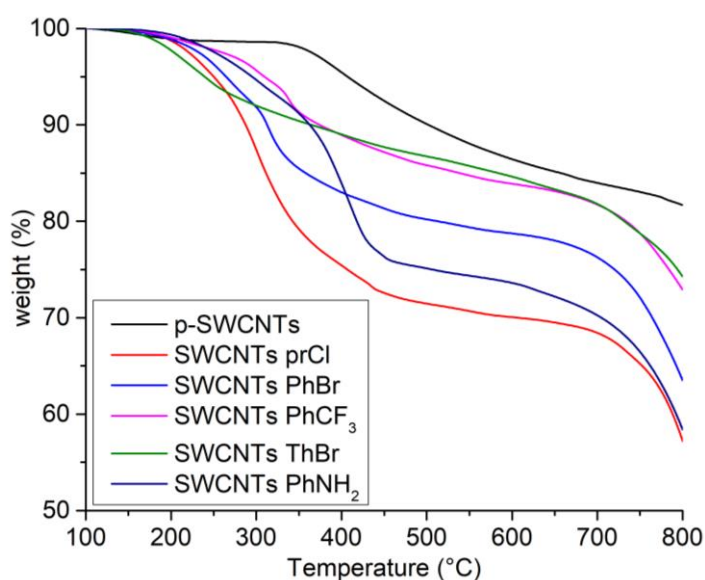


Figura 11 Analisi termogravimetrica dei SWCNTs funzionalizzati con *N,N*-dibromosolfonammidi

In **Figura 11** sono riportate le TGA dei SWCNTs funzionalizzati con le diverse solfonammidi, come riportato nello **Schema 2**. I materiali ottenuti sono stati analizzati per mezzo di analisi termogravimetrica (TGA) per determinare il grado di funzionalizzazione. Andando a confrontare i risultati delle analisi TGA riportati in **Tabella 6** si può vedere che i nanotubi con il carico maggiore sono quelli fatti reagire con la 3-cloropropilsolfonammide, mentre i meno funzionalizzati sono quelli della reazione con 5-bromo-2-tiofenesolfonammide.

L'analisi XPS è stata utilizzata per verificare la presenza degli elementi presenti sulla superficie dei materiali (**Figura 12a** e **Figura 12b** spettro *survey* e *high resolution* di **SWCNT-PhBr** e **SWCNT-PhNH₂**).

Per esigenze operative non tutti materiali sono stati analizzati ma, come detto in precedenza, quelli funzionalizzati con frammenti contenenti eteroatomi da usare come sonda. In **Figura 12a** è riportato lo spettro XPS di **SWCNT-PhBr**, nanotubi funzionalizzati con 4-bromobenzenosulfonamide, nel quale è possibile vedere la presenza del segnale S2p e quello del Br3d. Invece, in **Figura 12b** è riportato lo spettro XPS di **SWCNT-PhNH₂**, dei nanotubi funzionalizzati con la 4-amminosolfonammide, dove è possibile riscontrare la presenza dello zolfo e dell'azoto.

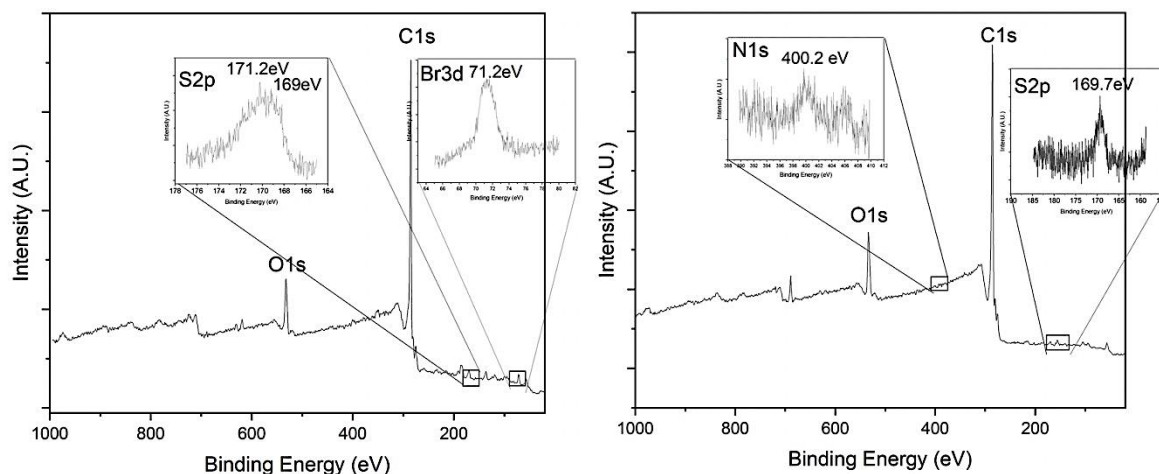


Figura 12 Spettri XPS survey e ad alta risoluzione di: a) **SWCNT-PhBr**; b) **SWCNT-PhNH₂**

Ai dati raccolti in precedenza abbiamo deciso di aggiungere una sintesi utilizzando una sulfonammide con gruppo R di tipo alifatico, e che potesse presentare anch'esso un segnale evidente all'XPS: in **Figura 13** è riportato il survey dello spettro XPS di **SWCNT-prCl**, ottenuto funzionalizzando i nanotubi con la 3-cloropropilsolfonammide e nel quale è possibile notare la presenza del segnale Cl2p, dello zolfo S2p e dell'azoto N1s.

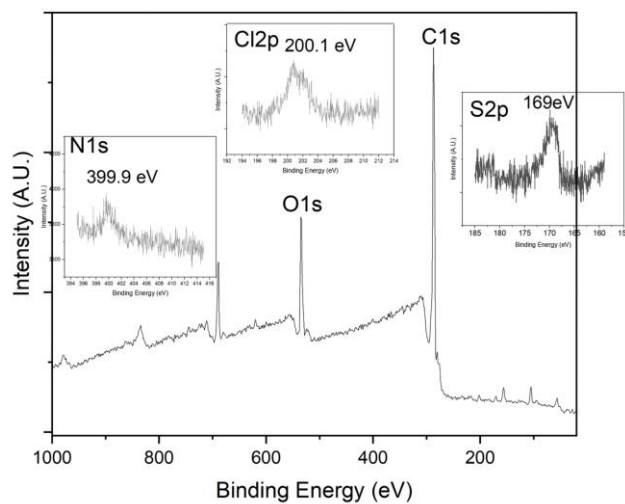


Figura 13 Spettro XPS survey e ad alta risoluzione di **SWCNT-prCl**

In quest'ultimo campione è presente l'azoto (quello legato direttamente allo zolfo della solfonammide) nello spettro ad alta risoluzione del materiale, a differenza degli altri materiali, dove non è stato riscontrato, come nel caso della funzionalizzazione con la 4-bromobenzenesolfonamide, 4-(trifluorometil)-benzenesolfonammide e tiofenesolfonammide, mentre nel caso con la 4-amminosolfonammide è presente l'azoto, ma possiamo dedurre che è quello del Gruppo NH_2 terminale. In conclusione, notiamo che in tutte le solfonammidi che presentano una catena laterale di tipo arilica, nel materiale finale non è presente l'azoto, mentre nella solfonamide con la catena laterale di tipo alifatica l'azoto è presente. Questo ci porta a pensare che potrebbe verificarsi una reazione competitiva parallela alla funzionalizzazione dei nanotubi. Nello specifico le solfonammidi con catena laterale si decompongono²⁵ per dare un'altra specie reattiva RS^* (stabilizzata proprio dalla presenza della catena laterale aromatica), e che proprio questa specie vada a legarsi superficialmente al nanotubo.

Analisi Raman

Come precedentemente riportato nel Capitolo 2, nello spettro Raman dei SWCNT si possono trovare tre bande caratteristiche importanti: la prima correlata alla presenza di atomi di carbonio ibridizzati sp^3 la banda D a $1335\text{--}1341\text{ cm}^{-1}$, la seconda che è correlata alla struttura grafite dei nanotubi, la banda G tangenziale a $1540\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ e la terza che corrisponde alla contrazione/espansione radiale del nanotubo ed è correlabile con il diametro SWCNT, modalità di respirazione radiale (RBM) a $100\text{--}200\text{ cm}^{-1}$.

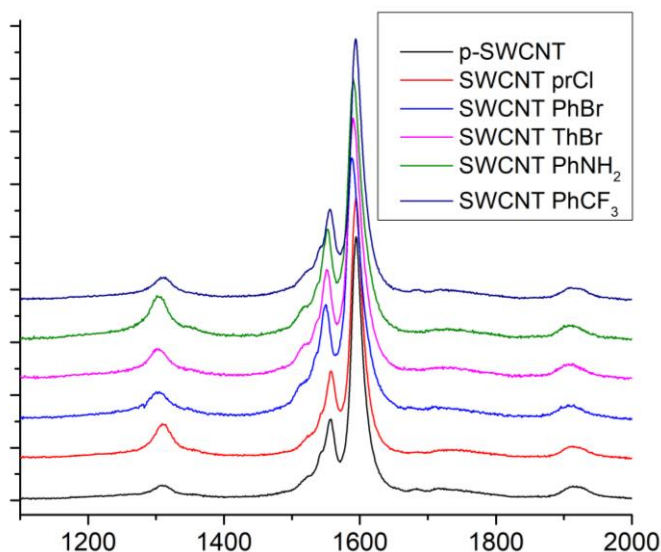


Figura 14 Spettro Raman SWCNTs aziridinati

In **Figura 14** sono raccolti gli spettri Raman dei campioni a base di SWCNT registrati usando un laser a 633 nm nei quali è stata normalizzata l'intensità della banda G in modo che in caso di funzionalizzazione covalente, la banda D mostri un aumento di intensità. Va ricordato che la banda D è tipicamente correlata qualitativamente e quantitativamente ai difetti presenti nella struttura sp^2 nel nanocarbonio, cioè al numero di atomi Csp^3 , il rapporto I_D / I_G potrebbe essere preso come una misura della quantità di difetti, e cioè di carboni che erano ibridizzati sp^2 e che dopo la funzionalizzazione sono ibridizzati sp^3 . In generale possiamo vedere che abbiamo un buon aumento della banda D, quella più bassa è relativa alla funzionalizzazione con **SWCNT -PhCF₃**, d'altronde è quella che nella TGA risulta avere un carico percentuale più basso, mentre il valore più alto lo ritroviamo per il **SWCNT -PhNH₂** che risulta avere il carico molto alto nella TGA. In Tabella 6 sono riportati tutti i valori D/G normalizzati, e come possiamo ben notare sono maggiori di uno sino ad arrivare

al valore di 3.60. É pertanto possibile concludere, alla luce di questi dati, che la reazione di funzionalizzazione covalente sia realmente avvenuta.

Tabella 6 Analisi Raman

SWCNTs	Carico %	I _D /I _G *
SWCNT-prCl	15.2	3.03
SWCNT-PhBr	7	2.31
SWCNT-PhCF ₃	2.2	2.20
SWCNT-PhNH ₂	12.2	3.60
SWCNT-ThBR	1.7	2.51

* Il valore I_D/I_G è stato calcolato normalizzando *secondo la* formula: $(I_D^1/I_G^1) / (I_D^0/I_G^0)$

3.4 Conclusioni

È stata riportata una nuova strategia per la funzionalizzazione di CNF che prevede il semplice uso di solfonammidi o di solfonammidi dibromurate in toluene che permette di ottenere i corrispondenti materiali aziridinati e il cui grado di funzionalizzazione dipende dal tempo. Dati spettroscopici ed analitici indicano la buona riuscita delle reazioni con quantità variabili di solfonammide in base al tempo di reazione e alla temperatura. Inizialmente è stata usata un solo tipo di solfonammide per iniziare lo studio, e successivamente sono state provate diverse solfonamidi ariliche ed una alifatica. Come CNF sono state usate 2 diverse CNF, appartenenti alla famiglia dei nanotubi.

I materiali aziridinati sono stati successivamente impiegati in processi di post-funzionalizzazione con esil tiofene o con bitiofene e come catalizzatore l'acido triflico ma questo processo necessita di essere approfondito, in quanto sembrano essere presenti dei processi competitivi di defunzionalizzazione dei nanotubi modificati.

I materiali ottenuti sono stati caratterizzati tramite analisi TGA, XPS e Raman, tecniche che hanno confermato la buona riuscita della strategia.

E' quindi possibile concludere di aver messo a punto una nuova metodica di semplice esecuzione.

3.5 Parte sperimentale

Bromurazione delle solfonammidi

Le solfonammidi dopo aver pesato 50 mg, sono state solublizzate in una soluzione contenete 2 equivalenti di NaOH in acqua a temperatura ambiente. Quindi è stato aggiunto 1 equivalente di bromo goccia a goccia con agitazione vigorosa. Il precipitato risultante è stato filtrato e lavato con acqua fredda per ottenere le corrispondenti *N,N*-dibromosolfonammidi come un solido giallo. I prodotti sono stati caratterizzati da ¹H-NMR.

Metodo generale di aziridinazione di CNTs con Ar-SO₂NBr₂

In un palloncino da 50 ml, vengono dispersi 10 mg dei CNTs in 20 mL oDCB (sonicati nel bagno ad ultrasuoni per 30 min.). La dispersione viene quindi raffreddata ad una temperatura di 0 C° e si aggiunge la solfonammide bromurata (20 mg) e successivamente KI (2 equivalenti). La dispersione risultante è stata lasciata sotto agitazione per 50 min. e poi a temperatura ambiente per un tempo definito di 23 o 73 ore. Successivamente, la miscela viene filtrata su membrana in PTFE 0.45 μM, e il solido si lava con toluene, metanolo, acqua, metanolo e infine con etere dietilico, avendo cura di ridisperdere il materiale per sonicazione dopo ogni lavaggio. Il materiale recuperato è lasciato in pistola essiccante a 50°C per rimuovere i residui di solvente.²⁰

Metodo generale di aziridinazione di CNTs con ArSO₂NH₂

In un palloncino da 50 ml, 10mg di CNT vengono dispersi in 20 mL di oDCB mediante sonicazione con bagno ad ultrasuoni per 15 min. Quindi si aggiungono 10 mg di *p*TsNH₂ e 18 mg di BAIB e successivamente si aggiungono 15 mg di iodio. La dispersione risultante è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 72h. Successivamente, la miscela viene filtrata su membrana in PTFE 0.45 μM, e il solido si lava con toluene, metanolo, acqua, metanolo e infine con etere dietilico, avendo cura di ridisperdere il materiale per sonicazione dopo ogni lavaggio. Il materiale recuperato è lasciato in pistola essiccante a 50°C per rimuovere i residui di solvente.

Bibliografia

1. Javey, A.; Guo, J.; Wang, Q.; Lundstrom, M.; Dai, H., Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature* **2003**, *424* (6949), 654-657.
2. Nardelli, M. B.; Yakobson, B. I.; Bernholc, J., Mechanism of strain release in carbon nanotubes. *Physical review B* **1998**, *57* (8), R4277.
3. Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Saito, R., *Physical properties of carbon nanotubes*. World scientific: 1998.
4. Al-Jamal, K. T.; Toma, F. M.; Yilmazer, A.; Ali-Boucetta, H.; Nunes, A.; Herrero, M.-A.; Tian, B.; Eddaoudi, A.; Al-Jamal, W. T.; Bianco, A.; Prato, M.; Kostarelos, K., Enhanced cellular internalization and gene silencing with a series of cationic dendron-multiwalled carbon nanotube:siRNA complexes. *The FASEB Journal* **2010**, *24* (11), 4354-4365.
5. Klinke, C.; Hannon, J. B.; Afzali, A.; Avouris, P., Field-Effect Transistors Assembled from Functionalized Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2006**, *6* (5), 906-910.
6. (a) Lim, D.-J.; Sim, M.; Oh, L.; Lim, K.; Park, H., Carbon-based drug delivery carriers for cancer therapy. *Arch. Pharmacol Res.* **2014**, *37*, 43-52; (b) Lee, C.-S.; Baker, S. E.; Marcus, M. S.; Yang, W.; Eriksson, M. A.; Hamers, R. J., Electrically Addressable Biomolecular Functionalization of Carbon Nanotube and Carbon Nanofiber Electrodes. *Nano Lett.* **2004**, *4* (9), 1713-1716.
7. Jia, G.; Wang, H.; Yan, L.; Wang, X.; Pei, R.; Yan, T.; Zhao, Y.; Guo, X., Cytotoxicity of Carbon Nanomaterials: Single-Wall Nanotube, Multi-Wall Nanotube, and Fullerene. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39* (5), 1378-1383.
8. O'Connell, M. J.; Boul, P.; Ericson, L. M.; Huffman, C.; Wang, Y.; Haroz, E.; Kuper, C.; Tour, J.; Ausman, K. D.; Smalley, R. E., Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342* (3-4), 265-271.
9. Dyke, C. A.; Tour, J. M., Overcoming the Insolubility of Carbon Nanotubes Through High Degrees of Sidewall Functionalization. *Chem.–Eur. J* **2004**, *10* (4), 812-817.
10. (a) Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M., Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (3), 1105-1136; (b) Rinzler, A. G.; Liu, J.; Dai, H.; Nikolaev, P.; Huffman, C. B.; Rodríguez-Macías, F. J.; Boul, P. J.; Lu, A. H.; Heymann, D.; Colbert, D. T.; Lee, R. S.; Fischer, J. E.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Smalley, R. E., Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization. *Appl. Phys. A* **1998**, *67* (1), 29-37; (c) Morales-Lara, F.; Pérez-Mendoza, M. J.; Altmajer-

- Vaz, D.; García-Román, M.; Melguizo, M.; López-Garzón, F. J.; Domingo-García, M., Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes by Ozone at Basic pH. Comparison with Oxygen Plasma and Ozone in Gas Phase. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (22), 11647-11655; (d) Tchoul, M. N.; Ford, W. T.; Lolli, G.; Resasco, D. E.; Arepalli, S., Effect of Mild Nitric Acid Oxidation on Dispersability, Size, and Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (23), 5765-5772.
11. Wepasnick, K. A.; Smith, B. A.; Schrote, K. E.; Wilson, H. K.; Diegelmann, S. R.; Fairbrother, D. H., Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon* **2011**, *49* (1), 24-36.
12. Zschoerper, N. P.; Katzenmaier, V.; Vohrer, U.; Haupt, M.; Oehr, C.; Hirth, T., Analytical investigation of the composition of plasma-induced functional groups on carbon nanotube sheets. *Carbon* **2009**, *47* (9), 2174-2185.
13. (a) Pełech, I.; Narkiewicz, U.; Moszyński, D.; Pełech, R., Simultaneous purification and functionalization of carbon nanotubes using chlorination. *J. Mater. Res.* **2012**, *27* (18), 2368-2374; (b) Muramatsu, H.; Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Endo, M.; Yonemoto, A.; Arikai, H.; Okino, F.; Touhara, H., Fluorination of double-walled carbon nanotubes. *Chem. Commun.* **2005**, (15), 2002-2004; (c) Yudanov, N. F.; Okotrub, A. V.; Shubin, Y. V.; Yudanova, L. I.; Bulusheva, L. G.; Chuvilin, A. L.; Bonard, J.-M., Fluorination of Arc-Produced Carbon Material Containing Multiwall Nanotubes. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (4), 1472-1476; (d) Bulusheva, L. G.; Okotrub, A. V.; Flahaut, E.; Asanov, I. P.; Gevko, P. N.; Koroteev, V. O.; Fedoseeva, Y. V.; Yaya, A.; Ewels, C. P., Bromination of Double-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (14), 2708-2715; (e) Abdelkader, V. K.; Scelfo, S.; García-Gallarín, C.; Godino-Salido, M. L.; Domingo-García, M.; López-Garzón, F. J.; Pérez-Mendoza, M., Carbon Tetrachloride Cold Plasma for Extensive Chlorination of Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (32), 16677-16685; (f) Unger, E.; Graham, A.; Kreupl, F.; Liebau, M.; Hoenlein, W., Electrochemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes for solvation and purification. *Current Applied Physics* **2002**, *2* (2), 107-111.
14. Hanelt, S.; Friedrich, J. F.; Orts-Gil, G.; Meyer-Plath, A., Study of Lewis acid catalyzed chemical bromination and bromoalkylation of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* **2012**, *50* (3), 1373-1385.
15. Vázquez, E.; Giacalone, F.; Prato, M., Non-conventional Methods and Media for the Activation and Manipulation of Carbon Nanoforms. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 58.
16. (a) Strano, M. S.; Dyke, C. A.; Usrey, M. L.; Barone, P. W.; Allen, M. J.; Shan, H.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Tour, J. M.; Smalley, R. E., Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization. *Science* **2003**, *301* (5639), 1519-1522; (b) Bahr, J. L.; Tour, J. M., Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (11), 3823-3824.

17. (a) Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M., Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105; (b) Campidelli, S.; Sooambar, C.; Lozano Diz, E.; Ehli, C.; Guldi, D. M.; Prato, M., Dendrimer-Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Photoinduced Electron Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (38), 12544-12552; (c) Syrgiannis, Z.; La Parola, V.; Hadad, C.; Lucío, M.; Vázquez, E.; Giacalone, F.; Prato, M., An Atom-Economical Approach to Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes: Reaction with Disulfides. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6480.
18. (a) Nakahodo, T.; Okada, M.; Morita, H.; Yoshimura, T.; Ishitsuka, M. O.; Tsuchiya, T.; Maeda, Y.; Fujihara, H.; Akasaka, T.; Gao, X.; Nagase, S., [2+1] Cycloaddition of Nitrene onto C60 Revisited: Interconversion between an Aziridinofullerene and an Azafulleroid. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (7), 1298-1300; (b) Okada, M.; Nakahodo, T.; Ishitsuka, M. O.; Nikawa, H.; Tsuchiya, T.; Akasaka, T.; Fujie, T.; Yoshimura, T.; Slanina, Z.; Nagase, S., Highly Regioselective Synthesis of Bis-Aziridino[60]fullerene with Sulfilimine. *Chemistry – An Asian Journal* **2011**, *6* (2), 416-423.
19. Zhang, X.; Gan, L.; Huang, S.; Shi, Y., Iodo-Controlled Selective Formation of Pyrrolidino[60]fullerene and Aziridino[60]fullerene from the Reaction between C60 and Amino Acid Esters. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69* (17), 5800-5802.
20. Nambo, M.; Segawa, Y.; Itami, K., Aziridinofullerene: A Versatile Platform for Functionalized Fullerenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (8), 2402-2405.
21. (a) Tsuruoka, R.; Nagamachi, T.; Murakami, Y.; Komatsu, M.; Minakata, S., Aziridination of C60 with Simple Amides and Catalytic Rearrangement of the Aziridinofullerenes to Azafulleroids. *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74* (4), 1691-1697; (b) Minakata, S.; Tsuruoka, R.; Nagamachi, T.; Komatsu, M., The ionic introduction of an N1 unit to C60 and a unique rearrangement of aziridinofullerene. *Chem. Commun.* **2008**, (3), 323-325.
22. Nagamachi, T.; Takeda, Y.; Nakayama, K.; Minakata, S., Selective Functionalization of Fullerenes with N,N-Dihalosulfonamides as an N1 Unit: Versatile Syntheses of Aza[60]fulleroids and Aziridino[60]fullerenes and their Application to Photovoltaic Cells. *Chem.–Eur. J* **2012**, *18* (38), 12035-12045.
23. (a) Ojima, I.; Sun, C. M.; Park, Y. H., New and Efficient Coupling Method for the Synthesis of Peptides Bearing the Norstatine Residue and Their Analogs. *The Journal of Organic Chemistry* **1994**, *59* (6), 1249-1250; (b) Product Class 1: Alkanesulfonic Acids and Acyclic Derivatives. In *Category 5, Compounds with One Saturated Carbon Heteroatom Bond*, 1st Edition ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2008; Vol. 39.
24. Kolvari, E.; Ghorbani-Choghamarani, A.; Salehi, P.; Shirini, F.; Zolfigol, M. A., Application of N-halo reagents in organic synthesis. *J. Iran. Chem. Soc.* **2007**, *4* (2), 126-174.

25. (a) Batchu, S. R.; Panditi, V. R.; Gardinali, P. R., Photodegradation of sulfonamide antibiotics in simulated and natural sunlight: Implications for their environmental fate. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* **2014**, *49* (3), 200-211; (b) Ge, P.; Yu, H.; Chen, J.; Qu, J.; Luo, Y., Photolysis mechanism of sulfonamide moiety in five-membered sulfonamides: A DFT study. *Chemosphere* **2018**, *197*, 569-575.

4

**MWCNT funzionalizzati con catecolo
usati come supporto per le nanoparticelle
di Pd e test di riciclabilità per le reazioni
di Heck e Suzuki**

4.1 Introduzione

I nanotubi di carbonio (CNT), a causa delle loro numerose applicazioni in una pletera di campi, sono al centro di un'enorme quantità di ricerca. Tuttavia, nonostante le ben note proprietà di questa forma allotropica di carbonio, come l'elevata stabilità chimica e termica, la resistenza meccanica e l'eccellente conduttività elettrica e termica, la scarsa lavorabilità dei CNT puri può ostacolare l'utilizzo diffuso. Le forti interazioni di van der Waals sono responsabili della formazione di grovigli e fasci che rendono i CNT scarsamente disperdibili nella maggior parte dei solventi. Questa mancanza di dispersibilità può essere aggirata mediante la loro funzionalizzazione covalente o per mezzo di interazioni non covalenti con varie molecole e polimeri funzionali.¹ Sebbene quest'ultimo metodo garantisca il mantenimento del sistema π -coniugato dei CNT, salvaguardando le loro proprietà native, le deboli interazioni coinvolte potrebbero dar luogo a nanocompositi che soffrono di scarsa stabilità. Pertanto, il metodo di funzionalizzazione covalente rappresenta un'ottima alternativa per migliorare la stabilità degli ibridi basati su CNT.

Tra i metodi di funzionalizzazione non distruttiva delle reti CNT, l'autopolimerizzazione della dopamina (2-(3,4-diidrossifenil)etilamina) per generare polidopamina (PDA)² rappresenta un approccio molto utile e comodo per formare un rivestimento polimerico uniforme su quasi tutti i tipi di superfici organiche/inorganiche, compresi i CNT.³ Il grande potenziale offerto dal rivestimento PDA diventa evidente quando si prendono in considerazione alcuni aspetti. In primo luogo, il grande fascino di questo metodo di funzionalizzazione si basa sulla sua semplicità. Infatti, per realizzare il processo di copertura è necessaria solo una dispersione del materiale da ricoprire in una soluzione acquosa leggermente alcalina di dopamina a temperatura ambiente. Inoltre, il rivestimento polimerico del PDA può fungere da piattaforma per l'introduzione di altre funzionalità di superficie. Le forti proprietà di adesione della dopamina derivano dalla presenza di frazioni catecoliche che in condizioni ossidative possono generare derivati *o*-chinonici che, oltre al processo di autopolimerizzazione, possono subire ulteriori reazioni con vari gruppi funzionali, come ammine o tioli, mediante addizione di Michael o reazione di base di Schiff.⁴ Inoltre, concentrandosi sui materiali a base di CNT, il rivestimento con PDA di CNT incontaminati o l'interazione di uno strato di PDA preformato con la superficie di CNT funzionalizzati sono stati proposti per un'ampia gamma di usi tra cui i sensori,⁵ applicazioni ambientali,⁶ tecnologie delle membrane,⁷ catalisi,⁸ nanocompositi con

proprietà potenziate,⁹ elettronica indossabile,¹⁰ biosensori,¹¹ e applicazioni biomediche,¹² tra gli altri.

Dato il grande interesse suscitato dai compositi a base di CNT, riteniamo che l'introduzione diretta di porzioni di catecolo, che possono fungere da punti di ancoraggio di ulteriori funzionalità sulle pareti laterali dei CNT, possa rappresentare una valida alternativa al rivestimento con PDA, aprendo la strada a ulteriori applicazioni di tali materiali ibridi in altri campi come la catalisi eterogenea.¹³

Georgakilas, Prato *et al.* hanno riportato la funzionalizzazione di nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNT) e multipla (MWCNT) con gruppi catecolici tramite cicloaddizione 1,3-dipolare utilizzando *N*-metilglicina e 3,4-diidrossibenzaldeide come possibile soluzione per migliorare la processabilità dei CNT e facilitare la preparazione di compositi ibridi.¹⁴ Tuttavia, le condizioni di reazione adottate richiedevano lunghi tempi di reazione ed è stato raggiunto solo un moderato grado di funzionalizzazione fino a un gruppo funzionale ogni 79 atomi di carbonio. Dal loro lavoro seminale, sono stati compiuti molti sforzi per migliorare l'efficienza di funzionalizzazione dei CNT mediante l'applicazione dell'approccio della cicloaddizione 1,3-dipolare sia attraverso processi mediati da microonde¹⁵ che allo stato solido,¹⁶ ottenendo un grado di funzionalizzazione più elevato, fino a raggiungere l'aggiunta di un gruppo funzionale ogni 30 atomi di carbonio in quest'ultimo caso.

Un altro approccio efficace e versatile per la modifica covalente dei CNT consiste nel loro accoppiamento con composti diazonio preformati¹⁷ o generati in situ dall'azione del nitrito di isoamile su derivati dell'anilina, processi conosciuti come reazione di Tour.¹⁸ In questa sede si è scelto di utilizzare il 4-aminocatecolo per la funzionalizzazione di MWCNT mediante la generazione del corrispondente sale di diazonio formatosi attraverso la reazione con nitrito di isoamile. L'ibrido MWCNTs-catecolo così preparato ha mostrato una buona disperdibilità in acqua e altri solventi polari come metanolo, etanolo e *N,N*-dimetilformammide, dimostrando una maggiore idrofilia dopo la funzionalizzazione. Vale la pena notare che, oltre alle suddette reazioni con ammine e tioli con i derivati *o*-chinonici reattivi, il catecolo può essere sfruttato per la sua capacità di legare ioni metallici.¹⁹ Pertanto, la presenza di gruppi catecolici sulla superficie dei MWCNT permette di accedere a ulteriori modificazioni del materiale ottenuto sfruttando la chimica simil-dopaminergica delle frazioni catecoliche o utilizzando la loro capacità chelante per la formazione di materiali ibridi a base di metallo.

4.2 Scopo del Capitolo

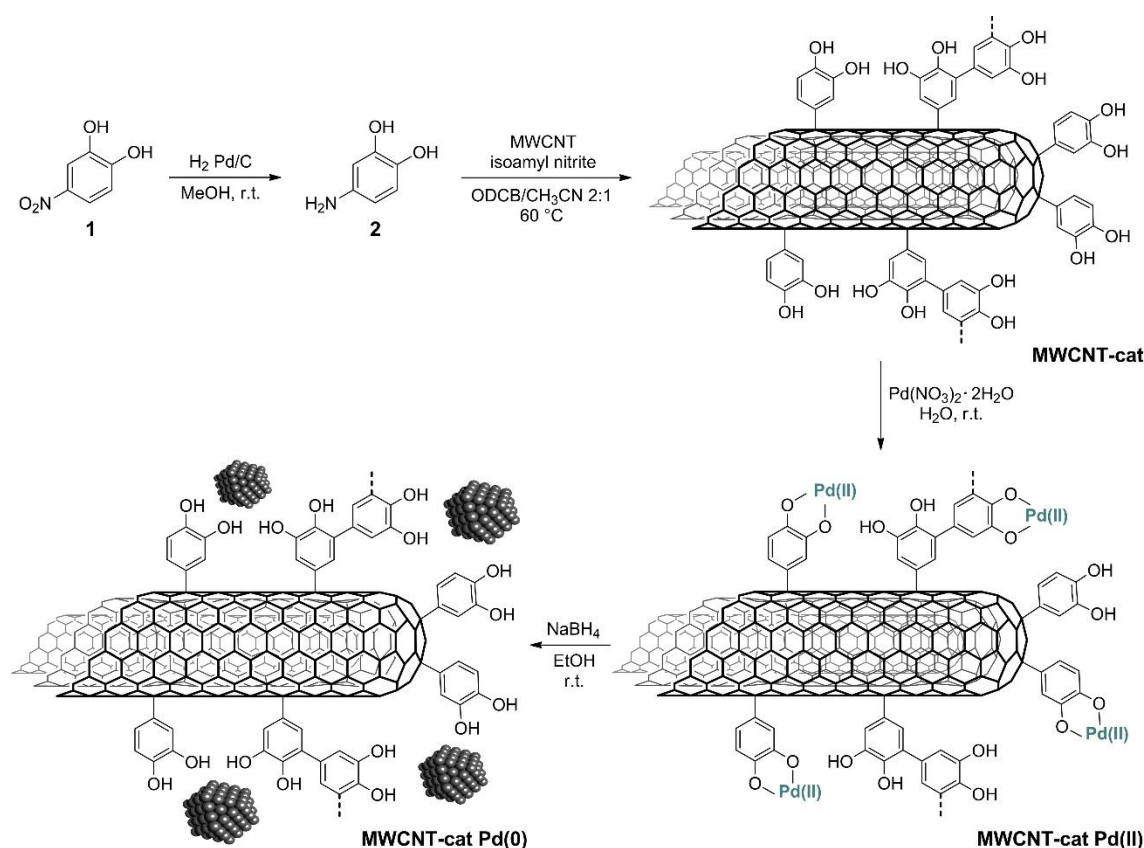
In questo Capitolo, abbiamo sfruttato la natura dell'ibrido MWCNTs-catecolo per depositare ioni Pd(II) sulla sua superficie con la formazione di complessi di coordinazione catecolo-Pd, che hanno dato origine a nanoparticelle di Pd (NPs) dopo il trattamento con NaBH₄ come agente riducente.

Il materiale ibrido così ottenuto è stato caratterizzato mediante analisi termogravimetrica accoppiata a calorimetria differenziale a scansione (TGA-DSC), spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) e microscopia elettronica a trasmissione (TEM). Quest'ultima tecnica ha permesso di stimare la dimensione delle nanoparticelle ($5,7 \pm 2,8$ nm) mentre un carico di palladio del 20,3% in peso è stato ricavato mediante spettroscopia di emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES).

Il materiale MWCNTs-catecolo-Pd così ottenuto è stato utilizzato come catalizzatore riciclabile in due reazioni di accoppiamento C-C, vale a dire le reazioni di Suzuki e Heck, risultando riciclabile solo nel secondo processo.

4.3 Risultati e discussione

Il 4-nitrocatecolo (**1**) è stato dapprima ridotto quantitativamente a 4-amminocatecolo (**2**) mediante idrogenazione catalitica su Pd/C.²⁰ Successivamente, la reazione di MWCNT con **2** in presenza di nitrito di isoamile ha dato origine al materiale **MWCNT-cat** che è stato quindi utilizzato come supporto per specie metalliche attraverso l'immobilizzazione di ioni Pd(II) da una soluzione acquosa di Pd(NO₃)₂, fornendo così **MWCNTs-cat Pd(II)**. Infine, la riduzione di **MWCNTs-cat Pd(II)** con sodio boroidruro ha permesso di ottenere il materiale finale **MWCNTs-cat Pd(0)** (Schema 1).



Scheme 1. Preparazione di **MWCNT-cat Pd(0)**. Si noti che le strutture chimiche di **MWCNT-cat**, **MWCNT-cat Pd(II)** e **MWCNT-cat Pd(0)** sono intese come esempi semplificati delle reali strutture ramificate.

MWCNT-cat e **MWCNT-cat Pd(0)** sono stati inizialmente caratterizzati mediante analisi termogravimetrica/termogravimetria differenziale (TGA/DTG) in flusso di azoto tra 100 e 1000 °C. Entrambi i materiali hanno iniziato a degradarsi sopra i 140 °C. Tuttavia, ad alta temperatura, l'analisi dei profili DTG ha evidenziato come i due materiali mostrassero un comportamento diverso essendo la decomposizione di **MWCNT-cat** centrata a 226 °C e

più pronunciata rispetto ad una velocità di degradazione più lenta di **MWCNT-cat Pd(0)** con una pendenza massima della curva TG a 251 °C (**Figura 1a**). La decomposizione di **MWCNT-cat** e **MWCNT-cat Pd(0)** procede quindi senza notevoli variazioni nella pendenza delle curve termogravimetriche fino a circa 800 °C, temperatura alla quale entrambi i materiali hanno iniziato a decomporsi drasticamente a causa della bassa stabilità ad alta temperatura del materiale di supporto (**Figura 1a**, linea nera). D'altra parte, il **MWCNT** di partenza non ha mostrato perdita di peso fino a 850 °C. Ciò ha consentito di stimare il grado di funzionalizzazione di **MWCNT-cat** corrispondente al 35.3% in peso, che è stato calcolato dalla perdita di peso a 700 °C. Questo carico elevato può essere spiegato se si suppone la formazione di un multistrato di frammenti polifenolici durante la funzionalizzazione di **MWCNT**, come precedentemente riportato.²¹

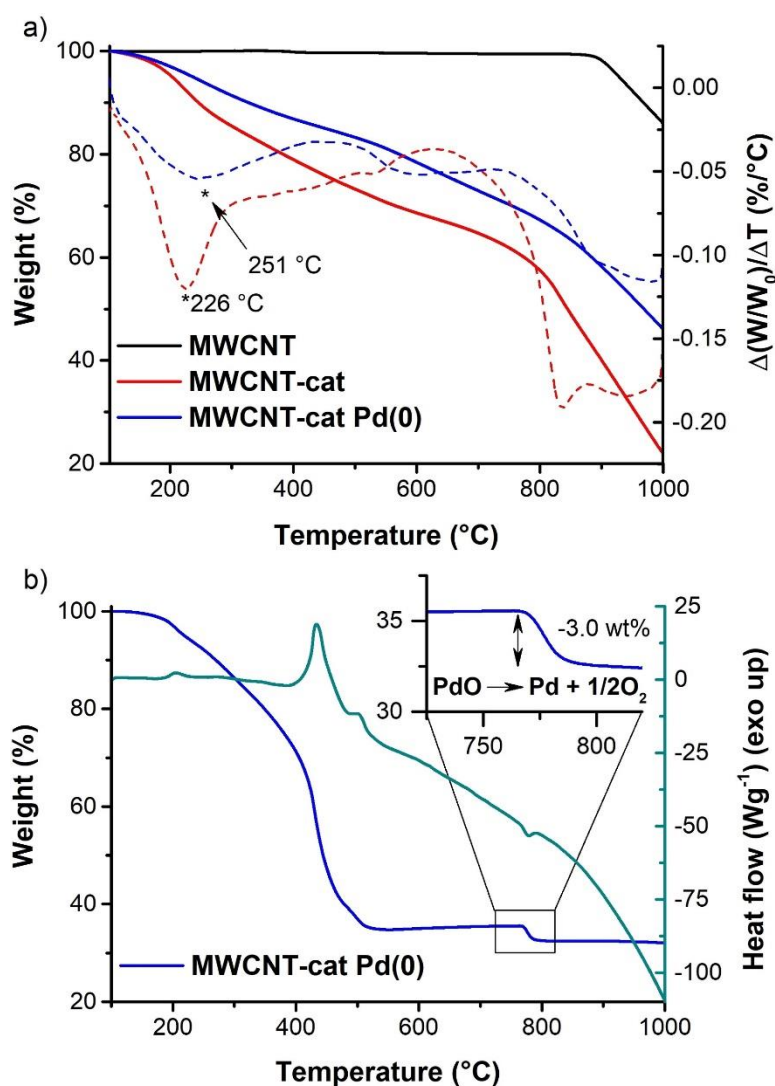


Figura 1 a) TGA (linee continue) e DTG (linee tratteggiate) in flusso di N₂ di **MWCNT**, **MWCNT-cat** e **MWCNT-cat Pd(0)** incontaminati, b) TGA/DSC in flusso d'aria di **MWCNT-cat Pd(0)**.

Il materiale ibrido **MWCNT-cat Pd(0)** è stato anche analizzato mediante TGA accoppiata con calorimetria a scansione differenziale (DSC) in flusso d'aria (**Figura 1 b**). Questa

tecnica è stata utile per fornire una prima prova della presenza di specie di palladio, che vengono ossidate a PdO durante il riscaldamento. In effetti, il profilo TGA di **MWCNT-cat Pd(0)** ha mostrato una piccola perdita di peso del 3% tra 760 e 800 °C che la DSC associa a un processo endotermico dovuto alla decomposizione di PdO, che non è stabile sopra gli 800 °C,²² a Pd(0) e ossigeno molecolare. Questa fase di degradazione ha permesso di ottenere una prima stima del contenuto di Pd di **MWCNT-cat Pd(0)** corrispondente a circa il 20% in peso. Inoltre, il contenuto di Pd di **MWCNT-cat Pd(0)** è stato determinato mediante spettrometria ad emissione atomica accoppiata induttivamente al plasma d'argon (ICP-OES). Il carico di metallo stimato del 20.3% in peso è in ottimo accordo con il risultato ottenuto dalla TGA, evidenziando la validità di quest'ultimo metodo per la stima del contenuto di Pd.

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) è stata utilizzata per determinare lo stato di ossidazione delle specie di palladio. Lo spettro XPS di **MWCNT-cat Pd(II)** (**Figura 2a**) mostra la presenza di due picchi dovuti al tipico accoppiamento spin-orbita (Pd3d 5/2 e Pd3d 3/2) aventi energia di legame (BE) di 337.6 e 343.2 eV, rispettivamente, corrispondenti al palladio nel suo stato di ossidazione Pd²⁺. Pertanto, la presenza di frammenti catecolici ossidabili non è stata sufficiente per ridurre le specie di palladio. Un comportamento simile è stato osservato da Li, Zhang *et al.*²³ i quali hanno utilizzato un polimero organico microporoso funzionalizzato con catecoli come supporto per le nanoparticelle di palladio. Il trattamento con NaBH₄ è stato quindi necessario per la riduzione degli ioni palladio(II). Lo spettro XPS di **MWCNT-cat Pd(0)** ha confermato la presenza di palladio ridotto con la comparsa di una nuova coppia di picchi centrati a 336,1 e 341,5 eV attribuiti alle componenti Pd3d 5/2 e Pd3d 3/2 di Pd(0) (**Figura 2b**). Il materiale **MWCNT-cat Pd(0)** ha mostrato un grado di riduzione del palladio del 68%.

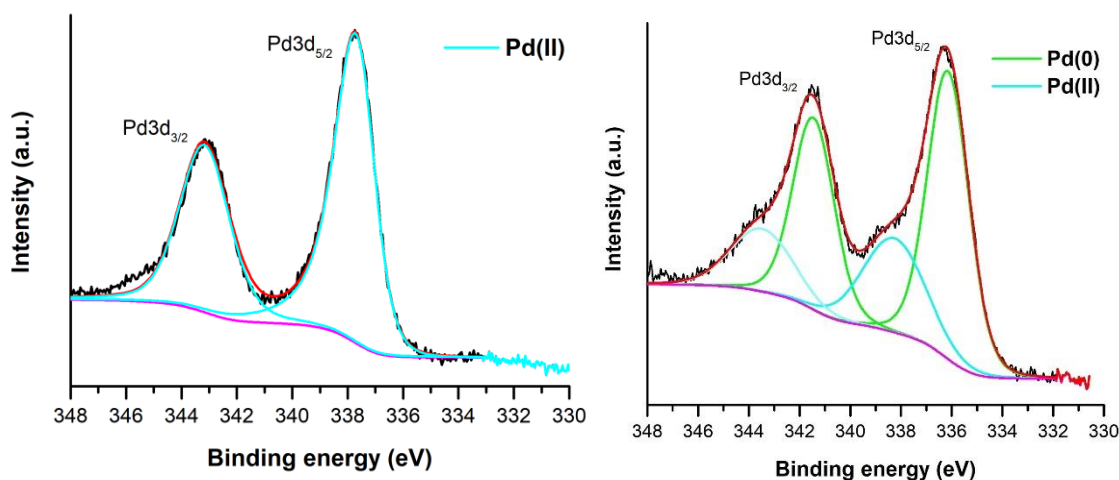


Figura 2. Spettro XPS ad alta risoluzione della regione Pd3d di (a) **MWCNT-cat Pd(II)**; (b) **MWCNT-cat Pd(0)**.

I MWCNT puri ed i funzionalizzati **MWCNT-cat** e **MWCNT-cat Pd(0)** sono stati analizzati mediante microscopia elettronica a trasmissione (TEM) (**Figura 3**).

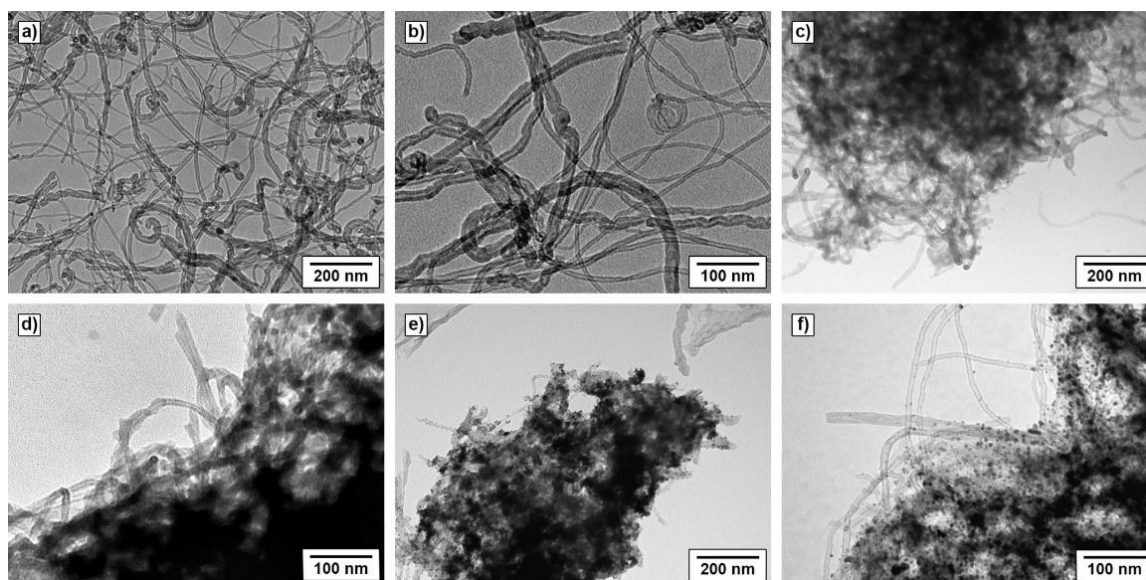


Figura 3 Immagini TEM di a–b) MWCNT incontaminato; c–d) **MWCNT-cat**; e–f) **MWCNT-cat Pd(0)**.

I MWCNT puri sono disposti in modo da formare un groviglio costituito da distinte strutture tubolari lunghe (**Figura 3a–b**). La funzionalizzazione dei MWCNT con frammenti di catecolo non migliora la dispersione dei CNT, che sono ancora raggruppati in aggregati ancora più grandi, probabilmente a causa dell'instaurazione di legami ad idrogeno forti e interazioni π - π che potrebbero verificarsi tra gli scheletri carboniosi funzionalizzati con catecoli in **MWCNT-cat** (**Figura 3c-d**). La deposizione di specie di palladio seguita dalla loro riduzione con NaBH_4 ha portato alla formazione di nanoparticelle (NP) di Pd con un diametro medio di $5,7 \pm 2,8$ nm ($n = 246$; vedere la **Figura 4** per la distribuzione delle dimensioni medie delle NP di Pd) distribuite uniformemente su tutta la superficie di **MWCNT-cat Pd(0)**, insieme alla presenza di aggregati più grandi (**Figura 3e–f**).

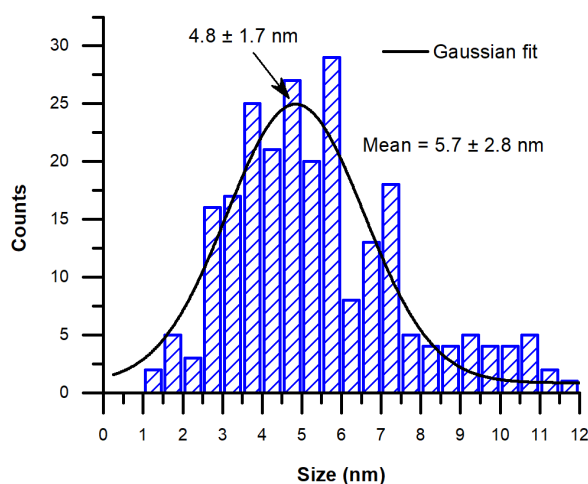
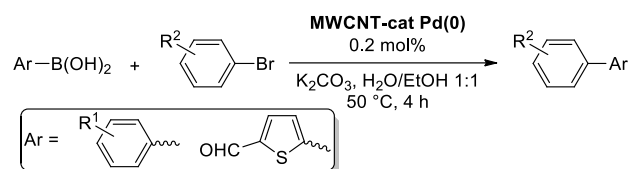
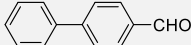
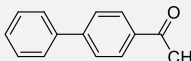
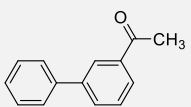
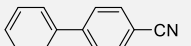
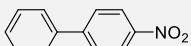
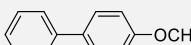
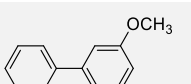
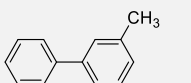
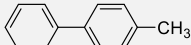
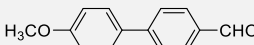
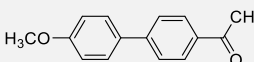
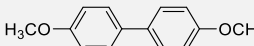
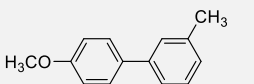
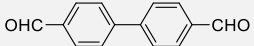
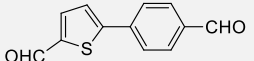


Figure 4 Distribuzione delle dimensioni medie delle Pd NPs nel catalizzatore **MWCNT-cat Pd(0)**.

Una volta caratterizzato, **MWCNT-cat Pd(0)** è stato testato come catalizzatore nella reazione di Suzuki tra diversi acidi arilboronici e bromuri arilici in mezzo acquoso (H₂O/EtOH 1:1) utilizzando K₂CO₃ come base e un carico catalitico di 0,2% in moli a 50 °C per 4 h (Tabella 1). L'accoppiamento dell'acido fenilboronico con i bromuri arilici (Tabella 1, reazioni 1–9) ha fornito i corrispondenti derivati bifenilici con rese da buone a eccellenti. I bromuri di arile con gruppi elettronattrattori sono risultati più reattivi (Tabella 1, reazioni 1-5) rispetto a quelli con sostituenti elettron-donatori (Tabella 1, reazioni 6–9). Lo stesso comportamento è stato ottenuto quando è stato impiegato l'acido 4-metossifenilboronico (Tabella 1, reazioni 10-13). È stata ottenuta una resa elevata dalla reazione tra acido 4-formilfenilboronico e la 4-bromobenzaldeide (Tabella 1, reazione 14), mentre l'uso dell'acido 5-formil-2-tienilboronico ha dato luogo a una resa moderata del 25% (Tabella 1, reazione 15).

Tabella 1. Reazioni Suzuki catalizzate da **MWCNT-cat Pd(0)**^[a]



Prova	R ¹	R ²	Prodotto	Conv. (%) ^[b]
1	4-H	4-CHO		>99
2	4-H	4-COCH ₃		>99
3	4-H	3-COCH ₃		80
4	4-H	4-CN		>99
5	4-H	4-NO ₂		76
6	4-H	4-OCH ₃		55
7	4-H	3-OCH ₃		49
8	4-H	3-CH ₃		71
9	4-H	4-CH ₃		70
10	4-OCH ₃	4-CHO		96
11	4-OCH ₃	4-COCH ₃		>99
12	4-OCH ₃	4-OCH ₃		80
13	4-OCH ₃	3-CH ₃		71
14	4-CHO	4-CHO		89
15	-	4-CHO		28

[a] Condizioni di reazione: bromuro di arile (0,5 mmol), acido fenilboronico (0,55 mmol), K₂CO₃ (0,6 mmol), EtOH/H₂O (1:1, 1 mL), catalizzatore (0,5 mg; 0,2 mol %). - [b] Resa isolata.

La reazione tra acido fenilboronico e 4-bromobenzaldeide è stata scelta come reazione modello per testare la riciclabilità di **MWCNT-cat Pd(0)**. Sfortunatamente, **MWCNT-cat Pd(0)** ha mostrato un marcato calo della sua attività catalitica già dopo il primo ciclo, rendendo il catalizzatore non riciclabile nelle condizioni di reazione adottate (Tabella 2).

Tabella 2. Test di riciclo del catalizzatore **MWCNT-cat Pd(0)** nella reazione di Suzuki tra 4-bromobenzaldeide e acido fenilboronico.^[a]

Ciclo	Catalizzatore carico (mol%)	Resa (%)
1	0.2	98
2	0.2	89
3	0.2	83
4	0.2	65
5	0.2	46

[a] Condizione di reazione: acido phenylboronic acid (5.5 mmol), 4-bromobenzaldehyde (5.0 mmol), K_2CO_3 (6.0 mmol), EtOH/ H_2O (1:1, 5 mL), catalyst (5.0 mg, 0.2 mol%).

Per fare luce sul motivo del calo dell'attività catalitica di **MWCNT-cat Pd(0)**, sono state condotte ulteriori indagini sul catalizzatore usato. Le analisi XPS hanno mostrato un grado di riduzione inferiore (57%) di Pd dopo gli esperimenti di riciclaggio rispetto al catalizzatore fresco (**Figura 5**).

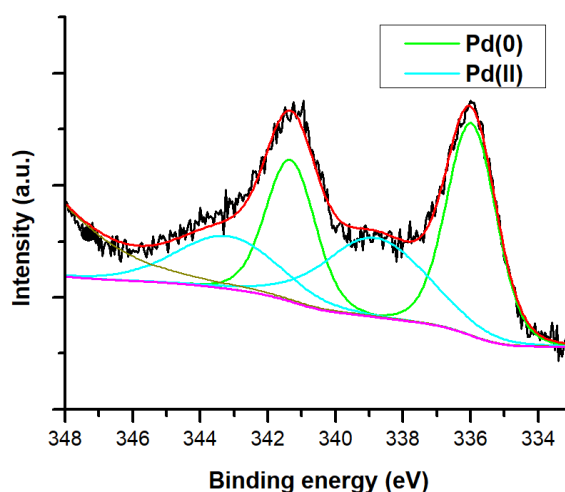


Figura 5. Spettro XPS ad alta risoluzione della regione Pd3d di **MWCNT-cat Pd(0)** dopo il 5° ciclo della reazione Suzuki.

Una possibile spiegazione di questa scoperta è stata fornita dalle immagini TEM del catalizzatore usato dopo 5 cicli (**Figura 6**).

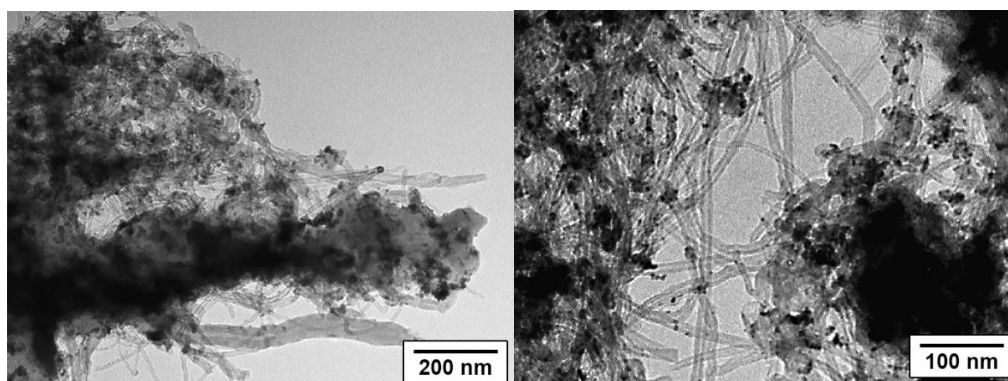


Figura 6. Immagini TEM di **MWCNT-cat Pd(0)** dopo il 5° ciclo della reazione Suzuki.

Sono state osservate NP Pd con diametri leggermente maggiori (6.9 ± 2.5 nm; $n = 159$, la distribuzione dimensionale media delle NP Pd è mostrata nella **Figura 7**) rispetto a quelle del catalizzatore fresco (5.7 ± 2.8 nm, si confronti con la **Figura 4**). Inoltre, **MWCNT-cat Pd(0)** riutilizzato ha mostrato un numero inferiore di NP Pd e, a differenza del catalizzatore fresco, non sono stati rilevati quasi aggregati più grandi. L'assenza di grandi aggregati potrebbe spiegare il motivo dell'apparente ossidazione del Pd dopo i test di riciclo.

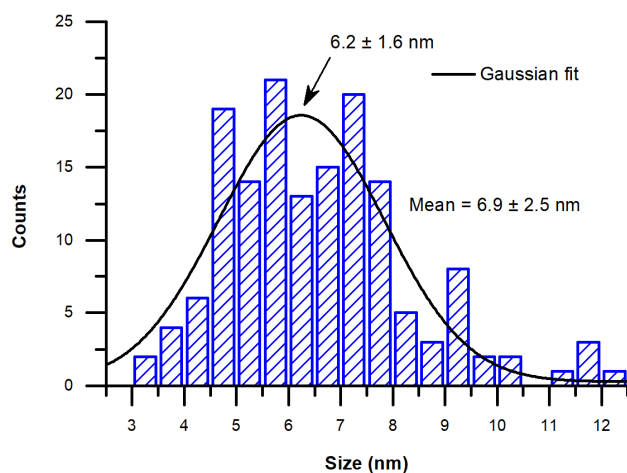


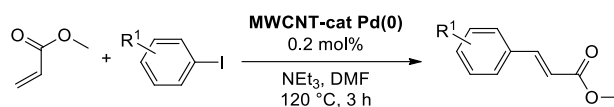
Figura 7. Distribuzione dimensionale media e diametro medio di Pd NP in **MWCNT-cat Pd(0)** dopo cinque cicli nella reazione di Suzuki.

Infatti, se sulla superficie del catalizzatore esaurito sono presenti solo piccole NP, la percentuale di superficie metallica esposta suscettibile di ossidazione è maggiore, il che significa un grado di riduzione inferiore. Poiché il numero di Pd NP è notevolmente inferiore nel catalizzatore riutilizzato, si presume che possa verificarsi un processo di lisciviazione del metallo. Per dimostrare ciò, sono state eseguite tre reazioni parallele tra 4-bromoanisolo e acido fenilboronico in presenza di **MWCNT-cat Pd(0)** a 0,4% in moli a 50 °C. La prima è stata interrotta dopo 30 minuti dando una conversione del (58 %) (la miscela di reazione è stata analizzata con $^1\text{H NMR}$). La seconda è stato filtrata ancora calda (*Hot filtration test*) dopo 30 minuti e il filtrato è stato lasciato reagire per ulteriori 3 ore e

30 minuti dando luogo alla conversione completa nel corrispondente composto biarilico. La terza è stata filtrata dopo 30 minuti di reazione più un ulteriore tempo per raggiungere la temperatura ambiente (*Cold filtration test*) e il filtrato è stato lasciato reagire per ulteriori 3 ore e 30 minuti portando ad una conversione del 92%. La reazione di riferimento, condotta per 4 h senza rimozione del catalizzatore, ha fornito il prodotto quantitativamente. I risultati del test di filtrazione a caldo e a freddo hanno così dimostrato la presenza di specie attive di Pd solubili che non sono state ricatturate dal catalizzatore dopo il raffreddamento della miscela di reazione, e che ha portato alla lisciviazione del metallo, promuovendo la reazione in condizioni omogenee.

E' stato quindi deciso di testare il materiale **MWCNT-cat Pd(0)** in un'altra reazione di accoppiamento C–C, vale a dire la reazione di Heck tra metil acrilato/stirene e una serie di ioduri arilici (Tabella 3 e Tabella 4).

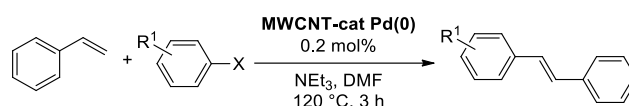
Tabella 3. Reazioni di Heck tra acrilato di metile e ioduri arilici catalizzate da **MWCNT-cat Pd(0)**.^[a]



Prova	R ¹	Prodotto	Conv. (%) ^[b]
1	4-CHO		>99
2	4-COCH ₃		>99
3	4-NO ₂		93
4	4-OCH ₃		>99
5	3-OCH ₃		>99
6	4-CH ₃		>99
7	2-CH ₃		>99
8	H		>99

[a] Condizioni di reazione: ioduro di arile (0,5 mmol), metil acrilato (0,75 mmol), trietilammina (1 mmol), DMF (1 mL), catalizzatore (0,5 mg; 0,2% in moli - determinato da ICP-OES). [b] Resa isolata.

Tabella 4. Reazioni di Heck tra stirene e alogenuri arilici catalizzate da **MWCNT-cat Pd(0)**.^[a]



Prova	R ¹	X	Product	Conv. (%) ^[b]
1	4-CHO	I		>99 [94] ^c
2	4-COCH ₃	I		93 [95] ^c
3	4-NO ₂	I		94 [93] ^c
4	4-OCH ₃	I		>99 [84] ^c
5	3-OCH ₃	I		87 [90] ^c
6	4-CH ₃	I		>99 [88] ^c
7	2-CH ₃	I		>99 [92] ^c
8^d	4-CHO	Br		85 [94] ^c

[a] Condizioni di reazione: alogenuro arilico (0,5 mmol), stirene (0,75 mmol), trietilammina (1 mmol), DMF (1 mL), catalizzatore (0,5 mg; 0,2% molare - determinato mediante ICP-OES). [b] Selettività (indicata in corsivo) verso il *trans*-alchene, determinata mediante 1 H NMR. [c] Resa isolata (indicata in grassetto) di *gem*- e *trans*-alchene. [d] 5 ore.

Il catalizzatore **MWCNT-cat Pd(0)** si è rivelato attivo per la reazione di Heck consentendo di raggiungere rese molto elevate o quantitative di tutti i substrati studiati con un tempo di reazione di 3 h. Le condizioni di reazione adottate prevedevano l'uso di trietilammina come base, dimetilformammide come solvente e un carico catalitico dello 0,2% in moli a 100 °C. Quando è stato utilizzato lo stirene, è stata raggiunta un'elevata selettività (>86%) nei confronti dell'isomero *trans*- rispetto all'alchene 1,1 disostituito (alchene geminale, Tabella 4).

Inoltre, la 4-bromobenzaldeide, un bromuro di arile meno reattivo degli analoghi ioduri arilici, è stato convertito in modo soddisfacente (85%) nel corrispondente prodotto di

accoppiamento utilizzando lo stesso carico catalitico di 0,2% in moli sebbene con un tempo di reazione di 5 ore (Tabella 4, reazione 8).

Sono stati condotti ulteriori studi per valutare se **MWCNT-cat Pd(0)** potesse essere riciclato nelle condizioni selezionate. L'accoppiamento tra metil acrilato e 4-iodoanisolo è stato scelto come reazione modello per valutare la riciclabilità di **MWCNT-cat Pd(0)** (**Figura 8**).

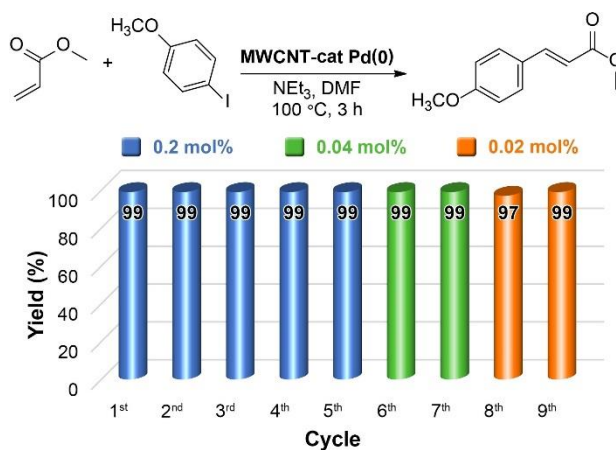


Figura 8 Esperimenti di riciclaggio nella reazione di Heck tra metil acrilato e 4-iodoanisolo. Condizioni di reazione: 4-iodoanisolo (2,5 mmol), metil acrilato (3,75 mmol), trietilammina (5 mmol), DMF (2,5 mL), catalizzatore (0,2-0,02 mol %). (Barre blu) Sono stati utilizzati 2,5 mg di catalizzatore. (Barre verdi) Sono stati utilizzati 0,5 mg di catalizzatore. (Barre arancioni) Sono stati utilizzati 0,25 mg di catalizzatore.

A differenza del caso della reazione Suzuki, **MWCNT-cat Pd(0)** si è rivelato un catalizzatore facilmente recuperabile e riutilizzabile per la reazione di Heck. Infatti, il recupero di dalla miscela di reazione mediante semplice centrifugazione ha permesso di riutilizzarlo per 5 prove allo 0,2% in moli senza perdere la sua attività catalitica fornendo rese quantitative (**Figura 8**, cicli 1–5). Alla luce dei buoni risultati ottenuti, il catalizzatore riciclato utilizzato per cinque cicli è stato impiegato in due cicli aggiuntivi con un carico inferiore (0,04% in moli). Ancora una volta sono state ottenute rese quantitative (**Figura 8**, cicli 6-7). Infine, il carico catalitico è stato ulteriormente ridotto fino allo 0,02% in moli per l'8° e il 9° ciclo ottenendo, rispettivamente, una resa del 97% e del 99 % (**Figura 8**, cicli 8–9) e raggiungendo un *turnover* totale (TON) di 17.500. Il catalizzatore esaurito (dopo il 5° ciclo) utilizzato negli esperimenti di riciclaggio è stato sottoposto ad analisi XPS, che ha mostrato un grado di riduzione leggermente superiore delle specie di palladio rispetto al catalizzatore fresco (74% contro 68%) (**Figura 9**).

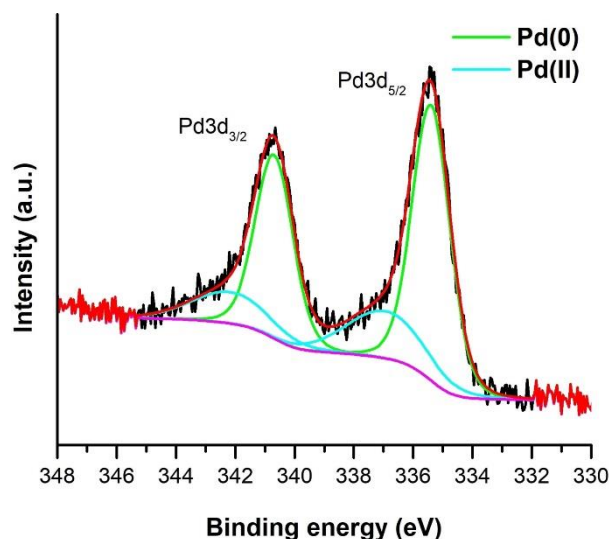


Figura 9 Spettro XPS ad alta risoluzione della regione Pd3d di MWCNT-cat Pd(0) dopo il 5° ciclo della reazione di Heck.

Ulteriori indagini mediante analisi TEM sul catalizzatore utilizzato (dopo il 5° ciclo) hanno mostrato che durante il riutilizzo si sono verificati in una certa misura fenomeni di agglomerazione delle NP Pd (**Figura 10**), e il diametro medio e la polidispersità sono aumentati fino a 19.3 ± 11.7 nm. Un comportamento simile è stato riportato anche nel caso di un materiale ibrido Pd/CNTs-PDA in cui la dimensione delle NP Pd è aumentata dopo il riciclo causando una parziale riduzione dell'attività catalitica.⁸⁰ Tuttavia, in questo caso, è interessante notare che nonostante il processo di agglomerazione delle NP Pd, MWCNT-cat Pd(0) non ha mostrato alcuna perdita di attività catalitica.

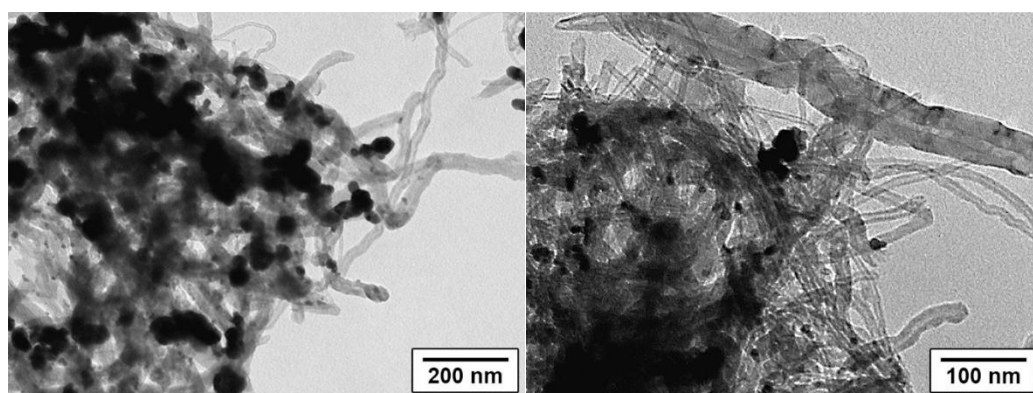


Figura 2 Immagini TEM di MWCNT-cat Pd(0) dopo il 5° ciclo della reazione di Heck.

L'aumentata dimensione delle NP Pd potrebbe anche spiegare il motivo del maggiore grado di riduzione rilevato dall'analisi XPS. Poiché l'XPS è una tecnica sensibile alla superficie

e le NP Pd sono soggette a ossidazione parziale superficiale, per una quantità fissa di palladio, le NP piccole offrono un'area superficiale totale più ampia rispetto alle NP più grandi. Ciò significa che il rapporto Pd(0)/Pd(II) più elevato nel catalizzatore esaurito potrebbe essere dovuto al processo di agglomerazione delle NP.

Infine, sebbene confrontare diversi sistemi catalitici sia sempre un compito difficile a causa delle diverse condizioni di reazione e/o del carico catalitico adottato, il sistema catalitico presentato da Run, Sun *et al.*, consiste nella decorazione di MWCNT rivestiti con polidopamina con Pd NP (Pd/CNTs-PDA) mediante un approccio *one-pot*, potrebbe rappresentare un interessante confronto con il catalizzatore **MWCNT-cat Pd(0)** qui presentato. Pd/CNTs-PDA è stato utilizzato con un carico catalitico di 0.15% in moli nella reazione di Heck tra diversi ioduri arilici e metil acrilato, mostrando risultati paragonabili a quelli qui riportati. La principale differenza risiede nella capacità di riciclo dei due sistemi catalitici. Infatti, se da un lato il catalizzatore Pd/CNTs-PDA è stato riutilizzato per cinque cicli con una leggera perdita di attività catalitica, dall'altro il catalizzatore **MWCNT-cat Pd(0)** ha mantenuto la sua attività per nove cicli anche dopo aver ridotto il suo carico catalitico fino a 0.02% in moli. Ciò dimostra come l'introduzione diretta di porzioni di catecolo sulle pareti laterali dei CNT potrebbe rappresentare una valida alternativa al rivestimento PDA.

4.4 Conclusioni

In conclusione, per funzionalizzare dei MWCNT è stata sfruttata la generazione del sale di diazonio formatosi attraverso la reazione tra 4-amminocatecolo e nitrito di isoamile. È stato raggiunto un buon grado di funzionalizzazione e i MWCNT modificati sono stati utilizzati come supporto per Pd NPs. Il materiale ottenuto è stato completamente caratterizzato e il materiale ibrido **MWCNT-cat Pd(0)** è stato testato come catalizzatore in due reazioni di accoppiamento C–C, vale a dire le reazioni di Suzuki e di Heck. Nonostante i buoni risultati raggiunti nella reazione di Suzuki tra acido feniboronicico e diversi bromuri arilici, gli esperimenti di riciclo di **MWCNT-cat Pd(0)** hanno mostrato una rapida perdita di attività catalitica. Nel caso della reazione di Heck, invece, sia i test catalitici tra metil acrilato/stirene e una serie di ioduri arilici, sia gli esperimenti di riciclo hanno dato ottimi risultati. È stato possibile utilizzare il catalizzatore **MWCNT-cat Pd(0)** fino a nove cicli consecutivi senza perdita di attività catalitica, diminuendo il carico catalitico fino a 0.02% in moli e ottenendo un TON complessivo di 17.500. Le analisi XPS e TEM hanno mostrato che il catalizzatore esaurito presenta un grado di riduzione leggermente superiore di Pd(0) e un aumento della dimensione media di Pd NP. Questi risultati aprono la strada a nuove possibili applicazioni per ibridi CNF-catecoli ulteriormente modificati con altre nanoparticelle metalliche o complessi organometallici per sviluppare catalizzatori altamente attivi e riciclabili.

4.5 Parte sperimentale

Reagenti e solventi sono stati acquistati da fornitori commerciali (TCI, Fluorochem, Merck, VWR) e utilizzati come ricevuti senza ulteriore purificazione. Le analisi termogravimetriche (TGA) sono state eseguite in flusso di azoto o flusso d'aria da 100 a 1000 °C con una velocità di riscaldamento di 10 °C·min⁻¹ con un sistema Mettler Toledo TGA/DSC STAR. Tutti i campioni sono stati mantenuti a 100°C per 30 minuti per rimuovere l'acqua adsorbita. La spettroscopia di emissione ottica al plasma accoppiata induttivamente (ICP-OES) è stata eseguita in uno spettrometro ICP-OES Optima 8000. Le analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) sono state eseguite con un VG Microtech ESCA 3000 Multilab, dotato di un doppio anodo Mg/Al. Come sorgente di eccitazione è stata utilizzata la radiazione Al K α (1486.6 eV). Le polveri del campione sono state montate su un nastro biadesivo. La pressione nella camera di analisi era compresa tra 10 e 8 Torr durante la raccolta dei dati. La carica costante dei campioni è stata rimossa facendo riferimento a tutte le energie all'energia di legame C 1s impostata a 285.1 eV. Le analisi dei picchi sono state eseguite con il software CasaXPS.²⁴ Le immagini della microscopia elettronica a trasmissione (TEM) sono state registrate su un microscopio Philips TECNAI 10 a 80 kV. Gli spettri NMR ¹H e ¹³C sono stati registrati su uno spettrometro Bruker 400 MHz utilizzando CDCl₃ come solvente. Gli spettri di massa sono stati ottenuti utilizzando un apparato GC-MS (Agilent technologies 7000 C GC/MS Triple Quad – 7890B GC System) a una tensione di ionizzazione di 70 eV.

Sintesi del 4-aminocatecolo (2).

Il 4-amminocatecolo (**2**) è stato sintetizzato seguendo una procedura precedentemente riportata.²⁰ In breve, 4-nitrocatecolo (**1**, 1.55 g, 10.0 mmoli) è stato sciolto in MeOH (65 ml), è stato aggiunto il 10% in moli di Pd/C (100 mg) e la miscela di reazione è stata agitata a temperatura ambiente sotto un'atmosfera di idrogeno per 2.5 ore. Dopo che la reazione è stata completata, la miscela di reazione è stata filtrata sotto vuoto su Celite usando MeOH. Il filtrato è stato concentrato a pressione ridotta per ottenere il prodotto grezzo, che è stato utilizzato senza ulteriore purificazione, con resa quantitativa come polvere rossa scura.

Preparazione di MWCNT-cat.

In un pallone a fondo tondo a due colli, 100 mg di MWCNT sono stati dispersi in 50 mL di 1,2-diclorobenzene (ODCB) mediante sonicazione (15 minuti). A questa sospensione è stata aggiunta una soluzione di 4-amminocatecolo (**2**, 500 mg, 4.0 mmoli) in 25 mL di acetonitrile. La miscela di reazione è stata posta in atmosfera inerte (Ar) e argon è stato fatto gorgogliare nella soluzione per 10 minuti a temperatura ambiente per rimuovere l'ossigeno disciolto prima di aggiungere il nitrito di isoamile (6.0 mmoli) e aumentare la temperatura fino a 60°C. La miscela di reazione è stata fatta reagire a questa temperatura per una notte sotto agitazione. La sospensione è stata raffreddata a temperatura ambiente, diluita con 30 mL di dimetilformamide, filtrata sottovuoto su membrana di PTFE (0.45 µm) e lavata abbondantemente con DMF, metanolo ed etere dietilico. **MWCNT-cat** è stato ottenuto come polvere scura (176 mg).

Preparazione di MWCNT-cat Pd(0).

In un pallone a fondo tondo, Pd(NO₃)₂·2H₂O (90 mg, 0.34 mmoli) è stato solubilizzato in 25 mL di acqua. A questa soluzione sono stati aggiunti 140 mg di **MWCNT-cat**. La miscela di reazione è stata sonicata (5 minuti) e quindi posta sotto agitazione a temperatura ambiente per 20 h. La miscela di reazione è stata filtrata sotto vuoto su una membrana di PTFE (0.45 µm), lavata con acqua, metanolo, etere dietilico ed essiccata a pressione ridotta a 60°C. **MWCNT-cat Pd(II)** è stato risospeso in etanolo (10 mL) e a questa sospensione, una soluzione di NaBH₄ (20 mg, 0.54 mmoli) in etanolo anidro (2 mL) è stato aggiunto goccia a goccia. La miscela di reazione è stata agitata a temperatura ambiente per 6 ore, quindi filtrata sotto vuoto (membrana in PTFE, 0.45 µm), lavata con acqua, etanolo ed etere dietilico ed essiccata per una notte a pressione ridotta a 60°C. **MWCNT-cat Pd(0)** è stato ottenuto come polvere scura (168 mg).

Procedura generale per le reazioni Suzuki.

In una fiala di vetro da 5 mL con tappo a vite, **MWCNT-cat Pd(0)** (0.5 mg, 0.2 mol %), bromuro di arile (0.5 mmol), acido fenilboronico (0.55 mmol), K₂CO₃ (0.6 mmol) e sono stati aggiunti EtOH/H₂O (1:1, 1 mL). La miscela di reazione è stata agitata a 50°C per 4 ore, quindi lasciata raffreddare a temperatura ambiente ed estratta con diclorometano (3 volte). Le fasi organiche combinate sono state essiccate su MgSO₄ ed evaporate a pressione ridotta per ottenere il prodotto grezzo. Il prodotto è stato purificato mediante cromatografia su colonna (esano/acetato di etile come eluente).

Procedura per il riciclo di MWCNT-cat Pd(0) per la reazione di Suzuki.

In una fiala di vetro da 12 mL con tappo a vite, sono stati aggiunti **MWCNT-cat Pd(0)** (5.0 mg, 0.2 mol%), 4-bromobenzaldeide (925 mg, 5.0 mmol), acido fenilboronico (665 mg, 5.5 mmol), K₂CO₃ (829 mg, 6.0 mmol) e EtOH/H₂O (1:1.5 mL). La miscela di reazione è stata agitata a 50°C per 4 ore, quindi lasciata raffreddare a temperatura ambiente e centrifugata rimuovendo il surnatante. Il residuo è stato lavato mediante sonicazione e centrifugazione con diclorometano, metanolo ed etere dietilico. Il catalizzatore recuperato è stato essiccato in un forno a 60°C per una notte prima del suo utilizzo nel ciclo successivo. Tutti i surnatanti combinati sono stati evaporati a pressione ridotta ed il residuo è stato ripreso con diclorometano ed estratto (3 volte) con lo stesso solvente. Gli strati organici combinati sono stati essiccati su MgSO₄ ed evaporati a pressione ridotta per ottenere il prodotto grezzo. Il prodotto è stato purificato mediante cromatografia su colonna (esano/acetato di etile come eluente).

Procedura generale per la prova di filtrazione a caldo e a freddo (*hot e cold filtration*).

In due fiale di vetro da 5 mL con tappo a vite, sono stati aggiunti **MWCNT-cat Pd(0)** (1.0 mg, 0.4 mol %), 4-bromoanisolo (0.5 mmol), acido fenilboronico (0.55 mmol), K₂CO₃ (0.6 mmol), e EtOH/H₂O (1 : 1. 1 mL). Le miscele sono state agitate a 50°C per 30 minuti. Nella prova di filtrazione a caldo, la miscela di reazione è stata filtrata mentre era ancora calda e il filtrato è stato lasciato reagire per ulteriori 3 ore e 30 minuti. Nella prova di filtrazione a freddo, la miscela di reazione è stata lasciata raggiungere la temperatura ambiente e filtrata, il filtrato è stato lasciato reagire per ulteriori 3 ore e 30 minuti. I filtrati sono stati quindi lasciati raffreddare a temperatura ambiente ed estratti con diclorometano (3 volte). Le fasi organiche combinate sono state essiccate su MgSO₄ ed evaporate a pressione ridotta per ottenere il prodotto grezzo. Le conversioni sono state determinate mediante analisi ¹H NMR.

Procedura generale per le reazioni di Heck.

In una fiala di vetro da 5 ml con tappo a vite, sono stati aggiunti **MWCNT-cat Pd(0)** (0.5 mg, 0.2 mol %), ioduro di arile (0.5 mmol), metil acrilato (0.75 mmol), trietilamina (1 mmol) e DMF (1 ml). La miscela di reazione è stata agitata a 100°C per 3 ore, quindi lasciata raffreddare a temperatura ambiente ed estratta con dietiletere (3 volte). Le fasi organiche combinate sono state essiccate su MgSO₄ ed evaporate a pressione ridotta per

ottenere il prodotto grezzo. Il prodotto è stato purificato mediante cromatografia su colonna (esano/acetato di etile come eluente).

Procedura per il riciclo di MWCNT-cat Pd(0) per la reazione di Heck.

In una fiala di vetro da 5 ml con tappo a vite, sono stati aggiunti **MWCNT-cat Pd(0)** (2.5 mg, 0.2 mol%), 4-iodoanisolo (596 mg, 2.5 mmol), metil acrilato (337 μ L, 3.75 mmol), trietilammina (708 μ L, 5 mmol) e DMF (2.5 mL). La miscela di reazione è stata agitata a 100°C per 3 ore, quindi lasciata raffreddare a temperatura ambiente e centrifugata rimuovendo il surnatante. Il residuo è stato lavato mediante sonicazione e centrifugazione con acetato di etile, metanolo ed etere dietilico. Il catalizzatore recuperato è stato essiccato in forno a 60°C per una notte prima del suo utilizzo nel ciclo successivo. Tutti i surnatanti combinati sono stati evaporati a pressione ridotta ed il residuo è stato ripreso con dietilere ed estratto (3 volte) con lo stesso solvente. Le fasi organiche combinate sono state essiccate su MgSO₄ ed evaporate a pressione ridotta per ottenere il prodotto grezzo. Il prodotto è stato purificato mediante cromatografia su colonna (esano/acetato di etile come eluente).

Bibliografia

1. (a) Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T.; Wong, S. S., Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (1), 17-29; (b) Balasubramanian, K.; Burghard, M., Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small* **2005**, *1* (2), 180-92; (c) Singh, P.; Campidelli, S.; Giordani, S.; Bonifazi, D.; Bianco, A.; Prato, M., Organic Functionalisation and Characterisation of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2214; (d) Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M., Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105; (e) Tuncel, D., Non-covalent interactions between carbon nanotubes and conjugated polymers. *Nanoscale* **2011**, *3* (9), 3545-3554; (f) Syrgiannis, Z.; Bonasera, A.; Tenori, E.; La Parola, V.; Hadad, C.; Gruttadauria, M.; Giacalone, F.; Prato, M., Chemical Modification of Carbon Nanomaterials (SWCNTs, DWCNTs, MWCNTs and SWCNHs) with Diphenyl Dichalcogenides. *Nanoscale* **2015**, *7*, 6007; (g) Syrgiannis, Z.; La Parola, V.; Hadad, C.; Lucío, M.; Vázquez, E.; Giacalone, F.; Prato, M., An Atom-Economical Approach to Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes: Reaction with Disulfides. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6480.
2. Herlinger, E.; Jameson, R. F.; Linert, W., Spontaneous autoxidation of dopamine. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1995**, (2), 259-263.
3. (a) Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B., Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. *Science* **2007**, *318* (5849), 426-430; (b) Fei, B.; Qian, B.; Yang, Z.; Wang, R.; Liu, W. C.; Mak, C. L.; Xin, J. H., Coating carbon nanotubes by spontaneous oxidative polymerization of dopamine. *Carbon* **2008**, *46* (13), 1795-1797.
4. (a) Liebscher, J., Chemistry of Polydopamine – Scope, Variation, and Limitation. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019* (31-32), 4976-4994; (b) LaVoie, M. J.; Ostaszewski, B. L.; Weihofen, A.; Schlossmacher, M. G.; Selkoe, D. J., Dopamine covalently modifies and functionally inactivates parkin. *Nature Medicine* **2005**, *11* (11), 1214-1221; (c) Yang, J.; Cohen Stuart, M. A.; Kamperman, M., Jack of all trades: versatile catechol crosslinking mechanisms. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (24), 8271-8298; (d) Wu, J.; Zhang, L.; Wang, Y.; Long, Y.; Gao, H.; Zhang, X.; Zhao, N.; Cai, Y.; Xu, J., Mussel-Inspired Chemistry for Robust and Surface-Modifiable Multilayer Films. *Langmuir* **2011**, *27* (22), 13684-13691.
5. (a) Manibalan, K.; Han, S.; Zheng, Y.; Li, H.; Lin, J.-M., Latent Redox Reporter of 4-Methoxyphenol as Electrochemical Signal Proxy for Real-Time Profiling of Endogenous H₂O₂ in Living Cells. *ACS Sensors* **2019**, *4* (9), 2450-2457; (b) Chen, S.; Xu, J.; Shi, M.; Yu, Y.; Xu, Q.; Duan, X.; Gao, Y.; Lu, L., Polydopamine bridged MXene and NH₂-MWCNTs nanohybrid for high-performance electrochemical sensing of Acetaminophen. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *570*, 151149; (c) Weng, Z.; Guan, R.; Zou, F.; Zhou, P.; Liao, Y.; Su, Z.; Huang, L.; Liu, F., A highly sensitive polydopamine@hybrid carbon nanofillers based nanocomposite sensor for acquiring high-frequency ultrasonic waves. *Carbon* **2020**, *170*, 403-413; (d) Reddy, S.; Xiao, Q.; Liu, H.; Li, C.; Chen, S.; Wang, C.; Chiu, K.; Chen, N.; Tu, Y.; Ramakrishna, S.; He, L., Bionanotube/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanohybrid as an Electrode for the Neural Interface and Dopamine Sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (20), 18254-18267; (e) Jalalvand, A. R.; Zangeneh, M.

M.; Jalili, F.; Soleimani, S.; Díaz-Cruz, J. M., An elegant technology for ultrasensitive impedimetric and voltammetric determination of cholestanol based on a novel molecularly imprinted electrochemical sensor. *Chem. Phys. Lipids* **2020**, *229*, 104895; (f) Sabeti, M.; Ensafi, A. A.; Mousaabadi, K. Z.; Rezaei, B., A Selective Electrochemical Sensor Based on a Modified-Glassy Carbon Electrode Using f-MWCNTs-Polydopamine for Ciprofloxacin Detection. *IEEE Sens. J.* **2021**, *21* (18), 19714-19721; (g) Mani, V.; Balamurugan, T. S. T.; Huang, S.-T. Rapid One-Pot Synthesis of Polydopamine Encapsulated Carbon Anchored with Au Nanoparticles: Versatile Electrocatalysts for Chloramphenicol and Folic Acid *International Journal of Molecular Sciences*, 2020; (h) Zhang, C.; Song, S.; Li, Q.; Wang, J.; Liu, Z.; Zhang, S.; Zhang, Y., One-pot facile fabrication of covalently cross-linked carbon nanotube/PDMS composite foam as a pressure/temperature sensor with high sensitivity and stability. *Journal of Materials Chemistry C* **2021**, *9* (42), 15337-15345; (i) Qian, J.; Yi, Y.; Zhang, D.; Zhu, G., Electrochemical recognition of tryptophan enantiomers using a multi-walled carbon nanotube@polydopamine composite loaded with copper(II). *Microchimica Acta* **2019**, *186* (6), 358; (j) Zhang, X.; Zheng, J., Amperometric hydrazine sensor based on the use of a gold nanoparticle-modified nanocomposite consisting of porous polydopamine, multiwalled carbon nanotubes and reduced graphene oxide. *Microchimica Acta* **2020**, *187* (1), 89; (k) Chang, F.; Wang, H.; He, S.; Gu, Y.; Zhu, W.; Li, T.; Ma, R., Simultaneous determination of hydroquinone and catechol by a reduced graphene oxide–polydopamine–carboxylated multi-walled carbon nanotube nanocomposite. *RSC Advances* **2021**, *11* (51), 31950-31958.

6. (a) Zhang, X.; Huang, Q.; Liu, M.; Tian, J.; Zeng, G.; Li, Z.; Wang, K.; Zhang, Q.; Wan, Q.; Deng, F.; Wei, Y., Preparation of amine functionalized carbon nanotubes via a bioinspired strategy and their application in Cu²⁺ removal. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *343*, 19-27; (b) Zhan, W.; Gao, L.; Fu, X.; Siyal, S. H.; Sui, G.; Yang, X., Green synthesis of amino-functionalized carbon nanotube-graphene hybrid aerogels for high performance heavy metal ions removal. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *467-468*, 1122-1133; (c) Wang, H.; Wang, E.; Liu, Z.; Gao, D.; Yuan, R.; Sun, L.; Zhu, Y., A novel carbon nanotubes reinforced superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge for selective oil–water separation through a chemical fabrication. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (1), 266-273; (d) Islam, M. R.; Ferdous, M.; Sujan, M. I.; Mao, X.; Zeng, H.; Azam, M. S., Recyclable Ag-decorated highly carbonaceous magnetic nanocomposites for the removal of organic pollutants. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *562*, 52-62; (e) Zhao, S.; Zhan, Y.; Wan, X.; He, S.; Yang, X.; Hu, J.; Zhang, G., Selective and efficient adsorption of anionic dyes by core/shell magnetic MWCNTs nano-hybrid constructed through facial polydopamine tailored graft polymerization: Insight of adsorption mechanism, kinetic, isotherm and thermodynamic study. *J. Mol. Liq.* **2020**, *319*, 114289; (f) Ghasemi, S. S.; Hadavifar, M.; Maleki, B.; Mohammadnia, E., Adsorption of mercury ions from synthetic aqueous solution using polydopamine decorated SWCNTs. *Journal of Water Process Engineering* **2019**, *32*, 100965; (g) Zhou, S.; Zhang, J.; Yang, Z.; Zhang, X., Highly Selective Adsorption and Desorption of Charged Molecules in Three-Dimensional Networks of Polydopamine-Modified Carbon Nanotube Sponges. *Langmuir* **2021**, *37* (15), 4523-4531.

7. (a) Soyekwo, F.; Liu, C.; Wen, H.; Hu, Y., Construction of an electroneutral zinc incorporated polymer network nanocomposite membrane with enhanced selectivity for salt/dye separation. *Chem. Eng. J.* **2020**, *380*, 122560; (b) Lu, Y.; Wang, Z.; Fang, W.; Zhu, Y.; Zhang, Y.; Jin, J., Polyamide Thin Films Grown on PD/SWCNT-Interlayered-PTFE Microfiltration Membranes for High-Permeance Organic Solvent Nanofiltration. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2020**, *59* (52), 22533-22540; (c) Gong, Y.; Gao, S.; Tian, Y.; Zhu, Y.; Fang, W.; Wang, Z.; Jin, J., Thin-film nanocomposite nanofiltration membrane with an ultrathin polyamide/UIO-66-NH₂ active layer for high-performance desalination. *Journal of Membrane Science* **2020**, *600*, 117874; (d) Soyekwo, F.; Zhang, Q.; Qu, Y.; Lin, Z.; Wu, X.; Zhu, A.; Liu, Q., Tetraamminezinc complex integrated interpenetrating polymer network nanocomposite membrane for phosphorous recovery. *AIChE J.* **2019**, *65* (2), 755-765; (e) Zhu, Y.; Xie, W.; Gao, S.; Zhang, F.; Zhang, W.; Liu, Z.; Jin, J., Single-Walled Carbon Nanotube Film Supported Nanofiltration Membrane with a Nearly 10 nm Thick Polyamide Selective Layer for High-Flux and High-Rejection Desalination. *Small* **2016**, *12* (36), 5034-5041; (f) Deng, L.; Wang, Q.; An, X.; Li, Z.; Hu, Y., Towards enhanced antifouling and flux performances of thin-film composite forward osmosis membrane via constructing a sandwich-like carbon nanotubes-coated support. *Desalination* **2020**, *479*, 114311; (g) Wang, Y.; Zhang, Z.; Li, T.; Ma, P.; Zhang, H.; Chen, M.; Du, M.; Dong, W., Photothermal-Responsive Graphene Oxide Membrane with Smart Gates for Water Purification. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (47), 44886-44893; (h) Zuo, J.; Liu, Z.; Zhou, C.; Zhou, Y.; Wen, X.; Xu, S.; Cheng, J.; Pi, P., A durable superwetting clusters-inlaid mesh with high efficiency and flux for emulsion separation. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *403*, 123620; (i) Zhao, X.; Cheng, L.; Wang, R.; Jia, N.; Liu, L.; Gao, C., Bioinspired synthesis of polyzwitterion/titania functionalized carbon nanotube membrane with superwetting property for efficient oil-in-water emulsion separation. *Journal of Membrane Science* **2019**, *589*, 117257; (j) Lu, J.; Qin, Y.; Wu, Y.; Meng, M.; Dong, Z.; Yu, C.; Yan, Y.; Li, C.; Nyarko, F. K., Bidirectional molecularly imprinted membranes for selective recognition and separation of pyrimethamine: A double-faced loading strategy. *Journal of Membrane Science* **2020**, *601*, 117917; (k) Huang, X.; Zhang, S.; Xiao, W.; Luo, J.; Li, B.; Wang, L.; Xue, H.; Gao, J., Flexible PDA@ACNTs decorated polymer nanofiber composite with superhydrophilicity and underwater superoleophobicity for efficient separation of oil-in-water emulsion. *Journal of Membrane Science* **2020**, *614*, 118500; (l) Zarghami, S.; Mohammadi, T.; Sadrzadeh, M.; Van der Bruggen, B., Bioinspired anchoring of amino-functionalized multi-wall carbon nanotubes (N-MWCNTs) onto PES membrane using polydopamine for oily wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* **2020**, *711*, 134951.

8. (a) Huang, H.; He, Z.; Lin, X.; Ruan, W.; Liu, Y.; Yang, Z., Ultradispersed platinum nanoclusters on polydopamine-functionalized carbon nanotubes as an excellent catalyst for methanol oxidation reaction. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *490*, 65-70; (b) Qu, K.; Zheng, Y.; Jiao, Y.; Zhang, X.; Dai, S.; Qiao, S.-Z., Polydopamine-Inspired, Dual Heteroatom-Doped Carbon Nanotubes for Highly Efficient Overall Water Splitting. *Advanced Energy Materials* **2017**, *7* (9), 1602068; (c) Wang, C.; Gong, W.; Lu, X.; Xiang, Y.; Ji, P., Heparin Immobilized on Multiwalled Carbon Nanotubes for Catalytic Conversion of Fructose in Water with High Yield and Selectivity. *ACS Omega* **2019**, *4* (16), 16808-

16815; (d) Ye, W.; Hu, H.; Zhang, H.; Zhou, F.; Liu, W., Multi-walled carbon nanotube supported Pd and Pt nanoparticles with high solution affinity for effective electrocatalysis. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256* (22), 6723-6728; (e) Sun, J.; Wang, S.; Wang, Y.; Li, H.; Zhou, H.; Chen, B.; Zhang, X.; Chen, H.; Qu, K.; Zhao, J. One Simple Strategy towards Nitrogen and Oxygen Codoped Carbon Nanotube for Efficient Electrocatalytic Oxygen Reduction and Evolution *Catalysts* [Online], 2019; (f) Tian, S.; Yan, P.; Li, F.; Zhang, X.; Su, D.; Qi, W., Fabrication of Polydopamine Modified Carbon Nanotube Hybrids and their Catalytic Activity in Ethylbenzene Dehydrogenation. *ChemCatChem* **2019**, *11* (8), 2073-2078; (g) Sun, R.; Ren, F.; Wang, D.; Yao, Y.; Fei, Z.; Wang, H.; Liu, Z.; Xing, R.; Du, Y., Polydopamine functionalized multi-walled carbon nanotubes supported PdAu nanoparticles as advanced catalysts for ethylene glycol oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2019**, *578*, 123566; (h) Arthur, E. E.; Li, F.; Momade, F. W. Y.; Kim, H., Catalytic hydrolysis of ammonia borane for hydrogen generation using cobalt nanocluster catalyst supported on polydopamine functionalized multiwalled carbon nanotube. *Energy* **2014**, *76*, 822-829; (i) Yang, H.; Zhang, Q.; Zou, H.; Song, Z.; Li, S.; Jin, J.; Ma, J., Layer-by-layer fabrication of polydopamine functionalized carbon nanotubes-ceria-palladium nanohybrids for boosting ethanol electrooxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (18), 13209-13216; (j) Gao, Y.; Wang, L.; Li, G.; Xiao, Z.; Wang, Q.; Zhang, X., Taming transition metals on N-doped CNTs by a one-pot method for efficient oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43* (16), 7893-7902; (k) Asmat, S.; Anwer, A. H.; Husain, Q., Immobilization of lipase onto novel constructed polydopamine grafted multiwalled carbon nanotube impregnated with magnetic cobalt and its application in synthesis of fruit flavours. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *140*, 484-495; (l) Liu, X.-C.; Wang, G.-C.; Liang, R.-P.; Shi, L.; Qiu, J.-D., Environment-friendly facile synthesis of Pt nanoparticles supported on polydopamine modified carbon materials. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (12), 3945-3953; (m) Zhu, X.; Xia, Y.; Zhang, X.; Al-Khalaf, A. A.; Zhao, T.; Xu, J.; Peng, L.; Hozzein, W. N.; Li, W.; Zhao, D., Synthesis of carbon nanotubes@mesoporous carbon core-shell structured electrocatalysts via a molecule-mediated interfacial co-assembly strategy. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7* (15), 8975-8983; (n) Wang, B.; Zhai, Y.; Li, S.; Liu, X.; Wang, T.; Li, C., Ultrafine Re/Pd nanoparticles on polydopamine modified carbon nanotubes for efficient perchlorate reduction and reusability. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *574*, 122-130; (o) Luo, Z.; Wang, N.; Pei, X.; Dai, T.; Zhao, Z.; Chen, C.; Ran, M.; Sun, W., Facile one-pot synthesis of superfine palladium nanoparticles on polydopamine-functionalized carbon nanotubes as a nanocatalyst for the Heck reaction. *Journal of Materials Science & Technology* **2021**, *82*, 197-206; (p) Yang, H.; Kang, S.; Zou, H.; Jin, J.; Ma, J.; Li, S., Polydopamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes-supported palladium-lead bimetallic alloy nanoparticles as highly efficient and robust catalysts for ethanol oxidation. *RSC Advances* **2016**, *6* (93), 90462-90469.

9. (a) Jiang, M.; He, L.; Duan, C.; Ouyang, X., Microstructure and mechanical properties of PDA-CNTs@f-Ti3C2-reinforced SiC matrix composites. *Ceram. Int.* **2021**, *47* (12), 17520-17530; (b) Li, X.; Liu, Y.; Wang, S.; Zhang, Y.; Liu, F.; Han, J., Mechanism and characterization of polydopamine modified multi-walled carbon nanotubes reinforcement of natural rubber latex composites. *Colloids and Surfaces A:*

Physicochemical and Engineering Aspects **2021**, *631*, 127721; (c) Xu, N.; Li, Y.; Zheng, T.; Xiao, L.; Liu, Y.; Chen, S.; Zhang, D., A mussel-inspired strategy for CNT/carbon fiber reinforced epoxy composite by hierarchical surface modification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2022**, *635*, 128085; (d) Zhang, S.; Hao, A.; Nguyen, N.; Oluwalowo, A.; Liu, Z.; Dessureault, Y.; Park, J. G.; Liang, R., Carbon nanotube/carbon composite fiber with improved strength and electrical conductivity via interface engineering. *Carbon* **2019**, *144*, 628-638; (e) Shanmugam, L.; Kazemi, M. E.; Rao, Z.; Lu, D.; Wang, X.; Wang, B.; Yang, L.; Yang, J., Enhanced Mode I fracture toughness of UHMWPE fabric/thermoplastic laminates with combined surface treatments of polydopamine and functionalized carbon nanotubes. *Composites Part B: Engineering* **2019**, *178*, 107450; (f) Shanmugam, L.; Feng, X.; Yang, J., Enhanced interphase between thermoplastic matrix and UHMWPE fiber sized with CNT-modified polydopamine coating. *Compos. Sci. Technol.* **2019**, *174*, 212-220; (g) Cai, G.; Xiao, S.; Deng, C.; Jiang, D.; Zhang, X.; Dong, Z., CeO₂ grafted carbon nanotube via polydopamine wrapping to enhance corrosion barrier of polyurethane coating. *Corros. Sci.* **2021**, *178*, 109014; (h) Jiang, X.; Xi, M.; Bai, L.; Wang, W.; Yang, L.; Chen, H.; Niu, Y.; Cui, Y.; Yang, H.; Wei, D., Surface-initiated PET-ATRP and mussel-inspired chemistry for surface engineering of MWCNTs and application in self-healing nanocomposite hydrogels. *Materials Science and Engineering: C* **2020**, *109*, 110553; (i) Xu, C.-A.; Qu, Z.; Meng, H.; Chen, B.; Wu, X.; Cui, X.; Wang, K.; Wu, K.; Shi, J.; Lu, M., Effect of polydopamine-modified multi-walled carbon nanotubes on the thermal stability and conductivity of UV-curable polyurethane/polysiloxane pressure-sensitive adhesives. *Polymer* **2021**, *223*, 123615; (j) Taloub, N.; Liu, L.; Rahoui, N.; Hegazy, M.; Huang, Y., Grafting multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) into PIPD fiber for enhancing mechanical and interfacial performance. *Polym. Test.* **2019**, *75*, 344-349; (k) Chen, C.; Xiao, G.; Zhong, F.; Dong, S.; Yang, Z.; Chen, C.; Wang, M.; Zou, R., Synergistic effect of carbon nanotubes bonded graphene oxide to enhance the flame retardant performance of waterborne intumescent epoxy coatings. *Prog. Org. Coat.* **2022**, *162*, 106598.

10. (a) Han, Q.; Wang, A.; Song, W.; Zhang, M.; Wang, S.; Ren, P.; Hao, L.; Yin, J.; Bai, S., Fabrication of Conductive, Adhesive, and Stretchable Agarose-Based Hydrogels for a Wearable Biosensor. *ACS Applied Bio Materials* **2021**, *4* (8), 6148-6156; (b) Liao, M.; Wan, P.; Wen, J.; Gong, M.; Wu, X.; Wang, Y.; Shi, R.; Zhang, L., Wearable, Healable, and Adhesive Epidermal Sensors Assembled from Mussel-Inspired Conductive Hybrid Hydrogel Framework. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (48), 1703852; (c) Wang, Y.; Yu, Y.; Guo, J.; Zhang, Z.; Zhang, X.; Zhao, Y., Bio-Inspired Stretchable, Adhesive, and Conductive Structural Color Film for Visually Flexible Electronics. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (32), 2000151; (d) Xu, D.; Sun, L.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Zhang, X.; Ye, F.; Zhao, Y.; Pan, J., Bio-inspired Janus structural color films as visually flexible electronics. *Applied Materials Today* **2021**, *24*, 101124; (e) Sadi, M. S.; Pan, J.; Xu, A.; Cheng, D.; Cai, G.; Wang, X., Direct dip-coating of carbon nanotubes onto polydopamine-templated cotton fabrics for wearable applications. *Cellulose* **2019**, *26* (12), 7569-7579; (f) Wang, Z.-G.; Yang, Y.-L.; Zheng, Z.-L.; Lan, R.-T.; Dai, K.; Xu, L.; Huang, H.-D.; Tang, J.-H.; Xu, J.-Z.; Li, Z.-M., Achieving excellent thermally conductive and electromagnetic shielding performance by nondestructive functionalization and oriented arrangement of carbon

nanotubes in composite films. *Compos. Sci. Technol.* **2020**, *194*, 108190; (g) Guan, Q.; Lin, G.; Gong, Y.; Wang, J.; Tan, W.; Bao, D.; Liu, Y.; You, Z.; Sun, X.; Wen, Z.; Pan, Y., Highly efficient self-healable and dual responsive hydrogel-based deformable triboelectric nanogenerators for wearable electronics. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7* (23), 13948-13955; (h) Zhang, L.; He, J.; Liao, Y.; Zeng, X.; Qiu, N.; Liang, Y.; Xiao, P.; Chen, T., A self-protective, reproducible textile sensor with high performance towards human-machine interactions. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7* (46), 26631-26640; (i) Han, L.; Liu, K.; Wang, M.; Wang, K.; Fang, L.; Chen, H.; Zhou, J.; Lu, X., Mussel-Inspired Adhesive and Conductive Hydrogel with Long-Lasting Moisture and Extreme Temperature Tolerance. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (3), 1704195.

11. (a) Wu, Q.; Li, N.; Wang, Y.; Liu, Y.; Xu, Y.; Wei, S.; Wu, J.; Jia, G.; Fang, X.; Chen, F.; Cui, X., A 2D transition metal carbide MXene-based SPR biosensor for ultrasensitive carcinoembryonic antigen detection. *Biosens. Bioelectron.* **2019**, *144*, 111697; (b) Sun, Z.; Liu, H.; Wang, X., Thermal self-regulatory intelligent biosensor based on carbon-nanotubes-decorated phase-change microcapsules for enhancement of glucose detection. *Biosens. Bioelectron.* **2022**, *195*, 113586; (c) Chen, F.; Wu, Q.; Song, D.; Wang, X.; Ma, P.; Sun, Y., Fe₃O₄@PDA immune probe-based signal amplification in surface plasmon resonance (SPR) biosensing of human cardiac troponin I. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2019**, *177*, 105-111; (d) Wang, N.; Zhao, X.; Chen, H.; Bai, L.; Xu, H.; Wang, W.; Yang, H.; Wei, D.; Yang, L., Fabrication of novel electrochemical immunosensor by mussel-inspired chemistry and surface-initiated PET-ATRP for the simultaneous detection of CEA and AFP. *React. Funct. Polym.* **2020**, *154*, 104632.

12. (a) Li, D.; Li, S.; Liu, J.; Zhan, L.; Wang, P.; Zhu, H.; Wei, J., Surface modification of carbon nanotube with gelatin via mussel inspired method. *Materials Science and Engineering: C* **2020**, *112*, 110887; (b) Huang, H.; Liu, M.; Xu, D.; Mao, L.; Huang, Q.; Deng, F.; Tian, J.; Wen, Y.; Zhang, X.; Wei, Y., Facile fabrication of glycosylated and PEGylated carbon nanotubes through the combination of mussel inspired chemistry and surface-initiated ATRP. *Materials Science and Engineering: C* **2020**, *106*, 110157; (c) Hu, T.; Shi, M.; Zhao, X.; Liang, Y.; Bi, L.; Zhang, Z.; Liu, S.; Chen, B.; Duan, X.; Guo, B., Biomimetic 3D aligned conductive tubular cryogel scaffolds with mechanical anisotropy for 3D cell alignment, differentiation and in vivo skeletal muscle regeneration. *Chem. Eng. J.* **2022**, *428*, 131017; (d) Liang, Y.; Zhao, X.; Hu, T.; Han, Y.; Guo, B., Mussel-inspired, antibacterial, conductive, antioxidant, injectable composite hydrogel wound dressing to promote the regeneration of infected skin. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *556*, 514-528; (e) Liu, K.; Han, L.; Tang, P.; Yang, K.; Gan, D.; Wang, X.; Wang, K.; Ren, F.; Fang, L.; Xu, Y.; Lu, Z.; Lu, X., An Anisotropic Hydrogel Based on Mussel-Inspired Conductive Ferrofluid Composed of Electromagnetic Nanohybrids. *Nano Lett.* **2019**, *19* (12), 8343-8356.

13. (a) Su, D. S.; Perathoner, S.; Centi, G., Nanocarbons for the Development of Advanced Catalysts. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (8), 5782-5816; (b) Campisciano, V.; Gruttadauria, M.; Giacalone, F., Modified Nanocarbons for Catalysis. *ChemCatChem* **2019**, *11* (1), 90-133; (c) Melchionna, M.; Marchesan, S.; Prato, M.; Fornasiero, P., Carbon Nanotubes and Catalysis: The Many Facets of a Successful Marriage. *Catal. Sci. Technol.*

2015, *5*, 3859; (d) Zhang, S.-Y.; Yu, K.; Guo, Y.-S.; Mou, R.-Q.; Lu, X.-F.; Guo, D.-S., Preparation and Reactivation of Heterogeneous Palladium Catalysts and Applications in Sonogashira, Suzuki, and Heck Reactions in Aqueous Media. *ChemistryOpen* **2018**, *7* (10), 803-813; (e) Ohtaka, A.; Sansano, J. M.; Nájera, C.; Miguel-García, I.; Berenguer-Murcia, Á.; Cazorla-Amorós, D., Palladium and Bimetallic Palladium–Nickel Nanoparticles Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes: Application to Carbon–Carbon Bond-Forming Reactions in Water. *ChemCatChem* **2015**, *7* (12), 1841-1847.

14. (a) Georgakilas, V.; Bourlinos, A.; Gournis, D.; Tsoufis, T.; Trapalis, C.; Mateo-Alonso, A.; Prato, M., Multipurpose Organically Modified Carbon Nanotubes: From Functionalization to Nanotube Composites. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (27), 8733-8740; (b) Georgakilas, V.; Demeslis, A.; Ntararas, E.; Kouloumpis, A.; Dimos, K.; Gournis, D.; Kocman, M.; Otyepka, M.; Zbořil, R., Hydrophilic Nanotube Supported Graphene–Water Dispersible Carbon Superstructure with Excellent Conductivity. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (10), 1481-1487.

15. Gu, X.; Qi, W.; Xu, X.; Sun, Z.; Zhang, L.; Liu, W.; Pan, X.; Su, D., Covalently functionalized carbon nanotube supported Pd nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Nanoscale* **2014**, *6* (12), 6609-6616.

16. Koutsioukis, A.; Belessi, V.; Georgakilas, V., Solid phase functionalization of MWNTs: an eco-friendly approach for carbon-based conductive inks. *Green Chemistry* **2021**, *23* (15), 5442-5448.

17. Strano, M. S.; Dyke, C. A.; Usrey, M. L.; Barone, P. W.; Allen, M. J.; Shan, H.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Tour, J. M.; Smalley, R. E., Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization. *Science* **2003**, *301* (5639), 1519-1522.

18. (a) Bahr, J. L.; Tour, J. M., Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (11), 3823-3824; (b) Lipińska, M. E.; Rebelo, S. L. H.; Pereira, M. F. R.; Gomes, J. A. N. F.; Freire, C.; Figueiredo, J. L., New insights into the functionalization of multi-walled carbon nanotubes with aniline derivatives. *Carbon* **2012**, *50* (9), 3280-3294.

19. Yan, G.; Chen, G.; Peng, Z.; Shen, Z.; Tang, X.; Sun, Y.; Zeng, X.; Lin, L., The Cross-Linking Mechanism and Applications of Catechol–Metal Polymer Materials. *Advanced Materials Interfaces* **2021**, *8* (19), 2100239.

20. Schmidt, M.; Benek, O.; Vinklarova, L.; Hrabínova, M.; Zemanova, L.; Chribek, M.; Kralova, V.; Hroch, L.; Dolezal, R.; Lycka, A.; Prchal, L.; Jun, D.; Aitken, L.; Gunn-Moore, F.; Kuca, K.; Musilek, K. Benzothiazolyl Ureas are Low Micromolar and Uncompetitive Inhibitors of 17 β -HSD10 with Implications to Alzheimer's Disease Treatment *International Journal of Molecular Sciences*, 2020.

21. (a) Salice, P.; Fabris, E.; Sartorio, C.; Fenaroli, D.; Figà, V.; Casaletto, M. P.; Cataldo, S.; Pignataro, B.; Menna, E., An insight into the functionalisation of carbon nanotubes by diazonium chemistry: Towards a controlled decoration. *Carbon* **2014**, *74*, 73-82; (b) Pinson, J.; Podvorica, F., Attachment of organic layers to conductive or

semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34* (5), 429-439.

22. (a) Eriksson, S.; Boutonnet, M.; Järås, S., Catalytic combustion of methane in steam and carbon dioxide-diluted reaction mixtures. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *312*, 95-101; (b) Campisciano, V.; La Parola, V.; Liotta, L. F.; Giacalone, F.; Gruttadauria, M., Fullerene-Ionic-Liquid Conjugates: A New Class of Hybrid Materials with Unprecedented Properties. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 3327; (c) Giacalone, F.; Campisciano, V.; Calabrese, C.; La Parola, V.; Syrgiannis, Z.; Prato, M.; Gruttadauria, M., Single-Walled Carbon Nanotube–Polyamidoamine Dendrimer Hybrids for Heterogeneous Catalysis. *ACS Nano* **2016**, *10* (4), 4627-4636.

23. Qian, H.; He, Q.; Zheng, J.; Li, S.; Zhang, S., Catechol-functionalized microporous organic polymer as supported media for Pd nanoparticles and its high catalytic activity. *Polymer* **2014**, *55* (2), 550-555.

24. Shirley, D. A., High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B* **1972**, *5* (12), 4709-4714.

5

Funzionalizzazione delle Nanocipolle di Carbonio con Disolfuri

5.1 Introduzione

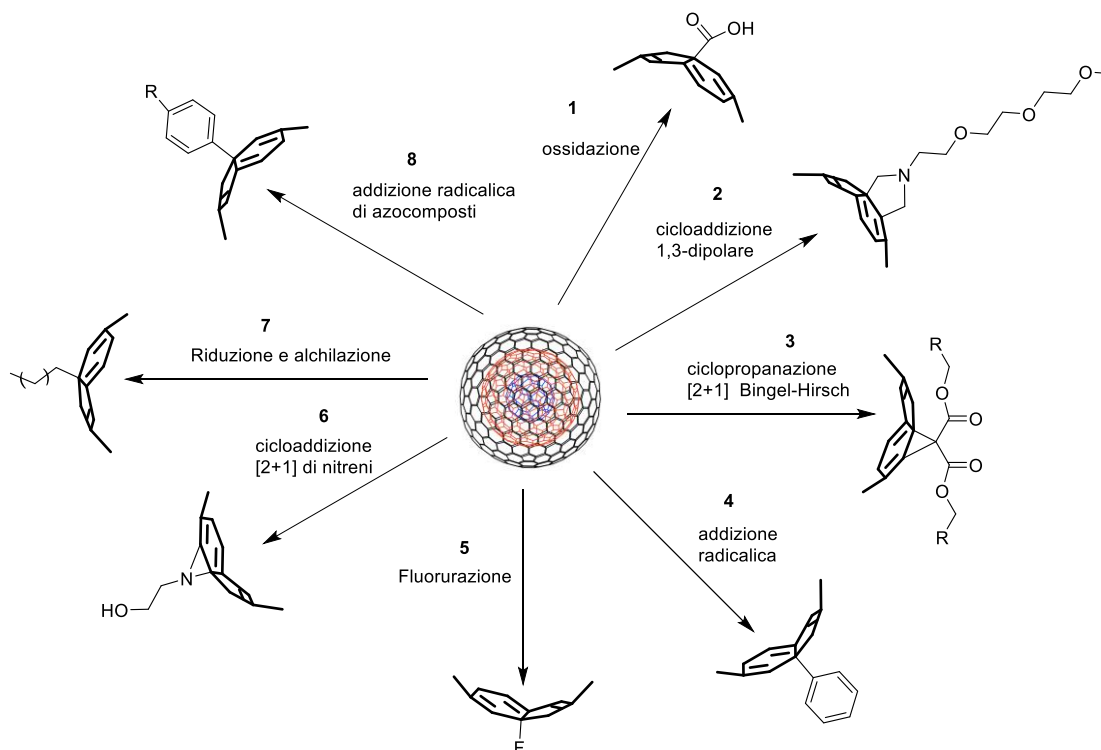
La chimica dei materiali è uno dei campi della scienza di più intenso sviluppo. Implica principalmente la sintesi di nuovi materiali o la modifica delle loro superfici in modo che nuove proprietà possano consentire la loro applicazione pratica. In questo Capitolo, come nanoforma del carbonio, prenderemo in esame le nanocipolle di carbonio o *carbon nanoonions* (CNO). Essi sono una sorta di fullereni concentrici, composti da diversi strati sovrapposti di fogli di grafene sp^2 di forma solitamente sferiche e di dimensioni che vanno dai 3 ai 10 nm, ma anche oltre.¹ La disposizione di tali fogli a forma di cipolla ha fatto guadagnare loro il nome. Grazie alle loro eccezionali proprietà chimiche e fisiche, è stato dimostrato che i CNO offrono una varietà di potenziali applicazioni, come la lubrificazione solida,² la schermatura elettromagnetica,³ *drug carrier*,⁴ le celle a combustibile,⁵ la catalisi eterogenea,⁶ lo stoccaggio di gas ed energia⁷ e dispositivi elettro-ottici.⁸ Secondo un recente studio, i CNO possono essere utilizzati anche per produrre supercondensatori⁹ di dimensioni micrometriche ad altissima potenza per la loro superficie esterna accessibile agli ioni.¹⁰

Nonostante le proprietà uniche di queste nanostrutture, esse non possono essere applicate in molte aree nella loro forma originaria in quanto, non modificate, hanno una scarsa solubilità/dispersibilità nei solventi,¹¹ a causa della loro forte tendenza ad aggregarsi, a causa delle forti interazioni idrofobiche esistenti tra i diversi nano-oggetti. In questo contesto, la funzionalizzazione chimica covalente è necessaria per migliorarne la solubilità e consentirne l'applicazione in molteplici campi. Qui di seguito verrà riportata una panoramica sulle funzionalizzazioni presenti in letteratura, tendo presente che questa NFC può essere considerata tra le più esotiche tra quelle attualmente conosciute.

L'approccio più semplice che è stato provato sulle CNO è l'ossidazione superficiale utilizzando reagenti ossidanti come HNO_3 , o miscele di HNO_3 e H_2SO_4 .¹² Questo tipo di funzionalizzazione viene utilizzato come primo passo per ulteriori modifiche, in quanto introduce una serie di funzionalità ossigenate, ma è piuttosto aggressivo e può causare alterazioni strutturali alle superfici delle CNO anche profonde, interrompendo la struttura grafitea, come già visto nel caso dei nanotubi di carbonio.¹³ Un altro tipo di ossidazione meno distruttiva è l'ozonizzazione che non provoca danni alla struttura grafitea

superficiale.¹⁴ Alla fine di questi trattamenti si trovano diversi gruppi funzionali (**Schema1–1**).

La prima funzionalizzazione covalente di CNO è stata riportata nel 2003 da Prato e riguardava la cicloaddizione 1,3-dipolare di azometililidi.¹⁵ Questa funzionalizzazione covalente non fu volontaria, ma i CNO facevano parte della fuliggine grezza di scarica ad arco, che veniva lavorata tal quale senza lavorazione. La *N*-Boc amminopirrolidina-CNO è stata sintetizzata utilizzando la procedura proposta per la sintesi di derivati fullerenici (**Schema1–2**). La prima reazione studiata su campioni di CNO è la ciclopropanazione [2+1] di Bingel-Hirsch.¹⁶ Anche questa reazione ha tratto ispirazione dalla chimica dei fullereni,¹⁷ ed è stata condotta in presenza di malonato di didodecile, tetrabromuro di carbonio e 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) in *o*-DCB (**Schema1–3**).



Schema 1 Strategie per la funzionalizzazione covalente delle CNO.

Un'altra reazione studiata è stata l'addizione radicalica, in cui i CNO sono stati riscaldati a riflusso con perossido di benzoile come fonte di radicali in toluene (**Schema1–4**).¹⁶ Il trattamento di CNO con fluoro e idrogeno gassosi a caldo conduce alla loro fluorurazione ed il materiale corrispondente può essere utilizzato per essere post-funzionalizzato (**Schema1–**

5).¹⁸ L'alogenazione delle CNO descritta riguarda la fluorurazione. I CNO sono stati posti in un reattore e riscaldati a tre diverse temperature e mantenuti per un determinato tempo, successivamente il fluoro e l'idrogeno gassosi sono stati introdotti, nel reattore tramite due ingressi separati, con un rapporto controllato. Secondo l'autore il fluoro è quello che si lega prevalentemente con la CNO, rispetto all'idrogeno, questo si è verificato quando viene utilizzata la temperatura più alta. I prodotti di questa reazione possono essere utilizzati per ulteriori post funzionalizzazioni.

Un altro esempio di cicloaddizione [2+1] prevede l'uso di diversi derivati nitrenici per funzionalizzare covalentemente i CNO.¹⁹ Il materiale di partenza CNO è stato fatto reagire con 2-azidoetanolo, portando a CNO funzionalizzati con gruppi ossidrilici, che possono successivamente essere usati come punto di aggancio o di derivatizzazione (**Schema 1-6**). Una reazione più particolare che riguarda riduzione e successiva alchilazione che è stata ottenuta mediante un processo riduttivo utilizzando una lega Na-K e la sostituzione usando 1-bromoesadecano (**Schema 1-7**).²⁰

L'ultimo processo rappresentato nello **Schema** è la reazione di Tour, ben studiata per la funzionalizzazione covalente di nanotubi di carbonio²¹ (noi stessi abbiamo sfruttato questa reazione nel Capitolo 4), che attraverso la formazione *in situ* di composti di diazonio²² permette di legare diversi derivati dell'anilina alla superficie dei CNO e quindi introdurre una varietà di gruppi funzionali, come bromuri, acidi benzoici, gruppi *terz-butile*, gruppi nitro, esteri metilici e trimetilsililacetileni (**Schema 1-8**).^{1, 23}

Come si può ben capire le strategie per la funzionalizzazione covalente delle nanocipolle non sono molte, e quindi la possibilità di ampliare il ventaglio di opzioni attraverso nuove strategie sintetiche è ben accetta. In tal senso, si è pensato di tentare con i CNO una strategia di funzionalizzazione covalente messa a punto dal gruppo di ricerca di cui faccio parte e da quello del prof. Prato dell'Università di Trieste su nanotubi di carbonio e nanocorni. Nello specifico, si tratta di provare a funzionalizzare le CNO con disolfuri attraverso una reazione di addizione di radicali tiile, impiegando come substrati dei dendrimeri poliammidoamminici (PAMAM) con core cistaminico.²⁴

I dendrimeri PAMAM appartengono a una classe specifica di polimeri dendritici,²⁵ e possono essere suddivisi in due grandi famiglie: strutture monodisperse, come i dendrimeri e i dendroni; e strutture polidisperse, come i polimeri iperramificati e i *dendrigrraft*. I dendrimeri possono essere sintetizzati seguendo un approccio sintetico divergente,²⁵ hanno origine dal

nucleo interno e si ramificano verso l'esterno con ogni successiva reazione di ramificazione per dare origine a dendrimeri di generazione superiore, tipicamente denominati in base alla loro generazione (ad esempio, G1, G2, ecc.), **Figura 1**.

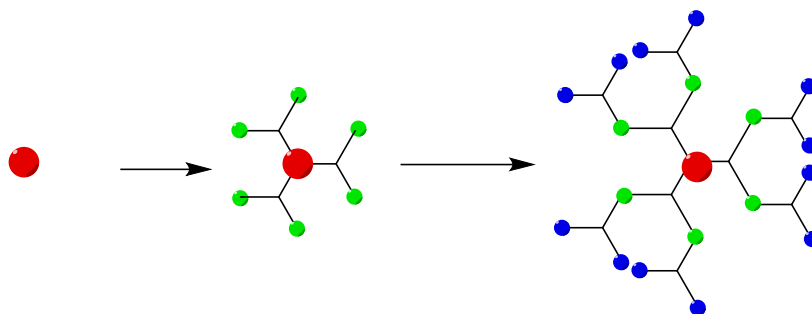


Figura 1 Sintesi di un dendrimero attraverso un approccio divergente.

I dendrimeri possono anche essere sintetizzati secondo un approccio convergente²⁶ partendo dai frammenti della periferia (**Figura 2**).

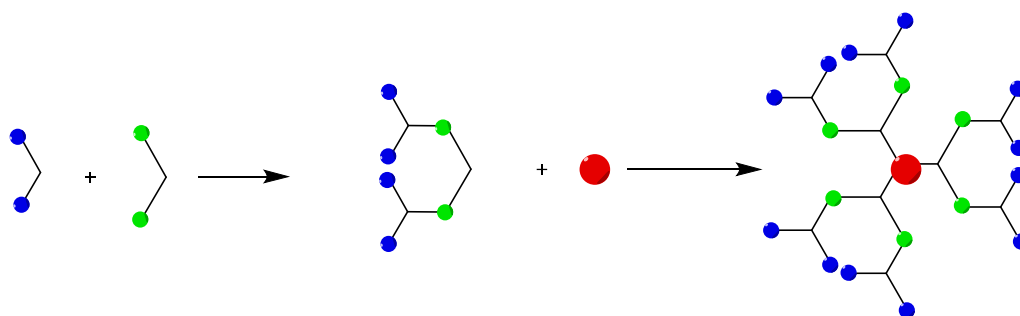


Figura 2 Sintesi di un dendrimero seguendo un approccio convergente.

Ciascuna di queste strategie presenta vantaggi e svantaggi. Nell'approccio divergente la facile preparazione dei dendrimeri di alta generazione rappresenta un chiaro vantaggio, mentre lo svantaggio principale è la difficoltà di controllare la qualità dei dendrimeri a causa del numero elevato di reazioni che avvengono simultaneamente. Al contrario, l'approccio convergente offre un migliore controllo della struttura grazie al basso numero di reazioni che avvengono in ogni fase di crescita. Tuttavia, non offre la possibilità di sintetizzare dendrimeri di alta generazione a causa di ostacoli sterici.

È stata riportata la funzionalizzazione di SWCNT e MWCNT con dendrimeri PAMAM. Le strategie sintetiche, utilizzate per la funzionalizzazione chimica dei CNT con dendrimeri²⁷ PAMAM, hanno comportato una procedura sia con un metodo divergente, che prevedeva la

crescita del dendrimero PAMAM di terza generazione sulla superficie dei MWCNTs,^{27b} sia con il metodo convergente.^{27b, 28} Nel primo caso, il chiaro vantaggio sta nel fatto che il sintone da legare è stato sintetizzato e caratterizzato prima di essere legato covalentemente alle CNF, permettendo di ottenere un materiale funzionalizzato con esattamente il frammento desiderato. D'altro canto, la strategia divergente non solo suppone un enorme impiego temporale, ma tutti i vari CNF funzionalizzati intermedi vanno caratterizzati uno per uno e il supposto materiale finale non è detto che abbia una funzionalizzazione omogenea e aderente a quanto desiderato.²⁹

5.2 Scopo del capitolo

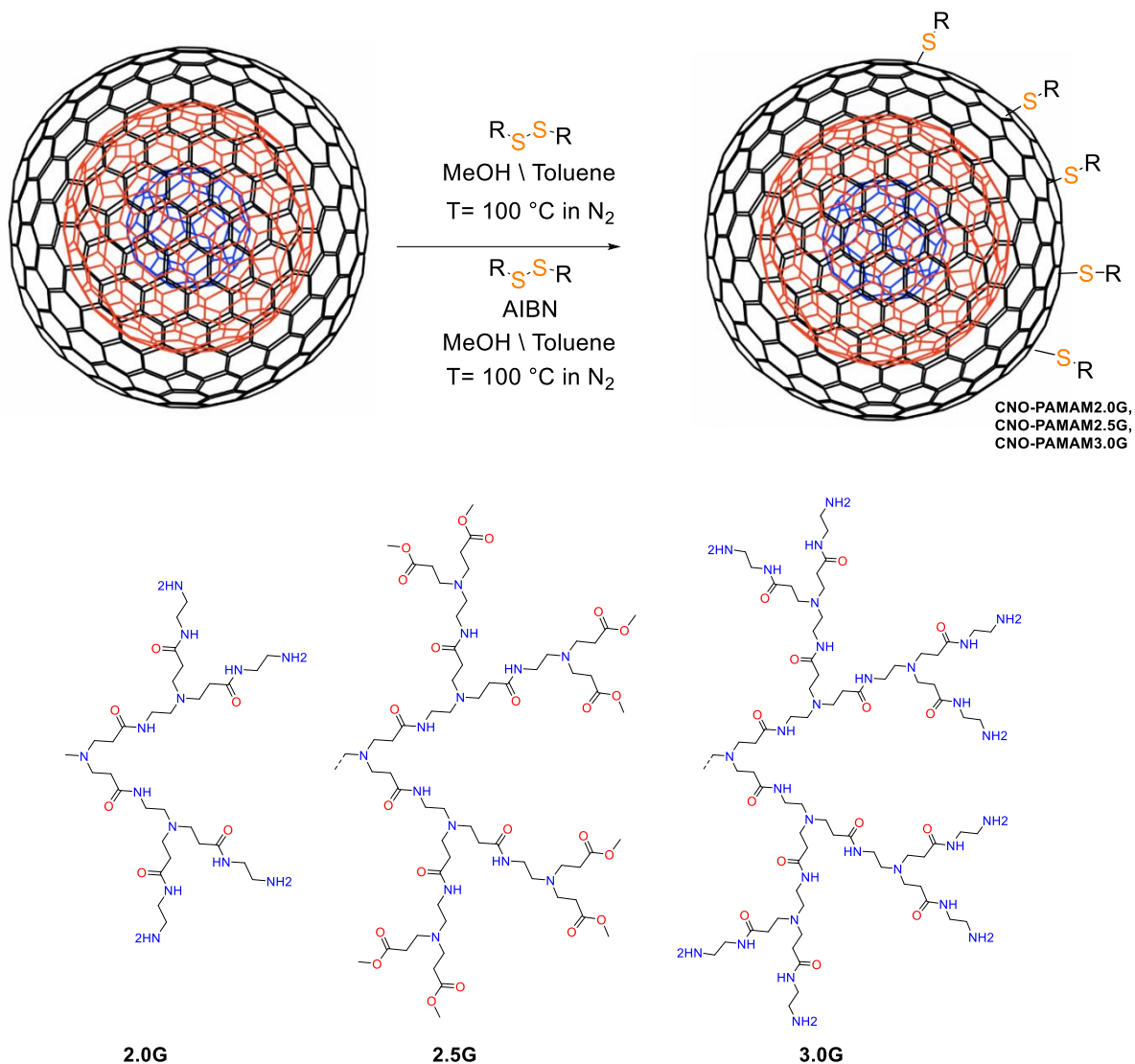
Nella ricerca di una nuova strategia per la funzionalizzazione covalente delle nanocipolle, che potesse permettere di migliorare la solubilità nei solventi polari e apolari, diminuendo l'effetto di aggregazione che è causato dalle interazioni intermolecolari, si è scelto di legare covalentemente i dendrimeri PAMAM con core cistaminico. Si è scelto di seguire questa via convergente poiché richiede un numero minore di passi di reazione, e quindi minore spreco di tempo, e conduce a dei materiali ibridi di struttura ben definita.

I materiali sintetizzati verranno testati come organocatalizzatori per reazioni multicomponente (MCR), verranno sintetizzati due derivati del 2-amino-cromene.

Il lavoro riportato nel presente Capitolo è stato svolto in collaborazione con la Professoressa Silvia Giordani e il Dott. Michal Bartkowski della Dublin City University di Dublino, che hanno preparato e fornito le nanocipolle pristin e hanno caratterizzato i materiali per mezzo di ATIR, DLS e potenziale zeta.

5.3 Risultati e discussione

La preparazione degli ibridi CNO-PAMAM è stata realizzata seguendo una strategia convergente attraverso la reazione diretta di dendrimeri PAMAM con nucleo cistaminico con le generazioni 2.0G, 2.5G e 3.0G con le CNO in toluene a riflusso (**Schema2**), secondo una procedura recentemente riportata.



Schema2 Sintesi degli ibridi CNO-PAMAM; struttura dei gruppi R usati nella sintesi, derivanti dalle tre generazioni di PAMAM 2.0G 2.5G e 3.0G

In **Tabella 1** sono raccolte le condizioni alle quali le reazioni sono state condotte ed i risultati in termini di carico in gruppi NH₂ (ove presenti). Le prime prove sono state condotte su 15 mg di CNO mettendo a reagire 1 g di PAMAM cistaminico di generazione 2.0, 2.5 e 3.0 (reazioni 1-3) Le reazioni con PAMAM ammino-terminali (G2.0 e 3.0, reazioni 1 e 3) sono state tenute a 100°C per 4 giorni in presenza di AIBN, mentre la reazione con il dendrimero metossi-terminale è stata lasciata per 3 giorni (reazione 2) senza l'aggiunta di AIBN. Con lo scopo di provare ad ottenere materiali più funzionalizzati, le reazioni 4 e 5 sono state tenute 24 ore in più con un volume di solvente finale minore del 20 % rispetto alle corrispettive reazioni per avere un sistema più concentrato.

Tabella 1 Reazioni per la funzionalizzazione delle CNO

Reazione	PAMAM (g)	CNOs (mg)	Sigla Materiale	Solvente (ml)	Tempo (h)	Carico TGA NH ₂
1	2.0-G (1.0)	15.00	CNO-PAMAM 2.0G	MeOH:Tol 3:7	96 h	0.94mmol/g
2	2.5-G (1.0)	15.03	CNO-PAMAM 2.5G (I)	MeOH:Tol 1:9	72 h	-----
3	3.0-G (1.0)	15.05	CNO-PAMAM 3.0G (I)	MeOH:Tol 3:7	96 h	1.04 mmol/g
4	2.5-G (2.0)	30.00	CNO-PAMAM 2.5G (II)	MeOH:Tol 2:18	96 h	-----
5	3.0-G (0.65)	9.95	CNO-PAMAM 3.0G (II)	MeOH:Tol 3:7	120 h	3.48 mmol/g

La presenza di di azobisobutirronitile (AIBN) è stata necessaria per i dendrimeri 2.0 G e 3.0 G mentre il dendrimero 2.5 G ha reagito senza problemi con le nanocipolle, analogamente a quanto già descritto precedentemente con i SWCNTs.^{24a}

L'analisi termogravimetrica in azoto di **CNO-PAMAM 2.0G**, **PAMAM 2.0G** e CNO pristina è mostrata in **Figura 3**. È interessante notare che, mentre il dendrimero inizi a degradarsi intorno a 130°C lasciando un residuo dell'11.7% a 700 °C, il sistema ibrido presenta una maggiore stabilità termica iniziando a decomporsi a circa 220°C e mostrando una perdita di peso netta del 15.8%. Tenendo conto del residuo a 700°C del **PAMAM 2.0 G** si ottiene un carico in gruppi amminici periferici corrispondente a 0.94 mmol/g.

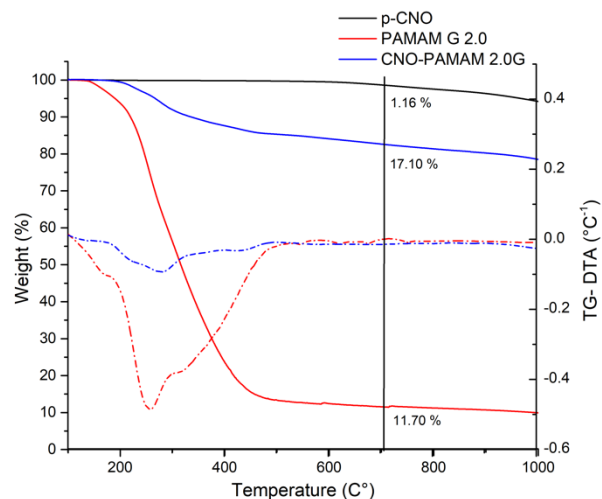


Figura 3 TGA (linee continue) e TG-analisi termica differenziale (linee tratteggiate) di CNO, PAMAM G 2.0 e CNO-PAMAM G 2.0.

In **Figura 4** si riporta la TGA in azoto per **CNO-PAMAM G 2.5 (I)** (reazione 2), **CNO-PAMAM G 2.5 (II)** (reazione 4), PAMAM G 2.5 e CNO pristino. A 700 °C è presente una perdita di peso netta del 20.5% per **CNO-PAMAM G 2.5 (I)** e 70.1% per **CNO-PAMAM G 2.5 (II)**. Le due TGA dei materiali presentato un andamento simile ma con carichi nettamente diversi; questo dipende dal volume di solvente usato per solubilizzare il PAMAM, dal tempo di reazione e dalle quantità dei reattivi usati.

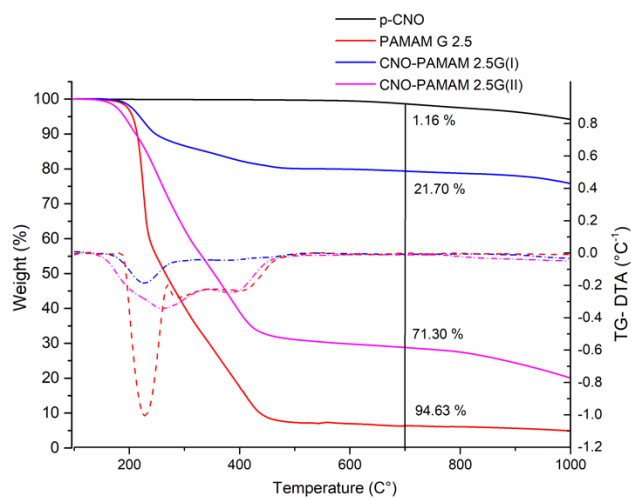


Figura 4 TGA (linee continue) e TG-analisi termica differenziale (linee tratteggiate) di CNO, PAMAM G 2.5, CNO-PAMAM G 2.5 (I) e CNO-PAMAM G 2.5 (II).

L'analisi termogravimetrica in azoto di **CNO-PAMAM G 3.0 (I)** (Reazione 3), **CNO-PAMAM G 3.0 (II)** (Reazione 5), PAMAM G 3.0 e CNO pristinè è mostrata in **Figura 5**. A 700 °C è presente una perdita di peso netta del 21.2% per **CNO-PAMAM G 3.0 (I)** e 73.2% per **CNO-PAMAM G 3.0 (II)**. Le due TGA dei materiali presentato un andamento molto simile, ma con carichi nettamente diversi. Ciò è dipeso, nuovamente, dal volume di solvente usato per solubilizzare il PAMAM, il tempo di reazione e le quantità dei reattivi usati, per **CNO-PAMAM G 3.0 (I)** si ottiene un carico in gruppi amminici periferici di 1.04 mmol/g un carico di 3.48 mmol/g per **CNO-PAMAM G 3.0 (II)**.

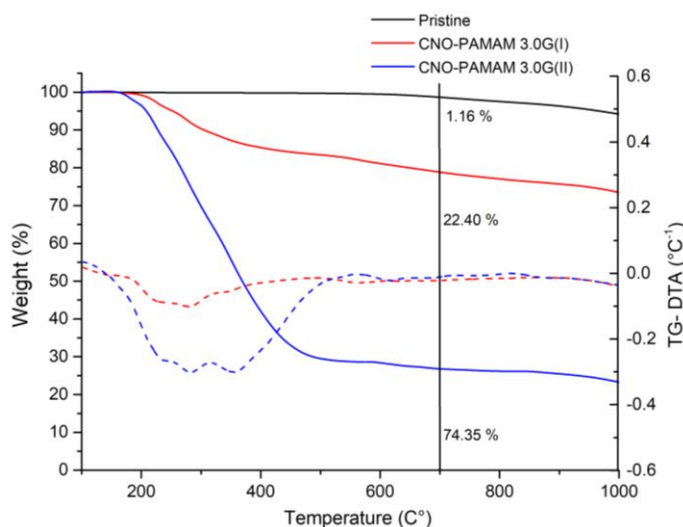


Figura 5 TGA (linee continue) e TG-analisi termica differenziale (linee tratteggiate) di CNO, PAMAM G 3.0, **CNO-PAMAM G 3.0 (I)** e **CNO-PAMAM G 3.0 (II)**.

Tutti i materiali ottenuti sono stati caratterizzati per mediante spettroscopia fotoelettronica a raggi X per valutare la presenza, lo stato di ossidazione e la concentrazione superficiale degli elementi in essi contenuti e i dati ottenuti si trovano raccolti in **Tabella 2**. Gli elementi presi in esame sono quelli presenti negli ibridi e cioè carbonio, azoto, zolfo e ossigeno. È interessante osservare che il segnale dell'ossigeno O1s è completamente assente nelle nanocipolle pristinè e presente nei tre materiali a causa della presenza dei gruppi carbonilici C=O ammidici ed esterei (**Figura 6**). E' notevole anche il fatto che l'analisi XPS permette di distinguere due differenti contributi per il segnale N1s: uno per il gruppo amminico NH₂ terminale a circa 402 eV, che si ritrova nei materiali **CNO-PAMAM G 2.0** e **CNO PAMAM**

G 3.0; mentre il secondo è dovuto alla presenza gruppi ammidici e amminici terziari a circa 400 eV ed è presente in tutti e tre i materiali, ma esclusivo per **CNO PAMAM G 2.5 (Figura 6)**. La bontà di queste analisi si riflette anche nel fatto che i contributi, ottenuti per deconvoluzione del segnale N1s, hanno un rapporto percentuale prossimo al teorico (per il segnale a 400 eV: **CNO-PAMAM G 2.0** 72% vs 69%; **CNO-PAMAM G 3.0** 84% vs 72%).

Tabella 2 Analisi XPS Materiali

	C1s	O1s	N1s	S2p	N/S	N/O
P_CNO	284.5					
CNO-PAMAM G 2.0	284.5 (80%) 286.2 (15%) 288.0 (5%)	531.7 (76%) 533.3 (24%)	400.0 (72%) 401.8 (28%)	163.9 (56%) 168.2 (44%)	6.8	1.1
CNO-PAMAM G 2.5	284.4 (68%) 285.0 (17%) 286.5 (12%) 288.6 (3%)	531.8 (64%) 533.8 (36%)	400.0 (100%)	163.8 (67%) 168.6 (33%)	6.3	0.8
CNO-PAMAM G 3.0	284.5 (33%) 286.0 (53%) 288.6 (6%) 290.6 (8%)	532.4 (79%) 533.6 (21%)	400.7 (84%) 402.6 (16%)	164.4 (73%) 169.0 (27%)	12.8	1.7

Di estrema importanza è la presenza del contributo dello zolfo, che rappresenta l'atomo che fa da ponte tra il dendrone e la nanoforma e conferma l'avvenuta funzionalizzazione proposta. Analogamente a quanto riscontrato in passato^{24b, 24c}, nel caso dell'aggiunta di disolfuri a CNF, durante la funzionalizzazione lo zolfo subisce una parziale ossidazione passando alla sua corrispondente forma solfonica R-SO₂-R³⁰. Questo si riscontra grazie alla presenza di due doppietti per il segnale del picco S1s dovuta alla presenza di due specie aventi le due componenti S2p_{3/2} e S2p_{1/2} originate dall'accoppiamento spin-orbita (distanziate di 1.2 eV e con un rapporto 2:1): una, la cui componente S2p_{3/2} è centrata a circa 164 eV, attribuibile allo zolfo tioetere legato ad uno scheletro grafiteo;³¹ e l'altra, la cui componente S2p_{3/2} è centrata a circa 168.5 eV, dovuta allo zolfo solfonico (**Figura 6**). Infine, è interessante notare che, nei tre materiali il rapporto atomico N/S è pressoché identico per **CNO-PAMAM G 2.0** e **CNO-PAMAM G 2.5** e quasi il doppio per **CNO-PAMAM G 3.0**. Sebbene questi valori non siano uguali in termini assoluti al rapporto reale rispecchiano

il fatto che **CNO-PAMAM G 3.0** ha un rapporto N/S quasi doppio a quello presente negli altri due materiali.

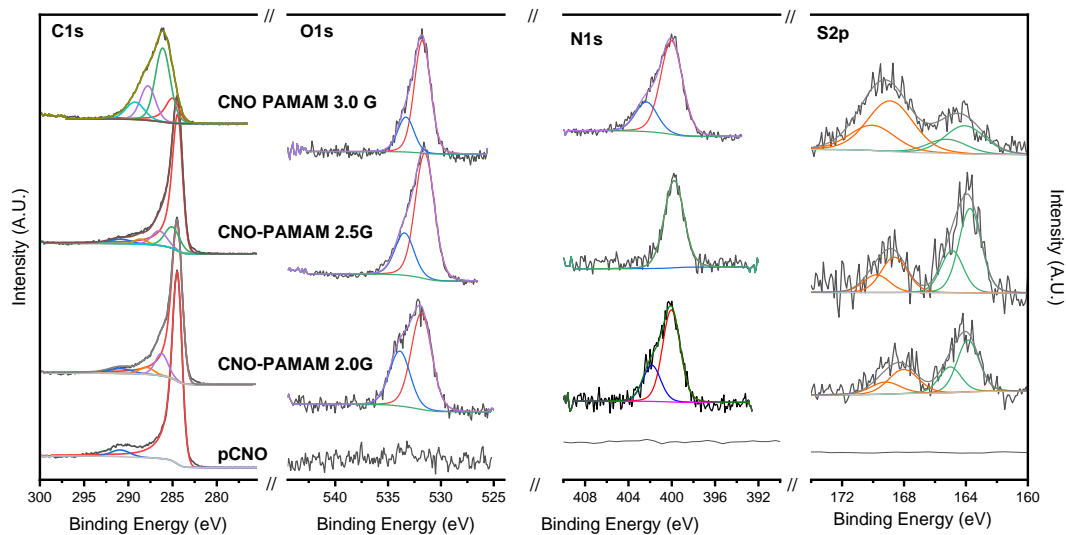


Figura 6 Spettri XPS ad alta risoluzione C1s, O1s, N1s e S2p di **CNO-PAMAM 2.0G** , **CNO-PAMAM 2.5G**, **CNO-PAMAM 3.0G** e **pCNO**.

Delle informazioni fondamentali per determinare se le nanocipolle sono state funzionalizzate e per avere indicazioni sulla tipologia dei frammenti legati possono essere ottenute mediante l'impiego della risonanza magnetica nucleare. Nello specifico, per la prima volta si è riusciti ad ottenere degli spettri di CNO funzionalizzate mediante misure di ^{13}C -NMR allo stato solido con tecnica CP-MAS (Cross-Polarization Magic Angle Spinning) dei materiali **Figura 7** e **Figura 8**).

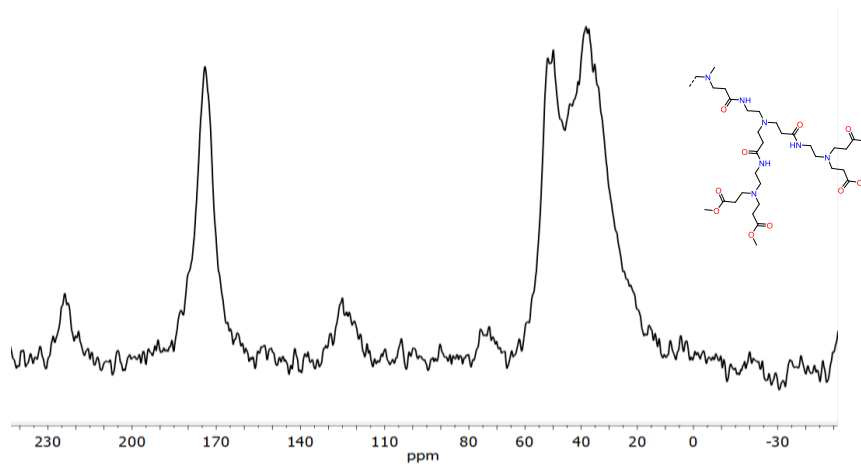


Figura 7 Spettro di risonanza magnetica nucleare CP-MAS a stato solido ^{13}C del materiale **CNO PAMAM 2.5 G**

Nello specifico, lo spettro ^{13}C -NMR di **CNO-PAMAM G 2.5** (**Figura 7**) presenta un ampio segnale con due picchi centrati a circa 35 e 50 ppm che corrispondono, il primo al contributo degli atomi di carbonio in α all'azoto ammidico e in α al carbonile, e il secondo al contributo degli atomi di carbonio attaccati in α all'azoto amminico terziario e ai gruppi metossilici. Infine, il picco osservato a 175 ppm deriva dagli atomi del carbonio carbonilico dei gruppi ammidici del PAMAM confermando appieno la struttura proposta. Il contributo dei due atomi di carbonio rimanenti è significativamente più basso rispetto a quello degli atomi di carbonio del dendrone, sebbene sia possibile provare ad individuare il $-\text{CH}_2-$ legato allo zolfo nella piccola spalla intorno al 20-22 ppm, mentre il metilene adiacente ad esso dovrebbe essere all'interno del segnale a 50 ppm.

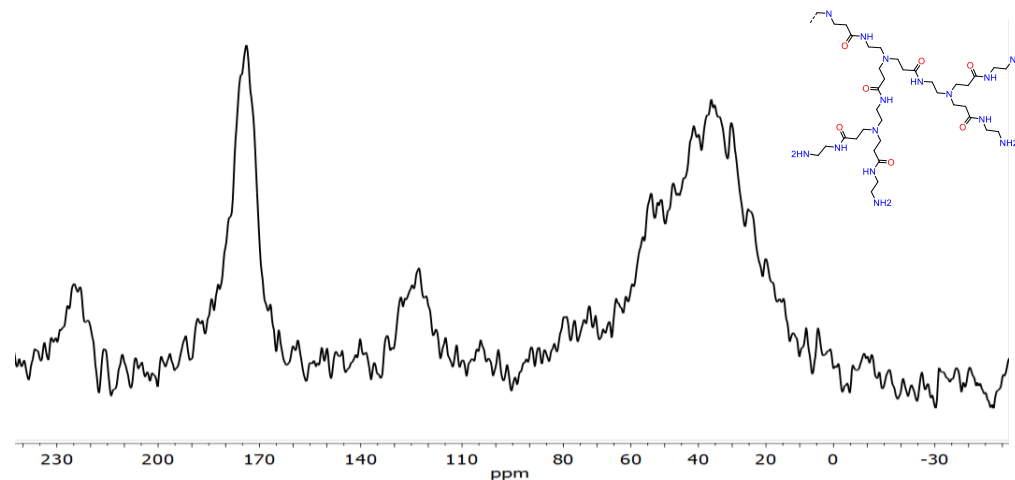


Figura 8 Spettro di risonanza magnetica nucleare CP-MAS a stato solido ^{13}C del materiale **CNO-PAMAM 3.0G**

Lo spettro di **CNO-PAMAM 3.0 G** è rappresentato in **Figura 8** e, come nel caso precedente, è possibile osservare il picco a 174 ppm che è correlato agli atomi di carbonio carbonilico dell'ammidico del PAMAM. Più complessa è stavolta la zona degli atomi di carbonio alifatici, che stavolta appare come un unico ampio segnale frastagliato tra 20 e 60 ppm. Ciò si deve a causa della presenza dei numerosi metileni periferici dell'etilendiammina, che vanno a popolare la zona tra 37 e 42 ppm. Nuovamente, lo spettro è in eccellente accordo con la struttura proposta, confermata l'avvenuta funzionalizzazione covalente delle nanocipolle.

Gli spettri ottenuti mediante spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR) di tutti i materiali preparati e dei dendrimeri impiegati per la loro funzionalizzazione sono riportati in **Figura 9**, **Figura 10** e **Figura 11**. Questa è una tecnica semplice ed economica in grado di rilevare i gruppi funzionali presenti nei nostri materiali, in particolare è interessante evidenziare i gruppi presenti sulla superficie dei materiali **CNO-PAMAM**.

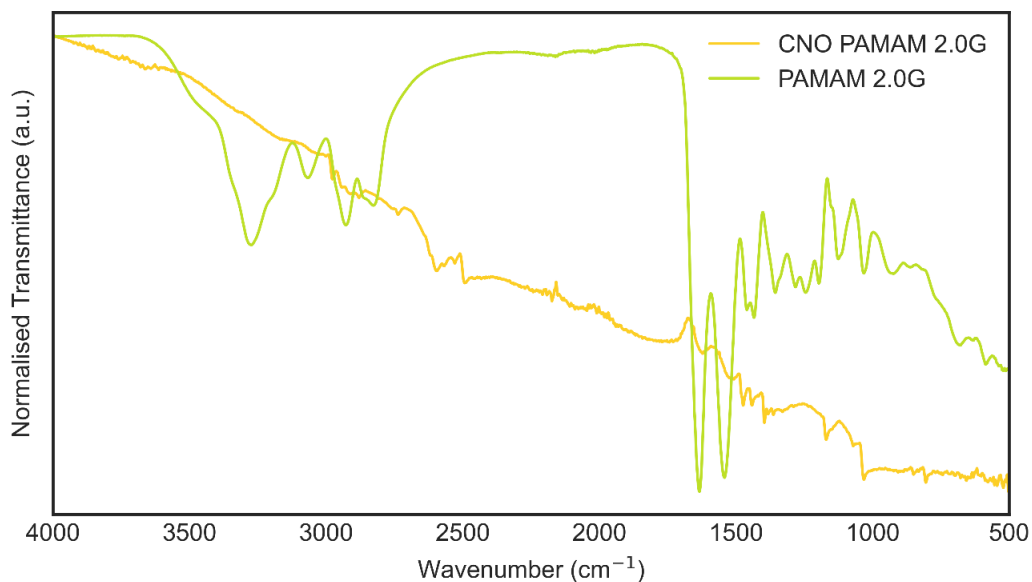


Figura 9 Spettro ATIR del materiale CNO 2.0G e PAMAM 2.0 G

In **Figura 9** troviamo sovrapposti lo spettro del materiale **CNO-PAMAM 2.0G** e il dendrimero di partenza PAMAM 2.0G. Come atteso, negli spettri ritroviamo la presenza di due segnali rispettivamente a 1640 e 1540 cm⁻¹ dovuti allo stretching del C=O ammidico e del bending del gruppo N-H ammidico. Nella zona che va da 3300 a 3200 cm⁻¹ si riscontrano dei deboli segnali dovuti alla presenza dei gruppi amminici.

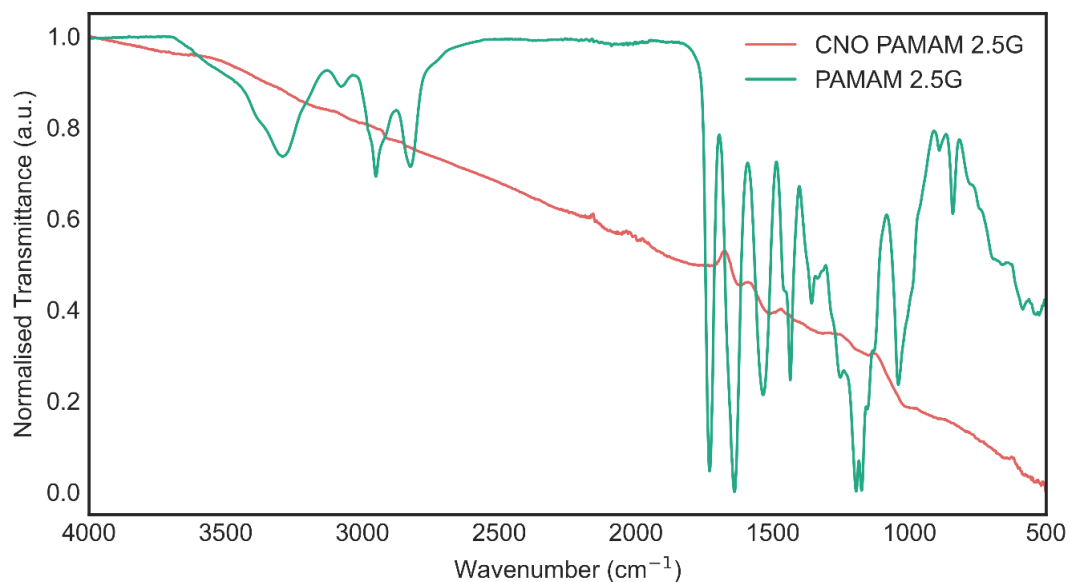


Figura 10 Spettro ATIR del materiale CNO 2.5 G e PAMAM 2.5 G

In **Figura 10** troviamo sovrapposti lo spettro del materiale **CNO-PAMAM 2.5G** e il PAMAM 2.5G. Negli spettri ritroviamo nuovamente i due segnali a 1640 e 1540 cm^{-1} dello stretching del gruppo C=O ammidico e del bending del gruppo N-H ammidico.

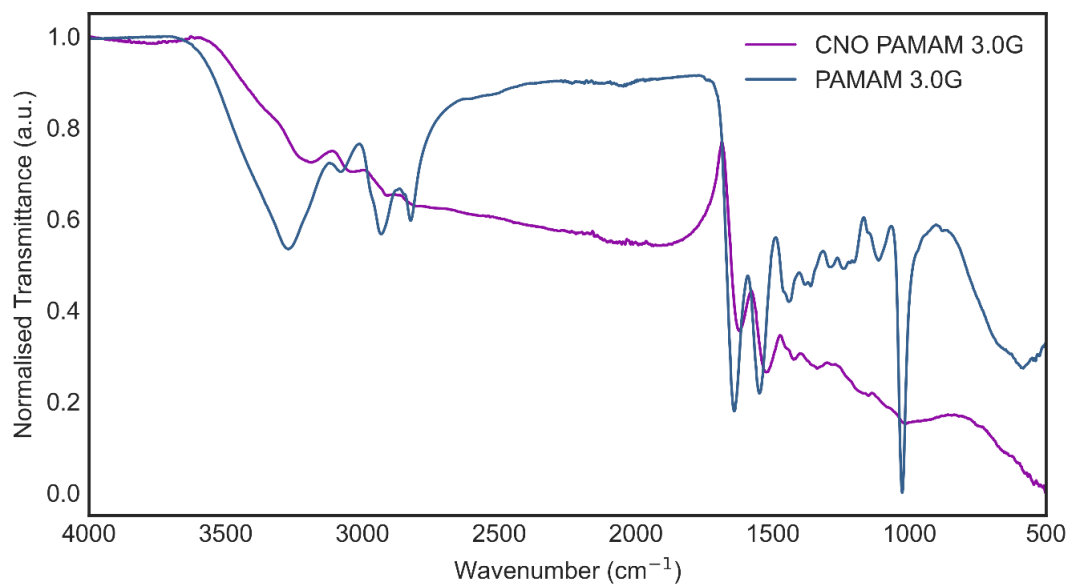


Figura 11 Spettro ATIR del materiale CNO 3.0G e PAMAM 3.0 G

In **Figura 11** sono rappresentati sovrapposti lo spettro del materiale **CNO-PAMAM 3.0G** e quello del **PAMAM 3.0G**. Stavolta lo spettro appare qualitativamente migliore, probabilmente grazie alle maggiori dimensioni del dendrone **PAMAM 3.0G** e della numerosa presenza di gruppi amminici. Proprio questi ultimi manifestano la loro presenza nella zona che tra 3300 a 3200 cm^{-1} . Anche qui sono ben visibili i due segnali a 1640 e 1540 cm^{-1} dello stretching dei gruppi C=O e N-H ammidici, confermando ulteriormente l'avvenuta funzionalizzazione delle CNO con i **PAMAM** cistaminici.

I materiali sono stati analizzati mediante dispersione dinamica della luce (DLS) e potenziale Zeta (ZP). Queste due tecniche sono complementari per la caratterizzazione dettagliata delle nanoparticelle di carbonio. La DLS analizza la luce diffusa per ricavare la distribuzione dimensionale e il comportamento di aggregazione di nano- e micro-particelle in sospensione. La ZP, invece, rivela la carica superficiale inerente di queste particelle, che gioca un ruolo cruciale per prevedere la loro stabilità e il comportamento di interazione nei sistemi colloidali.³² Qui viene presentata un'indagine DLS e ZP della distribuzione dimensionale, del comportamento di aggregazione e delle caratteristiche di carica superficiale dei CNO funzionalizzati con **PAMAM 2.0G**, **2.5G** e **3.0G**. L'analisi di queste proprietà nelle nanoparticelle di carbonio è di notevole interesse, data la crescente spinta al loro utilizzo in nanofarmaci e nei sistemi di somministrazione mirata di farmaci.^{4, 33} La dispersione in acqua delle nanoparticelle di carbonio rimane una sfida significativa per il loro impiego per bio-applicazioni, data la propensione del carbonio ad aggregarsi.¹¹ Finora, questa sfida è stata affrontata attraverso vari approcci che prevedono la modifica della superficie delle nanopicelle.³⁴ In questo caso abbiamo voluto avere indicazioni se la funzionalizzazione con dendroni di tipo **PAMAM** possa migliorare la dispersione dei CNO in soluzioni acquose.

Le analisi DLS (**Figura 12**) e ZP (**Figura 13**) di CNO **PAMAM 2.0G**, **2.5G** e **3.0G** sono state effettuate in acqua deionizzata a concentrazioni di 5, 10 e 20 ppm. Per ogni campione sono state effettuate diverse misurazioni, rappresentate come tracce deboli in ogni sottotraccia. Da queste singole misurazioni è stata calcolata e visualizzata una curva media rappresentativa per ogni materiale a ciascuna concentrazione. Questa curva, mostrata come (linea spessa), rappresenta la dimensione delle particelle più comune nella sospensione negli studi DLS e il potenziale superficiale delle particelle più comune negli studi ZP. Questi risultati DLS, insieme ai risultati ZP, forniscono indicazioni cruciali sulla stabilità, in acqua offerta dalla funzionalizzazione **PAMAM** sui CNO.

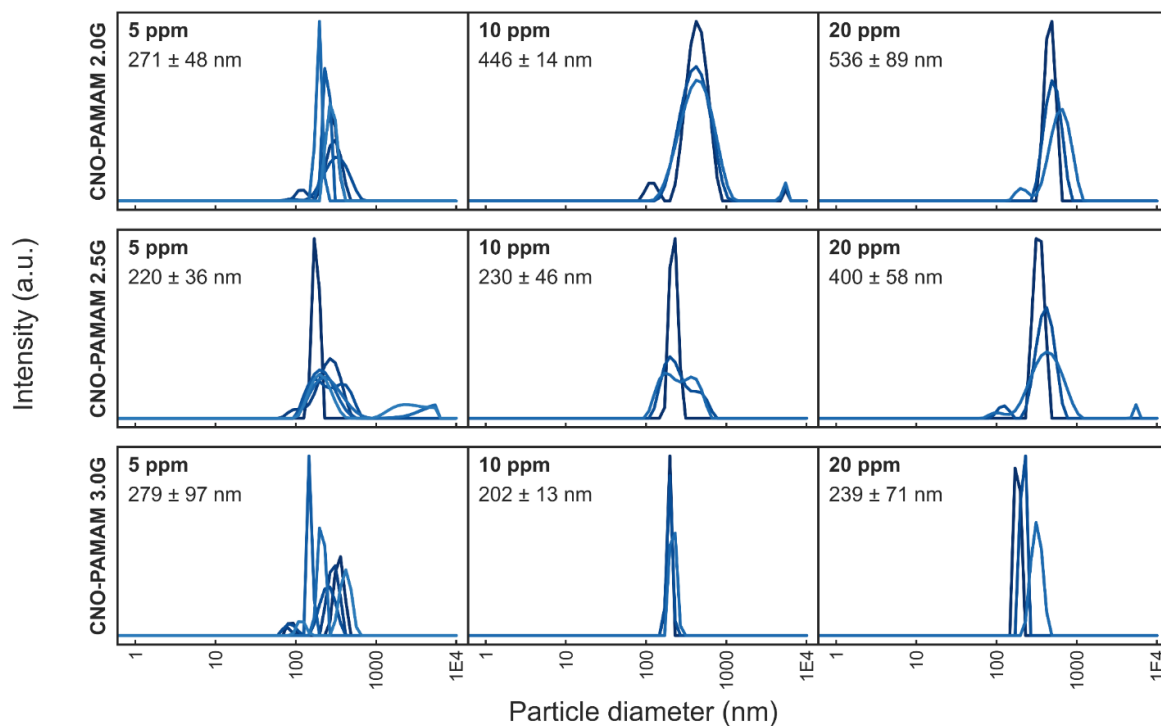


Figura 12 Grafici DLS di CNO funzionalizzati con PAMAM 2.0G, 2.5G e 3.0G, dispersi in acqua deionizzata a concentrazioni di 5, 10 e 20 ppm. Ogni grafico mostra il diametro idrodinamico medio con la corrispondente deviazione standard. Le misure individuali ($n \geq 3$) sono mostrate come tracce deboli.

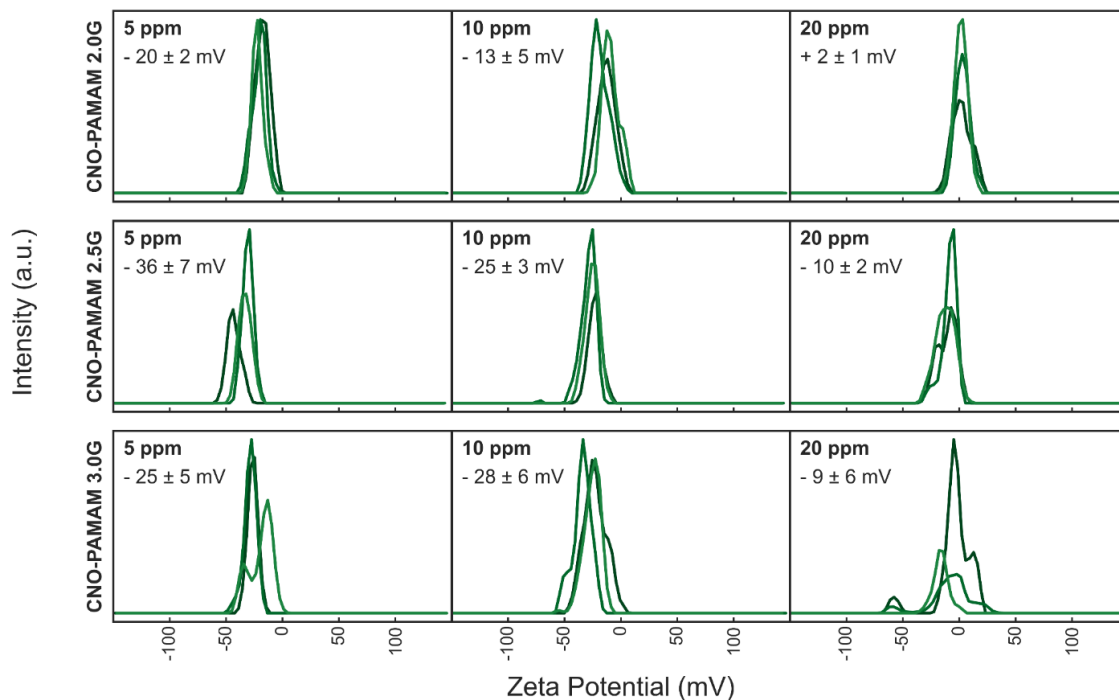


Figura 13 Grafici ZP di CNO funzionalizzati con PAMAM 2.0G (riga superiore), 2.5G (riga centrale) e 3.0G (riga inferiore), in acqua deionizzata a concentrazioni di 5, 10 e 20 ppm. Ogni grafico mostra il valore medio di ZP e la deviazione standard. Le singole misurazioni ($n \geq 3$) sono mostrate come tracce deboli.

I risultati della ZP hanno dimostrato valori ottimali, in particolare inferiori a -25 mV, quando tutti i materiali sono stati dispersi a concentrazioni di 5 e 10 ppm. Tuttavia, è stato osservato uno spostamento della ZP verso 0 mV quando i materiali sono stati dispersi a 20 ppm, indicando una maggiore propensione all'aggregazione a questa concentrazione. Ciò indica che la stabilità delle nanoparticelle di **CNO-PAMAM** in acqua diminuisce a concentrazioni superiori a 20 ppm. Delle tre generazioni, **CNO-PAMAM 2.5G** e **CNO-PAMAM 3.0G** hanno dimostrato risultati ZP superiori. La ZP di **CNO-PAMAM 2.0G** era accettabile solo a 5 ppm, con un valore di circa -20 ± 2 mV. A concentrazioni di 10 e 20 ppm, i valori di ZP di **CNO-PAMAM 2.0G** non erano favorevoli alla stabilità. Questa instabilità è confermata dai risultati DLS, che mostrano un aumento significativo delle dimensioni delle particelle di **CNO-PAMAM 2.0G** a 10 ppm (446 ± 14 nm) e 20 ppm (536 ± 89 nm), rispetto a 5 ppm (287 ± 33 nm). Si può quindi dedurre che la generazione 2.0 dei dendrimeri PAMAM è subottimale per la funzione, se ne deduce una buona solubilità in acqua. Tuttavia, sia il **CNO-PAMAM 2.5G** che il **3.0G** hanno dimostrato prestazioni promettenti, mantenendo dimensioni medie delle particelle favorevoli (~ 250 nm) a 5 e 10 ppm. In particolare, **CNO-PAMAM 3.0G** ha mostrato la distribuzione più monodispersa, come evidenziato dalle sue bande di distribuzione molto strette. Il risultato di spicco è stato osservato per **CNO-PAMAM 3.0G** a 10 ppm, che ha mantenuto costantemente un'eccellente dimensione di distribuzione di 202 ± 13 nm e una ZP di 28 ± 6 mV nel corso di più misurazioni.

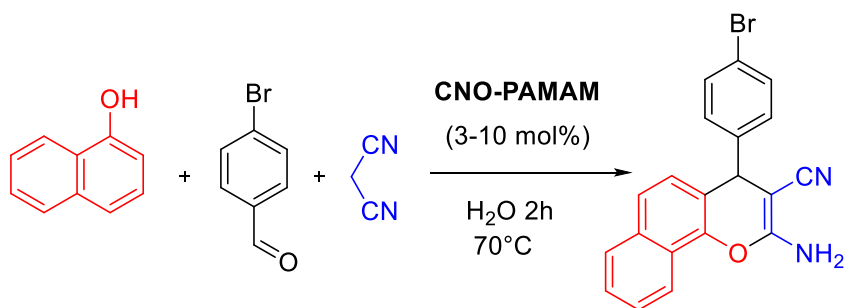
L'interpretazione collettiva di questi risultati DLS e ZP offre spunti di riflessione sull'influenza della funzionalizzazione PAMAM sulla stabilità in ambiente acquoso dei CNO. Dati i risultati favorevoli dimostrati dai **CNO-PAMAM 2.5G** e **3.0G**, si possono ipotizzare ulteriori studi che contribuiscano alle bio-applicazioni dei dendrimeri PAMAM nel migliorare la dispersibilità delle nanoparticelle di carbonio; in particolare, date le terminazioni amminiche primarie della coda del 3.0G, che non sono presenti nel dendrimero PAMAM 2.5G, si può ipotizzare che si possa ottenere un'ulteriore dispersibilità migliorata abbassando il pH delle dispersioni acquose.

Test Catalitici

La presenza dei numerosi gruppi amminici periferici dei frammenti PAMAM incorporati sulle nanocipolle può essere sfruttata in molteplici applicazioni. Grazie alla loro semplice post-funzionalizzazione le **CNO-PAMAM** potrebbero venire impiegate come agenti di

rilascio di farmaci o come agenti antitumorali. Ma la presenza e la disponibilità dei gruppi amminici può essere provata e sfruttata in applicazioni catalitiche con i materiali ibridi che potrebbero risultare degli ottimi catalizzatori per reazioni in fase eterogenea. L'attività catalitica delle **CNO-PAMAM** è stata testata in reazioni di sintesi tricomponente “*one-pot*” di alcuni derivati del 2-ammino-4H-cromene in acqua, (**Schema3**). Le reazioni multicomponente sono emerse come una strategia interessante rispetto alle reazioni multifase, in quanto permettono di formare numerosi nuovi legami in un solo stadio di reazione e perché presentano come vantaggio l'efficienza sintetica, la purificazione, la selettività, e l'*atom economy*.³⁵ Le reazioni MCR sono considerate un tema cardine nella sintesi di molti importanti composti eterociclici come i derivati del cromene. Il cromene preso in esame, il 4H-cromene, appartiene a una classe importante di composti eterociclici naturali³⁶ contenenti ossigeno. Questi composti occupano un posto importante nella ricerca sui farmaci per le loro attività antiossidanti, antibatteriche, antimicotiche, ipotensive, anticoagulanti, antivirali, diuretiche, antiallergeniche³⁷ e altri usi. In particolare, tra i vari derivati del cromone, il 2-ammino-4H-cromene con funzionalità ciano ha potenziali applicazioni nel trattamento dei reumatismi, della psoriasi e del cancro. A motivo delle importanti proprietà, molta attenzione è stata posta sullo sviluppo di metodologie ecocompatibili per sintetizzare lo scaffold di 2-ammino-4 H-cromene.

In effetti in letteratura sono stati riportati diversi metodi per la sintesi di cromeni che utilizzano diversi catalizzatori omogenei o eterogenei, tuttavia, molti metodi proposti per la sintesi di questi composti presentano degli svantaggi.



Schema 3 Sintesi tricomponente di un derivato del 2-ammino-4H-cromene in H₂O catalizzata dai sistemi **CNO-PAMAM**

*Condizioni di reazione: bromo benzaldeide (0.2 mmol), 1-naftolo (0.2 mmol), malononitrile (0.22 mmol), acqua (0.5 mL)

Un rapido screening delle condizioni di reazione ha permesso di selezionare l'acqua come miglior solvente di reazione. Sono stati provati anche altri solventi o miscele di solventi ma

non hanno permesso di ottenere le stesse rese del prodotto finale. Alla fine della reazione il prodotto, che è poco solubile, precipita. Sono stati eseguiti tre esperimenti in bianco (Tabella 3, Reazioni 1-3) per discernere se la reazione potesse avvenire in acqua senza catalizzatore (Reazione 1) o per escludere un'attività catalitica intrinseca delle CNO e per questo il **CNO-PAMAM** è stato sostituito con le sole nanocipolle *pristine* (Reazione 2). In questi test il solo prodotto ottenuto è stato un intermedio di reazione rappresentato dal prodotto di condensazione di Knoevenagel tra l'aldeide e il malonitrile (vedasi **Schema3**), come effettivamente dimostrato con la Reazione 3.³⁸ Poi ne sono stati eseguiti altri quattro con il catalizzatore per valutare le condizioni di reazione.

Come catalizzatore per i test inizialmente è stato usato il **CNO-PAMAM G 2.0**, impiegato come catalizzatore con un carico del 1.4% in mol nella reazione, successivamente abbiamo raddoppiato la sua quantità così come il tempo di reazione. (Tabella 3)

I materiali 1, 4 e 5 di tabella 1 sono stati testati alle stesse condizioni di reazione.

Tabella 3 Studio dell'attività catalitica degli ibridi **CNO-PAMAM** nella sintesi di un derivato del 2-ammino-4I-cromene e test in bianco

Reazione	Nome	Carico %	addotto Knoevenagel ^e	Conversione ^f
1	Test I ^a	0	> 99 %	n.o.
2	Test II ^b	0	> 99 %	n.o.
3	Test III ^c	0	> 99 %	--
4	CNO-PAMAM G 2.0	1.4 %	98%	35.5 %
5	CNO-PAMAM G 2.0	2.8 %	98%	88.5 %
6	CNO-PAMAM G 3.0 I	3.1 %	> 99 %	75 %
7	CNO-PAMAM G 3.0 III	3.1 %	> 99 %	80.5 %

Condizioni di reazione: bromo benzaldeide (0.2 mmol), 1-naftolo (0.2 mmol), malonitrile (0,22 mmol), acqua (0.5 mL,) ; a) Test I: bianco catalitico aldeide + naftolo + malonitrile tutti insieme senza catalizzatore b) Test II: bianco catalitico aldeide + naftolo + malonitrile tutti insieme con CNO *pristine*; c) Test III: aldeide + malonitrile ; d) Test IV: aldeide + malonitrile + catalizzatore **CNO-PAMAM 2.0G**; e) formazione del prodotto di condensazione di Knoevenagel; f) conversione stimata mediante ¹H-NMR comparando l'intensità di segnali diagnostici del prodotto finale e del prodotto di Knoevenagel; n.o.: non osservato

Alla miscela di reazione viene aggiunto del metanolo per solubilizzare il prodotto di reazione e recuperare per centrifugazione il catalizzatore, successivamente il surnatante viene portato a secco ed analizzato tramite $^1\text{H-NMR}$.

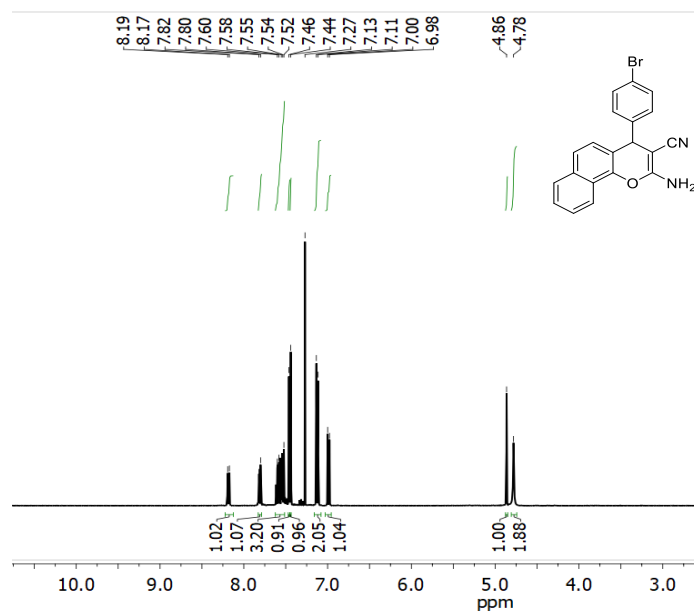
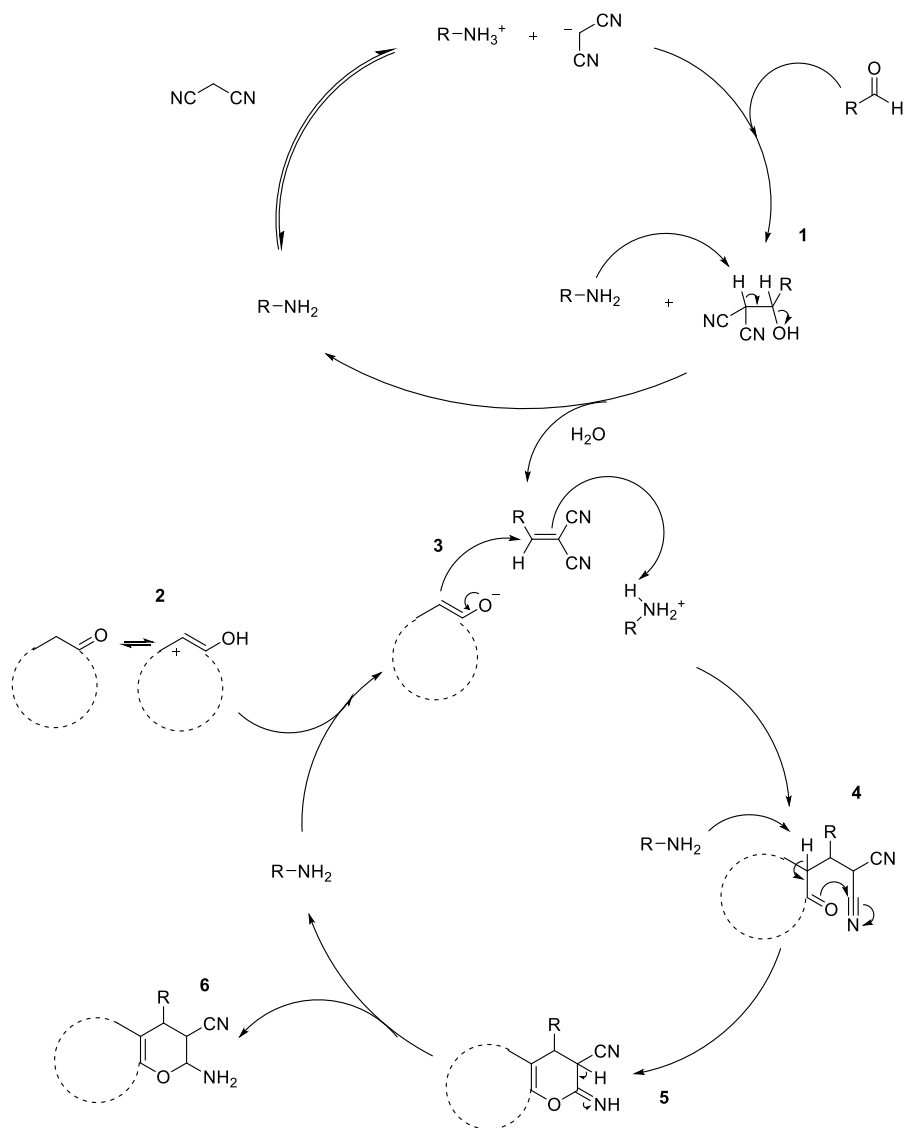


Figura 14 Spettro $^1\text{H-NMR}$ del 2-amino-3-ciano-4-(4-bromofenil)-4H-benzo[h]chromene

In **Figura 14** è riportato lo spettro del prodotto della reazione 5 della tabella 3, il 2-amino-3-ciano-4-(4-bromofenil)-4H-benzo[h]chromene.

Il ciclo catalitico per questa reazione è riportato nello **Schema4** nella versione generalizzata per la reazione a tre componenti di diversi enoli, aldeidi e malononitrile.



Schema4 Schemadel ciclo catalitico

Il meccanismo suggerito sembra essere ragionevole per la reazione a tre componenti catalizzata da CNO-PAMAM in acqua. Il primo passaggio (1) c'è la deprotonazione del malononitrile ad opera del catalizzatore, con la formazione di cianocinnamitrili dalla reazione tra aldeide e malononitrile. Il secondo passaggio vede la formazione dell'addizione di Michael e della componente enolizzabile (2), poi la formazione dell'intermedio come terzo passaggio (3) e per ultimo la ciclizzazione e la tautomerizzazione finale nel quarto e quinto passaggio (4 e 5), rispettivamente, in presenza di CNO-PAMAM che offre il prodotto desiderato (6).

Successivamente, è stata verificata la riciclabilità di **CNO-PAMAM G 2.0** e **CNO-PAMAM G 3.0** nella stessa reazione riportata sopra, l'unica variabile è stato il carico catalitico.

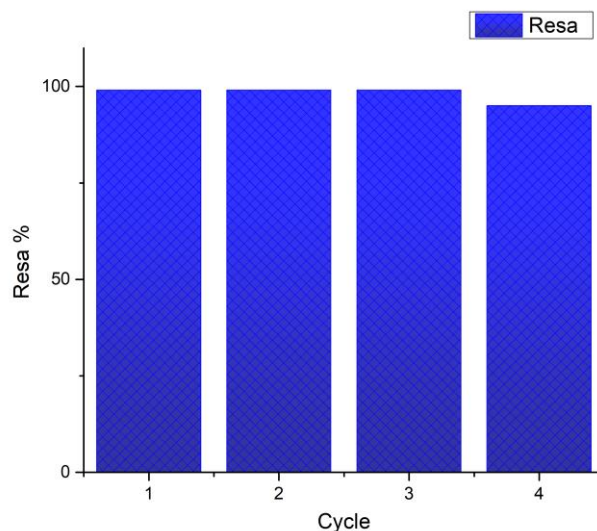


Figura 15 Test di riciclo del catalizzatore **CNO-PAMAM 3.0**

Condizioni di reazione: bromo benzaldeide (0.2 mmol), 1-naftolo (0.2 mmol), malononitrile (0.22 mmol), acqua (0.5 mL,) carico 9 % in mmol

Sono stati effettuati 4 ricicli del catalizzatore **CNO-PAMAM G 3.0** con un carico catalitico di 9.1%, l'attività catalitica è rimasta costante per i primi tre cicli ed è diminuita nel quarto ciclo al 97%. Questo fatto può essere attribuito alla combinazione di diverse cause concomitanti: durante il riciclo potrebbe essere andato perso un po' di catalizzatore. Di conseguenza, abbiamo scelto di lavorare ad un carico più basso per verificare con l'altro catalizzatore **CNO-PAMAM G 2.0**.

Il catalizzatore **CNO-PAMAM G 2.0** è stato testato per 5 ricicli e da subito si è visto che la conversione non va oltre 88%, questo ci permette di valutare le reali potenzialità del catalizzatore.

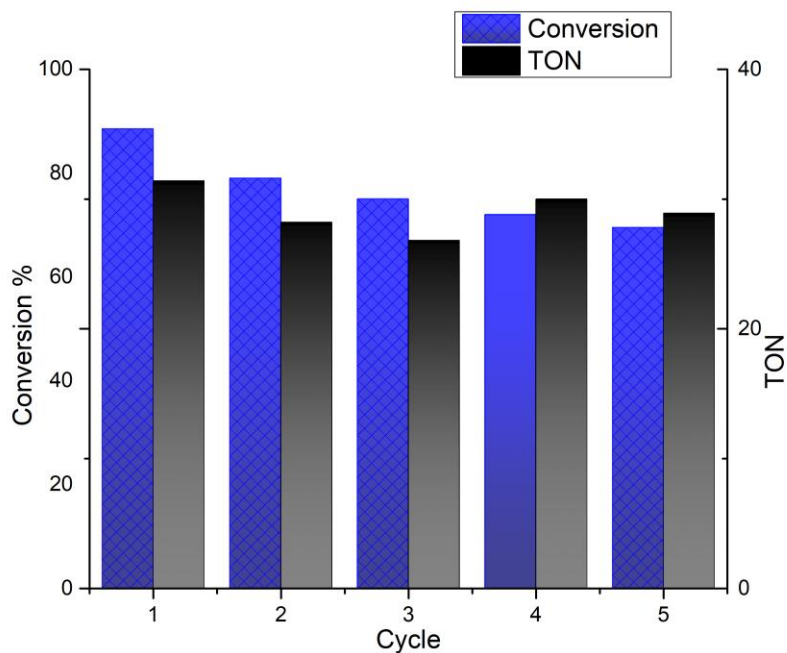
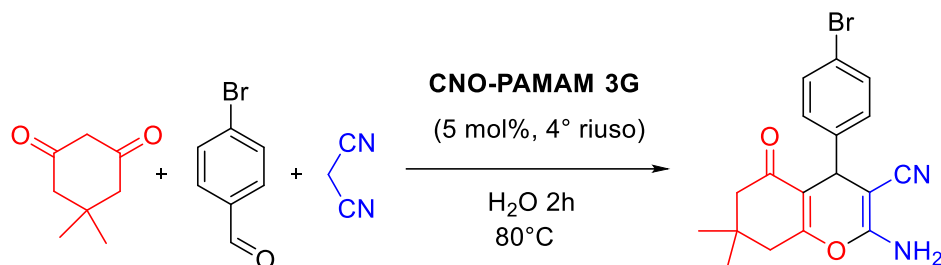


Figura 16 ricicli del catalizzatore CNO-PAMAM G 2.0

Come è si può vedere in **Figura 16** nei 5 ricicli c'è una diminuzione della conversione che potrebbe essere attribuita ad una perdita di attività del catalizzatore stesso. Questo valore è in contrasto con il TON che ci mostra un andamento più costante con una minore perdita di attività del catalizzatore. Posso affermare che la diminuzione può essere attribuita prevalentemente a piccole perdite del catalizzatore durante le fasi di recupero, e solo in parte al deterioramento o alla disattivazione del catalizzatore stesso.

Test Catalitico II

L'attività catalitica delle CNO-PAMAM è stata testata in una seconda reazione di sintesi tricomponente “one-pot” di un altro derivato del 2-ammino-4H-cromene in acqua, (Schema5).



Schema 5 Sintesi del 2-amino-3ciano-4-(4-bromofenil)-7,7-dimetil-5-oxo-5,6,7,8-tetraidro-4H-chromene

Come nel caso precedente è stata impiegata l'acqua come solvente di reazione in quanto, in queste condizioni, essa garantisce una buona solubilità dei substrati ed assicura una giusta dispersione del catalizzatore. Alla fine della reazione il prodotto, che è poco solubile, precipita.

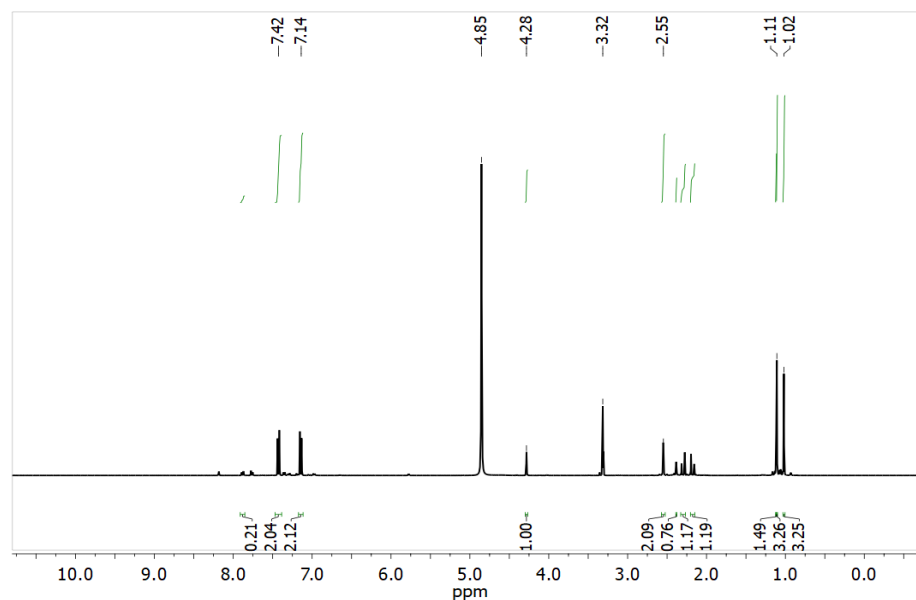


Figura 17 Spettro ¹H-NMR del 2-amino-3ciano-4-(4-bromofenil)-7,7-dimetil-5-oxo-5,6,7,8-tetraidro-4H-chromene

Il catalizzatore utilizzato per questo test era stato usato precedentemente altre quattro volte per altri test catalitici, con tutto ciò abbiamo osservato una conversione del 84% calcolata sul dimedone, che è l'agente limitante della reazione.

In **Figura 17** è riportato lo spettro del grezzo di reazione, la conversione è stata stimata valutando la presenza dei segnali relativi ai CH_3 , nel reattivo di partenza il dimedone e nel prodotto finale, tenendo presente che nel dimedone troviamo un solo segnale che rappresenta 6 idrogeni 2 gruppi CH_3 poiché la molecola è simmetrica, mentre nel prodotto finale ritroviamo 2 segnali dei due CH_3 .

5.4 Conclusioni

È stata riportata una nuova processo di funzionalizzazione covalente per le nanocipolle di carbonio, che riguarda la reazione di addizione radicalica ad opera di disolfuri. Nella fattispecie, sono stati fatti reagire, con successo e con diversi gradi di funzionalizzazione dipendenti dal tempo di reazione, tre diversi dendrimeri poliammidoamminici di generazione crescente. I corrispondenti materiali ibridi sono stati ampiamente caratterizzati mediante l'impiego di diverse tecniche analitiche e spettroscopiche. La TGA ha permesso di determinare il grado di funzionalizzazione sia in dendrone che in gruppi amminici (ove presenti) indicando carichi anche di 3.48 mmol/g. La spettroscopia infrarossa ha permesso di individuare la presenza dei gruppi funzionali ammidici ed esterei, sebbene questi materiali scuri avessero delle basse trasmittanze. Molte informazioni utili sono invece state ricavate dall'analisi XPS, che ha permesso di stabilire senza dubbio che gli scheletri dendrimerici sono stati effettivamente legati sulla superficie delle CNO e che questo avviene per mezzo di legami CNO-S-dendrimerico e CNO-SO₂-dendrimerico, e che quindi in parte lo zolfo si ossida durante il processo di addizione radicalica.

Per la prima volta è stato possibile acquisire spettri allo stato solido CP-MAS ¹³C-NMR di derivati di CNO, dai quali nuovamente si evince l'avvenuta funzionalizzazione chimica e la presenza delle strutture dendrimeriche. L'analisi dei dati DLS e di potenziale Zeta sugli ibridi ha permesso di stabilire le dimensioni degli aggregati e la loro stabilità in soluzioni acquose, evidenziando la bontà di queste nei casi di **CNO-PAMAM 2.5G** e **CNO-PAMAM 3.0G**, che diventano così ottimi candidati per successivi studi in ambito bio-applicativo.

Infine, **CNO-PAMAM 2.0G** e **CNO-PAMAM 3.0G** sono risultati dei buoni catalizzatori riciclabili in processi a tre componenti e *one-pot* per la sintesi di derivati del 2-ammino-4H-cromene. Tutto ciò servirà come base di partenza per la preparazione di altri CNO con differenti disolfuri funzionali, per la preparazione di sistemi catalitici a base di nanocipolle più complesse e per la preparazione di nuovi sistemi ibridi per il rilascio di farmaci o con attività biologica.

5.5 Parte sperimentale

Generale: I prodotti chimici e i solventi sono stati acquistati da fornitori commerciali (TCI, Fluorochem, Merck, VWR) e sono stati utilizzati come ricevuti senza ulteriori purificazioni. Le nanocipolle di carbonio sono state preparate dal gruppo di ricerca della professoressa Giordani. Per la cromatografia su strato sottile (TLC) sono state utilizzate lastre di gel di silice (Merck 60) e i composti sono stati visualizzati mediante irradiazione con luce UV. Gli spettri NMR ^1H , ^{13}C e NMR a stato solido sono stati registrati con uno spettrometro Bruker 250, Bruker 300 MHz o Bruker Avance II 400 MHz. Le analisi termogravimetriche (TGA) sono state eseguite in flusso di azoto o aria da 100 a 1000 °C con una velocità di riscaldamento di 10 °C·min⁻¹ con un sistema Mettler Toledo TGA/DSC STAR. Tutti i campioni sono stati mantenuti a 100 °C per 30 minuti per rimuovere l'acqua adsorbita. Le analisi di spettroscopia fotoelettrica a raggi X (XPS) sono state eseguite con un VGMicrotech ESCA 3000 Multilab, dotato di un doppio anodo Mg/Al. Come sorgente di eccitazione è stata utilizzata la radiazione Al K α (1486.6 eV). Le polveri campionate sono state montate su un doppio nastro laterale. La pressione nella camera di analisi era dell'ordine di 10⁻⁸Torr durante le fasi di raccolta. Le cariche costanti dei campioni sono state rimosse riferendo tutte le energie all'energia di legame del C 1s impostata a 285.1 eV. Le analisi dei picchi sono state eseguite con il software CasaXPS. Le analisi ATR-FTIR sono state eseguite su campioni solidi su un Perkin Elmer Spectrum 100 (Perkin Elmer, Dublino, Irlanda) in condizioni di aria tra 3000 e 700 cm⁻¹. Le analisi DLS sono state effettuate su uno strumento Malvern Nano-ZS (Malvern Panalytical, Dublino, Irlanda) operante in modalità backscattering (173°), con selezione automatica del numero di misurazioni indipendenti e della posizione ottimale del rivelatore.

Gli studi DLS e ZP sono stati condotti su CNO funzionalizzati con tre generazioni di PAMAM: **CNO-PAMAM 2.0G**, **CNO-PAMAM 2.5G** e **CNO-PAMAM 3.0G**. Ogni materiale è stato analizzato a 5, 10 e 20 ppm; in breve, tutti i campioni sono stati dispersi in dH₂O e sonicati per 15 minuti prima dell'analisi. La temperatura del bagno ad ultrasuoni è stata mantenuta tra i 22 e i 26 °C e i campioni sono stati equilibrati a 25°C prima dell'analisi DLS e della successiva analisi ZP. Le analisi sono state eseguite su uno strumento ZetaSizer Ultra in modalità backscatter, utilizzando una cella PCS1115 per le misure DLS e una cella

DTS1070 per le misure ZP. Ogni campione è stato analizzato da 3 a 6 volte per DLS e ZP, con misurazioni effettuate a intervalli di 5 minuti. Il software ZS XPLOER è stato utilizzato per il controllo dello strumento, l'acquisizione dei dati e l'analisi statistica. Tutte le deviazioni standard sono calcolate da esperimenti multipli ($n \geq 3$) e i diametri medi sono riportati dai picchi di maggiore intensità. I dati sono stati rappresentati con uno script python personalizzato che utilizza il pacchetto matplotlib.

Sintesi di CNO–PAMAM 2.0G

I CNO (15 mg) sono stati dispersi in toluene (10 mL). La miscela è stata sonicata per 15 minuti. Il PAMAM 2.0G (1 g) viene sciolto in 4 mL di metanolo (la quantità minima per solubilizzarlo). La soluzione risultante viene aggiunta alla sospensione di CNO precedentemente preparata. Nell'ambiente di reazione dapprima viene fatto gorgogliare Argon per 15 min e poi è stato aggiunto AIBN (25 mg). La miscela di reazione è stata portata a riflusso a 98 ° C ed agitata per 72 ore. Successivamente la miscela è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente e filtrata su membrana Millipore PTFE sotto vuoto. Il materiale è stato lavato con metanolo, acqua, acido cloridrico 3.0 M, acqua, soluzione di trietilammina al 2% in THF, THF ed etere dietilico. Il materiale è stato trasferito in una fialetta e lasciato in pistola essiccante a 40°C per 4 ore. Resa 19 mg di CNO-PAMAM 2.0G

Sintesi di CNO–PAMAM 2.5G

I CNO (15 mg) sono stati dispersi in toluene (8 mL). La miscela è stata sonicata per 15 minuti. Il PAMAM 2.5G (1 g) viene sciolto in 2 mL di metanolo. La soluzione risultante viene aggiunta alla sospensione di CNO precedentemente preparata. La miscela di reazione è stata portata a riflusso a 105 ° C ed agitata per 72 ore. Successivamente la miscela è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente e filtrata su membrana Millipore PTFE sotto vuoto. Il materiale è stato lavato con metanolo ed etere dietilico. Il materiale è stato trasferito in una fialetta e lasciato in pistola essiccante a 40°C per 4 ore. Resa 19 mg di CNO-PAMAM 2.5G

Sintesi di CNO – PAMAM 3.0G

I CNO (15 mg) sono stati dispersi in toluene (10 mL). La miscela è stata sonicata per 15 minuti. Il PAMAM 3.0G (1 g) viene sciolto in 4 mL di metanolo (la quantità minima per solubilizzarlo). La soluzione risultante viene aggiunta alla sospensione di CNO

precedentemente preparata. Nell'ambiente di reazione dapprima viene fatto gorgogliare Argon per 15 min e poi è stato aggiunto AIBN (25 mg). La miscela di reazione è stata portata a riflusso a 98 ° C ed agitata per 72 ore. Successivamente la miscela è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente e filtrata su membrana Millipore PTFE sotto vuoto. Il materiale è stato lavato con metanolo, acqua, acido cloridrico 3.0 M, acqua, soluzione di trietilammina al 2% in THF, THF ed etere dietilico. Il materiale è stato trasferito in una fialetta e lasciato in pistola essiccante a 40°C per 4 ore. Resa 19 mg di CNO-PAMAM 3.0G.

Test catalitici

Il test catalitico è stato eseguito in una fiala di vetro da 3 mL con tappo a vite in cui sono stati inseriti successivamente 1-naftolo (29 mg, 0.2 mmol), malonitrile (13 mg, 0.2 mmol), 4-bromobenzaldeide (37 mg, 0.2 mmol) e il catalizzatore (5 mg, 2.8 % in mol). Quindi è stata aggiunta acqua distillata (0.5 mL). La miscela di reazione è stata sonicata per breve tempo (per permettere la dispersione del catalizzatore) e riscaldata a 70 °C sotto agitazione per 2 ore. Successivamente, la miscela di reazione è stata raffreddata a temperatura ambiente, aggiunto del metanolo, recuperare il grezzo e separarlo dal catalizzatore; quindi, il tutto è stato centrifugato per recuperare il catalizzatore e per poterlo riciclare, mentre il grezzo di reazione è stato essiccato al rotavapor ed analizzato la conversione mediante analisi ¹H-NMR.

Test catalitici

Il test catalitico è stato eseguito in una fiala di vetro da 3 mL con tappo a vite in cui è stato inserito: il dimedone (35 mg, 0.25 mmol), malonitrile (20 mg, 0.3 mmol), 4-bromobenzaldeide (46 mg, 0.25 mmol) e il catalizzatore (4 mg **CNO PAMAM 3.0G (II)**). Quindi è stata aggiunta acqua distillata (0.5 mL). La miscela di reazione è stata sonicata per breve tempo (per permettere la dispersione del catalizzatore) e riscaldata a 90 °C sotto agitazione per 1 ore. Successivamente, la miscela di reazione è stata raffreddata a temperatura ambiente, aggiunto del solvente, recuperare il grezzo e separarlo dal catalizzatore, quindi il tutto è stato centrifugato per recuperare il catalizzatore e per poterlo riciclare, mentre il grezzo di reazione è stato essiccato al rotavapor ed analizzato la conversione mediante analisi ¹H NMR.

Bibliografia

1. Bartelmess, J.; Giordani, S., Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2014**, *5*, 1980-1998.
2. Crestani, M. G.; Puente-Lee, I.; Rendón-Vazquez, L.; Santiago, P.; del Rio, F.; Morales-Morales, D.; García, J. J., The catalytic reduction of carbon dioxide to carbon onion particles by platinum catalysts. *Carbon* **2005**, *43* (12), 2621-2624.
3. Pan, F.; Cai, L.; Shi, Y.; Dong, Y.; Zhu, X.; Cheng, J.; Jiang, H.; Wang, X.; Jiang, Y.; Lu, W., Heterointerface Engineering of β -Chitin/Carbon Nano-Onions/Ni-P Composites with Boosted Maxwell-Wagner-Sillars Effect for Highly Efficient Electromagnetic Wave Response and Thermal Management. *Nano-Micro Letters* **2022**, *14* (1), 85.
4. Bartkowski, M.; Giordani, S., Carbon nano-onions as potential nanocarriers for drug delivery. *Dalton Transactions* **2021**, *50* (7), 2300-2309.
5. Yeon, J. H.; Park, S. J.; Choi, I.; Choi, M., Generation of carbon nano-onions by laser irradiation of gaseous hydrocarbons for high durability catalyst support in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2019**, *80*, 65-73.
6. (a) Keller, N.; Maksimova, N. I.; Roddatis, V. V.; Schur, M.; Mestl, G.; Butenko, Y. V.; Kuznetsov, V. L.; Schlögl, R., The Catalytic Use of Onion-Like Carbon Materials for Styrene Synthesis by Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (11), 1885-1888; (b) Su, D.; Maksimova, N. I.; Mestl, G.; Kuznetsov, V. L.; Keller, V.; Schlögl, R.; Keller, N., Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over ultra-dispersed diamond and onion-like carbon. *Carbon* **2007**, *45* (11), 2145-2151.
7. (a) Yang, Z.; Zhang, J.; Kintner-Meyer, M. C. W.; Lu, X.; Choi, D.; Lemmon, J. P.; Liu, J., Electrochemical Energy Storage for Green Grid. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (5), 3577-3613; (b) Portet, C.; Yushin, G.; Gogotsi, Y., Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors. *Carbon* **2007**, *45* (13), 2511-2518.
8. Singh, V., Natural source derived carbon nano-onions as electrode material for sensing applications. *Diamond Relat. Mater.* **2018**, *87*, 202-207.
9. Dubal, D. P.; Ayyad, O.; Ruiz, V.; Gómez-Romero, P., Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (7), 1777-1790.
10. Borgohain, R.; Li, J.; Selegue, J. P.; Cheng, Y. T., Electrochemical Study of Functionalized Carbon Nano-Onions for High-Performance Supercapacitor Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (28), 15068-15075.

11. Zuaznabar-Gardona, J. C.; Fragoso, A., Determination of the Hansen solubility parameters of carbon nano-onions and prediction of their dispersibility in organic solvents. *J. Mol. Liq.* **2019**, *294*, 111646.
12. Rettenbacher, A. S.; Elliott, B.; Hudson, J. S.; Amirkhanian, A.; Echegoyen, L., Preparation and Functionalization of Multilayer Fullerenes (Carbon Nano-Onions). *Chem.–Eur. J* **2006**, *12* (2), 376-387.
13. Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M., Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105.
14. Plonska-Brzezinska, M. E.; Lapinski, A.; Wilczewska, A. Z.; Dubis, A. T.; Villalta-Cerdas, A.; Winkler, K.; Echegoyen, L., The synthesis and characterization of carbon nano-onions produced by solution ozonolysis. *Carbon* **2011**, *49* (15), 5079-5089.
15. Georgakilas, V.; Guldi, D. M.; Signorini, R.; Bozio, R.; Prato, M., Organic Functionalization and Optical Properties of Carbon Onions. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (47), 14268-14269.
16. Palkar, A.; Melin, F.; Cardona, C. M.; Elliott, B.; Naskar, A. K.; Edie, D. D.; Kumbhar, A.; Echegoyen, L., Reactivity Differences between Carbon Nano Onions (CNOs) Prepared by Different Methods. *Chemistry – An Asian Journal* **2007**, *2* (5), 625-633.
17. Bingel, C., Cyclopropanierung von Fullerenen. *Chem. Ber.* **1993**, *126* (8), 1957-1959.
18. Liu, Y.; Vander Wal, R. L.; Khabashesku, V. N., Functionalization of Carbon Nano-onions by Direct Fluorination. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (4), 778-786.
19. Zhou, L.; Gao, C.; Zhu, D.; Xu, W.; Chen, F. F.; Palkar, A.; Echegoyen, L.; Kong, E. S.-W., Facile Functionalization of Multilayer Fullerenes (Carbon Nano-Onions) by Nitrene Chemistry and “Grafting from” Strategy. *Chem.–Eur. J* **2009**, *15* (6), 1389-1396.
20. Molina-Ontoria, A.; Chaur, M. N.; Plonska-Brzezinska, M. E.; Echegoyen, L., Preparation and characterization of soluble carbon nano-onions by covalent functionalization, employing a Na–K alloy. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (24), 2406-2408.
21. Bahr, J. L.; Tour, J. M., Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (11), 3823-3824.
22. Bahr, J. L.; Yang, J.; Kosynkin, D. V.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M., Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (27), 6536-6542.

23. Flavin, K.; Chaur, M. N.; Echegoyen, L.; Giordani, S., Functionalization of Multilayer Fullerenes (Carbon Nano-Onions) using Diazonium Compounds and “Click” Chemistry. *Org. Lett.* **2010**, *12* (4), 840-843.
24. (a) Syrgiannis, Z.; Bonasera, A.; Tenori, E.; La Parola, V.; Hadad, C.; Gruttadauria, M.; Giacalone, F.; Prato, M., Chemical Modification of Carbon Nanomaterials (SWCNTs, DWCNTs, MWCNTs and SWCNHs) with Diphenyl Dichalcogenides. *Nanoscale* **2015**, *7*, 6007; (b) Syrgiannis, Z.; La Parola, V.; Hadad, C.; Lucío, M.; Vázquez, E.; Giacalone, F.; Prato, M., An Atom-Economical Approach to Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes: Reaction with Disulfides. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6480; (c) Giacalone, F.; Campisciano, V.; Calabrese, C.; La Parola, V.; Syrgiannis, Z.; Prato, M.; Gruttadauria, M., Single-Walled Carbon Nanotube–Polyamidoamine Dendrimer Hybrids for Heterogeneous Catalysis. *ACS Nano* **2016**, *10* (4), 4627-4636.
25. (a) Tomalia, J. M. J. F. D. A., *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*. 2001; Vol. Ltd, UK,; (b) G. R. Newkome, C. N. M., F. Voegtle., *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications*,. 2002.
26. (a) Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J., Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (21), 7638-7647; (b) Grayson, S. M.; Fréchet, J. M., Convergent dendrons and dendrimers: from synthesis to applications. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3819-68.
27. (a) Guryanov, I.; Toma, F. M.; Montellano López, A.; Carraro, M.; Da Ros, T.; Angelini, G.; D’Aurizio, E.; Fontana, A.; Maggini, M.; Prato, M.; Bonchio, M., Microwave-Assisted Functionalization of Carbon Nanostructures in Ionic Liquids. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 12837; (b) Campidelli, S.; Sooambar, C.; Lozano Diz, E.; Ehli, C.; Guldi, D. M.; Prato, M., Dendrimer-Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Photoinduced Electron Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (38), 12544-12552.
28. (a) Guerra, J.; Herrero, M. A.; Carrión, B.; Pérez-Martínez, F. C.; Lucío, M.; Rubio, N.; Meneghetti, M.; Prato, M.; Ceña, V.; Vázquez, E., Carbon nanohorns functionalized with polyamidoamine dendrimers as efficient biocarrier materials for gene therapy. *Carbon* **2012**, *50* (8), 2832-2844; (b) Herrero, M. A.; Toma, F. M.; Al-Jamal, K. T.; Kostarelos, K.; Bianco, A.; Da Ros, T.; Bano, F.; Casalis, L.; Scoles, G.; Prato, M., Synthesis and Characterization of a Carbon Nanotube–Dendron Series for Efficient siRNA Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (28), 9843-9848; (c) Al-Jamal, K. T.; Toma, F. M.; Yilmazer, A.; Ali-Boucetta, H.; Nunes, A.; Herrero, M.-A.; Tian, B.; Eddaoudi, A.; Al-Jamal, W. T.; Bianco, A.; Prato, M.; Kostarelos, K., Enhanced cellular internalization and gene silencing with a series of cationic dendron-multiwalled carbon nanotube:siRNA complexes. *The FASEB Journal* **2010**, *24* (11), 4354-4365.
29. Bizzarri, B. M.; Fanelli, A.; Botta, L.; Sadun, C.; Gontrani, L.; Ferella, F.; Crucianelli, M.; Saladino, R., Dendrimer crown-ether tethered multi-wall carbon nanotubes

support methyltrioxorhenium in the selective oxidation of olefins to epoxides. *RSC Advances* **2020**, *10* (29), 17185-17194.

30. (a) Iacona, F.; Marletta, G., XPS study of radiation-induced modification of poly(butene-1-sulfone): Dependence on the energy deposition mechanism. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2000**, *166-167*, 676-681; (b) Médard, C.; Morin, M., Chemisorption of aromatic thiols onto a glassy carbon surface. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *632*, 120-126.

31. (a) Chattopadhyay, J.; Chakraborty, S.; Mukherjee, A.; Wang, R.; Engel, P. S.; Billups, W. E., SET Mechanism in the Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (48), 17928-17932; (b) Nakamura, T.; Ohana, T.; Ishihara, M.; Tanaka, A.; Koga, Y., Sidewall Modification of Single-walled Carbon Nanotubes with Sulfur-containing Functionalities and Gold Nanoparticle Attachment. *Chem. Lett.* **2006**, *35* (7), 742-743.

32. Bhattacharjee, S., DLS and zeta potential - What they are and what they are not? *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society* **2016**, *235*, 337-351.

33. (a) Peer, D.; Karp, J. M.; Hong, S.; Farokhzad, O. C.; Margalit, R.; Langer, R., Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy. *Nature Nanotechnology* **2007**, *2* (12), 751-760; (b) Mitchell, M. J.; Billingsley, M. M.; Haley, R. M.; Wechsler, M. E.; Peppas, N. A.; Langer, R., Engineering precision nanoparticles for drug delivery. *Nature Reviews Drug Discovery* **2021**, *20* (2), 101-124.

34. d'Amora, M.; Camisasca, A.; Boarino, A.; Arpicco, S.; Giordani, S., Supramolecular functionalization of carbon nano-onions with hyaluronic acid-phospholipid conjugates for selective targeting of cancer cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2020**, *188*, 110779.

35. (a) Koszytkowska-Stawińska, M.; Buchowicz, W., Multicomponent reactions in nucleoside chemistry. *Beilstein journal of organic chemistry* **2014**, *10*, 1706-32; (b) Ganem, B., Strategies for innovation in multicomponent reaction design. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (3), 463-72.

36. G. P. Ellis, I. M. L., The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Chromenes, Chromanones, and Chromones. *Wiley-VCH* **2007**, *Vol. 31* (Ed.: G. P. Ellis), pp. 1-1196.

37. (a) Flavin, M. T.; Rizzo, J. D.; Khilevich, A.; Kucherenko, A.; Sheinkman, A. K.; Vilaychack, V.; Lin, L.; Chen, W.; Greenwood, E. M.; Pengsuparp, T.; Pezzuto, J. M.; Hughes, S. H.; Flavin, T. M.; Cibulski, M.; Boulanger, W. A.; Shone, R. L.; Xu, Z.-Q., Synthesis, Chromatographic Resolution, and Anti-Human Immunodeficiency Virus Activity of (\pm)-Calanolide A and Its Enantiomers. *J. Med. Chem.* **1996**, *39* (6), 1303-1313; (b) Smith, P. W.; Sollis, S. L.; Howes, P. D.; Cherry, P. C.; Starkey, I. D.; Copley, K. N.; Weston, H.;

Scicinski, J.; Merritt, A.; Whittington, A.; Wyatt, P.; Taylor, N.; Green, D.; Bethell, R.; Madar, S.; Fenton, R. J.; Morley, P. J.; Pateman, T.; Beresford, A., Dihydropyranocarboxamides Related to Zanamivir: A New Series of Inhibitors of Influenza Virus Sialidases. 1. Discovery, Synthesis, Biological Activity, and Structure–Activity Relationships of 4-Guanidino- and 4-Amino-4H-pyran-6-carboxamides. *J. Med. Chem.* **1998**, *41* (6), 787-797; (c) Brühlmann, C.; Ooms, F.; Carrupt, P. A.; Testa, B.; Catto, M.; Leonetti, F.; Altomare, C.; Carotti, A., Coumarins derivatives as dual inhibitors of acetylcholinesterase and monoamine oxidase. *J. Med. Chem.* **2001**, *44* (19), 3195-8; (d) Keerthy, H. K.; Garg, M.; Mohan, C. D.; Madan, V.; Kanojia, D.; Shobith, R.; Nanjundaswamy, S.; Mason, D. J.; Bender, A.; Basappa; Rangappa, K. S.; Koeffler, H. P., Synthesis and Characterization of Novel 2-Amino-Chromene-Nitriles that Target Bcl-2 in Acute Myeloid Leukemia Cell Lines. *PLOS ONE* **2014**, *9* (9), e107118.

38. Campisciano, V.; Giacalone, F.; Gruttadauria, M., Is a Catalyst Always Needed? The Case of the Knoevenagel Reaction with Malononitrile. *ChemCatChem* **2022**, *14* (18), e202200696.