

# Capítol 11

## Resultats i discussió

A continuació es presenten els resultats obtinguts de les diferents tècniques de caracterització emprades per a determinar el grau, el tipus i la localització de la funcionalització. S'han realitzat estudis de solubilitat de totes les mostres obtingudes així com també la seva caracterització.

### 11.1 Caracterització dels SWNTs funcionalitzats

Les tècniques analítiques emprades han estat utilitzades per a diferents finalitats: l'espectroscòpia Raman permet estudiar si l'estructura de les parets dels nanotubs ha estat modificada, permet determinar els diàmetres dels nanotubs de carboni i estudiar el grau de formes desordenades presents a la mostra. Aquesta mateixa informació la dona visualment el TEM, així com també informa de la seva morfologia. Les anàlisis elementals i els ATG aporten informació del grau de funcionalització, i els IR i l'XPS permeten identificar el tipus de funcionalització, i l'EELS permet identificar la localització de la funcionalització.

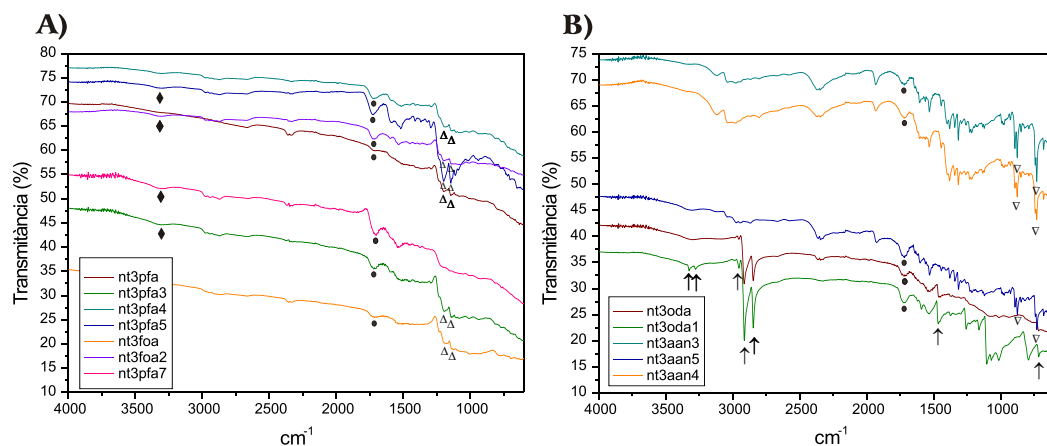
#### 11.1.1 Anàlisi per IR

El seguiment de les reaccions de funcionalització s'ha basat en la caracterització de les mostres per IR. En aquesta secció es presenten els millors IR dels SWNTs funcionalitzats un cop eliminada totalment l'amina lliure, Figura 11.1.

En el gràfic A hi ha representats els IR de les mostres funcionalitzades amb les molècules polifluorades. Es poden apreciar els modes vibracionals stretching de l'enllaç C-F (senyalat amb un triangle  $\Delta$ ) comuns tant en la **pfa** com la **foa**. Excepte la mostra **nt3pfa7** que no té aquestes dues senyals i la **nt3pfa5** on les senyals són de gran intensitat, totes les mostres tenen les bandes C-F molt febles, la qual cosa indica un baix contingut en amina.

L'IR de **nt3pfa5** pot fer pensar que encara hi han restes d'amina lliure si es compara amb els altres espectres i així explicar aquesta major intensitat de les bandes. Això es va descartar per dos motius: a l'ATG no es va observar cap pèrdua en pes corresponent a la **pfa** i més rentades amb altres dissolvents no van eliminar més amina que pogués estar en excés. Com es veurà posteriorment a l'apartat de l'anàlisi elemental, el material **nt3pfa5** és el que té un major contingut en fluor, sent aquesta una de les raons d'aquesta gran intensitat de les senyals C-F.

L'stretching del carbonil C=O propi de l'àcid carboxílic dels nanotubs de partida, es mostra invariable en totes les mostres als voltants de  $1720\text{ cm}^{-1}$  (senyalat amb un cercle  $\bullet$ ). Tímidament es veu la banda del -OH a  $3300\text{ cm}^{-1}$  també pertanyent al grup carboxílic (senyalat amb un diamant  $\diamond$ ).



**Figura 11.1.** Espectres d'IR (A) dels SWNTs-amines polifluorades, (B) dels SWNTs-amines no fluorades. Els cercles,  $\bullet$ , i diamants,  $\diamond$ , indiquen els modes vibracionals propis dels SWNTs; el triangles,  $\Delta$ , modes vibracionals propis de les molècules polifluorades; les fletxes,  $\uparrow$ , modes vibracionals de l'**oda** i els triangles,  $\nabla$ , modes vibracionals de l'**aan**.

En el gràfic B hi ha representats els IR de les mostres funcionalitzades amb molècules no fluorades. Com en el cas de les funcionalitzacions amb molècules fluorades hi ha la banda del carbonil pròpia dels SWNTs aproximadament a  $1720\text{ cm}^{-1}$  (senyalat amb un cercle ●). Les mostres SWNT-aan permeten identificar dues bandes als voltants de  $875$  i  $735\text{ cm}^{-1}$  corresponents als modes vibracionals bending dels H fora del pla de l'anell aromàtic de l'aan (senyalat amb un triangle ▽). Les mostres SWNT-oda presenten les següents bandes de l'oda: el mode vibracional stretching del C-H a  $2900$  i  $2850\text{ cm}^{-1}$  i l'stretching de l'enllaç N-H a aproximadament  $3300\text{ cm}^{-1}$  (senyalat amb un fletxa ↑).

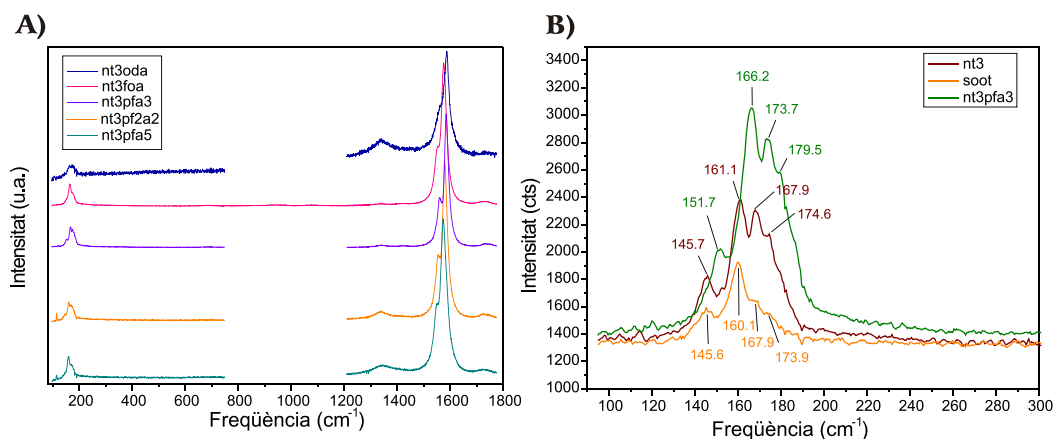
Els espectres d'IR no indiquen en cap cas la formació d'un enllaç amida, en canvi, confirmen en tots els casos la presència de les molècules emprades a la funcionalització per l'aparició de bandes pròpies d'aquestes. El fet de tenir el carbonil a una freqüència pròpia d'un àcid carboxílic,  $1720\text{ cm}^{-1}$ , va fer pensar dues coses: o bé la funcionalització covalent no ha tingut lloc o bé el grau de funcionalització covalent dels nanotubs és molt petit i per això no es veu reflectit en els IR. D'aquestes dues possibilitats es va creure que la més probable era pensar que l'enllaç covalent no s'havia format i que en realitat, s'havia realitzat una funcionalització per adsorció de les amines al sistema  $\pi$  aromàtic dels SWNTs.

Per aquest motiu es va decidir buscar una altra tècnica de caracterització per a determinar exactament el tipus de funcionalització present a les mostres, aquesta tècnica és l'XPS.

### 11.1.2 Anàlisi per Raman

Es van caracteritzar totes les mostres per Raman per tal de confirmar la presència dels nanotubs a partir de la identificació de les seves dues bandes característiques, el mode radial de respiració i el mode tangencial. Els SWNTs funcionalitzats amb aminoantracè no es van poder mesurar amb l'aparell de mesura convencional treballant a  $514.5\text{ nm}$  degut a la fluorescència de les mostres. Així doncs, queda pendent la seva mesura on s'haurà de buscar un Raman que treballi a la zona del proper infraroig per a poder obtenir els espectres corresponents.

A la Figura 11.2 A) es poden veure els espectres Raman representatius dels materials preparats. En tots ells s'observa la presència del mode radial de respiració i del mode tangencial, la qual cosa indica que l'estructura electrònica no es veu pertorbada per la incorporació de les amines. Però hi ha una diferència notable entre el primer espectre blau, que correspon a **nt3oda**, i la resta. Aquesta diferència ve donada per la banda a  $1350\text{ cm}^{-1}$  on la intensitat relativa respecte al mode tangencial és molt més gran que amb la resta. Aquest fet es constata amb els valors de la relació d'àrees que sistemàticament s'han anat realitzant amb totes les mostres, veure la Taula 11.1. Aquesta banda atribuïda fins ara a formes desordenades de carboni també es pot entendre com a formes desordenades o  $\text{C sp}^3$  de la xarxa hexagonal de les parets dels nanotubs. La introducció d'enllaços covalents implica convertir nombrosos carbonis  $\text{sp}^2$  a hibridacions  $\text{sp}^3$ , així doncs, aquesta banda és indicativa del grau de funcionalització dels nanotubs [70, 122]. Segons això, sembla tornar a trobar un comportament diferenciat entre els SWNTs funcionalitzats amb molècules polifluorades i les no fluorades. Tot i això, també s'ha de destacar que hi ha articles on s'afirma l'existència d'una funcionalització covalent i, en canvi, no observa cap diferència entre els espectres Raman dels nanotubs de partida i els funcionalitzats [60].



**Figura 11.2.** (A) Espectres Raman representatius dels nanotubs funcionalitzats. (B) Comparació de les freqüències dels modes radials de respiració de la mostra **soot**, **nt3** i **nt3pfa3**.

**Taula 11.1.** Àrea<sub>NT</sub>/Àrea<sub>C<sub>desor.</sub></sub> calculada per als SWNTs funcionalitzats.

Mostra	Àrea <sub>NT</sub> /Àrea <sub>C<sub>desor.</sub></sub>	Mostra	Àrea <sub>NT</sub> /Àrea <sub>C<sub>desor.</sub></sub>
<b>soot</b>	24.7	<b>nt3</b>	34.4
Funcionalització Polifluorats			
nt3pfa	12.4	nt3pfa5	16.4
nt3pfa3	66.5	nt3pfa7	22.3
nt3foa	92.9	nt3pf2a	19.5
nt3foa2	15.5	nt3pf2a2	9.7
nt3pfa4	16.4		
Funcionalització no fluorats			
nt3oda	6.9	nt3oda1	6.8

Es va estudiar la freqüència de la banda corresponent a les formes desordenades de carboni i en cap cas s'observa un canvi significatiu respecte les mostres de partida (**soot** i **nt3**). Cal recordar que l'estudi de purificació realitzat a la primera part d'aquesta tesi s'observaven desplaçaments d'aquesta banda relacionats amb la pròpia naturalesa de les formes de C presents.

També es van estudiar les freqüències del mode radial de respiració i no es van observar canvis que poguessin ser deguts a les funcionalitzacions. Es van representar gràfics com el B) de la Figura 11.2 per totes les mostres on es comparaven les freqüències dels RBM del **soot**, del **nt3** i del material preparat. En aquest cas està representat **nt3pfa3** i s'observa un augment de les freqüències de la mostra funcionalitzada tant respecte **nt3** com el **soot**, en canvi altres mostres no presenten variació o fins i tot presenten disminució. Per aquest motiu es pot dir que la funcionalització no és selectiva, és a dir, els nanotubs de diferents diàmetres no presenten reactivitat diferent.

S'ha calculat que les distribucions de diàmetres tenint en compte les interaccions entre SWNTs a les mostres de nanotubs funcionalitzats és d'1.38 - 1.74 nm.

### 11.1.3 Anàlisi elemental

Els resultats de les anàlisis elementals confirmen i quantifiquen la presència de matèria orgànica. El contingut variable en N de la mostra de partida **nt3** fa que el % en N no permeti afirmar la presència d'amines polifluorades. A més a més, el % en N de les mostres (que varia entre 0.56 i 1.79) no és molt diferent al de **nt3** (recordar que aquest variava entre 0.12 i 0.54). Per això, la funcionalització amb molècules polifluorades es veu confirmada per la presència de F i amb molècules no fluorades per elevats percentatges en N corresponents a l'amina.

El càlcul dels mmol d'amina final per g de mostra, el % en pes d'amina i la relació molar N/F s'ha realitzat a partir del contingut en N però tenint en compte l'adsorció de N que s'ha comentat a la secció de caracterització de **nt3** 9.2.2. La recta de regressió permet calcular el N inicial dels SWNTs, el qual s'ha restat al percentatge de N de les anàlisis elementals per fer els càlculs pertinents. La relació molar N/F experimental s'aproxima força bé a la teòrica, excepte per les mostres **nt3pfa7** i **nt3pf2a2**, la qual cosa sosté el càlcul del N de les amines tenint en compte el N inicial dels nanotubs calculat a partir de la recta de regressió.

A les funcionalitzacions amb molècules fluorades, els SWNTs incorporen entre 0.04 i 1.02 mmols d'amina, en canvi, amb amines no fluorades incorporen entre 1.41 i 3.95 mmols d'amina. Aquestes resultats concorden amb la caracterització per IR, en el qual les intensitats de senyal eren més petites en el cas dels SWNTs-amines polifluorades que en el cas dels SWNTs-amines no fluorades. També concorden amb el Raman, en el qual s'observava un augment de la intensitat de la banda a  $1350\text{ cm}^{-1}$  dels nanotubs funcionalitzats amb amines no fluorades i que s'atribuïa a una forta funcionalització.

El contingut d'amina dels materials SWNTs-aan mostren que les diferents vies de funcionalització emprades no difereixen entre elles, ja que el grau de funcionalització dels nanotubs no difereix significativament en funció de la via utilitzada.

El percentatge en pes ha d'ésser complementari amb l'anàlisi d'ATG, però aquest punt es discutirà més endavant en la secció corresponent de l'ATG.

Taula 11.2. Resultats de les anàlisis elementals realitzades a la mostra de partida **nt3** i SWNTs funcionalitzats.

Mostra	Relació molar NT*/amina (inicial)	mmol amina per g mostra (final)**	% pes amina	Anàlisi Elemental			Relació molar (N/F)	
				% C	% H***	% N	% F****	Experimental
nt3	—	—	—	~74	variable	variable	—	—
Funcionalització Polifluorats								
nt3pfa	3.8/1	0.57	29.1	56.0	1.26	0.81	16-18	1/16
nt3pfa3	3.6/1	0.66	33.5	59.5	1.16	1.10	18-20	1/5
nt3foa	4.0/1	0.74	29.6	65.0	1.18	1.30	17-19	1/13
nt3foa2	4.0/1	0.79	31.7	58.0	1.45	1.47	20-22	1/14
nt3pfa4	1.7/1	0.70	35.8	54.5	1.26	1.27	26-27	1/12
nt3pfa5	1.5/1	1.02	52.2	53.5	1.24	1.79	33-34	1/17
nt3pfa7	1.9/1	0.12	5.9	69.80	2.18	0.59	6	1/27
nt3pf2a	5.1/1	0.32	29.7	60.5	1.50	0.91	20-22	1/34
nt3pf2a2	5.2/1	0.04	3.9	66.48	2.16	0.56	6-7	1/75
Funcionalització no fluorats								
nt3oda	1/1.4	1.41	38.0	71.35	6.87	2.20	—	—
nt3oda1	1/1.15	1.61	43.5	68.30	7.38	2.48	—	—
nt3aan2	1.6/1	2.55	49.3	77.60	2.94	4.11	—	—
nt3aan3	2.2/1	3.95	76.4	69.43	4.06	6.14	—	—
nt3aan4	1.8/1	3.50	67.6	73.0	3.50	5.5	—	—
nt3aan5	4.3/1	2.90	56.1	73.79	3.56	4.66	—	—

\*considerant els mols de carboni.

\*\*mmol d'amina calculat a partir del contingut en N tenint en compte el N inicial de **nt3**.

\*\*\*límit inferior.

\*\*\*\*Interval numèric degut a una combustió incompleta provocada per la presència de metalls.

#### 11.1.4 Anàlisi per XPS

La determinació del tipus de funcionalització dels nanotubs es va intentar inicialment amb l'IR. Donat que l'objectiu era la formació de l'amida es buscava el desplaçament de la banda del carbonil per tal d'identificar-ne la seva presència. Cal recordar que segons els espectres d'IR l'enllaç amida no s'havia produït en cap dels materials preparats, però en canvi, l'IR confirmava la incorporació de les diferents molècules utilitzades gràcies a la identificació de bandes pertanyents a cada molècula.

L'XPS és una tècnica analítica que permet determinar la composició elemental de la regió superficial mesurada. A més a més, és molt sensible a l'entorn químic de cada àtom i concretament en el cas del N, les energies d'enllaç dels diferents grups funcionals incorporats al nitrogen es troben en un ampli rang d'energies. Això, permet distingir entre amines primàries, secundàries, terciàries, amides, imines, grups ciano, grups nitro, etc... És per aquest motiu que es va decidir caracteritzar les mostres per XPS per intentar discernir entre la funcionalització covalent, enllaç amida ( $R_1\text{-CO-NH-R}_2$ ), o la funcionalització per fisiadsorció, enllaç amina ( $\text{NH}_2\text{-R}$ ).

A la bibliografia hi ha molts estudis d'XPS realitzats sobre amines primàries, tot i això, es troba una gran dispersió de valors per un mateix tipus de grup funcional perquè les condicions experimentals afecten molt als resultats. A mode d'exemple per il·lustrar aquesta gran dispersió es presenta la Taula 11.3 on hi ha les energies d'enllaç (eV) dels nivells d'energia 1s del N d'un grup  $\text{-NH}_2$  en diferents compostos orgànics.

Un antecedent trobat a la bibliografia de l'ús de l'XPS en els treballs sobre nanotubs de carboni funcionalitzats es troba en una funcionalització per fluoració directa dels SWNTs (C-F). En aquest treball mesuren l'energia d'enllaç dels electrons F 1s del tetrafluoroetilè obtenint una energia d'enllaç de 687 eV i de la mesura dels nanotubs fluorats n'obtenen una energia de 691.5 eV. Conclouen que el F unit als nanotubs és més iònic que el F en el cas dels alquils fluorats.

Per ser rigorosos amb les mesures d'XPS es va decidir seguir una metodologia estricta que consistia en primer lloc en mesurar els patrons que continguessin l'enllaç amida i amina, i finalment les mostres de SWNTs sempre amb les mateixes



**Taula 11.3.** Energies d'enllaç (eV) dels nivells d'energia N 1s de grups -NH<sub>2</sub> en diferents compostos orgànics.

Compost	N 1s	Ref.
NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	398.8	[123]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	398.9	[124]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	399.4	[125]
C(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl	400.1	[126]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COOH	400.6	[127]
NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> OH	401.4	[128]

condicions experimentals.

Les mesures d'XPS dels nanotubs funcionalitzats es van realitzar utilitzant pastilles premsades. En canvi, la mesura del patró de l'amida era una pastilla formada per microcristalls d'EDT-(CONHMe)<sub>2</sub>. L'estratègia per poder mesurar l'energia dels electrons 1s del N d'una amina d'una molècula orgànica es basava en dipositar un tiol en una capa d'or, formant una SAM. Es va adquirir comercialment el 4-aminotiofenol (Aldrich) i es va preparar un substrat d'or a partir de l'evaporació d'aquest sobre una capa de mica recent exfoliada. Es va submergir el substrat d'or acabat de preparar, per tal d'evitar-ne la possible contaminació, en una solució 2 mM del tiol en etanol durant 2h i es va assecar abans de la mesura [129]. Gràcies a la gran afinitat dels tiols pel metall, per quimioadsorció s'aconsegueix crear una monocapa del tiol estable en UHV, permetent així mesurar l'energia del grup amino. En totes les mesures la referència d'energia és el pic C 1s a 284.8 eV.

La Figura 11.3 mostra els espectres d'XPS corresponents a la regió d'energia N 1s del patró de l'amida, del patró de l'amina, de la mostra **nt3oda1**, **nt3aan2** i **nt3pfa**.

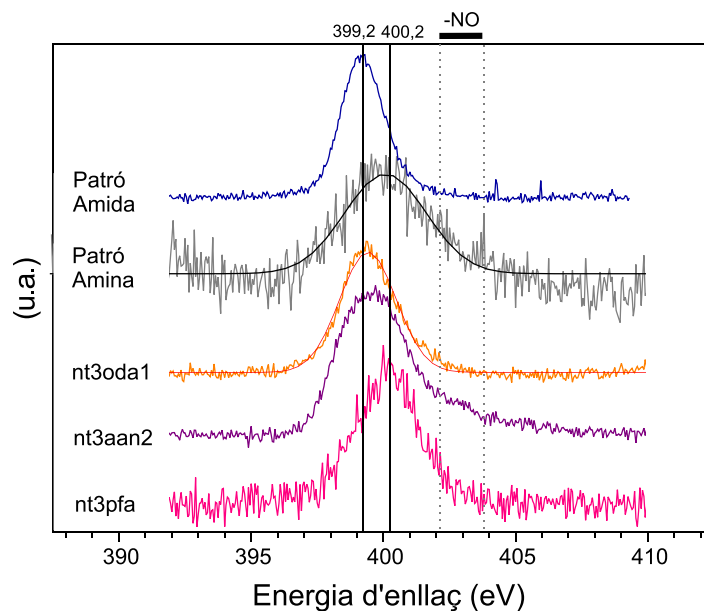
- L'espectre blau correspon al *patró amida*. S'hi pot distingir una única component a una energia d'enllaç de 399.2 eV.
- L'espectre gris correspon al *patró amina*, on també està representada la gaussiana per facilitar-ne la visualització del pic. S'hi distingeix una única component a una energia d'enllaç de 400.1 eV. La senyal té un gran soroll de fons (poca

intensitat de senyal) i és una gaussiana ampla degut a que la mesura és d'una monocapa desordenada de molècules sobre una capa policristalina rugosa d'or. La referència d'energia d'aquesta mostra és doble: el pic C 1s a 284.8 eV i l'Au 4f a 87.0 eV. A la bibliografia s'han trobat dues referències bibliogràfiques de mesures d'XPS d'amines que funcionalitzen SWNTs i aquestes confirmen que les energies d'enllaç de N1s de l'amina -NH<sub>2</sub> és de 400.2-400.4 eV [130, 131].

- L'espectre taronja de *nt3oda1* té una única component a una energia d'enllaç de 399.4 eV, indicant que els N presents al material formen part d'un enllaç amida.
- L'espectre lila de *nt3aan2* té dues components. La deconvulació permet veure un primer pic a uns 399 eV i un segon a 400 eV, la qual cosa significa la presència important de la funcionalització amida així com també una part que no està ho està. També s'ha de destacar l'aparició d'un petit pic entre 402-404 eV degut a l'enllaç nitro (N-O). La via de funcionalització d'aquests SWNTs va ser via 3, on prèviament a la reacció es van tractar els nanotubs àcidament amb HNO<sub>3</sub>. Totes les mostres mesurades que havien passat per un tractament àcid presenten amb diferent intensitat aquesta mateixa banda.
- L'espectre rosa de *nt3pfa* té una única component a una energia d'enllaç de 400.2 eV, coincidint amb l'energia del patró amina -NH<sub>2</sub>.

El fet de parlar d'una única component en el cas de *nt3oda1* i *nt3pfa* no implica que no hi pugui haver una petita contribució de l'altra component corresponent a l'altre tipus de funcionalització.

Les mesures d'XPS ens permeten afirmar l'existència de l'enllaç covalent amida gràcies a la mesura del patró corresponent. En canvi, la mesura del patró amina només permet confirmar l'existència d'un grup amina -NH<sub>2</sub>. Tot i això, parlarem a partir d'aquest moment del fenomen de fisisorció de les amines que no estan covalentment enllaçades als nanotubs. Aquesta afirmació la fem ja que els fets experimentals permeten assegurar l'eliminació completa d'amina lliure de tots els materials preparats i, a més a més, posteriors caracteritzacions de les dissolucions que a continuació es mostraran ho demostraran.



**Figura 11.3.** Espectres d'XPS corresponents a la regió d'energia del N 1s on els pics estan normalitzats als seus màxims. Les línies contínues indiquen les energies d'enllaç dels patrons a 399.2 eV i els 400.2 eV. Les línies discontinúes marquen la regió d'energies de l'enllaç del grup nitro N-O.

La Taula 11.4 presenta les energies d'enllaç dels nivells d'energia N 1s dels patrons i SWNTs funcionalitzats mesurats. Dels resultats s'extreu que la funcionalització amb molècules polifluorades, independentment del tipus de molècula, no permet funcionalitzar covalentment els nanotubs. En canvi, les molècules no fluorades presenten dos comportaments diferents: amb l'octadecilamina es forma l'enllaç covalent amida i amb l'aminoantracè hi ha presència tant del grup amida com del grup amina.

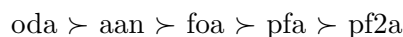
L'explicació d'aquest fet s'ha de buscar en la *basicitat* de les molècules emprades. La Taula 11.5 presenta els valors de pKa per diferents molècules orgàniques fluorades i no fluorades similars a les emprades en la funcionalització dels nanotubs. Concretament les molècules orgàniques triades no fluorades són l'etilamina i l'anilina; i les fluorades són la 1-H, 1-H,-trifluoroetilamina, la *o*-fluoroanilina i la *p*-fluoroanilina. Es pot fer una primera comparació dels valors de pKa entre les molècules fluorades i no fluorades, observant que les molècules que incorporen un o més F a la seva estructura tenen pKa més baixos que les seves corresponents estructures sense F, és

**Taula 11.4.** Energies d'enllaç (eV) dels nivells d'energia 1s del N dels patrons i SWNTs funcionalitzats.

Compost	N 1s (eV)
Patró amida	399.2
Patró amina	400.1
nt3pfa	400.2
nt3foa2	400.3
nt3oda1	399.4
nt3aan5	399.8
nt3aan2	399.5
nt3aan4	399.7

a dir, són menys bàsiques. Donada la gran electronegativitat de l'àtom de F aquest és un resultat esperat. Així doncs, es pot treure una primera conclusió que és que les molècules fluorades són menys bàsiques que les no fluorades.

Una segona comparació es pot realitzar dins del mateix grup de molècules fluorades, o bé, no fluorades. En ambdós casos s'observa que les amines aromàtiques són menys bàsiques que les amines alifàtiques. Donat que es desconeix el pKa de les molècules utilitzades a la funcionalització, aplicant aquest raonament descrit per la basicitat de les amines es pot preveure aquesta escala de basicitat:

**Taula 11.5.** Valors de pKa per diferents molècules orgàniques fluorades i no fluorades.

No fluorat	pKa	Ref.	Fluorat	pKa	Ref.
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	9.50	[132]	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	5.7	[133]
Anilina	4.6	[134]	<i>o</i> -fluoroanilina	2.96	[134]
			<i>p</i> -fluoroanilina	3.4	[134]

Aquesta escala de basicitat justifica els diferents tipus de funcionalització que s'han trobat. Les amines fluorades no són el suficientment bàsiques per a poder formar un enllaç covalent amb els SWNTs i simplement formen un complex donador-acceptor, ja que els nanotubs tenen un sistema aromàtic  $\pi$  que els converteix en bons

acceptors d'electrons i les amines són bones donadores d'electrons [67]. Les amines no fluorades formen l'enllaç amida desitjat, però la basicitat intermèdia d'un sistema aromàtic com l'aminoantracè fa que part simplement sigui adsorbit a la superfície del nanotub.

De les mesures d'XPS encara se'n pot treure més informació. Si es comparen les energies d'enllaç de les funcionalitzacions amb aminoantracè no s'observa cap diferència significativa. És a dir, les tres mostres presenten a la vegada funcionalització covalent i fisiadsorció. Això significa que la via de síntesi utilitzada no afecta al tipus de funcionalització final.

### 11.1.5 Anàlisi per ATG

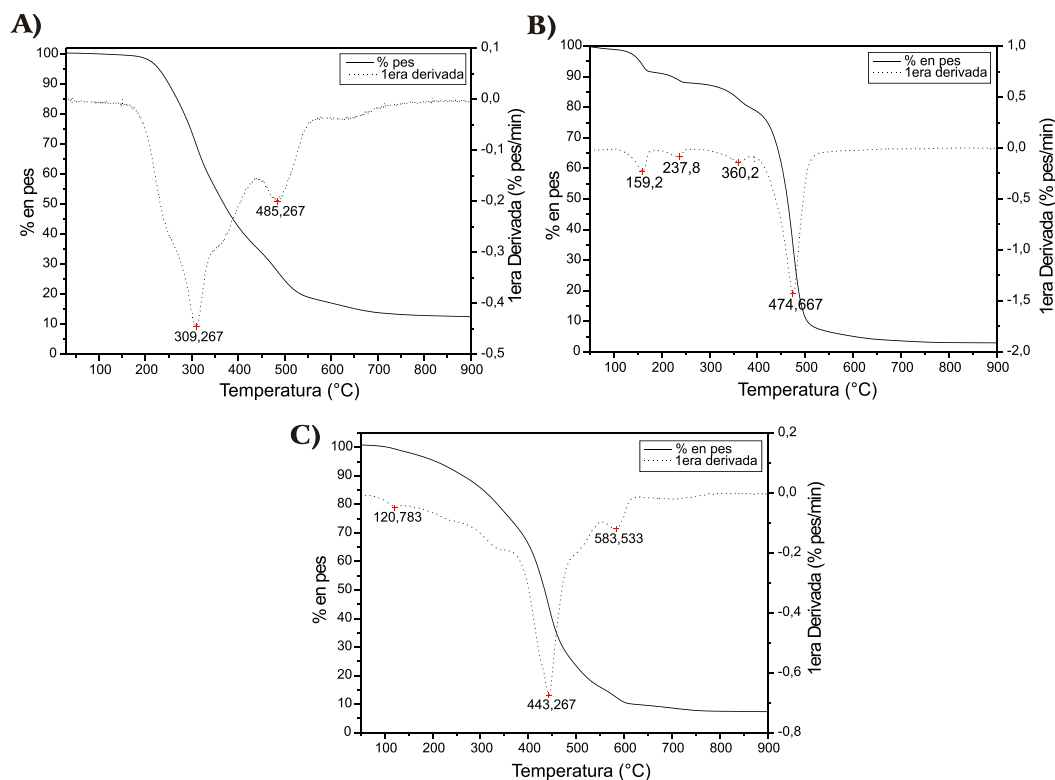
L'anàlisi termogravimètric ha d'ésser una tècnica complementària als resultats de % en pes d'amina calculat a partir de l'anàlisi elemental. Aquest fet no és així perquè a les termogravimetries que a continuació es presentaran no s'han pogut aïllar els diferents processos cinètics que tenen lloc tot i disminuir molt les velocitats d'escalfament de l'experiment (els ATG s'han provat de realitzar a 0.5 °C/min en atmosfera d'oxígen).

S'observen tres tipus de comportament diferenciats els quals alhora coincideixen amb els tres tipus de mostres trobades per XPS.

La Figura 11.4 presenta un primer gràfic (A) el qual correspon a la mostra **nt3oda1**, i és extensible a les mostres SWNTs-oda. La mostra és estable fins a 190 °C i a partir d'aquesta temperatura perd massa de forma continua. En la corba de la derivada hi ha dues descomposicions destacades: una primera a 309 °C i una segona a 485 °C, les quals s'assignen la primera a la pèrdua de l'octadecilamina i la segona a l'oxidació dels SWNTs. La temperatura de descomposició de l'octadecilamina és molt elevada en comparació amb la de l'oda lliure, la qual cosa és lògica si tal com indiquen els XPS l'amina està enllaçada covalentment sobre la superfície dels nanotub [135].

Un segon comportament assignable a les mostres SWNTs-aan es pot veure al gràfic (B) el qual correspon a la mostra **nt3aan5**. Hi ha diferents pèrdues de pes successives fins a l'inici de l'oxidació dels nanotubs a 430 °C. Hi ha una primera

pèrdua de pes d'un 9 %, una segona d'un 4 % i una tercera d'un 12 %. En total un 25 % en pes el qual queda molt allunyat del 56.1 % en pes d'amina calculat per l'anàlisi elemental. La presència d'amines quimioadsorbides i amines que no ho estan i de les quals no se sap quin percentatge correspon a cada una, porten a una cinètica complicada i difícil de resoldre per ATG. És lògic pensar que el percentatge en pes perdut correspon a l'amina no quimioadsorbida, donat que la interacció és molt més feble i no ha de presentar temperatures de descomposició molt diferenciades amb les corresponents lliures.



**Figura 11.4.** ATG realitzats en aire de: (A) **nt3oda1**, (B) **nt3aan5** i (C) **nt3foa**.

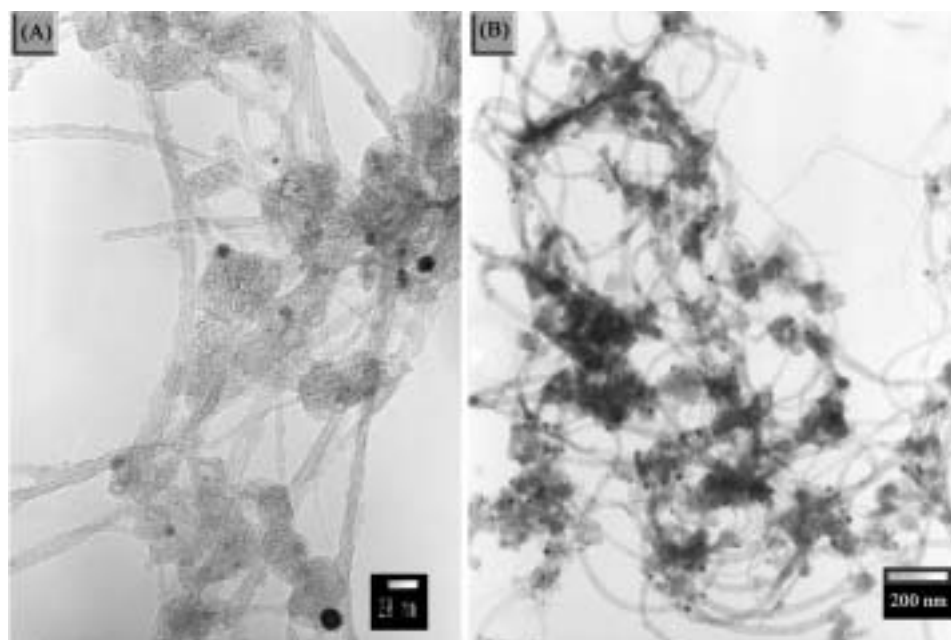
L'últim comportament correspon a les mostres SWNT-amines polifluorades, i es pot veure al gràfic (C) pertanyent a la mostra **nt3foa**. Hi ha una pèrdua en pes de forma continua des de l'inici de l'escalfament de les mostres (des dels 50 °C aproximadament) i la derivada presenta un petit procés a 120 °C assignable a la

descomposició de la **foa**. Aquesta temperatura és molt propera a la descomposició de la **foa**, la qual cosa és lògica si la molècula està fisisorbida ja que aquesta és una interacció electrònica dèbil. A més a més està d'acord amb els resultats obtinguts per XPS.

### 11.1.6 Imatges de TEM i HRTEM

La caracterització per TEM de totes les mostres va permetre observar tres tipus de morfologies diferents.

El primer tipus presenta morfologies semblants a les mostres de partida **soot** i **nt3**. Es veu un nombre molt elevat de nanotubs agregats en feixos relativament estrets: entre 5 - 12 nm de diàmetre per la mostra **nt3foa2**, imatge (A) de la Figura 11.5; entre 13 - 37 nm per la mostra **nt3pfa**, imatge (B). A la vegada els SWNT es troben mesclats amb les formes desordenades de carboni i els metalls. Les mostres que presenten aquesta morfologia són les preparades per la via 1.

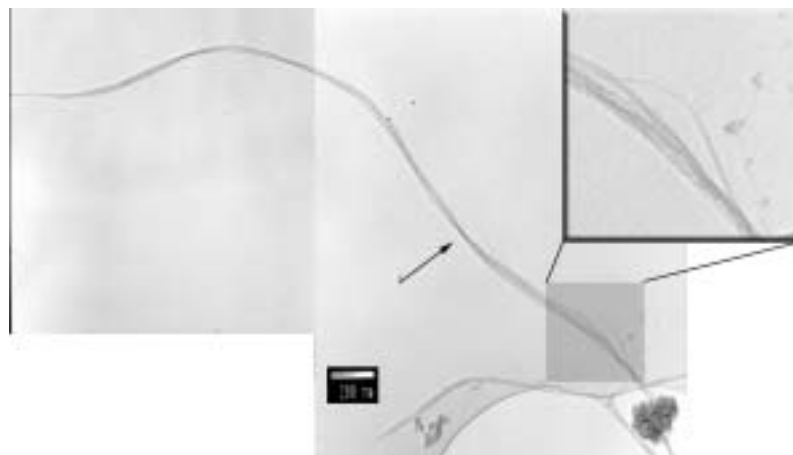


**Figura 11.5.** Imatges de TEM de les mostres: (A) **nt3foa2** i (B) **nt3pfa**.

En el segon tipus, els feixos de nanotubs són molt gruixuts, llargs i es presenten

aïllats per tota la reixeta. Totes les mostres que presenten aquesta morfologia corresponen a les mostres que han estat tractades àcidament abans de la funcionalització, és a dir, les mostres pertanyents a la via 3 i 4. La Figura 11.6 mostra la composició de dues micrografies de **nt3pf2a** per ressaltar la llargada i aïllament dels nanotubs. Aquest feix té una llargada mesurada en aproximadament  $3.7 \mu\text{m}$  i un diàmetre de l'ordre de 22 a 54 nm. A l'ampliació es pot veure que els diferents nanotubs que formen el feix i marcat amb una fletxa hi ha una zona on el nanotub està doblegat.

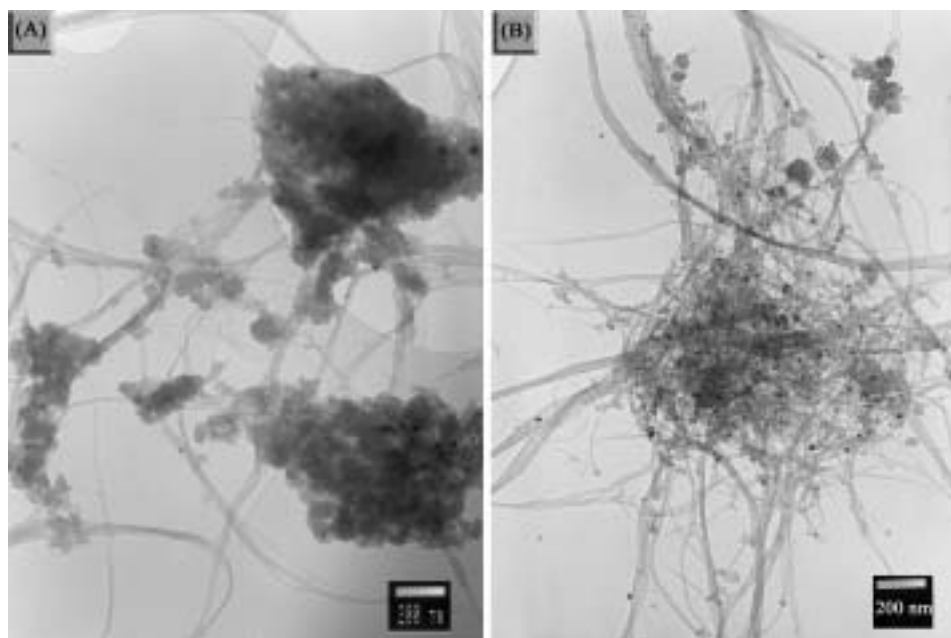
També hi ha presència d'agregacions de material on es concentren nanotubs i formes desordenades de carboni. Els metalls no eliminats durant el tractament àcid s'observen amb dificultat en aquestes agregacions, però s'han de localitzar en aquests punts perquè no es troben en altres zones de la reixeta. Dues imatges representatives es poden veure a la Figura 11.7, on s'observen aquestes agregacions i com en neixen d'elles els nanotubs. La imatge (A) és de la mostra **nt3pfa5** i la (B) de **nt3pfa4**.



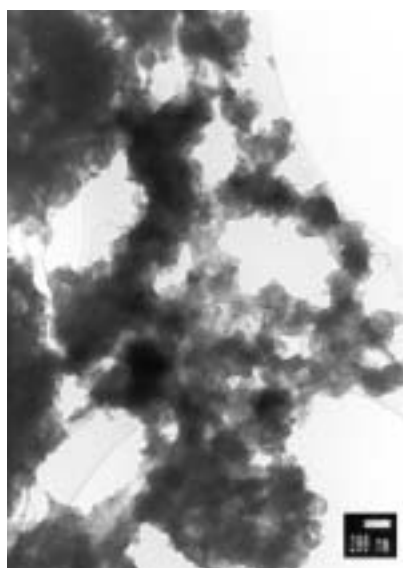
**Figura 11.6.** Imatge de TEM d'un feix de nanotubs de la mostra **nt3pf2a** amb una llarga d'aproximadament  $3.7 \mu\text{m}$  i diàmetres de l'ordre de 22 a 54 nm.

El tercer tipus correspon als SWNTs funcionalitzats amb octadecilamina i aminoantracè, independentment de la via utilitzada en la seva preparació. La incorporació d'una gran quantitat d'amina com ja s'ha vist en els resultats dels anàlisis elementals fa que les estructures tubulars típiques dels nanotubs no siguin visibles. A la Figura 11.8 s'exemplifica aquest tipus de mostres amb una imatge de la mostra **nt3oda**.





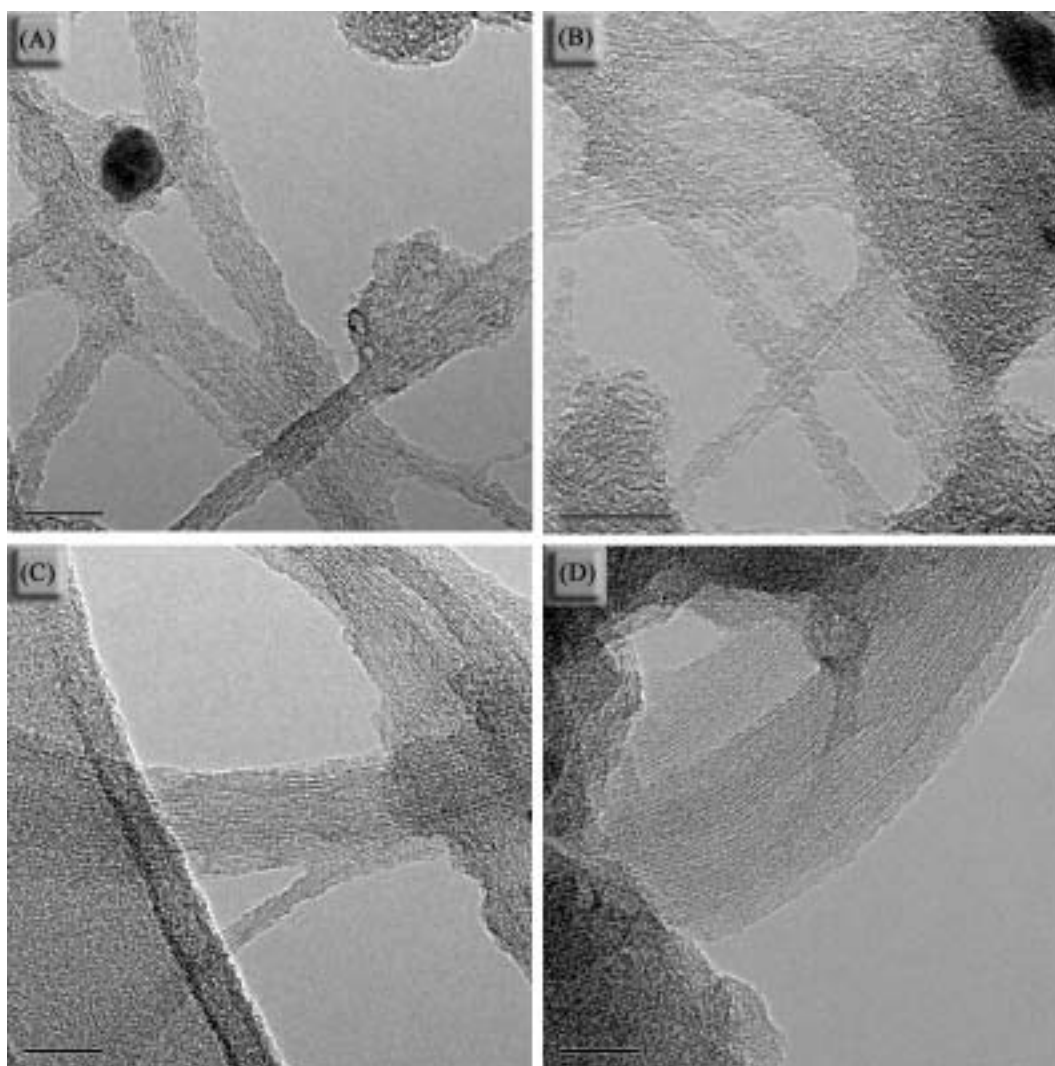
**Figura 11.7.** Imatges de TEM de les mostres (A) **nt3pfa5** i (B) **nt3pfa4**.



**Figura 11.8.** Imatge de TEM de la mostra **nt3oda** representativa de totes les funcionalitzacions realitzades amb octadecilamina i aminoantracè.

Les mostres també van ser observades per HRTEM. Les imatges que es mostren a la Figura 11.9 corresponen a (A) **nt3foa2** i (B) **nt3pfa3**, del primer tipus descrit; (C) **nt3pfa4** i (D) **nt3pfa5** del segon tipus descrit.

Aquestes imatges corroboren el que s'ha vist amb el TEM, el primer tipus de nanotubs tenen distribucions de diàmetres estretes: la imatge (A) té feixos de 10 - 13 nm i la (B) de 4 - 6 nm. En ambdues fotografies es poden discernir els nanotubs individuals que formen els feixos i es veu un recobriment de formes desordenades de carboni sobre els feixos de SWNTs. En canvi, el segon tipus són feixos molt més gruixuts: a la imatge (C), el feix transversal que es divideix en dos, té un diàmetre de 30 nm i a la D el feix és 64 nm.



**Figura 11.9.** Imatges d'HRTEM de (A) nt3foa2 (B) nt3pfa3 (C) nt3pfa4 (D) nt3pfa5.

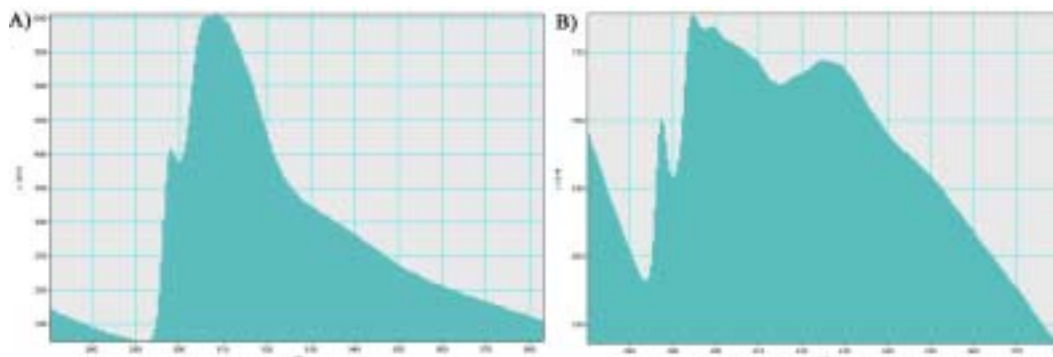
### 11.1.7 Caracterització per EELS

Un cop determinat el tipus de funcionalització de les mostres, falta estudiar-ne la seva localització. L'EELS, tècnica complementària a la microscòpia electrònica de transmissió, permet identificar i quantificar els elements presents en un punt local de la mostra, i aprofitant el mode filtrat d'imatge permet obtenir-ne la seva distribució espacial. A la bibliografia s'han trobat dos articles que utilitzen aquesta tècnica per a caracteritzar nanotubs funcionalitzats [136, 137].

Es van estudiar per EELS aquells SWNTs que la seva morfologia permetia distingir dues zones morfològicament d'interès en les quals es pot localitzar el grup funcional: els nanotubs i les zones de material agregat. Així doncs, no té sentit realitzar l'EELS a les mostres d'**oda** i **aan** donat que la forma amorfa que tenen indica presència d'amina per tot arreu.

Tot i les grans possibilitats d'aquesta tècnica, la quantificació dels elements que a continuació es presentarà té un valor qualitatiu. La primera raó per justificar aquesta afirmació és deguda a una de les grans limitacions d'aplicació d'aquesta tècnica. Per a l'obtenció dels espectres en zones de pocs nanòmetres el feix s'ha de concentrar sobre aquesta zona, augmentant molt la intensitat local del feix i per tant la irradiació, i això fa que moltes mostres no siguin estables i descomponen. Quan la zona analitzada de la reixeta era un únic SWNT, s'observava com el pic corresponent al C (a 284 eV) de l'espectre EELS tenia la forma corresponent al carboni amorf, espectre A) de la Figura 11.10. Es va poder comprovar que era carboni amorf realitzant l'espectre de les membranes de les reixetes compostes de carboni amorf i comparant l'espectre amb una base de dades [138]. La forma del pic del C pròpia dels SWNTs es trobava al fer l'anàlisi de les zones de material agregat, espectre B), i els espectres obtinguts són consistents amb els que es troben a la bibliografia [6].

El segon motiu és degut a que els percentatges de les quantificacions realitzades no sumen el 100 %. Creiem que aquest fet el propicia la comparació de molts elements per fer la quantificació, donat que quan es comparen únicament dos o tres elements aquest error de software no es produeix.

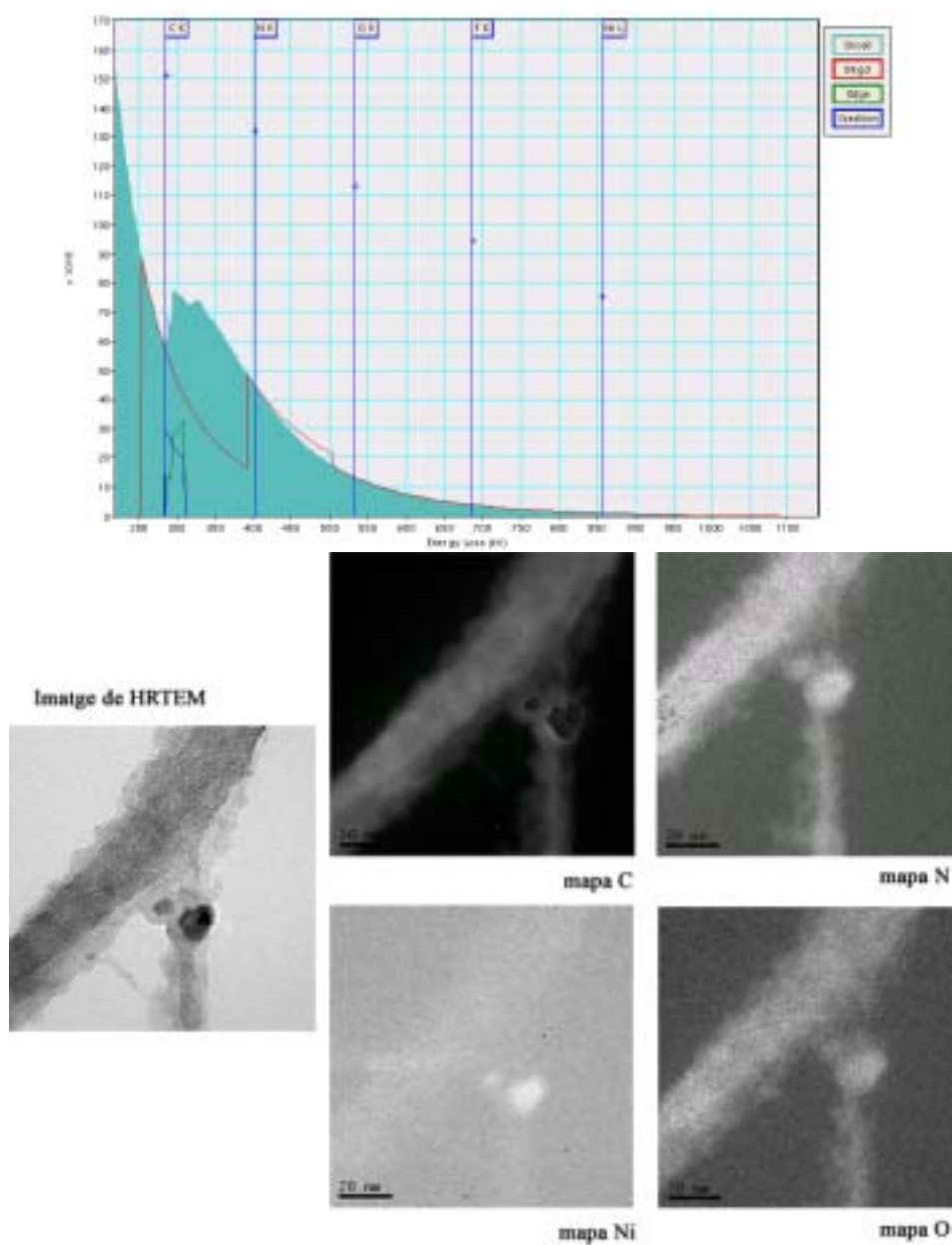


**Figura 11.10.** Espectres d'EELS corresponents a la regió d'energia del C de: (A) SWNTs i (B) zones de material agregat.

Les mostres estudiades van ser el **soot**, el **nt3p** i diferents nanotubs funcionalitzats amb molècules polifluorades. Amb el microscopi d'HRTEM primer es busca la regió de la reixeta d'interès i després es fa l'anàlisi d'EELS. Així, com ja s'ha dit anteriorment, per cada mostra es van realitzar anàlisis de dues regions: sobre els SWNTs i sobre les zones de material agregat. Un exemple d'un espectre obtingut en una regió de material agregat de la mostra **nt3foa2** es pot veure a la Figura 11.11 on s'indiquen les energies dels diferents elements quantificats.

També es va estudiar la distribució espacial dels elements trobats amb el mode filtrat d'energies. A mode d'exemple a la Figura 11.11 també hi ha una imatge d'HRTEM d'un nanotub de la mostra **nt3pfa4** i els mapes dels elements quantificats. La interpretació d'aquests mapes és doble: la primera és veure la distribució espacial dels elements i la segona és quantificar un element en funció del diferent contrast a la imatge. Així, en aquesta imatge la distribució dels elements és homogènia, excepte pel Ni, que es troba localitzat en una petita zona que justament coincideix allà on hi ha defecte de C.

La posició dels pics de l'espectre EELS permet identificar els següents elements: C a 284 eV, N a 401 eV, O a 532 eV, F a 684 eV i Ni a 855 eV. Un cop feta la quantificació de totes les mostres s'obtenen els resultats que es presenten resumits a la Taula 11.6.



**Figura 11.11.** Espectre d'EELS d'una zona de material agregat de la mostra **nt3foa2** i distribució espacial dels elements trobats en un nanotub de la mostra **nt3pfa4**.

D'aquests valors el primer fet més rellevant és veure com en tots els casos no hi ha detecció de F quan s'analitza un SWNT i en canvi, sí que se'n detecta a la zones de material agregat. Aquest fet posa en evidència que els grups funcionals es troben en aquestes zones de forma amorfa.

La interpretació d'aquests resultats és que les zones de material agregat estan formades bàsicament per nanotubs funcionalitzats, però aquí també s'hi troben localitzades les formes desordenades de carboni i les restes de metalls, ja que gairebé no s'observen en altres llocs. Així, la presència de les molècules orgàniques són les responsables de veure aquestes regions amb una forma amorfa. Si es comparen aquestes zones de material agregat amb les mostres SWNTs-oda o SWNTs-aan es troba que la morfologia és la mateixa però a una escala molt més reduïda degut a que la incorporació d'amina és molt menor pel cas dels SWNTs-amines polifluorades.

El percentatge en N no s'ha agafat com a referència de la localització de la funcionalització ja que les anàlisis elementals mostren que els nanotubs de partida ja contenen N. Tot i això, no trobem explicació a detectar N en els SWNTs i no en canvi en les zones de material agregat. Respecte als altres elements, com era esperable el C és l'element majoritari i la presència de Ni depèn de si s'ha seleccionat una regió que conté metall o no. El valor numèric de cada element, com s'ha dit inicialment, únicament és qualitatiu.

## 11.2 Proves de solubilitat

Les solubilitats dels SWNTs preparats es va estudiar en diferents dissolvents. En realitat, l'estudi es va basar en l'observació de la sedimentació gradual del sòlid després de deixar la solució immòbil durant un llarg període de temps.

Les dissolucions van ser preparades sistemàticament dispersant 1 mg de mostra en 4 ml de dissolvent i per ajudar a la dispersió es va aplicar 1 min d'ultrasons. Posteriorment es van deixar els vials en complet repòs durant un màxim de dos mesos i passat aquest temps, el qual es va considerar que era suficient per obtenir una suspensió estable, es retirava el dissolvent que contenia el sòlid en dispersió deixant en el vial el llit de sòlid sedimentat. No s'han calculat les concentracions finals perquè

Taula 11.6. Resultats de la quantificació realitzada per EELS.

Mostra	Quantificació SWNTs						Quantificació agregats					
	%C	%N	%O	%F	%Ni		%C	%N	%O	%F	%Ni	
soot	97.33 ±13.6	0	3.63±0.5	0	0.16±0							
	80.11±10.4	1.53±0.2	18.57±2.4	0	0							
nt3p	94.04±12.9	0.35±0.1	6.47±0.9	0	0							
	90.19±12.2	0.74±0.1	9.06±1.2	0	0	92.59±12.6	0	8.21±1.1	0	0	0	
nt3pfa3	93.13±12.7	1.25±0.2	3.78±0.5	0	1.91±0.3							
						95.56±13.2	0	1.60±0.2	2.84±0.4	0	0	
nt3foa2	74.59±9.4	1.91±0.3	15.40±1.9	0	9.64±1.2							
						92.63±12.6	0	4.67±0.6	3.22±0.4	0.85±0.1		
nt3pfa4	93.80±12.9	0.55±0.1	5.80±0.8	0	0.06±0							
	90.77±12.3	0.89±0.1	6.34±0.9	0	2.00±0.3	99.17±14.0	0	5.00±0.7	0.20±0	0.68±0.1		
nt3pf2a	95.84±13.3	0.15±0	3.92±0.5	0	0.17±0							
	95.37±13.2	0.56±0.1	6.58±0.9	0	0.31±0	93.72±12.9	0	6.46±0.9	0.26±0	0.62±0.1		
						92.60±12.6	0	5.72±0.8	1.47±0.2	0.42±0.1		
						96.47±13.4	0	2.31±0.3	2.06±0.3	0.30±0		
						96.91±13.5	0	2.56±0.4	1.66±0.2	0.17±0		



no ho permetia el pes final residual  $\leq 1$ mg, però la màxima concentració possible és de 0.25 mg/ml. Els dissolvents utilitzats van ser: DMF, un alcohol (EtOH), un èter (Et<sub>2</sub>O), un clorat (CHCl<sub>3</sub>) i un fluorat (FC-77). Els SWNTs funcionalitzats amb aminoantracè també es van dispersar en THF i hexà.

S'han realitzat seguiments fotogràfics diaris de les diferents evolucions realitzades amb solucions dels SWNTs funcionalitzats. A mode d'exemple a continuació a la Figura 11.12 s'exemplifica un recull fotogràfic d'algunes mostres dissoltes en DMF o EtOH, on s'observa com algun dissolvent es va aclarint degut a la sedimentació del sòlid.

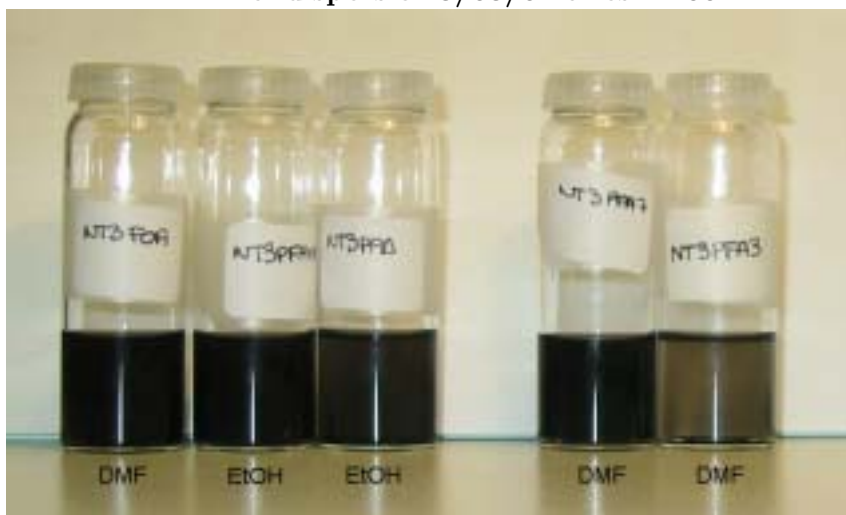
La Taula 11.7 presenta els temps que el sòlid dispersat ha estat en solució, és a dir, el temps total que ha tardat el sòlid en sedimentar.

**Taula 11.7.** Proves de solubilitat realitzades amb els SWNTs funcionalitzats preparats.

	DMF	EtOH	Et <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub>	FC-77	Hexà	THF
nt3pfa	2 mesos	2 mesos	†	3 h	3 dies	—	—
nt3pfa3	2 mesos	2 mesos	†	3 dies	7 h	—	—
nt3foa	2 mesos	†	†	3 h	7 h	—	—
nt3foa2	20 dies	15 h	†	2 dies	9 h	—	—
nt3pfa4	2 mesos	2 mesos	†	1 mes	7 h	—	—
nt3pfa5	2 mesos	15 h	7 dies	2 mesos	2 h	—	—
nt3pfa7	2 mesos	‡	†	‡	7 h	—	—
nt3pf2a	2 mesos	2 mesos	†	15 h	†	—	—
nt3pf2a2	2 mesos	2 mesos	†	†	†	—	—
nt3oda	†	†	2 mesos	2 mesos	†	—	—
nt3oda1	†	†	2 mesos	2 mesos	†	—	—
nt3aan2	3 h	3 h	†	3 h	†	†	3 h
nt3aan3	10 h	10 h	†	10 h	†	†	10 h
nt3aan4	3 h	3 h	†	3 h	†	†	3 h
nt3aan5	10 h	10 h	†	10 h	†	†	10 h
†Dispersió dels SWNTs no estable.							
‡Proves de solubilitat no realitzades per falta de mostra.							

Aquests resultats indiquen que s'han aconseguit funcionalitzar i solubilitzar amb èxit nanotubs de carboni. Hi ha dos tipus de comportament, el primer és aquell que inicialment el sòlid no permet obtenir una dispersió estable de SWNTs, indicat

Inici dispersió: 3/03/04 a les 11.00 h



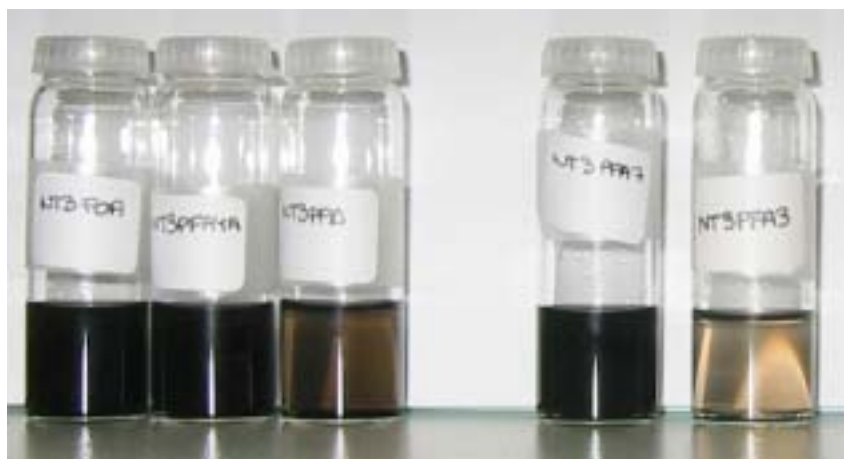
9 dies



12 dies



15 dies



19 dies



22 dies



1 mes i 4 dies



1 mes i 10 dies



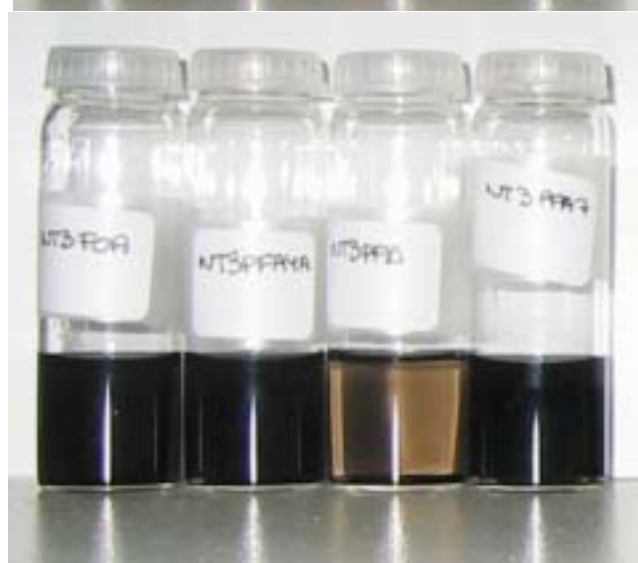
1 mes i 13 dies



1 mes i 17 dies



1 mes i 25 dies



2 mesos

**Figura 11.12.** Seguiment fotogràfic de l'evolució amb el temps de la sedimentació d'algunes mostres de SWNTs funcionalitzats dispersats en DMF o EtOH.

amb una †, i l'altre és aquell que de la dispersió s'obté una dissolució negrosa més o menys opaca i que al llarg del temps el sòlid negre va sedimentant més o menys ràpidament.

Quan es prova de dispersar nanotubs impurs o purificats el que s'observa és una ràpida sedimentació de tot el material. Aquest fenomen troba la seva explicació en la gran tendència a agregar-se que tenen els nanotubs de carboni, la qual cosa explica en gran part la seva insolubilitat. Amb aquests resultats podem dir que la incorporació de molècules orgàniques, independentment del tipus de funcionalització, permet obtenir amb èxit dissolucions estables de SWNTs.

Els resultats mostren com *dissolvents poc polars* com l'èter i el cloroform formen solucions estables que varien entre poques hores i com a molt una setmana amb els SWNTs-amines polifluorades. En canvi, estableitzen amb èxit aquelles mostres funcionalitzades amb **oda**, ja que contenen llargues cadenes alifàtiques.

Els *dissolvents polars* com la DMF i l'EtOH solubilitzen amb èxit els SWNTs-amines polifluorades, i en canvi, no dispersen els SWNTs-oda.

No s'ha obtingut una dissolució estable amb cap dels materials preparats amb molècules polifluorades i utilitzant com a *dissolvent fluorat* FC-77 degut a la repulsió entre cadenes fluorades que afavoreix l'agregació del material. En aquest dissolvent degut a la seva densitat no hi ha sedimentació del material, sinó flotació.

Els *SWNTs-aan* inicialment ja van tenir una peculiaritat respecte les altres dissolucions. A l'inici de la dispersió les dissolucions adquirien diferent coloració característica de l'**aan** depenent del dissolvent emprat (de color verdós a marronós) que un cop tot el sòlid va estar precipitat mantenien. En canvi, totes les altres dissolucions preparades, un cop precipitat el sòlid el dissolvent era incolor i completament transparent. Els temps que indica la taula és el necessari per a que el sòlid sedimenti, tot i això la dissolució restant és una dissolució estable de nanotubs solubilitzats. Aquest fet es discutirà més endavant, a la següent secció de caracterització de les dissolucions de SWNTs 11.3.

Així, la dispersió estable dels nanotubs és possible i s'ha de buscar a través d'un dissolvent que ajudi a solvatar les amines que funcionalitzen els nanotubs, de manera que n'eviti la seva agregació i conseqüent sedimentació del material.

### 11.3 Caracterització de les dissolucions de SWNTs

També era d'interès caracteritzar les dissolucions estables obtingudes de SWNTs. Aquesta part es va emprendre a la recta final d'aquesta tesi, de manera que hi ha certes caracteritzacions que encara s'han d'acabar de resoldre, com és el cas del RMN de protó i el Raman en dissolució. Tot i això, les mostres es van caracteritzar per UV-Vis i per TEM.

Es van intentar realitzar espectres d'RMN de protó de les dissolucions obtingudes amb les molècules polifluorades. En cap dels espectres obtinguts hi havia senyals corresponents als protons de les molècules orgàniques. Tot i que hi ha articles que atribueixen aquest fet a que no hi ha amina lliure als materials preparats [60], en el nostre cas vam considerar que el fet de tenir dispersions estables en lloc de dissolucions reals era la raó per no observar senyals en els espectres de RMN.

S'ha de remarcar que falten per analitzar les dissolucions obtingudes de **nt3oda** i **nt3aan**, però està prevista la seva realització en la major brevetat.

També es van intentar caracteritzar les dissolucions per Raman en dissolució a 514.5 nm. El mateix problema de fluorescència que es va tenir amb els SWNTs funcionalitzats amb **aan** va aparèixer a l'hora d'enregistrar els espectres Raman de les dispersions. Tot i que les molècules orgàniques que funcionalitzen els nanotubs no són fluorescents, va aparèixer la interferència de la fluorescència que podia venir tant de la mostra com d'altres espècies presents a la dissolució. Es van poder obtenir espectres Raman però impracticables per extreure'n informació.

Així, també queda pendent la mesura de les dispersions obtingudes amb un Raman que treballi a la zona del proper infraroig.

#### 11.3.1 Espectroscòpia d'UV-Vis i de Fluorescència

Les propietats electròniques de les dissolucions de SWNTs funcionalitzats amb molècules polifluorades o **oda** van ser estudiades per espectres d'absorció d'UV-Vis en dissolució. Cap dels espectres enregistrats mostra bandes característiques de les transicions electròniques dels nanotubs de carboni semiconductors.

També s'ha de dir que a part de mesurar els espectres en dissolució, anteriorment s'havien intentat enregistrar sense èxit els espectres de les mostres de partida (**soot** i **nt3**) en dissolució, pastilles de KBr i en capes fines de SWNTs dipositades sobre quars. En canvi, a la bibliografia es troben nombrosos exemples d'espectres UV-Vis on es comparen els obtinguts dels nanotubs purs i els funcionalitzats i on s'observen diferents tipus de comportaments.

Un primer comportament és la pèrdua de les bandes d'absorció característiques dels SWNTs un cop els nanotubs s'han funcionalitzat [70–72]. Aquest fet s'interpreta com que la funcionalització covalent és una modificació que localitza els electrons, trencant l'extensa conjugació  $\pi$  i fent desaparèixer totes les transicions.

Un altre comportament es descriu com que la funcionalització fa aparèixer noves absorcions que són indicatives de l'alteració del sistema  $\pi$  [73], o bé no s'observen variacions en l'absorció dels nanotubs [76], o bé s'observa una petita disminució d'intensitat de les bandes presents a l'espectre [60].

Les dissolucions obtingudes de SWNTs-aan, com ja s'ha comentat, van ser dissolucions completament transparents de colors variants en funció del dissolvent emprat, veure la fotografia de la Figura 11.13. Degut a les propietats de fluorescència de la molècula de l'aminoantracè i que les dissolucions tenien color, es van caracteritzar primer realitzant els espectres d'absorbància i posteriorment els d'emissió.



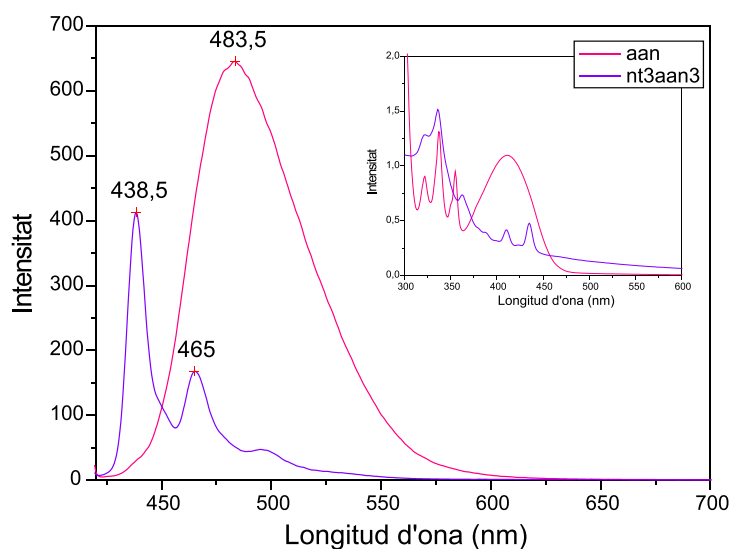
**Figura 11.13.** Dissolucions estables de **nt3aan3** i **nt3aan5** en DMF, THF, EtOH i  $\text{CHCl}_3$ .

A la bibliografia es poden trobar alguns articles on funcionalitzen nanotubs amb compostos fluorescents [59, 65, 67, 73, 139]. La interacció intermolecular ja sigui del tipus iònica, covalent o d'adsorció entre un SWNT i la molècula orgànica fluorescent es presenta a la caracterització per fluorescència com una modificació de l'espectre



d'emissió de la molècula fluorescent. Aquesta modificació la mostren com a evidència d'una funcionalització amb èxit.

La Figura 11.14 mostra els espectres d'emissió del 2-aminoantracè lliure i dels nanotubs funcionalitzats **nt3aan3**. Amb una longitud d'ona d'excitació de 410 nm i enregistrant els espectres en THF, es troba que l'espectre d'emissió de l'**aan** té un màxim característic a 483 nm. En canvi, el **nt3aan3** té dues emissions, una té el màxim a 738.5 nm i l'altra a 465 nm. El fet d'observar desplaçaments de la banda de l'**aan** és esperat si ens basem en la modificació electrònica que provoca la funcionalització. Però en canvi, aquí es passa de tenir un màxim d'emissió a tenir-ne dos. Aquestes dues emissions les interpretem com la formació de dues espècies químiques noves, i entre elles diferents, que emeten a longituds d'ona diferent de l'**aan**. Aquest fet concorda amb els resultats d'XPS, els quals confirmaven la



**Figura 11.14.** Espectres d'emissió en THF del 2-aminoantracè lliure i dels nanotubs funcionalitzats **nt3aan3**. A l'ampliació es mostren els corresponents espectres d'absorció.

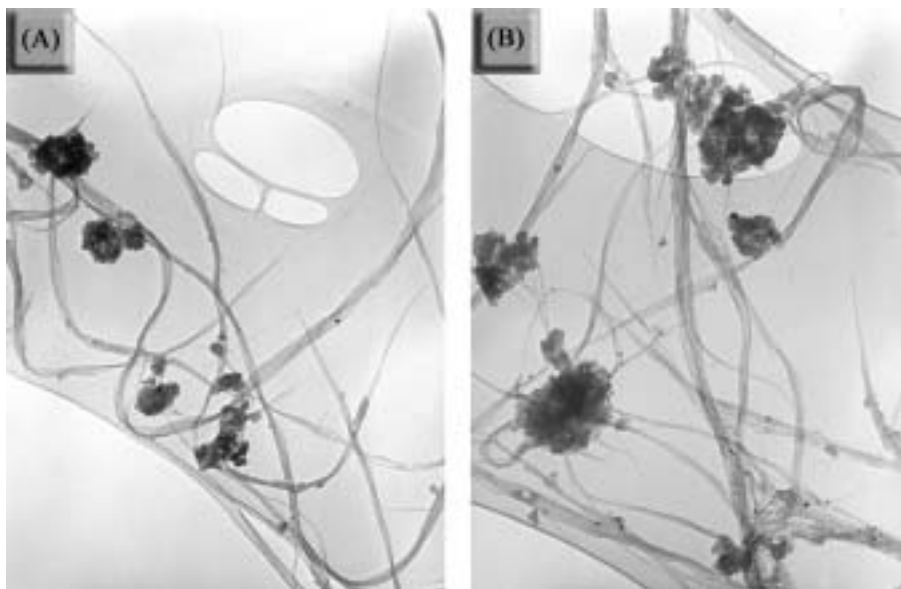
presència tant d'enllaç covalent com de fisisorció de les mostres funcionalitzades amb aminoantracè. Així, el sistema  $\pi$  de l'aminoantracè es veu modificat de diferent manera en funció del tipus d'enllaç format amb els nanotubs, i això es demostra amb el desplaçament de la banda de l'aminoantracè lliure cap a dues noves freqüències

tant d'absorció com d'emissió corresponents una a la formació de l'amida i l'altre a la simple adsorció de la molècula sobre les parets dels nanotubs.

L'adsorció pot venir donada per una interacció  $\pi - \pi^*$  del sistema  $\pi$  de l'**aan** amb el sistema  $\pi$  dels nanotubs, o bé un enllaç  $\sigma$  entre els electrons desaparellats del N amb el sistema  $\pi$  dels nanotubs. Tot i això, els resultats obtinguts de les caracteritzacions realitzades no permeten diferenciar quin tipus d'adsorció té lloc.

### 11.3.2 Imatges de TEM

Les dissolucions estables obtingudes van ser caracteritzades per TEM per tal de veure si hi havia alguna diferència morfològica amb el sòlid corresponent. De l'observació se'n desprèn que no hi ha diferències morfològiques apreciables entre els SWNTs sòlid funcionalitzats i les dispersions estables obtingudes a partir del sòlid. A mode d'exemple la Figura 11.15 mostra dues imatges de TEM de dissolucions estables obtingudes en les proves de solubilitat. La imatge (A) és de **nt3pfa5** en DMF i la (B) de **nt3pfa4** en EtOH.



**Figura 11.15.** Imatges de TEM de (A) **nt3pfa5** en DMF i (B) **nt3pfa4** en EtOH.

## Capítol 12

# Conclusions

1. La funcionalització dels nanotubs s'ha realitzat amb mostres procedents de l'Institut de Carboquímica de Saragossa perquè presenten una puresa més gran que els anteriorment utilitzats de la casa comercial CarboLex. L'anàlisi termogravimètric presenta un residu d'òxids metàl·lics del 21.1 %, i que amb la tècnica d'ICP això representa un contingut en metalls (Ni/Y) d'entre un 18.5 - 20.2 %. Per contra els nanotubs de CarboLex donen un contingut de metalls i d'òxids metàl·lics aproximadament del doble.

L'anàlisi per espectroscòpia Raman també demostra que el contingut en nanotubs respecte d'altres formes desordenades de carboni del nou material de Saragossa és més gran que els comercials. La relació d'àrees  $\dot{A}rea_{NT}/\dot{A}rea_{C_{desor.}}$  és 24.7 enfront d'11.6 que presentaven els nanotubs de CarboLex.

2. La purificació del material escollit es va fer en primer lloc mitjançant un tractament tèrmic. La temperatura de treball es va determinar fent un seguiment de l'evolució del mode radial de respiració fins a trobar el paràmetre òptim. La temperatura de treball escollida va ser de 300 °C i el tractament va durar 1h en atmosfera d'aire.

La caracterització del material tractat tèrmicament es va fer per espectroscòpia Raman el qual va demostrar un augment en el contingut de nanotubs ( $\dot{A}rea_{NT}/\dot{A}rea_{C_{desor.}} = 34.4$ ). L'anàlisi elemental i l'espectroscòpia d'infraroig van demostrar un augment en el contingut d'oxigen i dels grups carboxílics. Aquest és un efecte

que esperàvem per tal d'augmentar l'eficiència de les reaccions de funcionalització posteriors.

3. Posteriorment al tractament tèrmic es va realitzar un tractament àcid ( $\text{HNO}_3$ ) per tal de disminuir el contingut en metalls i a la vegada augmentar el nombre de grups àcids. Les caracteritzacions realitzades per ATG, Raman, IR, TEM i anàlisis elementals van demostrar l'eficiència del procediment.

4. Per funcionalitzar els nanotubs es van escollir molècules amb grups amina donat que els SWNTs tenen funcions àcides i que la reacció entre un àcid carboxílic i una amina és ben coneguda en química orgànica per donar una amida. Per tal de tenir un ventall ampli de diferents amines es va escollir: amines alifàtiques (de cadena llarga hidrocarbonada i polifluorada) i amines aromàtiques (aminoantracè i derivats polifluorats del benzè).

La funcionalització dels nanotubs amb aquestes amines es va intentar a partir directament del material tractat tèrmicament, aquest procediment no va donar cap resultat (via 2). A partir del material tractat tèrmicament i amb una reacció posterior amb clorur de tionil es van obtenir materials funcionalitzats amb totes les amines emprades (via 1). A partir del material tractat tèrmicament i amb àcid nítric, i amb una reacció posterior amb clorur de tionil es van obtenir materials funcionalitzats amb l'amina aromàtica polifluorada i l'aminoantracè (via 3). A partir del material tractat tèrmicament i posteriorment amb àcid nítric es van obtenir els mateixos materials funcionalitzats que a la via 3 (via 4). La caracterització dels materials funcionalitzats obtinguts amb aminoantracè per les tres vies anomenades demostra que aquestes són finalment equivalents.

5. S'han preparat per primera vegada les molècules 4-perfluorooctilanilina i la 2,4-*bis*(perfluorooctil)anilina per mètodes propis de la síntesi orgànica. Aquestes molècules s'han caracteritzat amb les tècniques habituals d'aquesta metodologia.

6. La caracterització dels nanotubs funcionalitzats amb *octadecilamina* demostren que aquesta molècula està químiadsorbida en la superfície dels nanotubs de carboni.

L'espectroscòpia d'infraroig mostra la presència d'enllaços C-H i N-H propis de l'amina, a la vegada que s'observa una banda a  $1720\text{ cm}^{-1}$  característica de l'enllaç C=O d'un grup carboxílic.

Els espectres Raman presenten una diferència de la relació d'àrees  $\text{Àrea}_{NT}/\text{Àrea}_{C_{desor.}}$  més petita que la mostra de partida i que es pot atribuir, no a l'existència de més material carbonós desordenat, sinó a l'augment d'àtoms de carboni  $sp^3$  respecte dels àtoms de carboni  $sp^2$ , cosa que també és evident al comparar les mostres resultants d'un tractament àcid amb el material de partida.

L'anàlisi elemental permet quantificar la incorporació d'amina aproximadament en 2.55 - 3.95 mmol amina/g. En la corba de la derivada de l'ATG hi ha dues descomposicions destacades: una primera a 309 °C i una segona a 485 °C, les quals s'assignen la primera a la pèrdua de l'octadecilamina i la segona a l'oxidació dels SWNTs. La temperatura de descomposició de l'octadecilamina és molt elevada en comparació amb la de l'oda lliure, la qual cosa és lògica si l'amina està enllaçada covalentment sobre la superfície dels nanotub.

L'espectroscòpia d'XPS ens dóna una prova més concloent de la funcionalització química d'aquesta molècula. L'energia d'enllaç del N1s de l'amina és de 399.4 eV, la qual coincideix amb el valor corresponent a una amida patró (399.2 eV). Aquesta coincidència permet afirmar que l'octadecilamina està enllaçada als nanotubs via un enllaç amida.

7. La caracterització dels nanotubs funcionalitzats amb *amines polifluorades* demostren que aquestes no s'enllacen químicament als nanotubs sinó que estan físicament adsorbides o atrapades per interaccions febles a l'estructura d'aquests.

L'espectroscòpia d'infraroig demostra la presència d'enllaços C-F atribuïbles a l'amina.

L'anàlisi elemental també demostra la incorporació de l'amina en una proporció de 0.04 - 1.02 mmol amina/g mostra.

L'ATG presenta una primera temperatura de descomposició propera a la de l'amina lliure, concordant amb la hipòtesis de que no hi ha quimioadsorció d'aquestes molècules sobre els nanotubs.

L'espectroscòpia d'XPS corrobora aquesta hipòtesi ja que l'energia d'enllaç del N1s (400.2 eV) es correspon a l'energia d'enllaç del N1s d'una amina patró (400.1 eV).

8. La caracterització dels nanotubs funcionalitzats amb el *2-aminoantracè* demostren que en aquest cas hi ha part de l'amina quimioadsorbida sobre els nanotubs i part que no s'enllaça químicament.

L'espectroscòpia d'infraroig demostra la presència de l'amina per l'aparició dels modes vibracionals bending dels H fora del pla de l'anell aromàtic.

Malauradament no s'ha pogut enregistrar l'espectre Raman degut al fenomen de fluorescència de la molècula d'aminoantracè. Aquest seria possible fer-ho amb un aparell del qual no s'ha pogut disposar fins al moment.

L'anàlisi elemental també demostra la incorporació de l'amina en una proporció d'1.41 - 1.61 mmol amina/g mostra.

L'espectroscòpia d'XPS confirma la hipòtesi dels dos modes de funcionalització de l'aminoantracè. L'espectre presenta un pic ampli i asimètric que es pot resoldre amb dues gaussianes amb màxim d'energia d'enllaç propers a 399 eV i 400 eV, les quals es poden assignar a la presència de l'aminoantracè enllaçat químicament via enllaç amida i aminoantracè no enllaçat.

L'ATG presenta un comportament complex amb diferents temperatures de descomposició abans de l'oxidació dels nanotubs. En aquest cas i degut a la presència dels dos tipus d'aminoantracè presents en aquest material es fa difícil assignar cada una d'aquestes etapes a un procés determinat.

L'espectre d'emissió de l'aminoantracè té un màxim característic a 483 nm (THF). En canvi, els SWNT-aan en el mateix dissolvent tenen dues emissions, una té el màxim a 738.5 nm i l'altra a 465 nm. Aquestes dues emissions les interpretem com la formació de dues espècies químiques noves, i entre elles diferents, que emeten a longituds d'ona diferent

de l'aminoantracè. Aquest fet concorda amb els resultats d'XPS, els quals confirmen la presència tant d'enllaç covalent com de fisiadsorció de les mostres funcionalitzades amb aminoantracè.

9. Les imatges de TEM i d'EELS demostren que en els llocs on hi ha una concentració de material és on s'hi localitzen preferentment les molècules químic o fisiadsorbides als nanotubs.

10. La funcionalització de nanotubs amb amines segueix l'ordre esperat segons la basicitat d'aquestes. Les amines més bàsiques com purament alifàtiques es químic adsorbeixen via funcionalització d'un enllaç amida, mentre que les amines polifluorades molt menys bàsiques no arriben a reaccionar amb els grups carboxílics dels nanotubs. Les amines de basicitat intermèdia com l'aminoantracè presenten els dos tipus de funcionalització.

11. La funcionalització dels nanotubs s'ha revelat com un bon mètode de solubilitzar o dispersar aquests materials en diferents dissolvents. Les funcionalitzacions amb les amines polifluorades donen materials solubles en dissolvents polars (Etanol i DMF), en canvi, no són solubles en dissolvents fluorats. Les amines alifàtiques donen materials solubles en dissolvents no polars (Èter i cloroform). Els nanotubs funcionalitzats amb aminoantracè mostren un comportament intermedi: són solubles en tots els dissolvents assajats excepte l'èter i l'hexà.

# Bibliografía

- [1] [www.zyvex.com/nanotech/feynman.html](http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html) and [www.feynman.com](http://www.feynman.com).
- [2] Kroto, H., Heath, J., O'Brien, S., Curl, S., and Smalley, R. *Nature* **359**, 162–164 (1985).
- [3] Iijima, S. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
- [4] Saito, R., Dresselhaus, M., and Dresselhaus, G. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London.
- [5] Mahan, B. *Química Curso Universitario*. Addison-Wesley Iberoamericana, Massachusetts, (1988).
- [6] Dresselhaus, M., Dresselhaus, G., and Eklund, P. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, Nueva York, (1996).
- [7] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y., and Smalley, R. *Science* **273**, 483 (1996).
- [8] Bhushan, editor. *Handbook of nanotechnology*. Springer, (2004).
- [9] Nalwa, H. S. *Nanostructured Materials and Nanotechnology*. Academic Press, concise edition, (2002).
- [10] Terrones, M., Banhart, F., Grobert, N., Charlier, J.-C., Terrones, H., and Ajayan, P. M. *Physical Review Letters* **89**, 075505–1 (2002).
- [11] Saito, Y., Koyama, T., and Kawabata, K. *Z. Phys. D* **40**, 421 (1997).



- 
- [12] Ebbesen, T., Hiura, H., Fujita, J., Ochiai, Y., Matsui, S., and Tanigaki, K. *Chem. Phys. Lett.* **209**, 277 (1993).
- [13] Ebbesen, T. *Annu. Rev. Mater.* **24**, 235 (1994).
- [14] Journet, C., Maser, W., Bernier, P., Loiseau, A., Lamy, M., Lefrant, S., Deniard, P., Lee, R., and Fischer., J. *Nature* **388**, 756 (1997).
- [15] Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D., and Smalley, R. *Chem. Phys. Lett.* **243**, 49 (1995).
- [16] Frank, S., Poncharal, P., Wang, Z., and de Heer, W. *Science* **280**, 1744–1746 (1998).
- [17] Treacy, M., Ebbesen, T., and Gibson, J. *Nature* **381**, 678 (1996).
- [18] Wong, E., Sheehan, P., and Lieber, C. *Science* **277**, 1971 (1997).
- [19] Walters, D., Ericson, L., Casavant, M., Liu, J., Colbert, D., Smith, K., and Smalley, R. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3803–3805 (1999).
- [20] Niyogi, S., Hamon, M., Hu, H., Zhao, B., Bhowmik, P., Sen, R., Itkis, M., and Haddon., R. *Acc. Chem. Res.* **35**, 1105–1113 (2002).
- [21] Montioux, M. *Carbon* **40**, 1809–1823 (2002).
- [22] Mizoguti, E., Nihey, F., Yudasaka, M., Iijima, S., Ichihashi, T., and Nakamura, K. *Chem. Phys. Lett.* **321**, 297 (2000).
- [23] Park, Y., Choi, Y., Kim, K., Chung, D., Bae, D., An, K., Lim, S., Zhu, X., and Lee, Y. *Carbon* **39**, 655 (2001).
- [24] Zimmerman, J., Bradley, R., Huffman, C., Hauge, R., and Margrave, J. *Chem. Mater.* **12**, 1361 (2000).
- [25] Harutyunyan, A., Pradhan, B., Chang, J., Chen, G., and Eklund, P. *Phys. Chem. B.* **106**, 8671–8675 (2002).
- [26] Chiang, I., Brinson, B., Smalley, R., Margrave, J., and Hauge, R. *J. Phys. Chem.* **105**, 1157–1161 (2001).

- [27] Hiura, H., Ebbesen, T., and Tanigaki, K. *Advanced Materials* **7**, 275 (1995).
- [28] Tohji, K., Goto, T., Takahashi, H., Shinoda, Y., and Shimizu, N. *Nature* **383**, 679 (1996).
- [29] Liu, J., Rinzler, A., Dai, H., Hafner, J., Bradley, R., Boul, P., Lu, A., Iverson, T., Shelimov, K., Huffman, C., Rodríguez-Macías, F., Shon, Y., Lee, T., Colbert, D., and Smalley, R. *Science* **280**, 1253 (1998).
- [30] Bandow, S., Asaka, S., Zhao, X., and Ando, Y. *Applied Physics A* **67**, 23–27 (1998).
- [31] Dujardin, E., Ebbesen, T., Krishnan, A., and Treacy, M. *Adv. Mater.* **10**(8), 611–613 (1998).
- [32] Dillon, A., Gennett, T., Jones, K., Alleman, J., Parilla, P., and Heben, M. *Adv. Mater.* **11**(16), 1354 (1999).
- [33] Martínez, M., Callejas, M., Benito, A., Maser, W., Cochet, M., Andrés, J., Schreiber, J., Chauvet, O., and Fierro, J. *Chem. Commun.* 1000 (2002).
- [34] Shi, A., Lian, Y., Liao, F., Zhou, X., Gu, Z., Zhang, Y., and Iijima, S. *Solid State Communications* **112**, 35 (1999).
- [35] Colomer, F., Piedigrosso, P., Willems, I., Journet, C., Bernier, P., Tendeloo, G. V., Fonseca, A., and Nagy, J. *J. Chem. Soc and Faraday Trans.* **94**, 3753 (1998).
- [36] Bougrine, Naji, A., Ghanbaja, J., and Billaud, D. *Synthetic Metals* **103**, 2480 (1999).
- [37] Martínez, M., Callejas, M., Benito, A., Cochet, M., Seeger, T., Ansón, A., Schreiber, J., Gordon, C., Marhic, C., Chauvet, O., and Maser, W. *Nanotechnology* **14**, 691–695 (2003).
- [38] Strong, K., Anderson, D., Lafdi, K., and Kuhn, J. *Carbon* **41**, 1477–1488 (2003).
- [39] Hou, P., Bai, S., Q.H, Yang, Liu, C., and Cheng, H. *Carbon* **40**, 81–85 (2002).

- [40] Kajiura, H., Tsutsui, S., Huang, H., and Murakami, Y. *Chemical Physics Letters* **364**, 586–592 (2002).
- [41] Andrews, R., Jacques, D., Qian, D., and Dickey, E. *Carbon* **39**, 1681 (2001).
- [42] Monthieux, M., Smith, B., Burteaux, B., Claye, A., Fischer, J., and Luzzi, D. *Carbon* **39**, 1251 (2001).
- [43] Bonard, J., Stora, T., Salvetat, J., Maier, F., Stöckli, T., Duschl, C., Forró, L., de Heer, W., and Châtelain, A. *Adv. Mater.* **9**(10), 827 (1997).
- [44] Vázquez, E., Georgakilas, V., and Prato, M. *Chem. Commun.* 2308–2309 (2002).
- [45] Love, S. and Brownlee, D. *Science* **262**, 550 (1993).
- [46] Bandow, S., Rao, A., Williams, K., Thess, A., Smalley, R., and Eklund, P. *J. Phys. Chem. B* **101**, 8839–8842 (1997).
- [47] Abatermarco, T., Stickel, J., Belfort, J., Frank, B., Ajayan, P., and Belfort, G. *J. Phys. Chem. B* **103**, 3534 (1999).
- [48] Shelimov, K., Esenaliev, R., Rinzler, A., Huffman, C., and Smalley, R. *Chem. Phys. Lett.* **282**, 429 (1998).
- [49] Rinzler, A., Liu, J., Dai, H., Nikolaev, P., Huffman, C., Rodríguez-Macías, F., Boul, P., Lu, A., Heymann, D., Colbert, D., Lee, R., Fischer, J., Rao, A., Eklund, P., and Smalley, R. *Appl. Phys. A* **67**, 29–37 (1998).
- [50] Borowiak-Palen, E., Pichler, T., Liu, X., Knupfer, M., Graff, A., Jost, O., Pompe, W., Kalenczuk, R., and Fink, J. *Chemical Physics Letters* **363**, 567–572 (2002).
- [51] Georgakilas, V., Voulgaris, D., Vázquez, E., Prato, M., Guldi, D., Kukovecz, A., and Kuzmany, H. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14318–14319 (2002).
- [52] Duesberg, G., Burghard, M., Muster, J., Philipp, G., and Roth, S. *Chem. Commun.* 435 (1998).

- [53] Niyogi, S., Hu, H., Hamon, M., Bhowmik, P., Shao, B., Rozenzhak, S., Chen, J., Itkis, M., Meier, M., and Haddon, R. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 733 (2001).
- [54] Holzinger, M., Hirsch, A., Bernier, P., Duesberg, G., and Burghard, M. *Applied Physics A* **70**, 599–602 (2000).
- [55] Duesberg, G., Blau, W., Byrne, H., Muster, J., Burghard, M., and Roth, S. *Synthetic Metals* **103**, 2484–2485 (1999).
- [56] Chen, J., Hamon, M., Hu, H., Chen, Y., Rao, A., Eklund, P., and Haddon, R. *Science* **282**, 95 (1998).
- [57] Hamon, M., Chen, J., Hu, H., Chen, Y., Itkis, M., Rao, A., Eklund, P., and Haddon, R. *Adv. Mater.* **11**(10), 834 (1999).
- [58] Pompeo, F. and Resasco, D. *Nano Lett.* **2**(4), 369–373 (2002).
- [59] Riggs, J., Guo, Z., Carroll, D., and Sun., Y. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5879–5880 (2000).
- [60] Zhao, B., Hu, H., and Haddon, R. *Adv. Funct. Mater.* **14**(1), 71–76 (2004).
- [61] Elena, V., Basiuk, V., Bañuelos, J.-G., Saniger-Blesa, J.-M., Pokrovskiy, V., Gromovoy, T., Mischanchuk, A., and Mischanchuk, B. *J. Phys. Chem. B* **106**, 1588–1597 (2002).
- [62] Hill, D., Lin, Y., Rao, A., Allard, L., and Sun, Y. *Macromolecules* **35**, 9466–9471 (2002).
- [63] Hamon, M., Hu, H., Bhowmik, P., Itkis, M., and Haddon, R. *Appl. Phys. A* **74**, 333–338 (2002).
- [64] Chen, J., Rao, A., Lyuksyutov, S., Itkis, M., Hamon, M., Hu, H., Cohn, R., Eklund, P., Colbert, D., Smalley, R., and Haddon, R. *J. Phys. Chem. B* **105**, 2525–2528 (2001).
- [65] Kahn, M., Banerjee, S., and Wong, S. *Nano Lett.* **2**(11), 1215–1218 (2002).

- [66] Chattopadhyay, D., Galeska, I., and Papadimitrakopoulos, F. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3370–3375 (2003).
- [67] Sun, Y., Wilson, S., and Schuster, D. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5348–5349 (2001).
- [68] Li, Q., Zhang, J., Yan, H., He, M., and Liu, Z. *Carbon* **42**(2), 287–291 (2004).
- [69] Kooi, S., Schlecht, U., Burghard, M., and Kern, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**(8), 1353–1355 (2002).
- [70] Bahr, J., Yang, J., Kosynkin, D., Bronikowski, M., Smalley, R., and Tour, J. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6536–6542 (2001).
- [71] Dyke, C. and Tour, J. *Chem. Eur. J.* **10**, 812–817 (2004).
- [72] Dyke, C. and Tour, J. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1156–1157 (2003).
- [73] Georgakilas, V., Kordatos, K., Prato, M., Guldi, D., Holzinger, M., and Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 760–761 (2002).
- [74] Georgakilas, V., Tagmatarchis, N., Pantarotto, D., Bianco, A., Briand, J., and Prato, M. *Chem. Commun.* 3050–3051 (2002).
- [75] Tagmatarchis, N. and M.Prato. *J. Mater. Chem.* **14**, 437–439 (2004).
- [76] Holzinger, M., Vostrowsky, O., Hirsch, A., Hennrich, F., Kappes, M., Weiss, R., and Jellen, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**(21), 4002–4005 (2001).
- [77] Hirsch, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**(11), 1853–1859 (2002).
- [78] Boul, P., Liu, J., Mickelson, E., Huffman, C., Ericson, L., Chiang, I., Smith, K., Colbert, D., Hauge, R., Margrave, J., and R.E.Smalley. *Chemical Physics Letters* **342**, 265–271 (2001).
- [79] Huang, J., Li, X., Xu, J., and Li, H. *Carbon* **41**, 2731–2736 (2003).
- [80] Star, A., Steuerman, D., Heath, J., and Stoddart, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**(14), 2508–2512 (2002).

- [81] Lim, J., Yun, W., Yoon, M., Lee, S., Kim, C., Kim, K., and Kim, S. *Synthetic Metals* **139**, 521–527 (2003).
- [82] Dai, H., Hafner, J., Colbert, A. R. D., and Smalley, R. *Nature* **384**, 147–150 (1996).
- [83] Dai, H., Rinzler, A., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D., and Smalley, R. *Chem. Phys. Lett.* **260**, 471–475 (1996).
- [84] Kong, J., Franklin, N., Zhou, C., Chapline, M., Peng, S., Cho, K., and Dai, H. *Science* **287**, 622 (2000).
- [85] Collins, P., Bradley, K., Ishigami, M., and Zettl, A. *Science* **287**, 1801–1804 (2000).
- [86] Planeix, J., Coustel, N., Coq, B., Brotons, V., Kumbhar, P., Dutarte, R., Geneste, P., Bernier, P., and Ajayan, P. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7935–7936 (1994).
- [87] Liu, K., Roth, S., Duesberg, G., Kim, G., Popa, D., Mukhopadhyay, K., Doome, R., and B’Nagy, J. *Phys. Rev. B* **61**, 2375–2379 (2000).
- [88] Giordano, R., Serp, P., Calck, P., Kihn, Y., Schreiber, J., Marhic, C., and Duvail, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* 610–617 (2003).
- [89] de Heer, W., Châtelain, A., and Ugarte, D. *Science* **270**, 1179 (1995).
- [90] Robertson, J. *Materials Today* **7**, 46–52 (2004).
- [91] Tans, S., Verschueren, A., and Dekker, C. *Nature* **393**, 49 (1998).
- [92] Dillon, A., Jones, K., Bekkedahl, T., Kiang, C., Bethune, D., and Heben, M. *Nature* **386**, 377 (1997).
- [93] Ye, Y., Ahn, C., Witham, C., Bowman, R., Fultz, B., Liu, J., Rinzler, A., Colbert, D., Smith, K., and Smalley, R. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2307–2309 (1999).

- 
- [94] Liu, C., Fan, Y., Liu, M., Cong, H., Cheng, H., and Dresselhaus, M. *Science* **286**, 1127–1129 (1999).
- [95] Ajayan, P., Stephan, O., Colliex, C., and Trauth, D. *Science* **265**, 1212–1214 (1994).
- [96] Jin, L., Bower, C., and Zhou, O. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1197–1199 (1998).
- [97] Cochet, M., Maser, W., Benito, A., Callejas, M., Martinez, M., Benoit, J., Schreiber, J., and Chauvet, O. *Chem. Commun.* 1450–1451 (2001).
- [98] Qian, D., Dickey, E., Andrews, R., and Rantell, T. *App. Phys. Lett.* **76**, 2868–2870 (2000).
- [99] Kim, P. and Lieber, C. *Science* **286**, 2057 (1999).
- [100] Baughman, R., Cui, C., Zakhidov, A., Iqbal, Z., Barisci, J., Spinks, G., Wallace, G., Mazzoldi, A., Rossi, D. D., Rinzler, A., Jashinski, O., Roth, S., and Kertesz, M. *Science* **284**, 1340 (1999).
- [101] Kim, P. and Lieber, C. *Science* **286**, 2148–2150 (1999).
- [102] Gao, Y., Bando, Y., Liu, Z., and Golberg, D. *Appl. Phys. Lett.* **83**(14), 2913–2915 (2003).
- [103] [www.Carbolex.com](http://www.Carbolex.com).
- [104] Pang, L., Saxby, J., and Chatfield, S. *J. Phys. Chem.* **97**(27), 6941 (1993).
- [105] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y., Kim, S., Rinzler, A., Colbert, D., Scuseria, G., Tomanek, D., Fischer, J., and Smalley, R. *Science* **273**, 483 (1996).
- [106] Dujardin, E., Meny, C., Panissod, P., Kintzinger, J.-P., Yao, N., and Ebbesen, T. *Solid State Communications* **114**, 543–546 (2000).
- [107] Bandow, S., Asaka, S., Saito, Y., Rao, A., Grigorian, L., Richter, E., and Eklund, P. *Physical Review Letters* **80**(17), 3779–3782 (1998).

- [108] Rols, S., Righi, A., Alvarez, L., Anglaret, E., Almairac, R., Journet, C., Bernier, P., Sauvajol, J., Benito, A., Maser, W., Muñoz, E., Martinez, M., de la Fuente, G., Girard, A., and Ameline, J. *Eur. Phys. J. B* **18**, 201–205 (2000).
- [109] Rao, A., Chen, J., Richter, E., Schlecht, U., Eklund, P., Haddon, R., Venkateswaran, U., Kwon, Y.-K., and Tománek, D. *Physical Review Letters* **86**(17), 3895–3898 (2001).
- [110] Bower, C., Kleinhammes, A., Wu, Y., and Zhou, O. *Chemical Physics Letters* **288**, 481–486 (1998).
- [111] Martínez, M., Callejas, M., Benito, A., Cochet, M., Seeger, T., Ansón, A., Schreiber, J., Gordon, C., Marhic, C., Chauvet, O., Fierro, J., and Maser, W. *Carbon* **41**, 2247–2256 (2003).
- [112] Tohji, K., Sugano, M., Kasuya, A., Nishina, Y., Saito, Y., and Takahashi, H. *Applied Surface Science* **144-145**, 657–662 (1999).
- [113] Ajayan, P., Ravikumar, V., and Charlier, J. *Phys. Rev. Lett.* **81**(7), 1437 (1998).
- [114] Mickelson, E., Huffman, C., Rinzler, A., Smalley, R., Hauge, R., and Margrave, J. *Chemical Physics Letters* **296**, 188–194 (1998).
- [115] Mickelson, E., Chiang, I., Zimmerman, J., Boul, P., Lozano, J., Liu, J., Smalley, R., Hauge, R., and Margrave, J. *J. Phys. Chem. B* **103**, 4318–4322 (1999).
- [116] Bandks, R. E., Smart, B., and Tatlow, J. *Organofluorine Chemistry. Principles and Commercial Applications*. Plenum Press, New York, (1994).
- [117] Kuznetsova, A., Mawhinney, D., Naumenko, V., Jr., J. Y., Liu, J., and Smalley, R. *Chemical Physics Letters* **321**, 292–296 (2000).
- [118] Solomons, T. *Química Orgánica*. Limusa Noriega, México, sexta edition, (1990).



- [119] Pretsch, D. E., Clerc, D. T., Seibl, P. D. J., and Simon, P. D. W. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*. Alhambra Longman, (1996).
- [120] Crich, D., Hao, X., and Lucas, M. *Tetrahedron* **55**, 14261–14268 (1999).
- [121] Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Smith, P. W., and Tatchell, A. R. *VOGEL's Textbook of Practical Organic Chemistry*. Longman Scientific Technical, 5th edition, (1989).
- [122] Zhang, L., Kiny, V., Peng, H., Zhu, J., Lobo, R., Margrave, J., and Khabasheku, V. *Chem. Mater.* **16**, 2055–2061 (2004).
- [123] Yoshida, T. and Sawada, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 50 (1974).
- [124] Barber, M., Connor, J., Guest, M., Hillier, I., Schwarz, M., and Stacey, M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **69**, 551 (1973).
- [125] Lindberg, B. and Hedman, J. *Chem. Scr.* **7**, 1975 (155).
- [126] Lee, T. and Rabalais, J. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **11**, 123 (1977).
- [127] Yatsimirskii, K., Nemoshalenko, V., Aleshin, V., Bratushko, Y., and Moiseenko, E. *Chem. Phys. Lett.* **52**, 481 (1977).
- [128] Harker, H. and Sherwood, P. *Phil. Mag.* **27**, 1241 (1973).
- [129] Schäfer, A., Seidel, C., Chi, L., and Fuchs, H. *Adv. Mater.* **10**(11), 839–842 (1998).
- [130] Okpalugo, T., Papakonstantinou, P., Murphy, H., McLaughlin, J., and Brown, N. *Carbon* **43**(1), 153–161 (2005).
- [131] Baker, S., Cai, W., Lasseter, T., Weidkamp, K., and Hamers, R. *Nano Letters* **2**(12), 1413–1417 (2002).
- [132] Hall, H. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5441 (1957).
- [133] Brown, H. *Determination of Organic Structures by Physical Methods*. Academic Press, New York, (1955).

- 
- [134] Bissell, E. and Finger, M. *J. Org. Chem.* **24**, 1256 (1959).
- [135] Stevens, J., Huang, A., Peng, H., Chiang, I., Khabashesku, V., and Margrave, J. *Nano Letters* **3**(3), 331–336 (2003).
- [136] Lin, Y., Hill, D., Bentley, J., Allard, L., and Sun, Y.-P. *J. Phys. Chem. B* **107**, 10453–10457 (2003).
- [137] Hayashi, T., Terrones, M., Scheu, C., Kim, Y. A., Rühle, M., Nakajima, T., and Endo, M. *Nano Letters* **2**(5), 491–496 (2002).
- [138] <http://www.cemes.fr/eelsdb/>.
- [139] Frehill, F., Vos, J., Benrezzak, S., Koós, A., Kónya, Z., Rütther, M., Blau, W., Fonseca, A., Nagy, J., Biró, L., Minett, A., and Panhuis, M. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13694–13695 (2002).

## Part III

# Apèndixs

## Apèndix A

# Descripció experimental

### Purificació àcida dels SWNTs, nt3p

En un baló de 250 ml, dotat d'agitació magnètica i refrigerant de reflux s'introdueix els nanotubs NT3 (0.100 g, 8.3 mmol) i s'hi afegeix l'àcid nítric 3M (100 ml). Es deixa a reflux entre 4 i 6h, un cop finalitzat, es deixa refredar i es centrifuga en tubs de polipropilè a 3500 g. Una primera centrifugació de 30 minuts, decantació del sobrenedant àcid (pH=1 i de color ataronjat) i substitució per aigua destil·lada, seguit de dos cicles iguals més successius de 2 hores cadascun. La filtració es fa en membranes de policarbonat de 0.2  $\mu\text{m}$  de mida de porus (Millipore, tipus Isopore VCTP). Per últim, es renta la mostra amb aigua destil·lada i es deixa assecar.

### Preparació del clorur d'àcid dels SWNTs, nt3cocl

En un baló de 50 ml, dotat d'agitació magnètica i refrigerant de reflux s'introdueix els nanotubs NT3 (0.101 g, 8.4 mmol) i s'hi afegeix el clorur de tionil (20 ml) i DMF (1 ml). La dissolució s'escalfa a 100 °C i es deixa a aquesta temperatura durant 24 h. Es refreda la dissolució i es centrifuga durant 30 min a 2500 g. Es decanta l'àcid sobrenedant i se li afegeix diclorometà. S'agita i es centrifuga durant 30 min a 2500 g. Es filtra (en membrana de politetrafluorur d'etilè de 0.22  $\mu\text{m}$  de mida de porus, PTFE, de Millipore), es renta amb abundant diclorometà i es deixa assecar amb el propi buit de l'equip de filtració obtenint 0.160 g del producte nt3cocl.

En el muntatge experimental es va acoblar una trampa de gasos amb una dissolució de sosa per tal d'atrapar l'HCl que es despenia de la reacció.

## Síntesi de la 4-perfluorooctilanilina i de la 2,4-bis(perfluorooctil)anilina

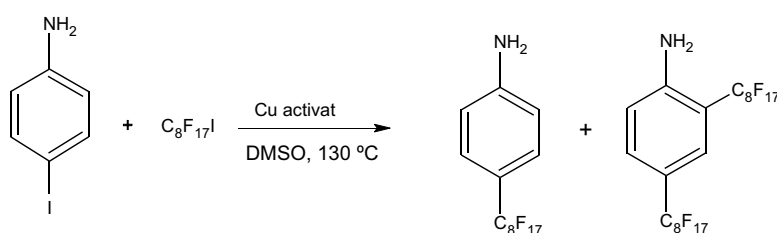


Figura A.1. Síntesi de la 4-perfluorooctilanilina.

### Activació del catalitzador de coure [121]

Una mescla de Cu comercial (4.7g, 74 mmol), uns cristalls de iode i acetona (30 ml) s'agiten durant 30 minuts a temperatura ambient. Es filtra i el sòlid es renta successivament amb una solució de HCl/Acetona (50/50) abundant i finalment amb acetona sola. S'obté 4.50 g de Cu activat.

### Síntesi de la 4-perfluorooctilanilina i de la 2,4-bis(perfluorooctil)anilina

En un baló dotat d'agitació magnètica s'hi introdueix el coure prèviament activat (4.50 g, 71 mol), la 4-iodoanilina (1.55g, 7 mol) i s'hi afegeix DMSO (5 ml). Es fa passar corrent de nitrogen per desplaçar l'oxigen. S'escalfa la mescla a 130 °C durant 5 minuts. A continuació s'afegeix lentament el iodur de perfluorooctil (5.57 g, 10.2 mol) i s'agita a 130 °C durant 15 hores. Es refreda i es fa una digestió amb èter dietílic durant 30 minuts. Es filtra i el filtrat es renta fent extraccions amb aigua (4 x 100 ml). La fase orgànica es renta primer fent extraccions amb bisulfit (2 x 50 ml), després amb una solució d'amoníac al 40 % (2 x 50 ml) i finalment es

renta fent extraccions amb aigua (2 x 100 ml). La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un oli el qual es cromatografia a pressió a través de gel de sílice (230 - 400 mesh), eluint amb una mescla 5/1 d'hexà i acetat d'etil. Així s'obtenen els següents productes amb diferent grau d'alquilació per ordre d'elució:

2,4-bis(perfluorooctil)anilina: 0.52 g (purificat per redissolució en ciclohexà), conversió del 8.1 %. **Mm calculada per  $C_{22}H_5NF_{34}$** : 929 g/mol. **P.f.**: 50-52 °C. **IR (neat)  $\nu$  ( $cm^{-1}$ )**: 3493, 3389, 2924, 2853, 1198, 1145.  **$^1H$ -RMN (250 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm)**: 4.62 (s, 2H), 6.78 (d, J=8.7 Hz, 1H), 7.47 (d, J=9.1 Hz, 1H), 7.51 (s, 1H).  **$^{13}C$ -RMN (62.5 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm)**: 105-120 (absorció complexa,  $C_8F_{17}$ ), 117.5 (s,  $C_6$ ), 117.7 (t, J=25.3 Hz,  $C_3$ ), 119.6 (t, J=16.2 Hz,  $C_5$ ), 128.4 (t, J=8.1 Hz,  $C_2$ ), 131.2 (t, J=5.7 Hz,  $C_4$ ), 148.6 (s,  $C_1$ ). **A.E. calculat**: 28.42 %C, 0.54 %H, 1.51 %N, 69.53 %F. **A.E. trobat**: 31.90 %C, 0.92 %H, 2.08 %N. **ATG**: Temperatura d'oxidació <sup>1</sup> inicial: 129 °C; Temperatura d'oxidació final: 168 °C;  $T_d$ : 160 °C; % en pes a 200 °C: 0.9 %.

4-perfluorooctilanilina: el sòlid obtingut de la columna es dissolt amb el dissolvent fluorat FC-77 (25 ml) i s'extreu amb ciclohexà (4 x 25 ml) . S'evapora a pressió reduïda la fase fluorada obtenint un sòlid de color groc marronós. 1.57 g, conversió del 44.5 %. **Mm calculada per  $C_{14}H_6NF_{17}$** : 511 g/mol. **P.f.**: 41-44 °C. **IR (neat)  $\nu$  ( $cm^{-1}$ )**: 3488, 3392, 2923, 2853, 1627, 1521, 1438, 1197, 1144.  **$^1H$ -RMN (250 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm)**: 3.96 (s, 2H), 6.71 (d, J=8.7 Hz, 2H), 7.34 (d, J=8.7 Hz, 2H).  **$^{13}C$ -RMN (62.5 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm)**: 105-120 (absorció complexa,  $C_8F_{17}$ ), 114.2 (s,  $C_2$ ), 118.1 (t, J=24.8 Hz,  $C_3$ ), 128.2 (t, J=6.7 Hz,  $C_4$ ), 149.6 (s,  $C_1$ ). **A.E. calculat**: 32.88 %C, 1.17 %H, 2.74 %N, 63.21 %F. **A.E. trobat**: 34.60 %C, 2.03 %H, 2.50 %N. **ATG**: Temperatura d'oxidació inicial: 92 °C; Temperatura d'oxidació final: 129 °C;  $T_d$ : 120 °C; % en pes a 300 °C: 1.4 %.

## Caracterització de l'octadecilamina (oda)

L'octadecilamina és un producte comercial. Es va comprar a la casa Fluka, amb un grau de puresa > 99 %. CAS = 124-30-1.

<sup>1</sup> Les temperatures d'oxidació en un ATG es calculen com la temperatura del *onset*.

Sòlid escamós de color blanc. **Mm per C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>N**: 269.52 g/mol. **P.f.**: 52-54 °C. **IR (neat)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)**: 3330, 3251, 3163, 2952, 2916, 2846, 1606, 1462, 1362. **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm)**: 0.87 (t, J= 6.5 Hz, 3H), 1.25 (s, 34 H), 2.67 (t, J= 6.8 Hz, 2H). **ATG**: Temperatura d'oxidació inicial: 156 °C; Temperatura d'oxidació final: 197 °C; T<sub>d</sub>: 185 °C; % en pes a 300 °C: 3.7 %.

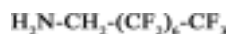


**Figura A.2.** Octadecilamina.

## Caracterització de la 1-H, 1-H,-pentadecafluorooctilamina (foa)

La 1-H, 1-H,-pentadecafluorooctilamina és un producte comercial. Es va comprar a la casa Fluorochem, amb un grau de puresa del 97 %. CAS = 307-29-9.

Líquid transparent. **Mm per C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>NF<sub>15</sub>**: 399.10 g/mol. **P.e.**: 75 °C. **IR (neat)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)**: 3413, 2954, 1629, 1197, 1141. **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm)**: 1.32 (s, 2H), 3.26 (t, J=15.4 Hz, 2H). **ATG**: Temperatura d'oxidació inicial: hi ha pèrdua de pes continua des dels 30 °C; Temperatura d'oxidació final: 98 °C; T<sub>d</sub>: 96 °C; % en pes a °C: 0 %.



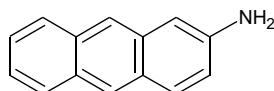
**Figura A.3.** 1-H, 1-H,-pentadecafluorooctilamina.

## Caracterització del 2-aminoantracè (aan)

El 2-aminoantracè és un producte comercial. Es va comprar a la casa Aldrich, amb un grau de puresa del 96 %. CAS = 613-13-8.

Sòlid de color verd. **Mm per C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N**: 193.25 g/mol. **P.f.**: 238.8 °C. **IR (neat)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)**: 3398, 3309, 3205, 3045, 1633, 1459, 1215, 885, 738. **<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm)**: 5.6 (s, 2H), 6.93 (dd, 1H), 7.09 (s, 1H), 7.36 (m, 2H), 7.83 (s, 1H), 7.90 (t, J=7.5 Hz, 2H), 8.11 (s, 1H). 8.28 (s, 1H). **ATG**: Pèrdua

de pes 1: Temperatura d'oxidació inicial: 234 °C; Temperatura d'oxidació final: 279 °C; 70 % de pèrdua en pes. Pèrdua de pes 2: Temperatura d'oxidació inicial: 527 °C; Temperatura d'oxidació final: 578 °C;  $T_d$ : 259 i 562 °C; % en pes a 600 °C: 0.2 %.



**Figura A.4.** 2-aminoantracè.

## Preparació dels SWNTs funcionalitzats

### Preparació de nt3oda

Primerament es va preparar el clorur d'àcid dels SWNTs, seguint el mateix procediment experimental descrit a A. En un baló de 50 ml, dotat d'agitació magnètica, s'introdueix el clorur d'àcid SWNT-COCl (0.068 g, 5.6 mmol) i la ODA (2.042 g, 7.6 mmol). La mescla s'escalfa a 80 °C durant 144h. Es deixa refredar i se li afegeix etanol (25 ml). Es posa la dissolució al ultrasons durant 10 min i es filtra la mescla (en membrana de policarbonat VCTP de 0.2  $\mu$ m de mida de porus de la casa Millipore). Es repeteix 9 vegades més però amb 100 ml d'etanol, i dues vegades més afegint una digestió d'unes dues hores. Es repeteix 9 vegades més però amb acetona (100 ml) i digestions llargues (15-20 h). Es va obtenir del producte nt3oda 61.7 mg.

### Preparació de nt3oda1

Primerament es va preparar el clorur d'àcid dels SWNTs, seguint el mateix procediment experimental descrit a A. En un baló de 50 ml, dotat d'agitació magnètica, s'introdueix el clorur d'àcid SWNT-COCl (0.061 g, 5.1 mmol), la ODA (2.032 g, 7.5 mmol) i el diclorometà (20 ml). La dissolució s'escalfa a 60 °C, i a les 138h de reacció s'evapora el dissolvent augmentant la temperatura a 80 °C. Es para la reacció a les 186h i es refreda, se li afegeix etanol (25 ml) i es posa la dissolució al ultrasons durant 10 min i es filtra la mescla (en membrana de policarbonat VCTP



de 0.2  $\mu\text{m}$  de mida de porus de la casa Millipore). Es repeteix 3 vegades més però amb 100 ml d'etanol, i dues vegades més afegint una digestió d'unes dues hores. Es repeteix 8 vegades més però amb acetona (100 ml) i digestions llargues (15-20 h). Es va obtenir del producte nt3oda1 81.6 mg.

### **Preparació de nt3pfa**

Primerament es va preparar el clorur d'àcid dels SWNTs, seguint el mateix procediment experimental descrit a A. En un baló de 50 ml, dotat d'agitació magnètica i refrigerant de reflux s'introdueix el clorur d'àcid SWNT-COCl (0.160 g, 3.5 mmol), la PFA (1.800 g, 3.5 mmol) i diclorometà (20 ml). La dissolució s'escalfa a 60 °C. Es va trobar la reacció seca després del cap de setmana i se li va tornar a afegir 20 ml de diclorometà a les 93h. Es para la reacció a les 118 h i es refreda, s'afegeix diclorometà abundantment i es deixa agitant 30 min. Es posa la dissolució al ultrasons durant 2 min i es centrifuga a 2500 g durant 30 min i es decanta el diclorometà (repetit 6 vegades). Es realitza una digestió del sòlid amb NaHCO<sub>3</sub> 1M (50 ml), 50 ml d'etanol i 50 ml d'aigua durant 1h. Es centrifuga la mescla i es decanta el dissolvent (repetit 2 vegades). Es realitzen 2 digestions en 150 ml d'etanol de 30 min i es filtra la mescla (en membrana de policarbonat VCTP de 0.2  $\mu\text{m}$  de mida de porus de la casa Millipore). El sòlid obtingut es digereix successivament amb FC-77 i etanol fins a eliminar l'amina lliure, obtenint el producte nt3pfa 108.2 mg.

### **Preparació de nt3pfa3**

Es segueix el mateix procediment experimental descrit per a la preparació de nt3pfa amb les següents condicions:

- SWNT-COCl (0.121 g, 10.1 mmol), PFA (1.450 g, 2.8 mmol)
- Dissolvent a reflux: diclorometà
- Evaporació del dissolvent: 140 h
- Temperatura de la reacció: 60 °C
- Temps total de la reacció: 285 h

Per eliminar la pfa lliure s'afegeix diclorometà abundantment i es deixa agitant 30 min. Es posa la dissolució al ultrasons durant 5 min i es centrifuga a 2500 g durant 30 min i es decanta el diclorometà (repetit 3 vegades). Es realitza una digestió en el dissolvent fluorat FC-77 durant 1h i es filtra. Es realitza una digestió del sòlid amb  $\text{NaHCO}_3$  1M (50 ml), 50 ml de diclorometà i 50 ml d'aigua durant 16h. Es centrifuga la mescla i es decanta el dissolvent (repetit 2 vegades). Es realitzen 4 digestions en 100 ml d'etanol de 15h i es filtra la mescla (en membrana de policarbonat VCTP de  $0.2 \mu\text{m}$  de mida de porus de la casa Millipore). El sòlid obtingut es renta abundantment amb etanol, obtenint del producte nt3pfa3 111.1 mg.

### **Preparació de nt3foa**

Es segueix el mateix procediment experimental descrit per a la preparació de nt3pfa amb les següents condicions:

- SWNT-COCl (0.120 g, 10.0 mmol), FOA (0.995 g, 2.5 mmol)
- Dissolvent a reflux: diclorometà
- Evaporació del dissolvent: 94 h
- Temperatura de la reacció:  $50 \text{ }^\circ\text{C}$
- Temps total de la reacció: 159 h

Per eliminar la foa lliure s'afegeix diclorometà abundantment i es deixa agitant 30 min. Es posa la dissolució al ultrasons durant 5 min i es centrifuga a 2500 g durant 30 min i es decanta el diclorometà (repetit 3 vegades). Es realitzen 3 digestions del sòlid amb 100 ml de diclorometà durant aproximadament 24h i es filtra la mescla (en membrana de politetrafluorur d'etilè de  $0.22 \mu\text{m}$  de mida de porus, PTFE, de Millipore). Es realitzen 2 digestions del sòlid amb 100 ml d'acetona durant aproximadament 24h i es filtra la mescla en membranes de VCTP. El sòlid obtingut es renta abundantment en acetona, obtenint del producte nt3foa 77.0 mg.

### Preparació de nt3foa2

Es segueix el mateix procediment experimental descrit per a la preparació de nt3pfa amb les següents condicions:

- SWNT-COCl (0.184 g, 15.3 mmol), FOA (1.529 g, 3.8 mmol)
- Dissolvent a reflux: diclorometà
- Evaporació del dissolvent: 21 h
- Temperatura de la reacció: 50 °C
- Temps total de la reacció: 167 h

Per eliminar la foa lliure s'afegeix diclorometà abundantment i es deixa agitant 30 min. Es posa la dissolució al ultrasons durant 5 min i es centrifuga a 2500 g durant 30 min i es decanta el diclorometà (repetit 5 vegades). Es realitzen 7 digestions del sòlid amb 100 ml de diclorometà durant aproximadament 24h i es filtra la mescla (en membrana de politetrafluorur d'etilè de 0.22  $\mu\text{m}$  de mida de porus, PTFE, de Millipore). Es realitzen 3 digestions del sòlid amb 100 ml d'acetona durant aproximadament 24h i es filtra la mescla en membranes de VCTP. El sòlid obtingut es renta abundantment en acetona, obtenint del producte nt3foa2 87.0 mg.

### Preparació de nt3aan5

Es segueix el mateix procediment experimental descrit per a la preparació de nt3pfa amb les següents condicions:

- SWNT-COCl (0.163 g, 13.6 mmol), AAN (0.606 g, 3.1 mmol)
- Dissolvent a reflux: diclorometà
- Evaporació del dissolvent: 39 h
- Temperatura de la reacció: 160 °C
- Temps total de la reacció: 207 h

L'aminoantracè lliure es va extreure en un Soxhlet en THF durant gairebé 8 dies. Es van obtenir 281.2 mg de nt3aan5.

### Preparació de nt3pfa4

Es va preparar el clorur d'àcid de la mostra nt3p seguint el mateix procediment experimental descrit a A. En un baló de 50 ml, dotat d'agitació magnètica i refrigerant de reflux s'introdueix el clorur d'àcid SWNT-COCl (0.058 g, 4.8 mmol), la PFA (1.450 g, 2.8 mmol) i diclorometà (20 ml). La dissolució s'escalfa a 60 °C i a les 41 h s'evapora el dissolvent, deixant evolucionar la reacció a la mateixa temperatura fins a les 141 h. Es refreda el baló i s'afegeix diclorometà abundantment i es deixa agitant 30 min. Es posa la dissolució al ultrasons durant 15 min, es realitza una digestió de 30 min i es filtra (en membrana de politetrafluorur d'etilè de 0.22  $\mu\text{m}$  de mida de porus, PTFE, de Millipore). El procés es repeteix 12 vegades en diclorometà i 2 amb acetona, però amb digestions d'entre 15 - 20 h. S'obtenen 56.6 mg de sòlid lliure d'amina nt3pfa4.

### Preparació de nt3pfa5

Es segueix el mateix procediment experimental descrit per a la preparació de nt3pfa4 amb les següents condicions:

- NT3P2 per preparar SWNT-COCl (0.054 g, 4.5 mmol), PFA (1.516 g, 3.0 mmol)
- Dissolvent a reflux: diclorometà
- Evaporació del dissolvent: 19 h
- Temperatura de la reacció: 60 °C
- Temps total de la reacció: 162 h

Per eliminar la pfa lliure s'afegeix diclorometà abundantment i es deixa agitant 15 min. Es posa la dissolució al ultrasons durant 10 min i es centrifuga a 2500 g durant 30 min i es decanta el diclorometà (repetit 4 vegades). Es realitzen 8 digestions del sòlid amb 100 ml de diclorometà durant aproximadament 24h i es filtra la mescla (en membrana de politetrafluorur d'etilè de 0.22  $\mu\text{m}$  de mida de porus, PTFE, de Millipore). El sòlid obtingut es renta abundantment en diclorometà, obtenint del producte nt3pfa5 53.5 mg.

### Preparació de nt3aan2

Es segueix el mateix procediment experimental descrit per a la preparació de nt3pfa4 amb les següents condicions:

- NT3P7 per preparar SWNT-COCl (0.055 g, 4.6 mmol), AAN (0.579 g, 3.0 mmol)
- Dissolvent a reflux: etanol
- Evaporació del dissolvent: 160 h
- Temperatura de la reacció: 160 °C
- Temps total de la reacció: 256 h

L'aminoantracè lliure es va extreure en un Soxhlet en THF durant gairebé 7 dies. Es van obtenir 130.7 mg de nt3aan2.

### Preparació de nt3aan3

Es segueix el mateix procediment experimental descrit per a la preparació de nt3pfa4 amb les següents condicions:

- NT3P8 per preparar SWNT-COCl (0.085 g, 7.1 mmol), AAN (0.641 g, 3.3 mmol)
- Dissolvent a reflux: diclorometà
- Evaporació del dissolvent: 72 h
- Temperatura de la reacció: 160 °C
- Temps total de la reacció: 165 h

L'aminoantracè lliure es va extreure en un Soxhlet en THF durant gairebé 10 dies. Es van obtenir 183.3 mg de nt3aan3.

### Preparació de nt3pfa7

Es va preparar el clorur d'àcid de la mostra nt3p seguint el mateix procediment experimental descrit a A. En un baló de 50 ml, dotat d'agitació magnètica i refrigerant de reflux s'introdueix el clorur d'àcid SWNT-COCl (0.058 g, 4.8 mmol), la PFA (1.450 g, 2.8 mmol) i diclorometà (20 ml). La dissolució s'escalfa a 60 °C i a les 41 h s'evapora el dissolvent, deixant evolucionar la reacció a la mateixa temperatura fins a les 141 h. Es refreda el baló i s'afegeix diclorometà abundantment i es deixa agitant 30 min. Es posa la dissolució al ultrasons durant 15 min, es realitza una digestió de 30 min i es filtra (en membrana de politetrafluorur d'etilè de 0.22  $\mu\text{m}$  de mida de porus, PTFE, de Millipore). El procés es repeteix 12 vegades en diclorometà i 2 amb acetona, però amb digestions d'entre 15 - 20 h. S'obtenen 56.6 mg de sòlid lliure d'amina nt3pfa4.

### Preparació de nt3pf2a

Es segueix el mateix procediment experimental descrit per a la preparació de nt3pfa7 amb les següents condicions:

- NT3P4 (0.055 g, 4.6 mmol), PF2A (0.824 g, 0.9 mmol)
- Dissolvent a reflux: diclorometà
- Evaporació del dissolvent: 24 h
- Temperatura de la reacció: 60 °C
- Temps total de la reacció: 89 h

Per eliminar la pf2a lliure s'afegeix acetona (30 ml) i es deixa agitant durant 30 min. Es posa la dissolució al ultrasons durant 10 min i es centrifuga a 2500 g durant 10 min i es decanta l'acetona (repetit 2 vegades). Es realitza una digestió del sòlid amb 100 ml d'acetona durant 24 h i es filtra (en membrana de policarbonat VCTP de 0.2  $\mu\text{m}$  de mida de porus de la casa Millipore). Es repeteix 6 vegades fins a obtenir 88.2 mg del producte nt3pf2a2.

### Preparació de nt3pf2a2

Es segueix el mateix procediment experimental descrit per a la preparació de nt3pfa7 amb les següents condicions:

- NT3P5 (0.051 g, 4.2 mmol), PF2A (0.761 g, 0.8 mmol)
- Dissolvent a reflux: diclorometà
- Evaporació del dissolvent: 24 h
- Temperatura de la reacció: 60 °C
- Temps total de la reacció: 89 h

Per eliminar la pf2a lliure s'afegeix acetona (30 ml) i es deixa agitant durant 30 min. Es posa la dissolució al ultrasons durant 10 min i es centrifuga a 2500 g durant 10 min i es decanta l'acetona (repetit 3 vegades). Es realitza una digestió del sòlid amb 100 ml d'acetona durant 24 h i es filtra (en membrana de policarbonat VCTP de 0.2  $\mu\text{m}$  de mida de porus de la casa Millipore) Es repeteix 5 vegades fins a obtenir 62.6 mg del producte nt3pf2a2.

### Preparació de nt3aan4

Es segueix el mateix procediment experimental descrit per a la preparació de nt3pfa7 amb les següents condicions:

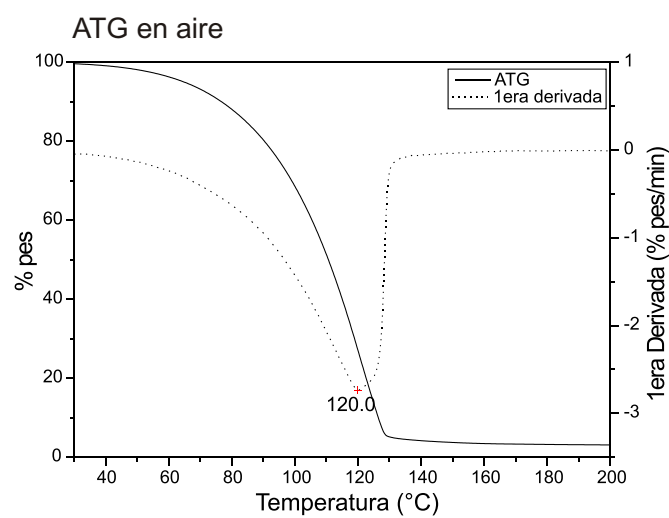
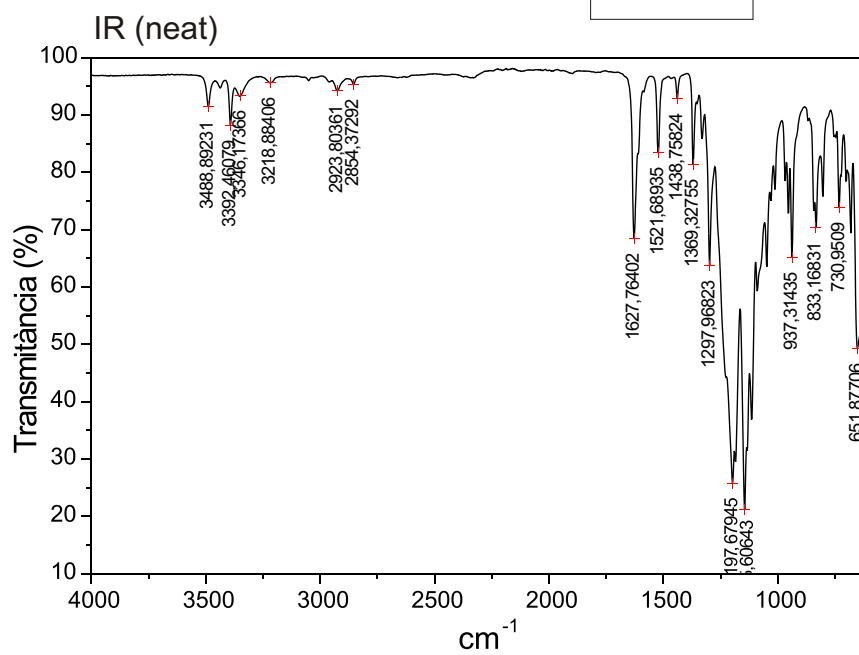
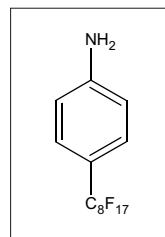
- NT3P9 (0.063 g, 5.2 mmol), AAN (0.587 g, 3.0 mmol)
- Dissolvent a reflux: diclorometà
- Evaporació del dissolvent: 24 h
- Temperatura de la reacció: 160-170 °C
- Temps total de la reacció: 165 h

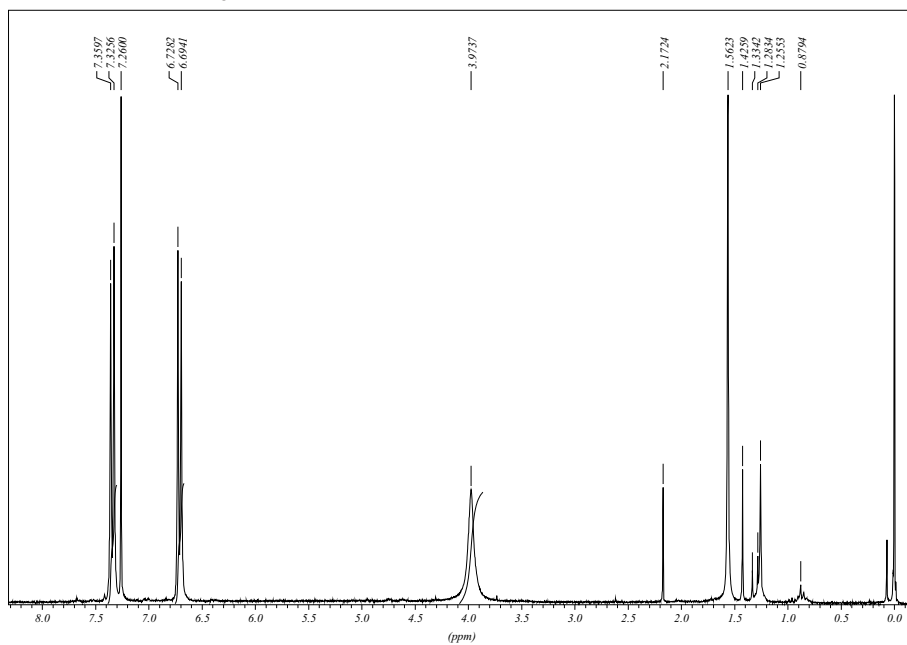
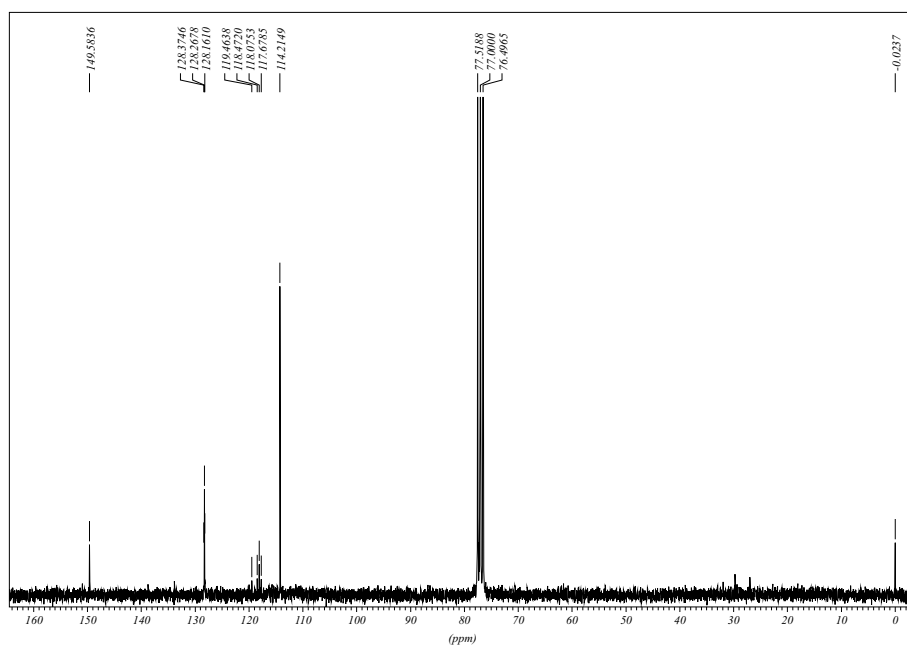
L'aminoantracè lliure es va extreure en un Soxhlet en THF durant gairebé 7 dies. Es van obtenir 130.4 mg de nt3aan4.

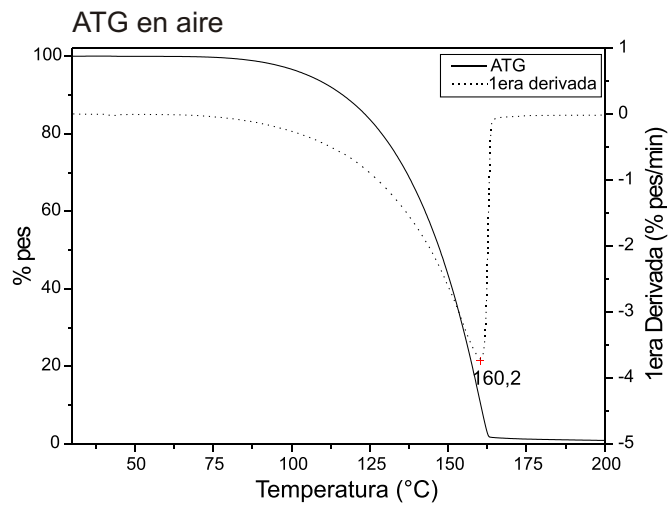
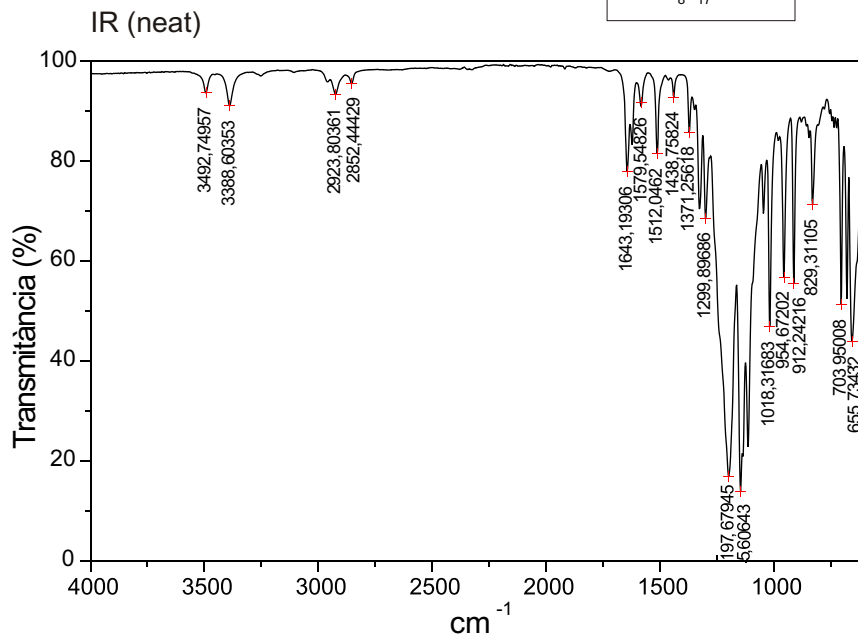
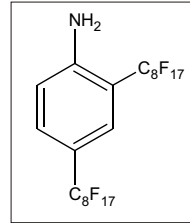
## Apèndix B

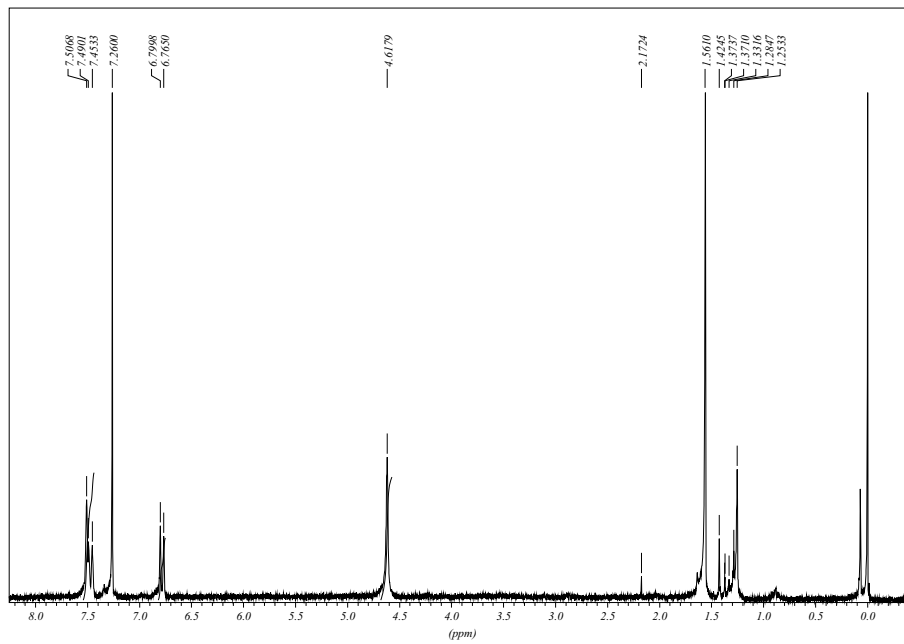
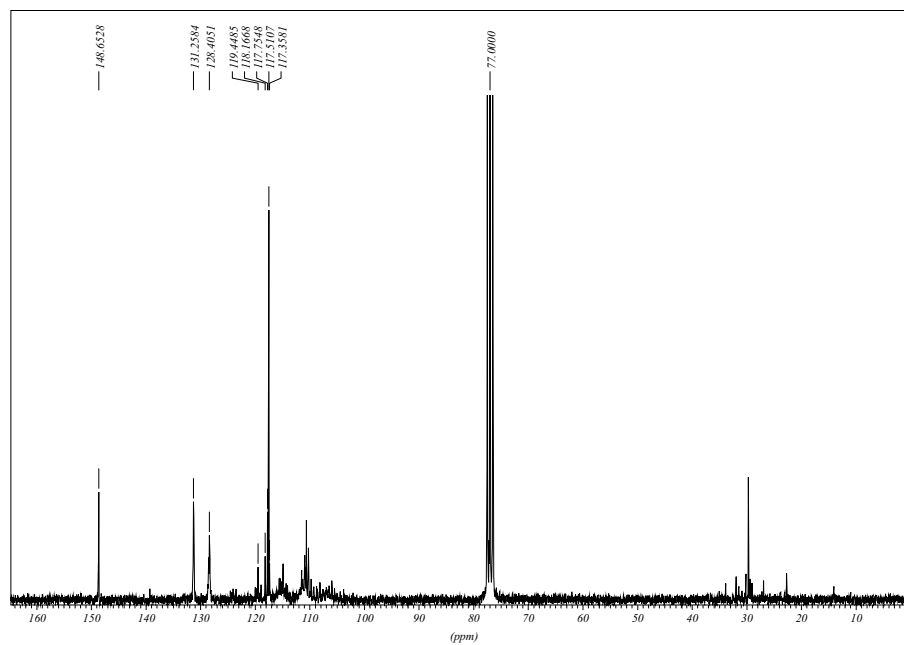
### Col·lecció d'espectres

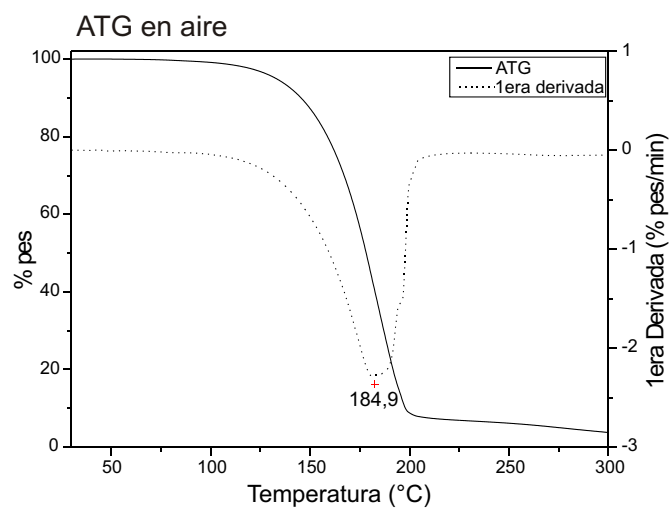
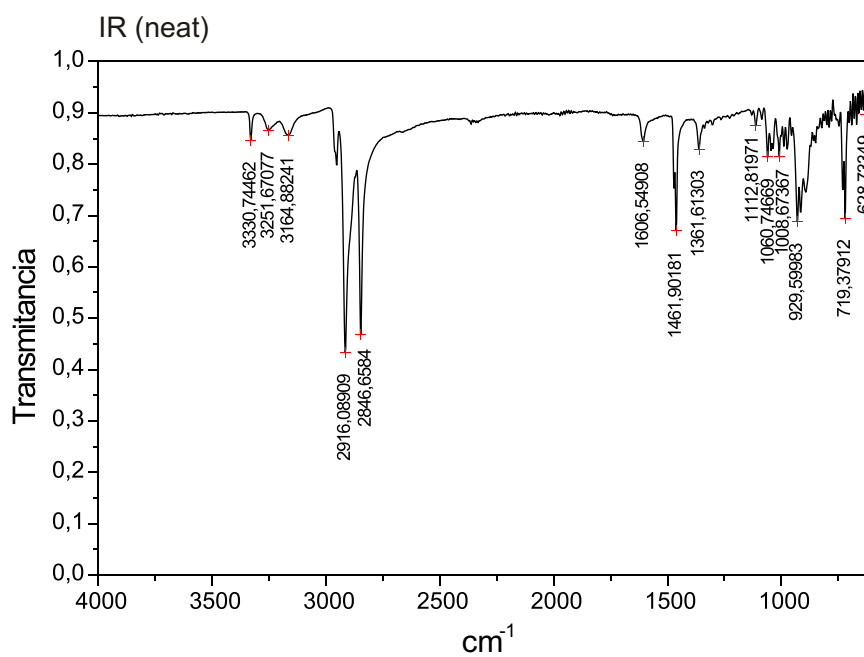
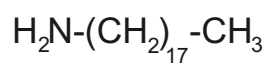


4-perfluorooctilanilina

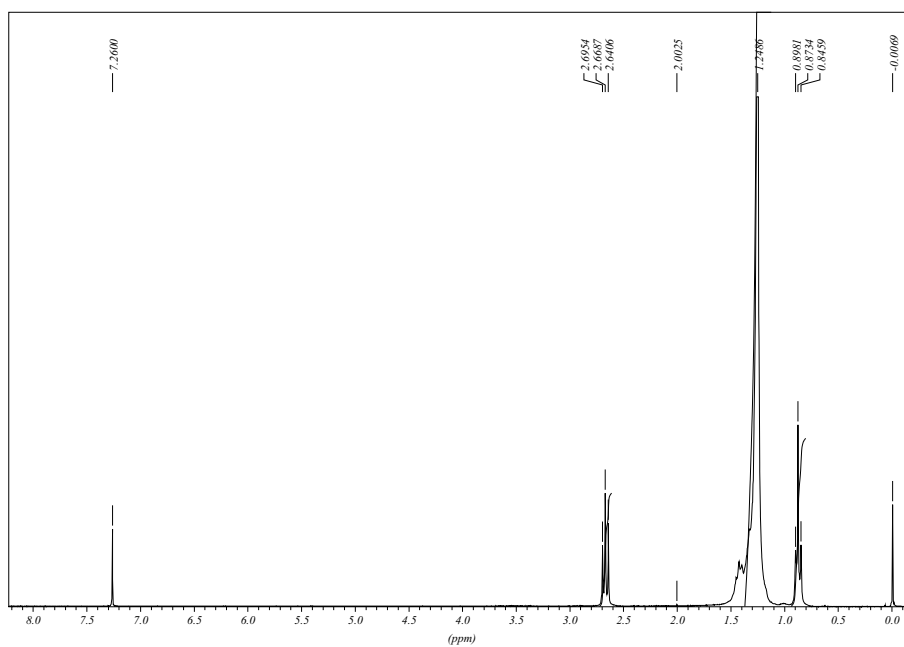
$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 250 Mhz) $^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 62.5 Mhz)

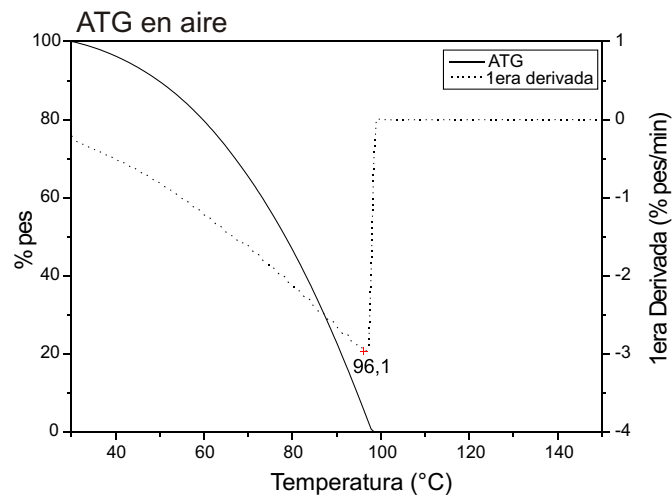
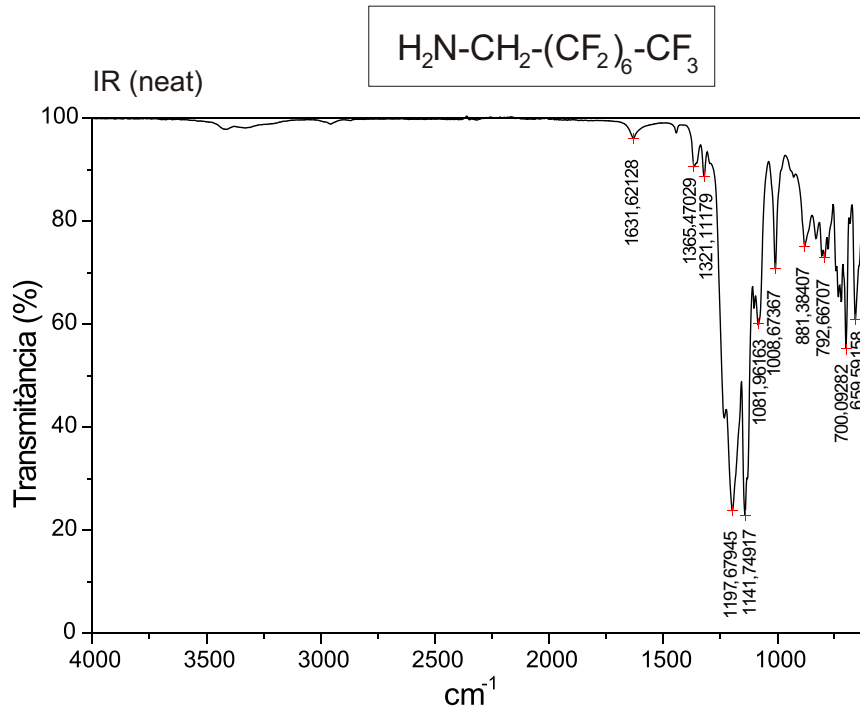
2,4-bis(perfluorooctil)anilina

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 250 Mhz) $^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 62.5 Mhz)

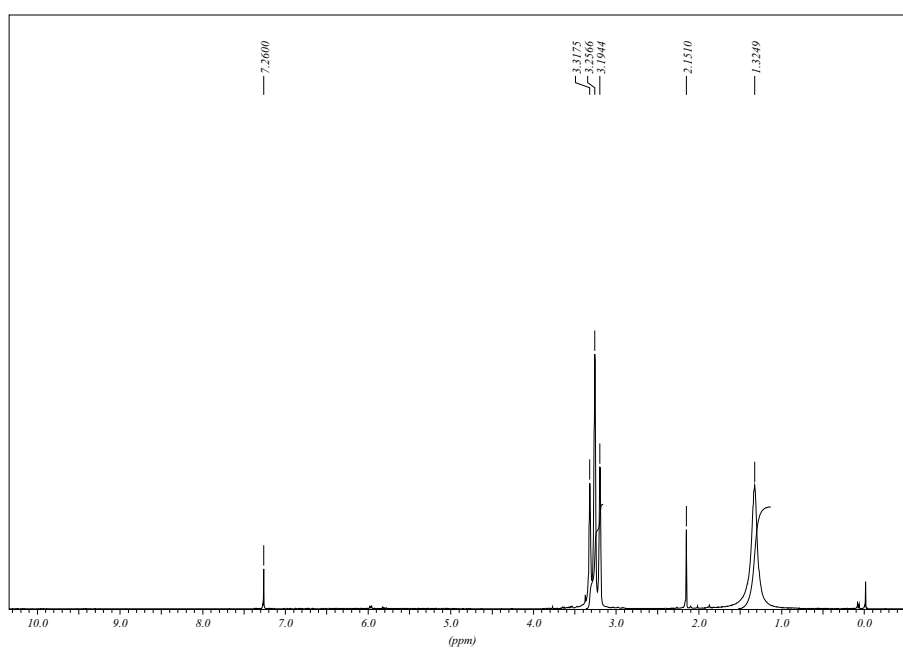
*octadecilamina*

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 250 Mhz)

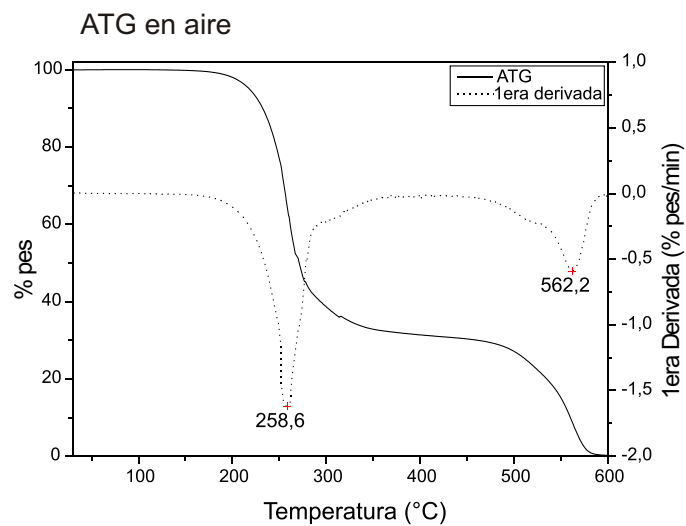
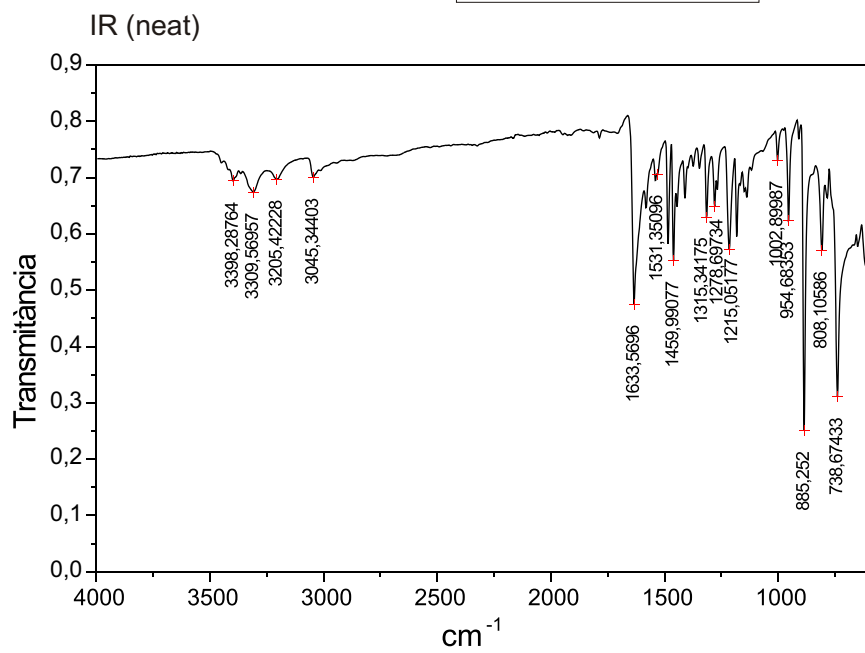
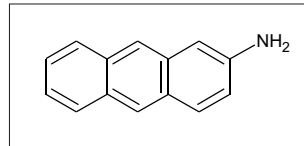


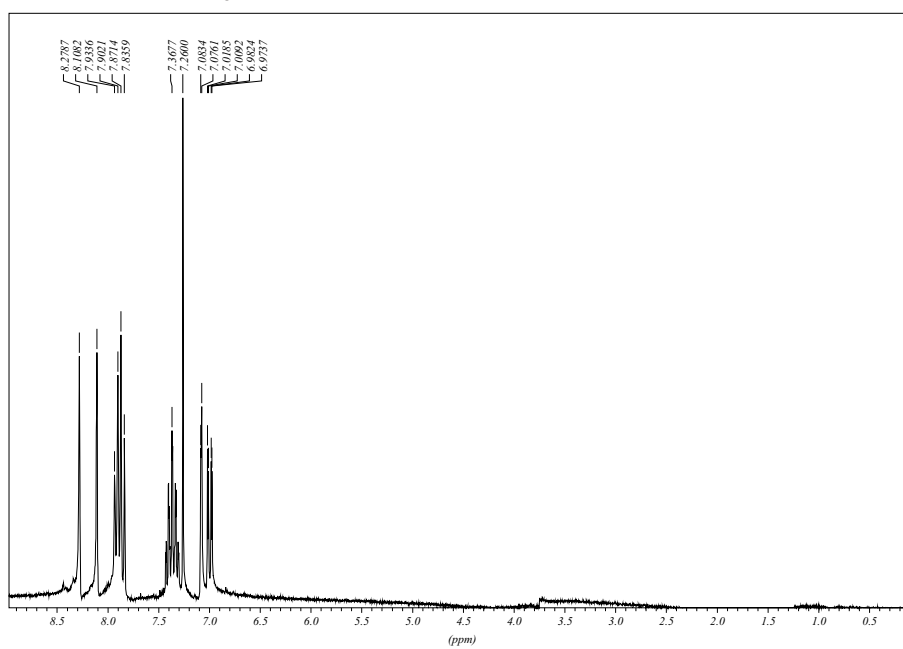
1-H,1-H,-pentadecafluorooctilamina

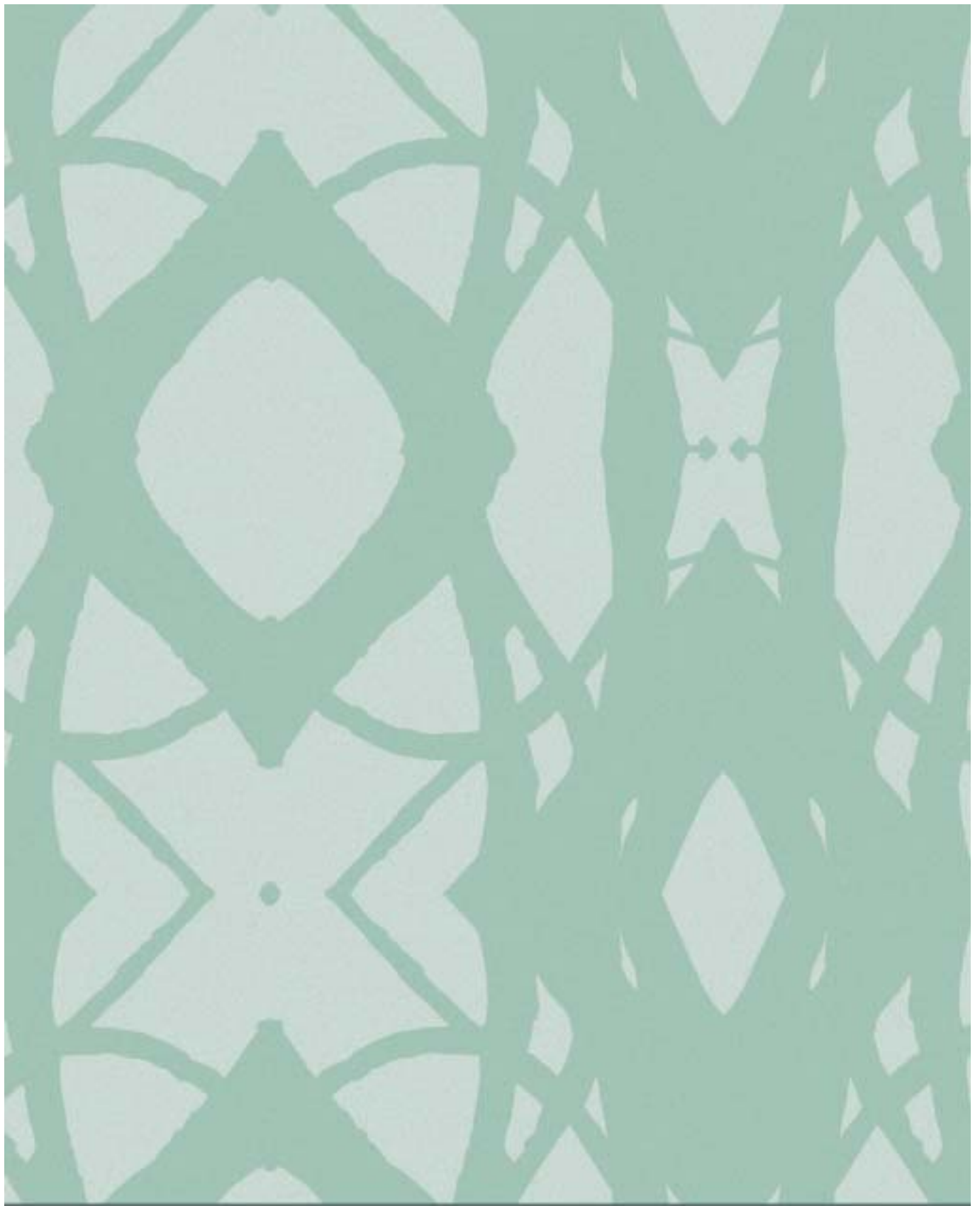
$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 250 Mhz)





2-aminoantracè

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 250 Mhz)



Universitat Autònoma  
de Barcelona

