

Capítol 9

Purificació dels nanotubs de carboni de partida

En aquest capítol es presenta en primer lloc la caracterització del material de partida, el que serà anomenat **soot**, i el del material un cop s'ha purificat mitjançant un tractament tèrmic, **nt3**. També es presenten les caracteritzacions realitzades a les diferents purificacions àcides fetes a la mostra **nt3**. El fet d'haver realitzat una sèrie de purificacions àcides posteriors al tractament tèrmic permetrà comparar-ne els resultats amb els obtinguts a la primera part d'aquest treball, on el tractament tèrmic era posterior a l'àcid. Finalment, s'exposa la caracterització del producte de l'intermedi de la reacció amb el clorur d'àcid o **nt3cocl**.

9.1 Caracterització dels SWNTs impurs, mostra *soot*

L'estudi de la purificació dels SWNTs explicada a la primera part d'aquest treball es va realitzar amb nanotubs comprats a l'empresa americana CarboLex. Gràcies a la col·laboració establerta amb el grup d'investigació de la Prof. M^a Teresa Martínez es va poder estudiar la funcionalització dels nanotubs amb els SWNT produïts per ells mateixos. Tal i com es mostrarà tot seguit amb la seva caracterització, aquests nanotubs de carboni van resultar ser més purs que els de CarboLex, tant respecte

els metalls com el carboni amorf.

Els nanotubs impurs estan produïts mitjançant el mètode de l'arc elèctric, emprant com a metalls catalitzadors Ni i Y amb una relació 2:0.5. Es va realitzar una exhaustiva caracterització del material, tot i això, certs anàlisis van ser realitzats pel grup de nanotubs de l'Icb-CSIC:

- **Anàlisi per ICP:** 12.8 % en pes de Ni i un 1.7 % en pes de Y.
- **Àrea de BET:** 266 m²/g.
- **Volum del microporus:** 0.1099 cm³/g.

9.1.1 Anàlisi per Raman

Els espectres Raman corresponents a la mostra impura es poden veure a la Figura 9.1. Aquests tres espectres mostren una altra vegada la gran heterogeneïtat de les mostres de SWNTs. La relació d'àrees va ser calculada en $\text{Àrea}_{NT}/\text{Àrea}_{C_{desor.}}$ = 24.7. A l'ampliació del RBM es poden observar en detall les freqüències que permeten determinar que els diàmetres dels SWNTs, tenint en compte el diàmetre de Van der Waals i seguint l'equació 4.3, estan entre 1.46 - 1.70 nm.

9.1.2 Anàlisi per ATG

L'anàlisi termogravimètric de la mostra impura indica que a 900 °C hi ha un 21.1 % en pes d'òxids metàl·lics, veure el gràfic A) de la Figura 9.2 i que la mostra no és higroscòpica. Els resultats de l'ICP, un cop es passen a percentatge d'òxids metàl·lics, tenint en compte que la valència del Ni pot ser II o III i que la del Y és III, s'obté que el % en pes ha d'estar comprès entre 18.5 - 20.2. Aquesta vegada els resultats de l'ICP verifiquen els resultats de l'ATG. El rang de temperatures d'oxidació és 316 - 614 °C i la $T_d = 425$ °C.

S'ha de destacar que si es compara l'ATG d'aquesta mostra impura amb la mostra impura de CarboLex, el % en metalls és gairebé la meitat i que aquests SWNT només presenten un única T_d .

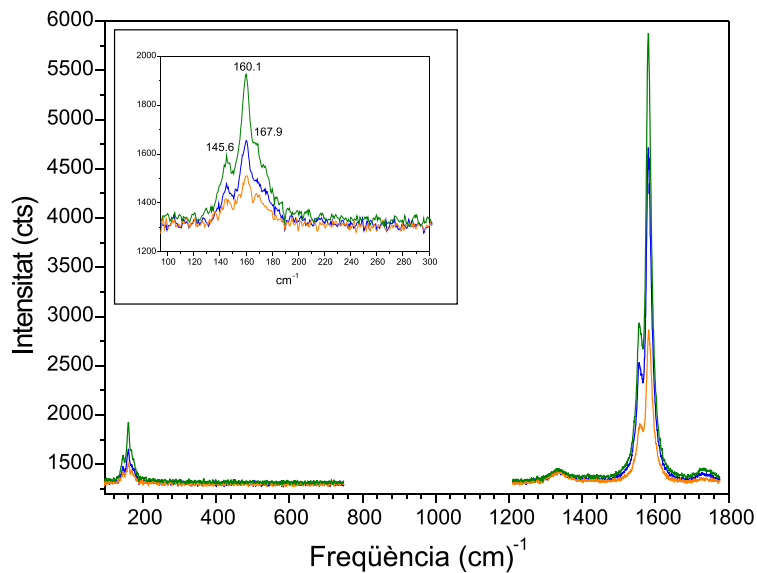


Figura 9.1. Espectres Raman de la *soot*, de diferents punts de la mostra. A l'ampliació es pot veure en detall els pics del RBM que permeten calcular els diàmetres dels SWNTs, que oscil·len entre 1.46 - 1.70 nm. El valor de la relació d'àrees és de 24.7.

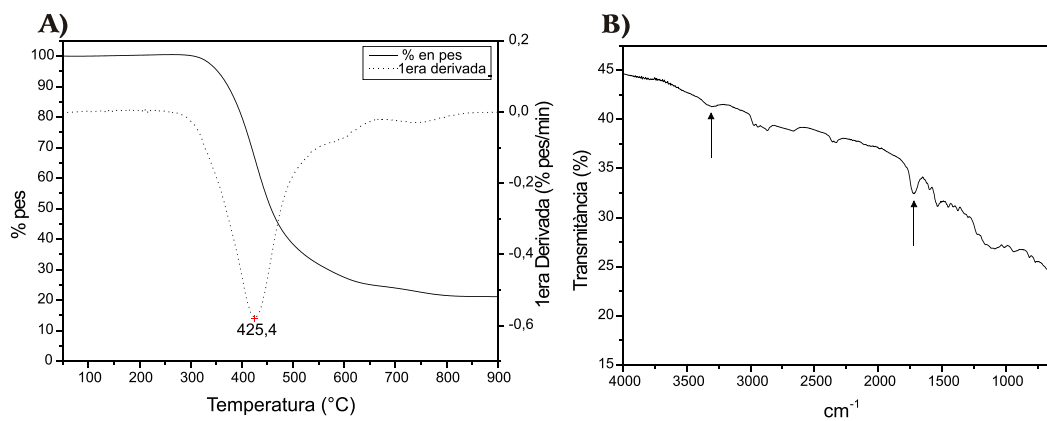


Figura 9.2. (A) ATG de la mostra impura *soot*. El percentatge d'òxids metàl·lics a 900 °C és d'un 21.1 % en pes. (B) Espectre d'infraroig de la mostra *soot*. La senyal a 1720 cm⁻¹ correspon a la vibració C=O stretching i a 3315 cm⁻¹ al grup -OH, senyalat amb ↑.

9.1.3 Anàlisi elementals i IR

La realització d'anàlisis elementals i espectres d'infraroig es va fer amb l'objectiu de determinar el tipus de grups funcionals i el grau de funcionalització de la mostra de partida. De la literatura se sap que els nanotubs de carboni estan oxidats i que aquesta oxidació es presenta com grups cetona, aldehyd o àcid carboxílic.

L'espectre d'infraroig, veure el gràfic B) de la Figura 9.2, presenta la senyal més destacable a 1720 cm^{-1} corresponent a la vibració C=O stretching pròpia del grup funcional àcid carboxílic -COOH, i a 3315 cm^{-1} el mode vibracional del grup -OH. La banda del carbonil sol ser de gran intensitat, per això, dels IR només se'n podrà extreure informació estructural, és a dir, veure els enllaços formats. En canvi, aquesta serà una gran eina per al seguiment de les funcionalitzacions.

Els resultats de les anàlisis elementals són: 79.15 %C, 0.42 %H, 0.63 %N, 1.61 %O. D'aquests resultats s'ha de destacar la presència de N en un 0.63 % en pes. Es desconeix la font d'aquest element i la forma en que està present a la mostra, però repetides anàlisis elementals en demostren la seva presència a totes les mostres de SWNT impurs.

9.1.4 Imatges de TEM i HRTEM

Les imatges de TEM de la Figura 9.3 revelen, igual que en el cas de la mostra impura de CarboLex, una morfologia molt característica. A la imatge (A) es poden distingir entre els SWNTs, gran quantitat nanopartícules metàl·liques com esferes ennegrides i també gran quantitat de formes desordenades de carboni. La fotografia (B) correspon a una imatge de TEM d'alta resolució, on es poden distingir perfectament els nanotubs individuals formant part de les estructures anomenades feixos de nanotubs. Els diàmetres¹ d'aquests SWNT individuals es mesuren en 1.4 - 1.5 nm, en concordança amb els calculats per Raman. Els feixos de nanotubs tenen diàmetres entre 5 - 20 nm en les diferents micrografies d'HRTEM obtingudes.

¹ Les llargades i diàmetres dels SWNTs tant de TEM com d'HRTEM han estat mesurades amb el programa DigitalMicrograph versió 3.7.4.

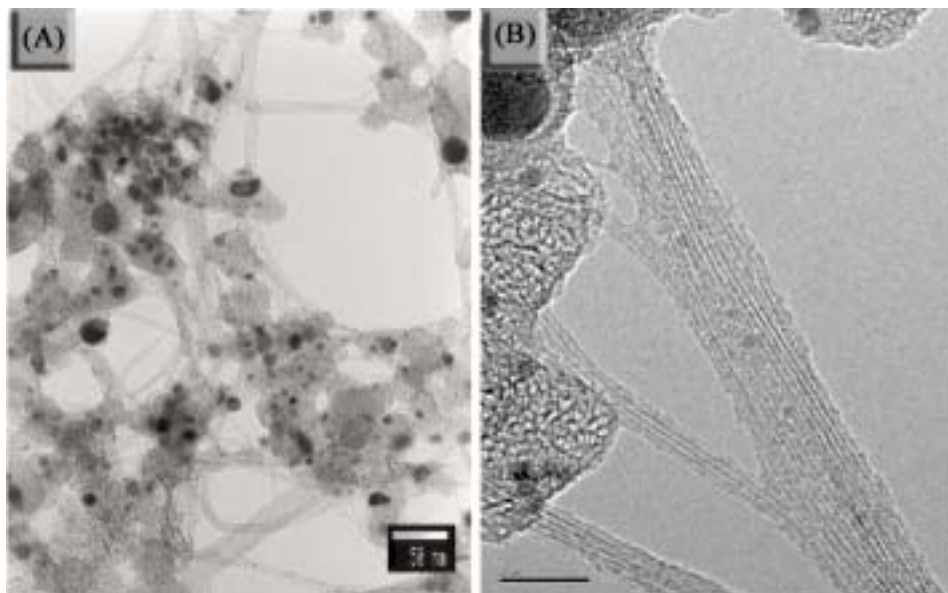


Figura 9.3. Imatges de TEM de la mostra **soot**. (A) Es distingeixen els nanotubs, les nanopartícules metàl·liques i les formes desordenades de carboni. (B) Imatge d'alta resolució on els nanotubs tenen diàmetres de 1.4 - 1.5 nm i els feixos de nanotubs tenen diàmetres de l'ordre de 5 - 20 nm.

9.2 Tractament tèrmic del soot, mostra *nt3*

Els objectius de la purificació de la mostra **soot** no són optimitzar la purificació, sinó per una banda augmentar la puresa de les mostres i per l'altra augmentar la quantitat de grups funcionals.

Les dues impureses que presenten les mostres de SWNTs són les formes desordenades de carboni i els metalls. Els metalls estan principalment recoberts de capes de carboni i la seva presència no afecta a la funcionalització dels nanotubs de carboni, per tant, es va decidir no realitzar cap tractament àcid per tal d'eliminar-los. Les formes desordenades de carboni poden interferir en la funcionalització ja que si tenen grups funcionals poden ser també punts susceptibles de ser funcionalitzats. És per aquest motiu que es decideix minimitzar-ne la seva presència per tal d'evitar la competència.

Així doncs, com a primera aproximació es va decidir fer un tractament tèrmic que permetés a la vegada eliminar formes desordenades de carboni i augmentar el

grau d'oxidació del **soot**.

9.2.1 Elecció de la temperatura del tractament tèrmic per anàlisi amb Raman

Un dels paràmetres importants en un tractament tèrmic és la temperatura. Es van realitzar una sèrie de tractaments tèrmics del **soot** en aire d'una hora a diferents temperatures. Es va observar que a mesura que la temperatura augmenta la intensitat tant dels modes tangencials com radials disminueix i la de les formes desordenades de carboni augmenta. A la Figura 9.4 hi ha els espectres Raman de la mostra de partida **soot** (1), la mostra després del tractament tèrmic a 300 °C (2), després del tractament a 350 °C (3), a 400 °C (4) i a 500 °C (5). S'observa com es perd l'estructura del RBM, per tant, no té sentit utilitzar un tractament de 400 °C o 500 °C.

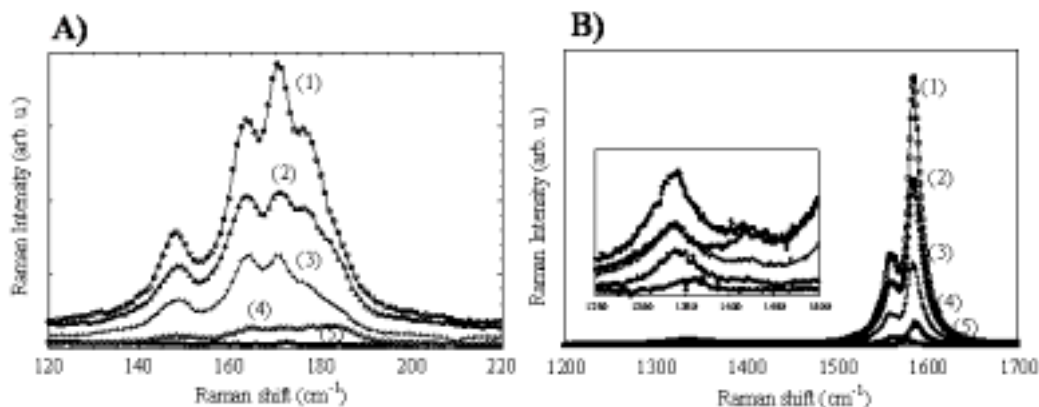


Figura 9.4. (A) Mode radial de respiració dels SWNTs oxidats a diferents temperatures: (1) espectre del **soot**, (2) **soot** després del tractament a 300 °C, (3) després del tractament a 350 °C, (4) després del tractament a 400 °C i (5) després del tractament a 500 °C. (B) Modes tangencials dels corresponents tractaments tèrmics de (A).

Del tractament a 300 o 350 °C es van realitzar més espectres Raman a diferents punts de la mostra i es van obtenir els espectres A) de la Figura 9.5 per a la mostra oxidada a 300 °C i els espectres B) per la mostra oxidada a 350 °C. La mitja dels valors de la relació $\text{Àrea}_{NT}/\text{Àrea}_{C_{desor}}$, que s'obté per al tractament de 300 °C és de 21.2 i per al de 350 °C de 7.6. Degut a que el grau de puresa respecte les formes

desordenades de carboni de la mostra oxidada a 300 °C és més gran es va decidir treballar amb aquesta mostra.

També es van realitzar els espectres d'infraroig de les dues mostres per veure si alguna d'elles presentava un grau d'oxidació superior. En ambdós casos s'observava la banda del carbonil a 1720 cm^{-1} , però amb una intensitat tant petita que no permetia fer cap aproximació quantitativa.

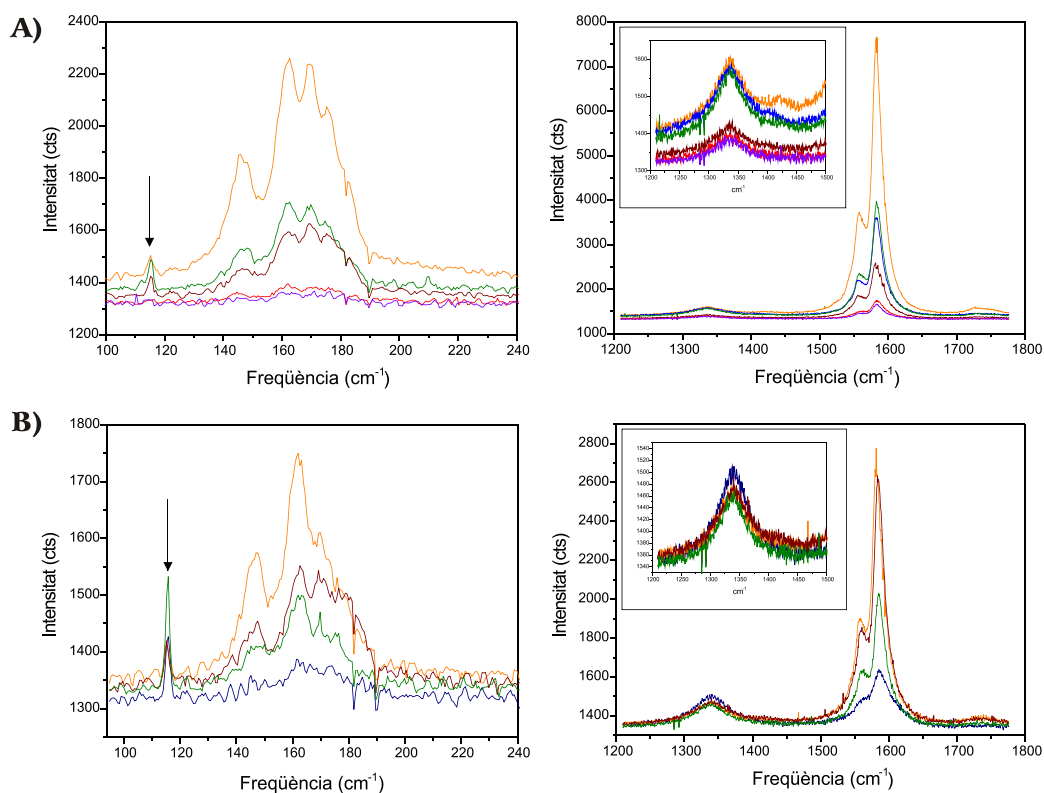


Figura 9.5. (A) Esquerra: Mode radial de respiració. Dreta: mode tangencial dels SWNTs oxidats a 300 °C. (B) Esquerra: Mode radial de respiració. Dreta: mode tangencial dels SWNTs oxidats a 350 °C. Les fletxes senyalen pics de plasma deguts al làser verd (514.5 nm).

Així els tractaments tèrmics es van realitzar a 300 °C, 1 hora en aire i es van obtenir pèrdues de pes d'entre 0.41 - 2.5 %. Pèrdues en pes tan petites indiquen poc grau d'oxidació en comparació amb altres oxidacions realitzades on la pèrdua de pes ronda el 10 - 20 %. Les oxidacions es van realitzar en mufles, i dipositant

capas fines de material en plaques de Petri. En total es van obtenir de les diferents oxidacions aproximadament uns 3 g de nanotubs, els quals van ser ben barrejats per tal d'homogeneïtzar la mostra final de treball. Aquesta és la mostra **nt3**, la mostra de partida de totes les funcionalitzacions.

9.2.2 Caracterització de nt3

Després de la realització del tractament tèrmic del **soot**, es va realitzar una completa caracterització de la mostra **nt3** per anàlisi per Raman, ATG, TEM i HRTEM, anàlisis elementals i IR que a continuació es detallen.

Anàlisi per Raman

Els espectres Raman de la mostra **nt3**, Figura 9.6, mostren una puresa respecte el carboni amorf que està calculada en $\text{Àrea}_{NT}/\text{Àrea}_{C_{desor.}} = 34.4$. Aquest valor si es compara amb el del **soot** (24.7) confirma que ha augmentat la proporció de nanotubs, és a dir, el tractament tèrmic ha estat efectiu tot i haver tingut un baix rendiment. Els diàmetres dels nanotubs oscil·len entre 1.39 - 1.70 nm.

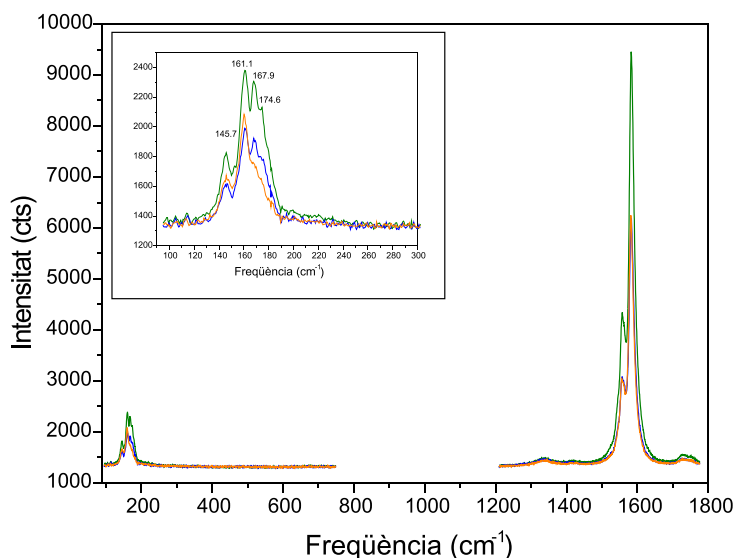


Figura 9.6. Espectres Raman de la mostra **nt3**. A l'ampliació es pot veure el detall del RBM que permet estimar que els diàmetres estan compresos entre 1.39 - 1.70 nm. La relació d'àrees és de 34.4.

Anàlisi per ATG

L'ATG realitzat en aire mostra que a 900 °C hi ha un 18.8 % en pes d'òxids metàl·lics, i la $T_d = 439$ °C. Aquests valors no difereixen significativament respecte els del soot, però no és d'estranyar observar valors semblants veient el baix rendiment de l'oxidació. Aquesta mostra tampoc és higroscòpica i el rang de temperatures d'oxidació és 304 - 633 °C.

Anàlisi elementals i IR

Els espectres d'infraroig de la mostra soot i *nt3* es comparen a la Figura 9.7. Els dos espectres tenen la banda pròpia del carbonil a 1720 cm^{-1} sent aquesta més intensa en la mostra oxidada. L'IR indica un major contingut d'oxigen a la mostra *nt3* que al soot, fet que es confirma en els anàlisis elementals. La senyal a $\sim 3320\text{ cm}^{-1}$ és pròpia del grup -OH de l'àcid carboxílic.

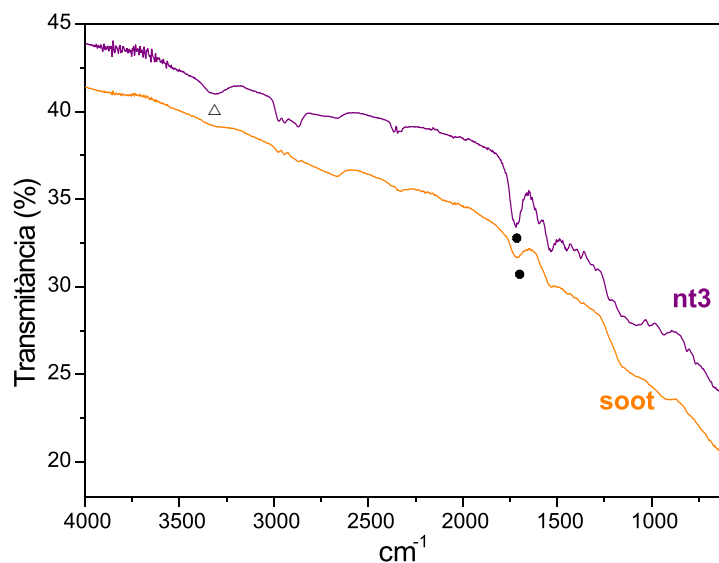


Figura 9.7. Espectres d'infraroig de la mostra *nt3* i soot. Senyalat amb ● s'observa l'enllaç C=O a 1720 cm^{-1} i senyalat amb △ l'enllaç -OH a 3320 cm^{-1} .

Els resultats de les anàlisis elementals realitzades són: $\sim 74\%$ C, 0.59% H, 0.12% N, 7.70% O.

Es va veure que els valors de % N amb anàlisis realitzades de la mateixa mostra

variaven amb el temps: en diferents intervals de temps el N augmentava d'un 0.24 % a un 0.36 % a un 0.54 %. Aquests valors indiquen que els nanotubs de carboni absorbeixen nitrogen. Es va realitzar la regressió lineal, obtenint la següent equació:

$$y = 0.08478 + 0.03429x \quad r = 0.9933 \quad (9.1)$$

A la literatura hi ha referències sobre absorció de nitrogen [111, 117] i aquests resultats ho confirmen, tot i que els nanotubs no hagin estat sotmesos a les condicions específiques per estudiar l'absorció de nitrogen. Aquest fet s'haurà de tenir en compte en la funcionalització dels nanotubs.

El que també és important destacar d'aquests resultats és l'augment del % d'oxigen respecte la mostra impura, s'ha passat d'un 1.61 % a un 7.70 % O confirmant l'oxidació produïda pel tractament tèrmic. Aquest fet que s'intuïa en els espectres d'infraroig es constata aquí quantitativament.

Imatges de TEM i HRTEM

La Figura 9.8 mostra una imatge de TEM de la mostra **nt3**. Igual que a la mostra **soot** es distingeixen clarament les diferents zones característiques d'una mostra de nanotubs: SWNTs, nanopartícules metàl·liques i formes desordenades de carboni. Si es compara la mostra **soot** i la **nt3** visualment no s'aprecia una disminució de formes desordenades de carboni a causa del tractament tèrmic.

Les imatges d'HRTEM, Figura 9.9, permeten observar feixos de nanotubs d'entre 6 - 20 nm, agregacions de dos o tres nanotubs i d'altres individuals. Els diàmetres calculats a partir de les imatges d'alta resolució són entre 1.5 - 1.7 nm, dins del rang de diàmetres calculats per Raman. En la fotografia inferior també es pot observar l'estructura gràfica corresponent a les formes desordenades de carboni i la presència de metalls.

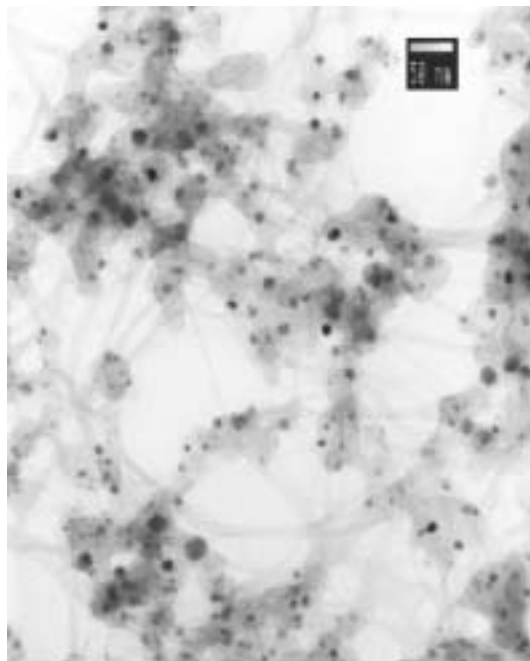


Figura 9.8. Imatge de TEM de la mostra **nt3**.

9.3 Tractament àcid de **nt3**, mostres *nt3p*

Tal i com s'ha dit a l'inici, es van fer purificacions àcides amb dos objectius. Eliminar els metalls per ajudar a solubilitzar els nanotubs i per comprovar si el tractament àcid podia substituir la formació del clorur d'àcid. Les purificacions amb àcid nítric es van realitzar amb la concentració optimitzada en la Part I d'aquest treball ($C = 1.00 \text{ mg}_{NT}/\text{mL}_{HNO_3}$), però els temps de reacció van estar entre 3 i 6 hores. La descripció experimental detallada es troba a l'Apèndix I.

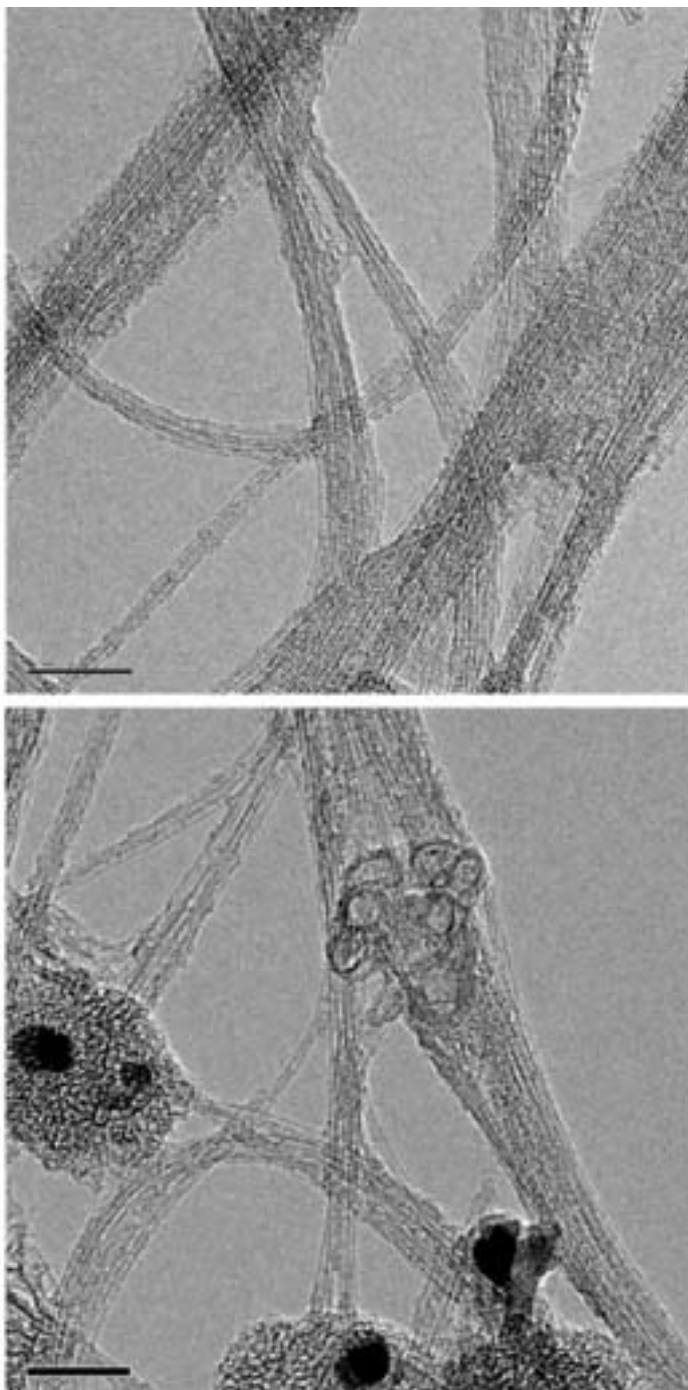


Figura 9.9. Imatges d'HRTEM de la mostra **nt3**. Els feixos de nanotubs són de l'ordre de 6 - 20 nm i els diàmetres dels nanotubs individuals entre 1.5 - 1.7 nm.

9.3.1 Resultats i caracterització de **nt3p**

A continuació es presenta la Taula 9.1 amb els resultats de les caracteritzacions realitzades a les purificacions àcides i també s'inclou la caracterització de la mostra impura **soot** i de **nt3**. De la caracterització per Raman s'indica la relació $\dot{A}rea_{NT}/\dot{A}rea_{C_{desor.}}$, de l'ATG el percentatge en pes a 900 °C d'òxids metàl·lics i la temperatura d'oxidació dels SWNTs i per últim el rendiment de la purificació. El rendiment en pes indicat és el de la mostra seca.

Taula 9.1. Resum dels resultats de les caracteritzacions realitzades als diferents tractaments àcids realitzats a la mostra **soot**.

Mostra	h reflux	Raman	ATG		Rend.
		$\dot{A}rea_{NT}/\dot{A}rea_{C_{desor.}}$	% pes a 900 °C	T _d (°C)	(% pes)
soot	—	24.7	21.1	425	—
nt3	—	34.4	18.8	439	—
nt3p	3	18.2	3.4	512	80.8
nt3p2	6	14.2	8.5	523	74.5
nt3p3	24	13.7	2.7	521	43.0
nt3p4	4	10.4	—*	—*	53.4
nt3p5	4	18.8	4.4	525	78.7
nt3p6	3	11.8	3.4	526	78.8
nt3p7	6	33.1	4.0	546	65.7
nt3p8	4	13.5	2.1	564	62.9
nt3p9	4	11.5	1.1	554	70.1

*ATG no realitzat per falta de mostra.

Anàlisi per Raman

L'evolució del material carbonós de les mostres purificades va ser seguit per Raman. A la Taula 9.1 es presenten els valors d' $\dot{A}rea_{NT}/\dot{A}rea_{C_{desor.}}$ del **soot**, de **nt3** i de les mostres purificades. En tots els casos hi ha un increment de la banda corresponent a les formes desordenades de carboni a 1350 cm⁻¹ respecte la mostra de partida **nt3**, el qual es demostra com una disminució del valor de la relació d'àrees calculades. En comparació amb la resta de purificacions la mostra **nt3p7** presenta un valor de relació d'àrees especialment alt. Altra vegada es demostra com en un tractament

àcid de nanotubs de carboni el nombre de SWNTs es veu disminuït respecte la presència de carboni, a part de l'eliminació de metalls.

La distribució de diàmetres és d'1.41 - 1.53 nm. En comparació amb les mostres de partida **nt3** i **soot**, la distribució és més estreta ja que no apareixen els nanotubs compresos entre 1.53 i 1.70 nm.

Anàlisi per ATG

L'evolució del contingut en metalls de les mostres purificades va ser seguit per ATG en atmosfera d'aire, les gràfiques d'ATG es presenten a la Figura 9.10 de cadascuna de les purificacions realitzades. No hi ha pèrdua de pes fins a 100 °C atribuïble a l'absorció d'aigua, sinó que s'observa una pèrdua de pes de forma constant des de l'inici de l'escalfament fins a l'inici de l'oxidació dels nanotubs de carboni.

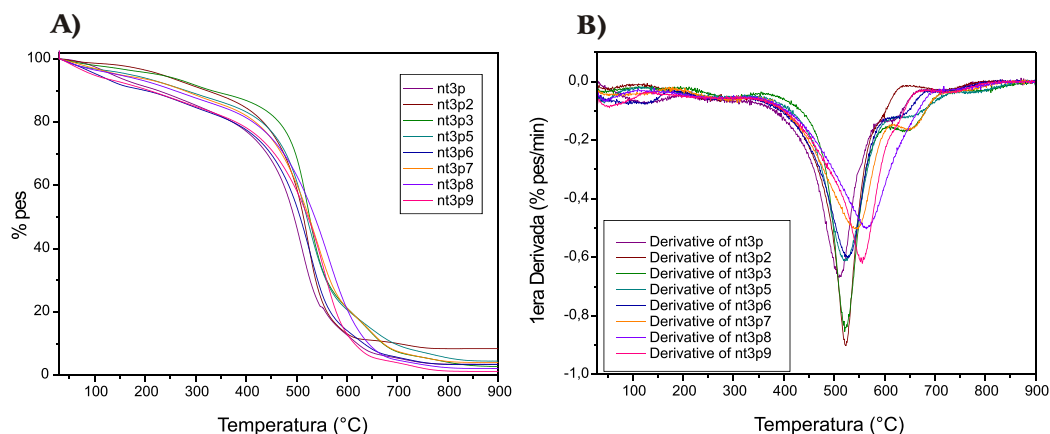


Figura 9.10. (A) Anàlisi d'ATG en aire de les mostres purificades. (B) Primeres derivades corresponents als ATG de les mostres purificades.

El percentatge de metalls eliminat és molt satisfactori tot i els curts tractaments àcids realitzats. La gran majoria de purificacions elimina entre un 96.0 - 98.9 % de metalls (excepte la purificació nt3p2 que n'elimina un 91.5 %). La purificació **nt3p3** la qual té una duració de 24h mostra com el percentatge de metalls eliminats és del mateix ordre que els tractaments de 3 a 6h.

Respecte les temperatures de descomposició calculades la T_d mitjana de les purificacions és 534 °C i la del **soot** és 425 °C. Es veu com totes les T_d de les mostres

purificades són superiors a la de la mostra impura **soot**, igual que en el cas de les mostres impures de CarboLex. Aquí es torna a demostrar com l'eliminació de metalls afavoreix l'augment de la T_d ja que la seva presència catalitza l'oxidació dels nanotubs de carboni.

Imatges de TEM

La Figura 9.11 és una imatge de TEM de la mostra **nt3p**, on la quantitat de metalls és inferior però les formes desordenades de carboni hi són presents en gran mesura. En el detall es veuen els feixos de nanotubs, apreciand els SWNTs individuals que el formen.

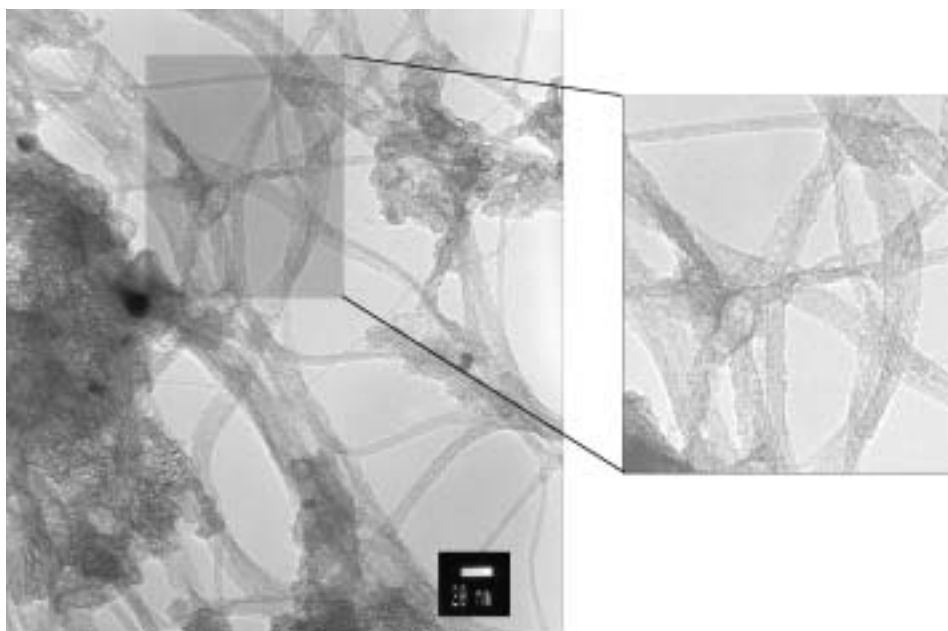


Figura 9.11. Imatge de TEM de la mostra **nt3p**.

9.4 Formació del clorur d'àcid, mostra *nt3cocl*

Tal i com s'ha dit en el punt 8.2 on s'ha explicat el pla de treball, una de les vies més utilitzades per a formar una amida és la reacció de l'amina amb un clorur d'àcid. Un dels reactius que es pot utilitzar per a la formació del clorur d'àcid a partir de

l'àcid carboxílic és el clorur de tionil. La reacció que té lloc és la reacció 1 de la Figura 9.12.

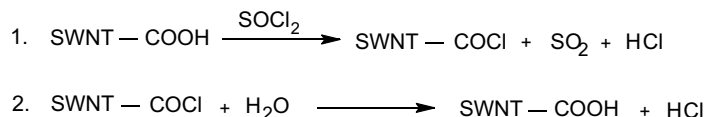


Figura 9.12. 1) Formació del clorur d'àcid mitjançant el clorur de tionil. 2) Conversió del clorur d'àcid a l'àcid carboxílic per la presència d'aigua.

La formació del clorur d'àcid es basa en una simple reacció de 24 h a reflux en clorur de tionil. Destacar que en aquesta reacció es forma àcid clorhídric, i per evitar-ne el seu despreniment es va acoblar una trampa de gasos. A l'Apèndix I es troba la descripció experimental detallada de la formació del clorur d'àcid.

La reacció 2 de la Figura 9.12 mostra com el clorur d'àcid reverteix amb facilitat a l'àcid corresponent per acció de l'aigua [118]. Fins i tot la humitat de l'ambient fa que el clorur es descompongui amb facilitat. Per evitar-ho, el clorur d'àcid es va preparar en cada una de les síntesis, i un cop obtingut el producte es passava ràpidament a la seva utilització.

9.4.1 Caracterització de nt3cocl

És important el control dels nanotubs tractats amb el clorur de tionil, tot i ser un intermedi de síntesi, per tal de veure com afecta aquest tractament a l'estructura dels nanotubs. És per aquest motiu que aquest producte es va caracteritzar per Raman, ATG, TEM/HRTEM i IR com els altres productes.

Anàlisi per Raman

L'espectre Raman de la mostra **nt3cocl**, Figura 9.13, té una relació mitja d'àrees calculada en $\text{Àrea}_{NT}/\text{Àrea}_{C_{desor.}} = 40.3$. Aquest és un dels canvis més significatius respecte la mostra **nt3** que té una relació de 34.4. Contràriament a l'esperat, la formació del clorur d'àcid per mitjà del clorur de tionil augmenta la proporció de nanotubs de carboni respecte la quantitat de formes desordenades de carboni. El diàmetre calculat dels nanotubs oscil·la entre 1.43 - 1.65 nm.

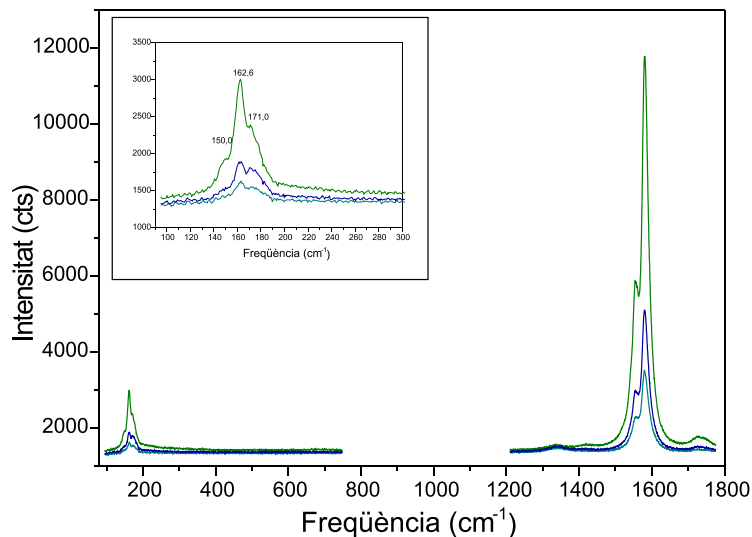


Figura 9.13. Espectres Raman de la mostra *nt3cocl*. A l'ampliació es pot veure el detall dels RBM que permet calcular els diàmetres dels SWNTs, que oscil·len entre 1.43 - 1.65 nm. La relació d'àrees té un valor de 40.3.

Anàlisi per ATG

L'ATG realitzat en aire mostra que a 900 °C hi ha un 17.5 % en pes d'òxids metàl·lics i la seva $T_d = 448$ °C. Aquests valors no difereixen significativament ni del **soot** ni de **nt3**, en canvi aquesta mostra és higroscòpica ja que hi ha una pèrdua d'un 3 % en pes als 102 °C. El rang de temperatures d'oxidació és 314 - 625 °C.

IR

A l'espectre d'infraroig realitzat a aquest producte seria d'esperar trobar la banda del carbonil a freqüències més altes que en el cas de l'àcid carboxílic. El mode vibracional del carbonil en un clorur d'àcid ha d'estar entre 1850-1780 cm^{-1} [119]. En canvi, el seu espectre és igual que en el cas del **soot**, de **nt3** o de les mostres purificades àcidament, la banda es troba a 1720 cm^{-1} de l'enllaç C=O i a 3305 cm^{-1} la del -OH. Això es pot explicar per la ràpida pèrdua del clorur d'àcid per la humitat de l'ambient.

Imatges de TEM/HRTEM

La imatge d'alta resolució (B) de la Figura 9.14 és representativa d'un fet que en general s'observa a tota la mostra, hi ha formes desordenades de carboni recobrint els feixos de nanotubs. La seva presència abundant en diferents punts de la mostra fa que en general no s'observin amb gran nitidesa els nanotubs individuals, fent dificultosa la mesura dels seus diàmetres. Els diàmetres dels feixos de nanotubs observats tenen diàmetres de l'ordre de 5 - 14 nm.

Aquesta elevada observació de formes carbonoses recobrint els SWNTs no s'esperava després de l'anàlisi per Raman, el qual indicava una elevada puresa de nanotubs respecte la quantitat de formes desordenades de carboni.

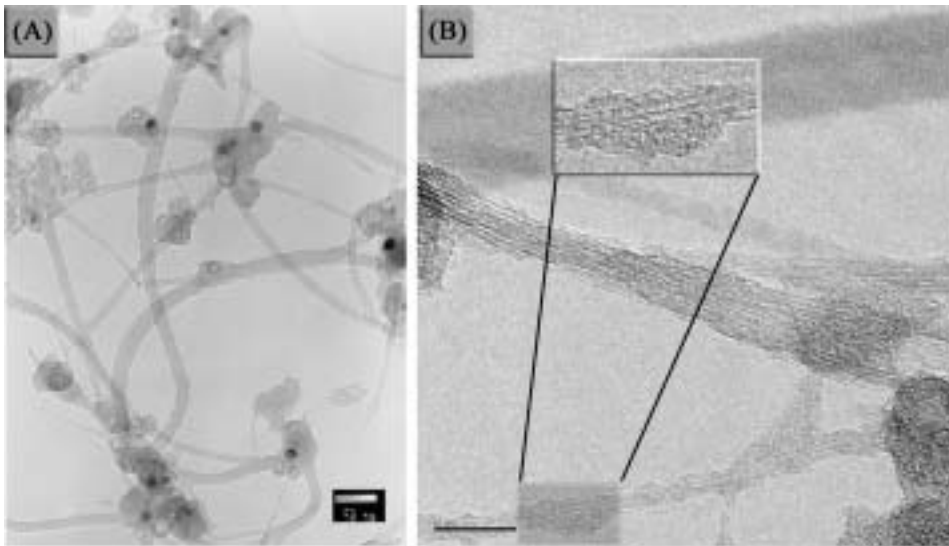


Figura 9.14. (A) Imatge de TEM de la mostra **nt3cocl**. (B) Imatge d'HRTEM on els feixos de SWNTs són de l'ordre de 5 - 11 nm. A l'ampliació s'observa la presència de formes de carboni recobrint els SWNT.

Capítol 10

Vies de funcionalització dels SWNTs

En aquest capítol es troben descrites les preparacions dels materials funcionalitzats i el seu seguiment per espectroscòpia d'infraroig.

10.1 Molècules orgàniques emprades en la funcionalització

Les funcionalitzacions dels SWNTs s'han dut a terme amb les següents molècules:

- 4-perfluorooctilanilina (**pfa**)
- 2,4-*bis*(perfluorooctil)anilina (**pf2a**)
- Octadecilamina (**oda**)
- 1-H, 1-H,-pentadecafluorooctilamina (**foa**)
- 2-aminoantracè (**aan**)

Les molècules orgàniques 4-perfluorooctilanilina (**pfa**) i 2,4-*bis*(perfluorooctil)anilina (**pf2a**) van ser sintetitzades en col·laboració amb el grup del Prof. Marcial Moreno, Catedràtic de Química Orgànica de la Universitat Autònoma de Barcelona, experts

en la síntesi de molècules polifluorades. La descripció experimental detallada i caracterització d'aquestes dues molècules es troba a l'Apèndix I.

L'octadecilamina (**oda**), la 1-H, 1-H,-pentadecafluorooctilamina (**foa**) i el 2-aminoantracè (**aan**) van ser adquirits comercialment, tot i això, es va realitzar una caracterització bàsica del producte que es troba a l'Apèndix I.

A l'Apèndix II es troba la col·lecció d'espectres de les molècules emprades en la funcionalització dels nanotubs.

A continuació s'explica la descripció de la síntesi de la **pfa** i de la **pf2a**.

10.1.1 Síntesi de la 4-perfluorooctilanilina (**pfa**) i de la 2,4-*bis*(perfluorooctil)anilina (**pf2a**)

A la literatura està descrita la síntesi de la 4-perfluorodecilanilina per D. Crich *et al.* [120] per perfluoroalquilació de la 4-iodoanilina amb iodur de perfluorodecil en presència de coure. Es va reproduir la reacció però utilitzant el iodur de perfluorooctil per tal d'obtenir la 4-perfluorooctilanilina, veure la Figura 10.1.

El catalitzador utilitzat es va activar just abans de l'inici de la reacció per tal d'eliminar el recobriment d'òxids metàl·lics de la seva superfície [121]. Es va optimitzar la reacció amb 15 h de reacció a 130 °C i es va intentar aïllar el producte sòlid a partir de diferents extraccions amb dissolvents fluorats. Les recristallitzacions no van ser possibles ja que el sòlid era soluble en tots els dissolvents de diferent polaritat, finalment es va optar per realitzar una columna utilitzant com eluent una mescla 5/1 d'hexà i acetat d'etil. Del seguiment per capa prima de la reacció es va veure que eluïen dos productes sent un d'ells un subproducte però amb una proporció semblant a la de la 4-perfluorooctilanilina. Així, aquest subproducte va resultar ser la 2,4-*bis*(perfluorooctil)anilina.

Com a impureses de la reacció s'obtenia un oli de color marronós-negrós, que en els productes finals encara se n'observava. Això va obligar a rentar els productes finals de la columna per tal de purificar-los.

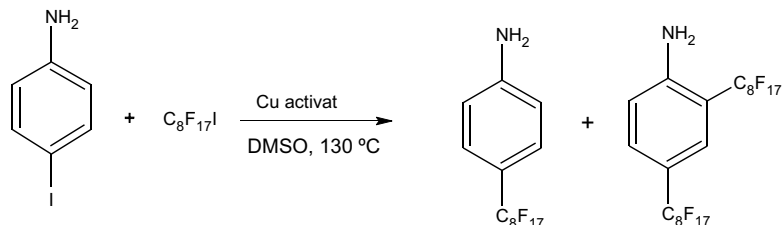


Figura 10.1. Síntesi de la 4-perfluorooctilanilina.

10.2 Vies de funcionalització

L'objectiu d'aquest apartat és la descripció de les quatre vies de funcionalització emprades i els seus resultats de seguiment per la tècnica d'espectroscòpia d'infraroig. L'espectroscòpia d'infraroig és de considerable importància per determinar les estructures dels àcids carboxílics i els seus derivats. La banda C=O és una de les més prominents a l'IR ja que sempre és una banda intensa, a més a més, l'enllaç C=O es presenta a diferents freqüències en àcids, èsters i amides. A la Taula 10.1 es presenta un recull de les absorcions de l'enllaç C=O i de l'enllaç N-H en diferents compostos orgànics que poden ser d'utilitat a l'hora d'identificar la funcionalització dels SWNTs [119].

Taula 10.1. Absorcions de l'enllaç C=O i de l'enllaç N-H en diferents compostos orgànics extrems de les Taules per a l'elucidació estructural de compostos orgànics per mètodes espectroscòpics.

Grup R SWNT-CO-R	ν - C=O	ν - N-H
Àcid carboxílic -OH	1725-1700	—
Clorur d'àcid -Cl	1850-1780	—
Zwitteriò -O ⁻ NH ₃ ⁺ - R	1610-1550	3000-2700
Amida -O-NH-R	~ 1685	3500-3100
Amina -OH NH ₂ - R	~ 1715	3500-3300

L'IR permet fer un seguiment qualitatiu molt valuós de la funcionalització dels SWNTs, però com es veurà a continuació, finalment és necessària la utilització d'altres tècniques de caracterització per a determinar el tipus d'unió entre els nanotubs

i les amines.

A l'Apèndix I es troba la descripció experimental detallada de cadascuna de les reaccions que a continuació s'expliquen.

10.2.1 Via 1: Funcionalització de nt3 a través de la formació del clorur d'àcid

Primerament es va voler reproduir l'article de Chen *et al.* [56] on descriu la formació de l'enllaç amida entre els SWNTs purificats i l'octadecilamina passant pel clorur d'àcid i reaccionant en estat sòlid. La preparació del material **nt3oda** que a continuació s'explica es la reproducció fidel d'aquest article.

Posteriorment es va provar de fer la mateixa reacció en dissolució, per tal d'afavorir el contacte íntim dels reactius i la mescla homogènia dels mateixos i poder així millorar el grau de funcionalització. Aquestes mateixes síntesis també es van provar amb la 4-perfluorooctilanilina, la 1-H,1-H-pentadecafluorooctilamina i el 2-aminoantracè.

Funcionalització dels SWNTs amb oda en estat sòlid: reproducció de l'article de Chen *et al.*. Preparació de nt3oda

Els nanotubs oxidats amb grups àcid carboxílic -COOH donen el corresponent clorur d'àcid -COCl mitjançant la reacció amb el clorur de tionil, Figura 10.2 [56]. Ràpidament i per tal d'evitar la pèrdua del clorur, aquest es va mesclar amb l'**oda** ajudat de l'agitació magnètica i es va escalfar a 80 - 90 °C durant 6 dies (144 h), obtenint el material **nt3oda**.

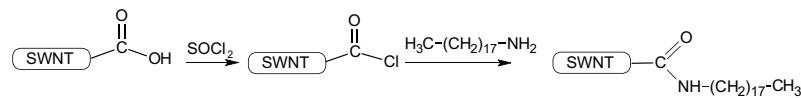


Figura 10.2. Funcionalització dels SWNTs amb l'octadecilamina segons Chen *et al.*.

La temperatura de reacció va ser la mateixa que la descrita a l'article i es va observar com a aquesta temperatura l'**oda** es trobava fosa (punt de fusió del producte 52 - 54 °C). Després de la realització de l'ATG es va confirmar que aquesta

temperatura era inferior a l'inici de la seva descomposició. Chen *et al.* van intentar aquesta mateixa reacció en toluè a temperatura ambient, obtenint només petites quantitats de nanotubs funcionalitzats. Van determinar com a punt clau el fet de dur a terme la reacció a alta temperatura.

L'etapa d'eliminació de l'oda no reaccionant es va realitzar amb repetides rentades amb etanol. Inicialment s'eliminaven grans quantitats, i quan quedaven petites restes es realitzaven llargues digestions (entre un mínim de 2 i un màxim de 12 hores), en grans quantitats de dissolvent per tal d'afavorir-ne la solubilització. Aquest procés es repetia tantes vegades com fos necessari fins a l'obtenció del material totalment lliure d'amina que no havia reaccionat. Totes les funcionalitzacions es van

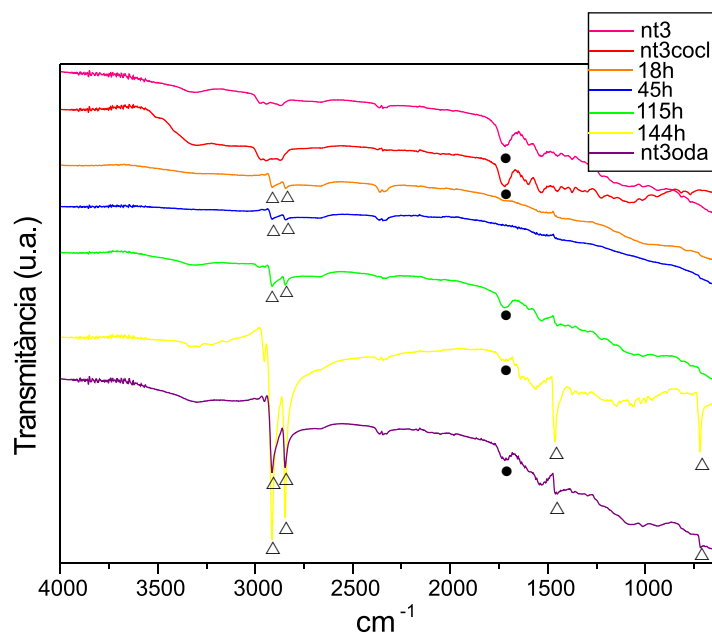


Figura 10.3. Seguiment per IR de la preparació de **nt3oda**. El cercle, ●, indica la banda del carbonil característica dels SWNTs i els triangles, Δ, marquen els modes vibracionals propis de l'octadecilamina.

seguir mitjançant la tècnica d'espectroscòpia d'infraroig. La Figura 10.3 mostra l'evolució de la reacció: l'IR de color rosa correspon a la mostra **nt3** i el de color vermell al clorur d'àcid. Per IR només s'observa la senyal del carbonil a 1720 cm^{-1} representativa dels nanotubs, senyalat amb ●. En les 115 primeres hores de reacció

només hi ha una petita senyal a 2900 cm^{-1} indicativa de la presència de l'**oda**, senyalat amb \triangle . Un cop finalitzada la reacció i després de varies rentades amb etanol es poden veure clarament altres bandes pròpies de l'**oda** a 1461 i 719 cm^{-1} , i a més a més la dels nanotubs. El producte final mostra les mateixes bandes amb una menor intensitat, cosa indicativa de la menor quantitat d'amina a la mostra.

La formació de l'enllaç amida hauria d'haver provocat el desplaçament de la banda del carbonil de 1720 cm^{-1} a 1690 cm^{-1} . Així doncs, els nanotubs incorporen l'**oda** a la seva estructura, però l'infraroig no indica la formació d'un altre tipus d'enllaç diferent als presents inicialment. Tampoc n'indica la formació de l'enllaç iònic $-\text{R}_1\text{COO}^{-}\text{NH}_3^{+}\text{R}_2$. El zwitteriò hauria de presentar les següents bandes: el stretching asimètric de l'anió carboxilat dona una banda molt intensa entre $1610 - 1550\text{ cm}^{-1}$ i el catió amoni quaternari té una vibració stretching entre $3000 - 2700\text{ cm}^{-1}$, extret de la Taula 10.1.

Es va necessitar d'altres tècniques de caracterització per tal de determinar el tipus de funcionalització que havia tingut lloc. La caracterització extensa de les mostres es troba explicada al Capítol 11.

Funcionalització dels SWNTs amb oda en dissolució. Preparació de nt3oda1

Es va preparar seguint el mateix procediment que per **nt3oda**, però en aquest cas en lloc de dur a terme la reacció en estat sòlid es va fer en dissolució. El fet que l'amida no es formés en la preparació de **nt3oda** podria ser degut al poc contacte entre els dos productes de la reacció. Es va pensar que la utilització d'un dissolvent permetria afavorir un contacte íntim i una mescla homogènia entre els dos productes, així, es va realitzar la reacció en diclorometà a reflux.

El seguiment per IR, Figura 10.4, mostra com en les 115 primeres hores de reacció només hi ha una petita senyal corresponent a l'enllaç C-H de l'**oda** a 2900 cm^{-1} , senyalat amb \triangle , i el carbonil dels nanotubs, senyalat amb \bullet . Tot semblava indicar que la reacció no acabava d'anar bé, per això, es va decidir evaporar el dissolvent i veure si el fet de dur a terme la reacció en sòlid afavoria la reacció. A les 138 h de reacció es va evaporar el dissolvent i es va deixar la reacció a $60\text{ }^\circ\text{C}$, amb agitació magnètica. La mostra extreta a les 184 hores té varies de les bandes corresponents

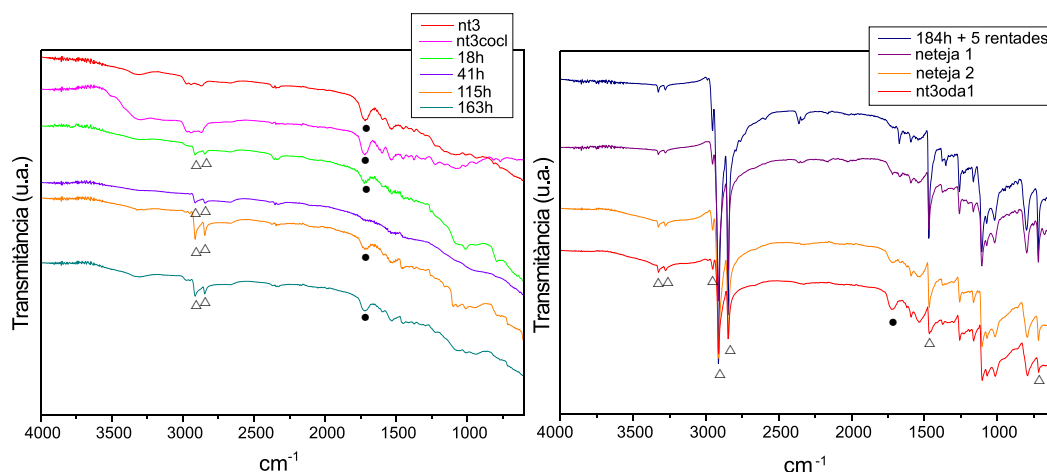


Figura 10.4. Seguiment per IR de la síntesi de **nt3oda1**. El cercle, ●, indica la banda del carbonil característica dels SWNTs i els triangles, Δ, marquen els modes vibracionals propis de l'octadecilamina.

a l'**oda**, així com també el carbonil dels nanotubs que es manté invariable a 1720 cm^{-1} . Es va parar la reacció a les 184 hores i es va purificar el material de la mateixa manera que per **nt3oda**. L'IR de **nt3oda1** segueix presentant el mateix espectre amb una menor intensitat de les bandes, altra vegada indicatiu de la baixa quantitat d'amina.

Funcionalització dels SWNTs amb pfa. Preparació de **nt3pfa** i **nt3pfa3**

Aquesta reacció es va fer igual que en el cas de **nt3oda1**, formant en primer lloc el clorur d'àcid dels nanotubs i la molècula emprada per a la funcionalització va ser la 4-perfluorooctilanilina. En la preparació de **nt3pfa** el dissolvent emprat va ser el diclorometà i el seguiment per espectroscòpia IR va mostrar la possible formació de l'enllaç amida. Des de l'inici de la reacció ja es va començar a observar un petit desplaçament de la banda del carbonil i va arribar a disminuir fins a 1692 cm^{-1} , indicant clarament la formació d'un enllaç amida, Figura 10.5. En tots els IR es veuen clarament totes les bandes pròpies de la **pfa**, particularment les dues més importants que són degudes a la vibració de l'enllaç C-F a 1197 i 1142 cm^{-1} . S'ha de destacar que la reacció es va assecar entre les 40 i les 93 h de reacció.

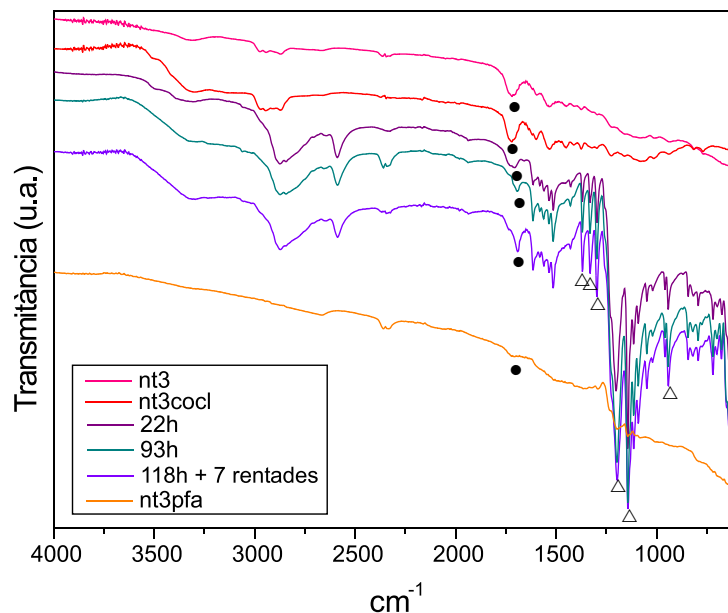


Figura 10.5. Seguiment per IR de la síntesi de **nt3pfa**. El cercle, ●, indica la banda del carbonil característica dels SWNTs i els triangles, △, marquen els modes vibracionals propis de la 4-perfluorooctilanilina.

Durant l'eliminació de la **pfa** lliure es va observar que amb les 5-10 primeres rentades s'eliminaven grans quantitats d'amina. A partir de llavors, l'eliminació es convertia en mg de producte per rentada. Es va pensar que pot ser aquestes petites quantitats de sòlid eren degudes a la sal, ja que la formació de l'enllaç amida comporta la formació de la sal de l'amina, segons:



Donat que les rentades es realitzaven en dissolvents orgànics la sal era difícil de extreure's. Per tal d'eliminar-la, s'havia de fer un tractament amb una base en aigua. Es va decidir realitzar una digestió en una solució de bicarbonat sòdic 1 M. Es van seguir realitzant digestions en etanol fins a la total eliminació de la **pfa**. A l'espectre d'IR de **nt3pfa**, espectre verd, només es veuen unes dèbils però clares bandes corresponents a la vibració C-F indicant la presència de la **pfa**. La banda del carbonil és ara molt dèbil i ampla, però és clar el seu desplaçament cap 1720 cm^{-1} , freqüència pròpia del carbonil de l'àcid carboxílic.

Així doncs, la funcionalització amida de **nt3pfa** es va perdre durant l'eliminació de la **pfa** no reaccionant. La hidròlisi de les amines només té lloc al ser escalfades amb àcid o base en solució aquosa, i en general necessiten de fortes condicions per a que aquesta es dugui a terme [118]. La hidròlisi bàsica que és la que aquí podria tenir lloc, es troba descrita a la bibliografia com necessari l'ús de bases fortes com la sosa per a dur-la a terme. La reacció que tindria lloc és la següent:



Sembla que es pot descartar la hidròlisi en medi bàsic de l'amida, ja que el producte final seria la sal i en l'IR del producte final no es veu la banda del carboxilat.

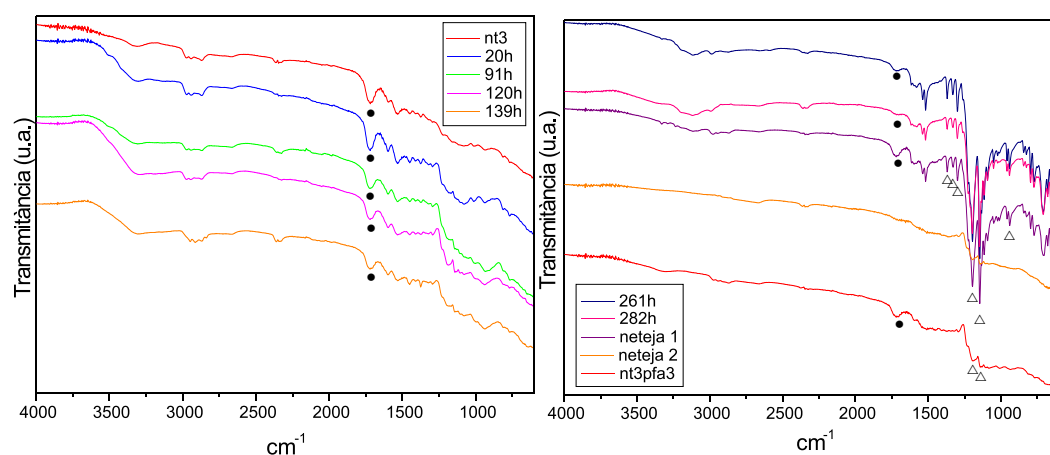


Figura 10.6. Seguiment per IR de la síntesi de **nt3pfa3**. El cercle, ●, indica la banda del carbonil característica dels SWNTs i els triangles, △, marquen els modes vibracionals propis de la 4-perfluorooctilanilina.

Per corroborar aquests resultats, es va voler repetir la síntesi de **nt3pfa** per veure si es podia reproduir la formació de l'amida. En aquest cas els resultats de la preparació de **nt3pfa3** tampoc van ser massa bons. El seguiment per IR de la reacció, Figura 10.6, mostra com a les 139 h de reacció el carbonil es manté invariable a 1720 cm^{-1} i no hi ha cap banda pròpia de la **pfa**. Donat que l'única diferència amb la síntesi de **nt3pfa** va ser l'evaporació del dissolvent, a les 140 h de reacció es va decidir evaporar el diclorometà. La reacció va transcórrer fins a les 285 h a un

temperatura de 60 °C, sent aquesta superior al punt de fusió de la molècula i inferior a l'inici de la seva oxidació (determinat per ATG). Les següents mostres denoten la presència de la **pfa**, però el carbonil es manté invariable. Les rentades es van fer igual que en el cas de **nt3pfa**, i l'IR de **nt3pfa3** no indica que la funcionalització amida hagi tingut lloc, però sí que es veuen els modes vibracionals C-F propis de la **pfa**.

Funcionalització dels SWNTs amb foa. Preparació de **nt3foa** i **nt3foa2**

La molècula emprada per a la funcionalització va ser la 1-H, 1-H-pentadecafluoro-octilamina. Les dues reaccions realitzades van consistir en primer lloc en la formació del clorur d'àcid i la funcionalització pròpiament dita en diclorometà a reflux. La preparació de **nt3foa** va tenir lloc les 94 primeres hores en diclorometà i un cop evaporat el dissolvent es va deixar la reacció a 50 °C fins a les 159 h. Tot i que l'ATG de la **foa** indica una evaporació del producte a partir dels 30 °C, es va decidir aplicar una mica de temperatura assumint la possible pèrdua de molècules reaccionants.

Es va repetir la funcionalització obtenint el material **nt3foa2**, el dissolvent va ser evaporat a les 21 h de reacció d'un total de 167 h. L'evolució de la formació de **nt3foa2** per IR, Figura 10.7, mostra com des de l'inici de la reacció s'observen les bandes de l'amina polifluorada senyalades amb Δ i el carbonil dels nanotubs, senyalat amb \bullet . Els IR dels productes finals presenten una dèbil senyal de l'enllaç C-F i la senyal del C=O carboxílic dels nanotubs a 1720 cm^{-1} , indicant que en cap dels dos casos ha tingut lloc la formació de l'amida.

Funcionalització dels SWNTs amb aan. Preparació de **nt3aan5**

Un cop format el clorur d'àcid dels SWNTs, es fa reaccionar aquest amb el 2-aminoantracè. Durant les 39 primeres hores la reacció té lloc a reflux en diclorometà i un cop evaporat el dissolvent es deixa evolucionar la reacció a 160 °C fins a un total de 207 h. La temperatura, determinada per ATG, és la més alta possible per evitar l'oxidació de l'aminoantracè. L'aminoantracè lliure es va extreure en un Soxhlet en THF durant 7 dies. L'IR de **nt3aan5**, mostra el carbonil dels SWNTs a 1718 cm^{-1} , i dues bandes a 874 i 728 cm^{-1} corresponents al mode vibracional bending que s'assigna als H fora de pla de l'anell aromàtic de l'**aan**.

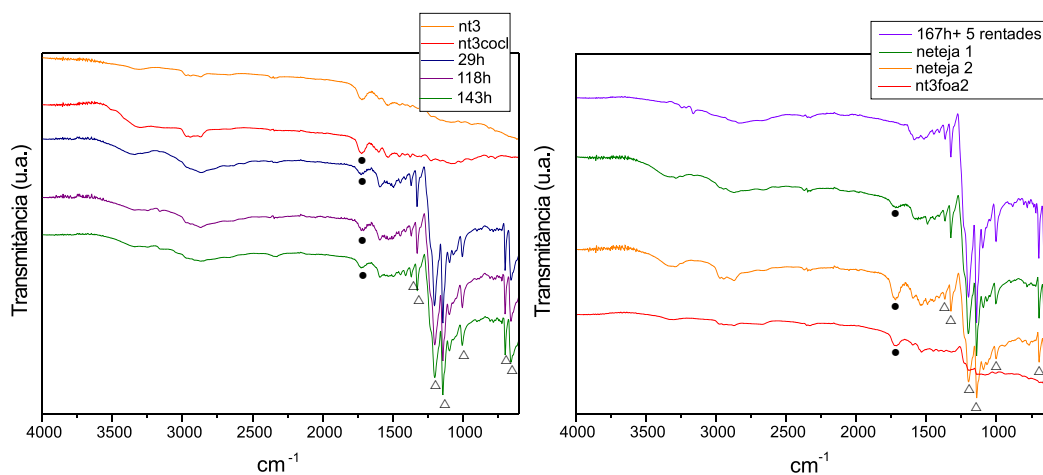


Figura 10.7. Seguiment per IR de la preparació de **nt3foa2**. El cercle, ●, indica la banda del carbonil característica dels SWNTs i els triangles, Δ, marquen els modes vibracionals propis de la 1-H, 1-H-pentadecafluorooctilamina.

10.2.2 Via 2: Funcionalització directa de nt3

L'assaig de fer reaccionar directament la molècula amb els nanotubs purificats es va intentar amb la 4-perfluorooctilanilina. L'objectiu era veure si la funcionalització dels nanotubs podia tenir lloc sense la necessitat de cap altre tractament.

La reacció va tenir lloc en estat sòlid entre 60 - 70 °C i després de 136 h de reacció cap dels IR de les mostres extretes té cap banda pròpia de la **pfa**, l'única senyal que hi ha és el carbonil dels nanotubs a 1720 cm^{-1} . Per confirmar que la reacció no havia funcionat es van realitzar anàlisis elementals i es va obtenir un 0 % de F. Per aquest motiu aquesta mostra no estarà més extensament caracteritzada en el Capítol 11.

Així doncs, sembla que és necessari activar els nanotubs oxidats per tal que la funcionalització pugui tenir lloc.

10.2.3 Via 3: Funcionalització de nt3p via clorur d'àcid

Tal i com s'ha dit al punt 8.2 on s'explica el pla de treball, es va decidir incorporar un tractament àcid per tal de veure si l'eliminació parcial dels metalls millorava d'alguna manera les funcionalitzacions dels nanotubs.

Així, no es pretenia optimitzar la purificació àcida, sinó que es van fer petits tractaments per veure'n el seu efecte. Aquests s'han explicat al punt 9.3 de Tractament àcid de **nt3**.

Primerament es va realitzar el tractament àcid i es va formar el clorur d'àcid dels SWNTs purs i posteriorment es va realitzar la funcionalització pròpiament dita. Aquesta última es va assajar amb la molècula fluorada 4-perfluorooctilanilina i el 2-aminoantracè.

Funcionalització dels SWNTs amb pfa. Preparació de nt3pfa4 i nt3pfa5

La molècula emprada per a la funcionalització va ser la 4-perfluorooctilanilina. Es van dur a terme dues reaccions, ambdues en les mateixes condicions experimentals.

La preparació de **nt3pfa4** va utilitzar els SWNTs **nt3p** per a formar el clorur d'àcid. Les primeres 41 hores la funcionalització va ser duta a terme en diclorometà a reflux, d'un total de 141 h de reacció i la temperatura de la reacció va ser de 60 °C. Els IR de les mostres extretes al llarg de la reacció mostren des d'un inici la presència de la molècula fluorada per les bandes C-F, i el carbonil dels nanotubs a 1720 cm⁻¹. L'IR del material final presenta aquestes mateixes bandes però amb una intensitat molt més petita.

Es va repetir la funcionalització emprant **nt3p**, obtenint el material **nt3pfa5**. La reacció també es va dur a terme en diclorometà a reflux les 19 primeres hores, fins a un total de 162 h. El seguiment per IR mostra el mateix comportament que per **nt3pfa4**.

En ambdós casos la funcionalització amida no ha tingut lloc, però les bandes C-F mostren la clara incorporació de les molècules fluorades en els SWNTs. Falta determinar com s'han incorporat.

Funcionalització dels SWNTs amb aan. Preparació de nt3aan2 i nt3aan3

La molècula emprada per a la funcionalització va ser el 2-aminoantracè. Per a la preparació de **nt3aan2**, es van utilitzar els nanotubs purificats **nt3p7** per a formar el clorur d'àcid. Aquest cop la funcionalització es va realitzar en etanol ja que la solubilitat de l'**aan** en etanol és més alta que en diclorometà. És coneguda la formació de l'èster a partir de la reacció del clorur d'àcid amb un alcohol [118],

per això es va voler veure si es formava l'èster corresponent, o contràriament, si la funcionalització tenia lloc igual que en les preparacions dels altres materials.

El seguiment per IR de la reacció mostra la banda de l'enllaç C=O invariable a 1720 cm^{-1} , senyalat amb una \bullet a la Figura 10.8. De l'**aan**, senyalat amb \triangle , es poden veure dèbilment la banda del N-H a 3323 cm^{-1} , i a freqüències baixes, 875 i 734 cm^{-1} , els modes vibracionals bending que s'assignen als H fora de pla de l'anell aromàtic, però no hi ha bandes que indiquin la formació de l'èster. L'èster hauria de presentar les següents bandes: el stretching simètric del C=O una banda intensa entre $1730 - 1650\text{ cm}^{-1}$, i el stretching asimètric de l'enllaç C-O, dues bandes molt intenses entre $1330 - 1050\text{ cm}^{-1}$ [119]. El dissolvent va ser evaporat finalment a les 160 hores, i la reacció va continuar a $160\text{ }^\circ\text{C}$ fins un total de 256 hores. L'aminoantracè lliure es va extreure en un Soxhlet en THF durant gairebé 7 dies. L'IR de **nt3aan2** presenta les mateixes bandes però amb una menor intensitat.

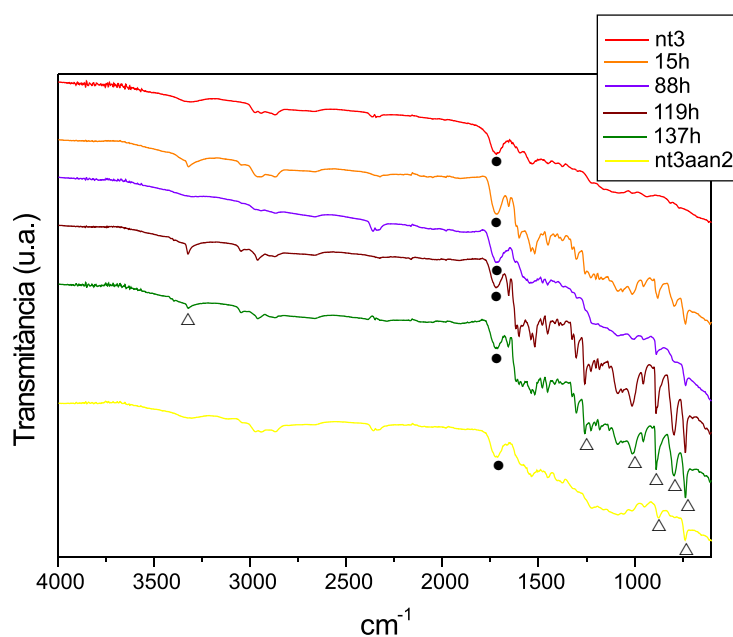


Figura 10.8. Seguiment per IR de la preparació de **nt3aan2**. El cercle, \bullet , indica la banda del carbonil característica dels SWNTs i els triangles, \triangle , marquen els modes vibracionals propis del 2-aminoantracè

Es va repetir la funcionalització emprant **nt3p8**, obtenint el material **nt3aan3**. El dissolvent emprat en aquest cas va ser el diclorometà, el reflux es va parar a les 72 hores i la reacció a les 165 hores. L'aminoantracè en excés es va extreure en un Soxhlet en THF durant gairebé 10 dies. El producte final presenta l'IR les mateixes bandes que **nt3aan2**.

Veient aquestes dues funcionalitzacions diferents amb l'**aan**, els resultats per IR mostren que independentment del dissolvent utilitzat a la reacció, té lloc la incorporació de les molècules.

L'IR de totes les funcionalitzacions descrites fins al moment, excepte la de **nt3pfa**, no dóna en cap cas senyals de la formació de l'amida ni de cap altre grup funcional. Per aquest motiu, es va pensar en una altra via de treball, que seria l'eliminació de la formació del clorur d'àcid.

10.2.4 Via 4: Funcionalització directa de nt3p

Com s'acaba de dir, l'última via sintètica assajada és la funcionalització directa dels nanotubs purificats per tractament àcid. Assumint que la formació de l'amida és molt més difícil sense la formació del clorur d'àcid, es va voler veure si sense fer aquest intermedi de reacció els resultats eren comparables a les altres funcionalitzacions realitzades.

Primerament es va realitzar el tractament àcid i posteriorment es va realitzar la funcionalització pròpiament dita. Aquesta última es va assajar amb les molècules fluorades 4-perfluorooctilanilina, la 2,4-*bis*(perfluorooctil)anilina i el 2-aminoantracè.

Funcionalització dels SWNTs amb pfa. Preparació de nt3pfa7

La molècula emprada per a la funcionalització va ser la 4-perfluorooctilanilina i per a la preparació de **nt3pfa7** es van emprar els SWNTs purificats **nt3p3**. La reacció es va dur a terme en diclorometà i aquest va ser evaporat a les 21 h de reacció, d'un total de 120 hores. Els IR de seguiment de la reacció mostren les bandes C-F de la **pfa**, en canvi, l'IR del producte final només mostra el carbonil dels SWNTs a 1720 cm^{-1} i la senyal dels C-F no és apreciable.

L'IR indica que la presència de la molècula fluorada s'ha perdut durant els diferents rentats realitzats a la mostra, de totes maneres, això no es pot confirmar fins a tenir els posteriors resultats de la resta de caracteritzacions.

Funcionalització dels SWNTs amb pf2a. Preparació de nt3pf2a i nt3pf2a2

La molècula emprada per a realitzar aquestes dues funcionalitzacions va ser la 2,4-*bis*(perfluorooctil)anilina.

El material **nt3pf2a** es va obtenir després de la funcionalització de **nt3p4** amb la **pf2a** en diclorometà a reflux les 24 primeres hores i fins a un total de 89. La reacció es va aturar abans que la resta de reaccions degut a la degradació de la **pf2a**. Donat que el punt de fusió de la **pf2a** és 41 - 44 °C, la reacció en sòlid es va dur a terme a 60 °C, ja que la temperatura ha d'ésser superior al punt de fusió i inferior a la temperatura d'oxidació determinada per ATG. L'eliminació de l'amina lliure es va realitzar amb acetona. A l'IR del material purificat només hi ha el carbonil dels SWNT a 1720 cm⁻¹ i s'observen dèbilment les senyals del C-F a 1200 i 1142 cm⁻¹.

Es va repetir la funcionalització emprant **nt3p5**, obtenint el material **nt3pf2a2**. La reacció es va dur a terme en diclorometà a reflux les 24 primeres hores i es va aturar a les 89 h per la mateixa raó que per la funcionalització anterior. L'IR final només s'observa amb clarietat el carbonil.

Funcionalització dels SWNTs amb aan. Preparació de nt3aan4

El producte **nt3p9** es va mesclar amb el 2-aminoantracè en diclorometà. Es va tenir la reacció a reflux les 24 primeres hores, i posteriorment a l'evaporació del dissolvent, la reacció va transcórrer a 160 - 170 °C fins un total de 165 hores. L'aminoantracè lliure es va extreure en un Soxhlet en THF durant aproximadament 7 dies. L'IR del producte final **nt3aan4**, mostra la banda corresponent al carbonil dels SWNTs a 1718 cm⁻¹ i dues bandes a 875 i 730 cm⁻¹ corresponents a modes vibracionals de l'**aan**.