UNIVERSITÀ DEGLI STUDI FIRENZE

Scuola di
Scienze Matematiche
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica
Curriculum Scienze Chimiche

Funzionalizzazione di nanotubi di carbonio e grafene con molecole fosfinilate per applicazioni in catalisi

Functionalization of carbon nanotubes and graphene with phosphinylated molecules for catalytic applications

Relatore
Stefano Cicchi

Candidato
Vittoria Langé

Anno Accademico 2015/2016

Indice

1. Scopo del lavoro **4**
2. Introduzione **6**
2.1 Nanotubi di carbonio (CNTs) 6
2.2 Grafene 11
2.3 Fosfine e fosfinossidi 13
3. Descrizione del Lavoro e Risultati **28**
3.1 Substrati 28
3.2 Reazione di Cicloaddizione [2+1] 32
3.2.1 su ox-CNTs *32*
3.2.2 su GNPs *37*
3.3 Reazione di Tour 44
3.3.1 su ox-CNTs *44*
3.3.2 su GNPs *48*
3.4 Confronto dello stato di funzionalizzazione dei substrati con fosfinossidi 49
3.5 Riduzione dei fosfinossidi 52
3.6 Sintesi della p-azidoanilina 58
3.7 Reazione di Tour eseguita con p-azidoanilina 61
3.7.1 su ox-CNTs *61*
3.7.2 su GNPs *63*
3.8 Reazione di Huisgen 65
3.8.1 su ox-CNTs *65*
3.8.2 su GNPs *67*
3.9 Sintesi di fosfinsolfuri a partire da fosfinossidi ridotti legati a nanotubi mediante reazione di Tour 69
4. Conclusioni e Sviluppi Futuri **71**
5. Parte Sperimentale **73**
5.1 Reagenti e Strumenti 73
5.2 Acronimi Utilizzati 74
5.3 Reazioni Effettuate 75

5.3.1 Reazione di Cicloaddizione su ox-CNTs *75*
5.3.2 Reazione di Cicloaddizione su GNPs *77*
5.3.3 Reazione di Tour su ox-CNTs *79*
5.3.4 Reazione di Tour su GNPs *80*
5.3.5 Riduzione del fosfinossido azide legato a ox-CNTs *82*
5.3.6 Riduzione del fosfinossido azide legato a GNPs *84*
5.3.7 Riduzione del fosfinossido anilina legato a ox-CNTs *86*
5.3.8 Riduzione del fosfinossido anilina legato a GNPs *88*
5.3.9 Sintesi della p-azidoanilina *89*
5.3.10 Reazione di Tour eseguita con p-azidoanilina su ox-CNTs *91*
5.3.11 Reazione di Tour eseguita con p-azidoanilina su GNPs *92*
5.3.12 Reazione di Huisgen su ox-CNTs *93*
5.3.13 Reazione di Huisgen su GNPs *94*
5.3.14 Sintesi di fosfinsolfuri a partire da fosfinossidi ridotti legati a nanotubi mediante reazione di Tour *95*
6. Bibliografia **97**

1. Scopo del lavoro

Scopo di questo lavoro di tesi è stata la funzionalizzazione di materiali nanostrutturati di carbonio con molecole fosfinilate. In particolare lo studio si è rivolto all'utilizzo di grafene nanoplatelets (fiocchi micrometrici di circa 20-30 fogli di grafene) e nanotubi di carbonio (vedi Figura 1.1).

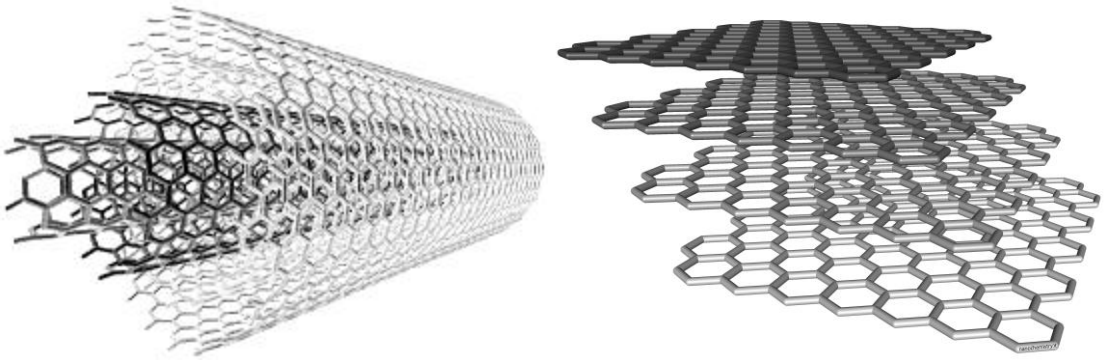


Figura 1.1: *MWCNTs (a sinistra) e grafene nanoplatelets (a destra).*

Le reazioni di questi substrati con diversi tipi di derivati di fosfinossidi hanno consentito l'ottenimento di materiali funzionalizzati per applicazioni in catalisi eterogenea.

Le molecole fosfinilate utilizzate sono il (4-amminofenil)difenil fosfin ossido (**1**) ed il (4-azidofenil)difenil fosfin ossido (**2**).

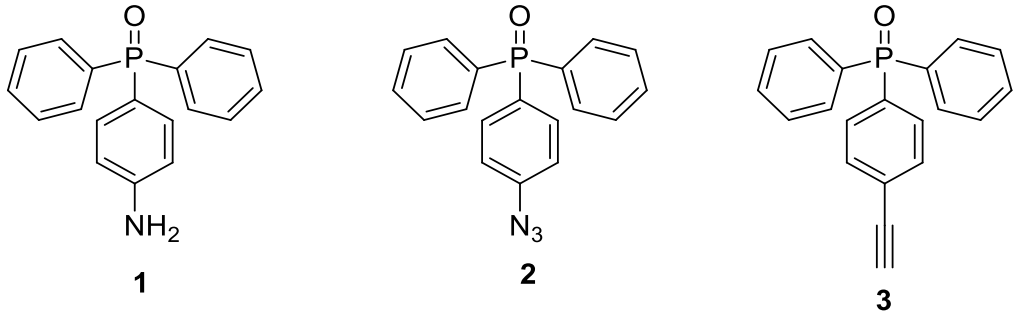


Figura 1.2: *Strutture dei composti fosfinilati* ***1-3****.*

La funzionalizzazione dei nanomateriali a base di carbonio avviene grazie ai gruppi funzionali presenti sui due fosfin ossidi: il gruppo NH_2 nel caso **1** che permette di eseguire la Reazione di Tour, ed il gruppo N_3 per **2**, con cui si esegue una Cicloaddizione [2+1] con eliminazione di azoto e formazione di un anello aziridinico. L'utilizzo dei derivati **1** e **2**, quindi, ha consentito di funzionalizzare direttamente i materiali nanostrutturati. Diverso è il caso del derivato (4-etinilfenil)difenil fosfin ossido (**3**), che invece, per essere ancorato sul substrato, ha richiesto una ulteriore modifica, come verrà descritto in dettaglio. I materiali funzionalizzati così ottenuti, recanti gruppi fosfin ossido, sono quindi stati sottoposti ad un processo di riduzione allo scopo di ottenere derivati recanti gruppi fosfinici, utili alla complessazione di ioni metallici o di nanoparticelle metalliche. A dimostrazione della versatilità dei gruppi funzionali ottenuti le fosfine sono quindi state trasformate in fosfin solfuri.

Al termine di ogni reazione è stato valutato il carico di azoto e di fosforo presente sui supporti mediante analisi elementari, ICP-AES, XPS e Raman nonché la presenza di alcuni specifici gruppi funzionali mediante analisi IR. L'attenzione è stata quindi rivolta agli aspetti quantitativi e qualitativi delle decorazioni superficiali effettuate, al fine di avere informazioni sul successivo impiego di questi materiali in reazioni per le quali si possono osservare benefici da un punto di vista catalitico.

2. Introduzione

2.1 Nanotubi di carbonio (CNTs)

I nanotubi di carbonio (CNTs) sono una delle forme allotropiche del carbonio assieme al grafene e ai fullereni. Possono essere descritti come cilindri cavi, originati dal ripiegamento di un foglio di grafene su se stesso. Hanno un diametro nell'ordine del nanometro, lunghezza che può arrivare fino a 20 cm e sono chiusi alle estremità da una porzione emisferica di fullerene.
Il corpo del nanotubo è costituito da atomi di carbonio covalentemente legati, ibridati sp^2 e distribuiti a nido d'ape. I nanotubi si presentano in due forme: a parete singola (SWCNTs, Single Walled Carbon Nanotubes), formati da un singolo foglio di grafene avvolto su se stesso e con diametro compreso fra 0,4 e 3 nm, o a parete multipla (MWCNTs, Multi Walled Carbon Nanotubes), strutturati come più cilindri concentrici collocati a distanza di 2-3 nm e tali da raggiungere fino a 100 nm di diametro in totale.
A differenza dei SWCNTs, i MWCNTs presentano proprietà metalliche, mostrando così caratteristiche tipiche della grafite bulk.

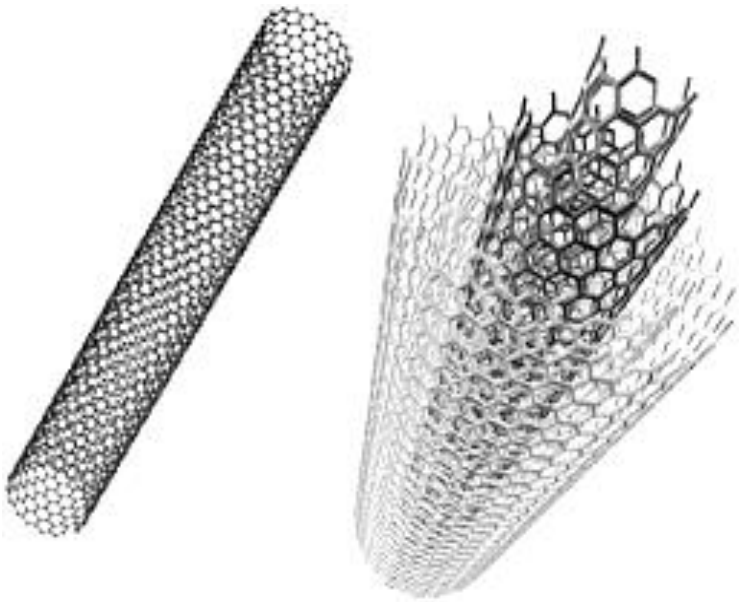


Figura 2.1: *SWCNT e MWCNTs.*

I SWCNTs possono assumere più strutture con differenti caratteristiche, come mostrato in Figura 2.2. Quelli con struttura *armchair* sono conduttori, mentre quelli con struttura *zig-zag* e *chiral* sono semiconduttori, mostrando quindi proprietà dipendenti dal diametro e dalla direzione di ripiegamento.

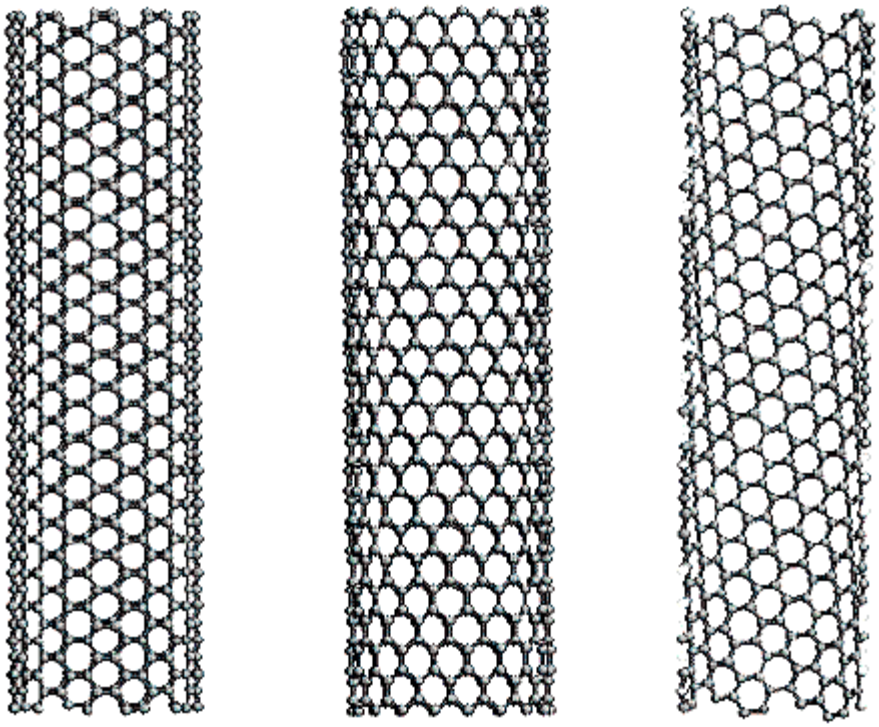


Figura 2.2: *Strutture del SWCNT: armchair (a sinistra), zig-zag (al centro), chirale (a destra).*

Da quando i nanomateriali sono stati scoperti nel 1991,[1] i ricercatori vi si sono molto dedicati a causa delle loro caratteristiche, come la stabilità chimica, la conduttività elettronica e la stabilità termica. Queste e molte altre peculiarità si osservano anche nei nanotubi di carbonio: mostrano proprietà meccaniche, quali un'elevata resistenza alla trazione che però diminuisce all'aumentare delle imperfezioni, proprietà conduttrici, legate al loro carattere metallico o semimetallico e quindi alla capacità di trasmettere elettricità e calore, e in più presentano un'elevata reattività dovuta all'estesa area superficiale e all'alto aspect ratio.

La possibilità di funzionalizzare i nanotubi con svariate specie attive dal punto di vista chimico ed elettro-chimico ha permesso a questi ultimi di trovare impiego in numerosi ambiti: dal medico al biologico, dall'industriale all'energetico.[2,3] Alcune delle loro applicazioni riguardano la produzione di punte per microscopi a scansione di sonda, materiali nanocompositi, componenti su scala molecolare all'interno di apparecchi micro o nano elettronici,[4] transistors, sensori chimici e elettrochimici.[5] Uno dei campi di

sviluppo più importanti per i nanotubi è indubbiamente la catalisi. Fino ad oggi sono stati portati avanti studi sull'impego dei nanotubi come supporti per nanoparticelle, ma si sono avuti eccellenti risultati anche in catalisi eterogenea, in fotocatalisi, in celle fotoelettrochimiche e in elettrocatalisi. Tuttavia la superficie dei nanotubi difficilmente è utilizzabile se prima non viene opportunamente modificata. Così come i fullereni C_{60} sono specie più reattive rispetto ai nanotubi, così le estremità del nanotubo stesso, molto simili ai fullereni strutturalmente, sono la loro parte più reattiva, anche se ciò non risulta evidente viste le ridotte dimensioni dell'intera struttura.

I nanotubi mostrano però anche proprietà che ne limitano l'utilizzo, come l'elevato grado di aggregazione e la bassa disperdibilità dei *pristine*, cioè i nanotubi che non hanno subito ulteriori lavorazioni dal momento della produzione e dunque non sono funzionalizzati. La presenza di forze deboli fra le pareti dei nanotubi, come interazioni di π-stacking, genera strutture aggregate altamente insolubili simili a fasci e non funzionalizzabili a causa dell'inaccessibilità alla superficie dei singoli nanotubi. Inoltre, la presenza di impurezze sulla superficie influisce sulla qualità dei prodotti finali.

Questi inconvenienti sono stati in parte superati tramite l'ossidazione, processo eseguito con una miscela di acido nitrico e solforico concentrati in rapporto 1:3, che permette di introdurre gruppi funzionali contenenti ossigeno sulla superficie, fra cui gruppi carbossilici, carbonilici, e idrossilici. Il processo riduce la lunghezza dei nanotubi, ne incrementa la disperdibilità e consente di rimuovere residui carboniosi e impurezze metalliche derivanti dal processo di sintesi. Comporta inoltre la perdita delle strutture emisferiche che chiudono il nanotubo, confermando la loro maggior reattività, e in più introduce difetti, in particolare ai bordi.

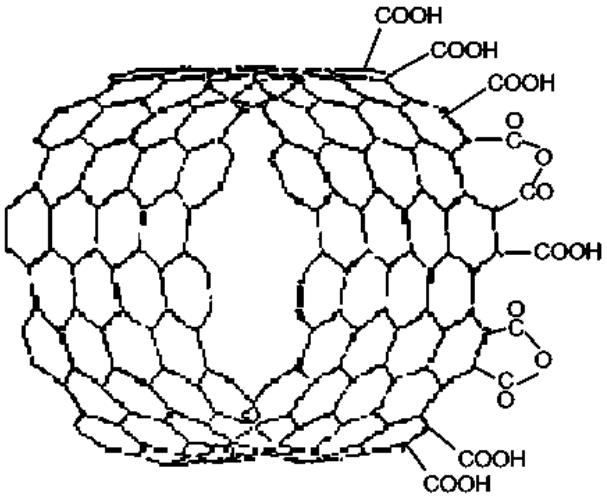


Figura 2.3: *Nanotubo ossidato.*

La reazione di ossidazione dei nanotubi avviene in modo diverso fra SWCNTs e MWCNTs: per quanto riguarda i primi, dal momento che sono solitamente organizzati in fasci, l'ossidazione comincia dalle estremità e riguarda innanzitutto i nanotubi più esterni,[6] mentre per i MWCNTs parte anche in questo caso dalle estremità e dai difetti per poi propagarsi fino ai nanotubi più interni, rimuovendo inoltre parte dei nanotubi presenti.[7,8] Numerosi studi hanno provato che proprio i gruppi carbossili e idrossilici presenti sui nanotubi ossidati sono i siti in cui avviene la funzionalizzazione.

2.2 Grafene

Il grafene, altra forma allotropica del carbonio, si presenta come una struttura bidimensionale ampiamente estesa di atomi di carbonio disposti a formare esagoni che coprono tutta la superficie. Questa è la forma più comune del grafene, che si presenta come *grafene monolayer*. È un ottimo conduttore di calore e di elettricità e, nonostante sia praticamente trasparente, è così denso che nemmeno l'atomo gassoso più leggero, l'elio, lo può attraversare. Il grafene è stato studiato negli ultimi anni per le sue proprietà elettroniche, termiche e meccaniche,[9,10] e per i suoi possibili sviluppi futuri: sensori, pannelli solari, supercapacitori, agenti rinforzanti e transistors.[11,12,13,14,15]

È infatti uno dei più rigidi fra i materiali a base di carbonio conosciuti e per questo utilizzabile come "building block" per la produzione di nuove strutture. Gli impieghi del grafene hanno richiesto produzioni su ampia scala e la sua introduzione in varie matrici.

Fra i processi di ottenimento del grafene in forma di singolo foglio (*graphene monolayer*) si ha l'esfoliazione meccanica mediante il così detto "scotch tape",[9] processo che permette di produrre fogli di 10 µm di ampiezza. Il metodo più efficace e affidabile per produrre fogli di grafene, fra i processi "top down" applicabili, è rappresentato dalla esfoliazione della grafite, ampiamente disponibile in natura. Tuttavia si preferisce ricorrere, sempre fra i metodi "top down", alla riduzione della grafite ossido (GO), materiale ottenuto per ossidazione della grafite e che mantiene la sua stessa struttura stratificata. A differenza dei fogli di grafene ottenibili dalla grafite pristine, quelli derivanti dalla GO possiedono numerosi gruppi funzionali contenenti ossigeno, quali gruppi idrossilici ed epossidici sul piano e gruppi carbossilici sui bordi.[16] A causa della loro natura idrofilica, i fogli di GO possono essere dispersi solo in acqua e in pochi solventi organici, fra cui la DMF.[17,18,19] In più la GO è elettricamente isolante poiché gli atomi di carbonio passano da una geometria planare ad ibridazione sp^2 a una geometria distorta ibridata sp^3.[20] Per questo risulta essere poco utilizzabile per la creazione di componenti elettrici. È stato tuttavia osservato come le proprietà elettriche vengano riacquistate una volta che viene eseguita la riduzione della GO esfoliata,[21] ottenendo grafene ossido ridotto (RGO). La riduzione chimica tuttavia incrementa l'aggregazione dei fogli di grafene a causa di interazioni di van der Waals e di π- stacking, mostrando un comportamento simile ai nanotubi di carbonio.[17,22,23,24] Ciò rende i fogli di grafene insolubili in acqua e nei solventi organici, rendendo difficoltoso il loro impiego.

Incrementare l'area superficiale della grafite permette di aumentare l'efficienza del processo di ossidazione. Si ricorre dunque all'utilizzo di *graphene nanoplatelets* (GNPs), costituiti generalmente da 10-30 strati ottenuti per esfoliazione di fiocchi di grafite e con spessore nell'ordine del nanometro.[25] Il metodo che attualmente garantisce una completa esfoliazione e un'elevata stabilità del prodotto in soluzione acquosa prevede di eseguire l'ossidazione dei fiocchi di grafite e contemporaneamente la loro esfoliazione: questo evita di introdurre elementi tossici durante la formazione dei GNPs, come invece si osservava eseguendo il processo mediante acido solforico o nitrico, cloruri di metalli o metalli alcalini, riducendo inoltre i tempi di reazione.[26]

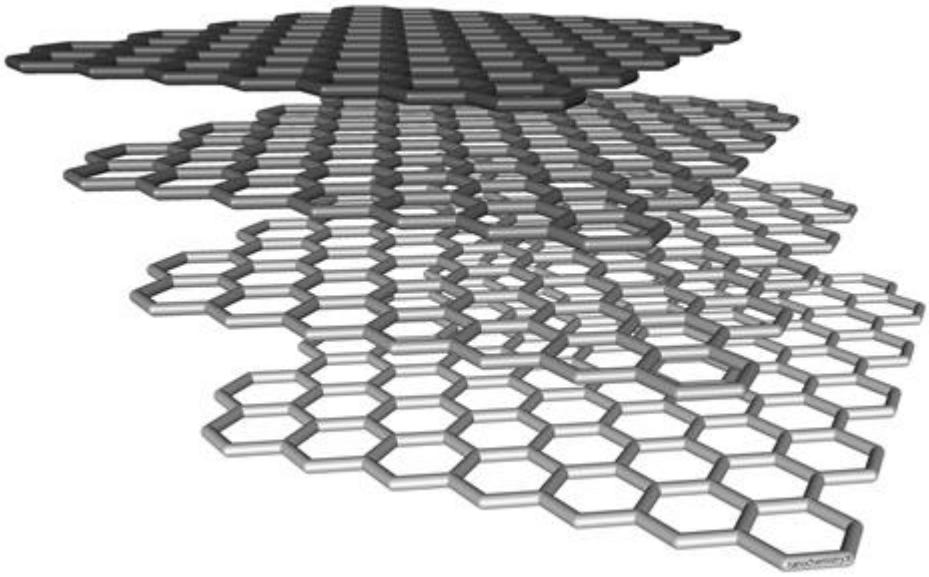


Figura 2.4: *Graphene nanoplatelets.*

2.3 Fosfine e fosfinossidi

Le fosfine rientrano fra quei composti del fosforo che possono comportarsi da agenti chelanti per formare complessi più stabili,[27,28] e spesso per ottenerle si ricorre alla riduzione di fosfinossidi, composti del fosforo di formula generale OPX_3 con geometria tetraedrica. I fosfinossidi trovano applicazione soprattutto nel campo dell'organocatalisi, in cui gli studiosi sono in continua ricerca di basi di Lewis che possano promuovere processi catalitici più efficienti e nuove metodologie sintetiche. Molti composti sono già stati impiegati in questo ambito, fra cui ammine e N-ossidi derivanti da sistemi eteroaromatici[29] o da ammine alifatiche.[30,31] I fosfinossidi sono stati finora scarsamente utilizzati, nonostante molti di essi siano composti ben noti e facilmente sintetizzabili,[32] nonché precursori di fosfine utilizzabili come leganti chirali in catalisi organometallica. Un fosfinossido impiegato in organocatalisi è il 1,1'-[1,1'-binaftalene]-2,2'-diilbis[1,1'-difenil]fosfinossido (BINAPO), riportato in Figura 2.5.

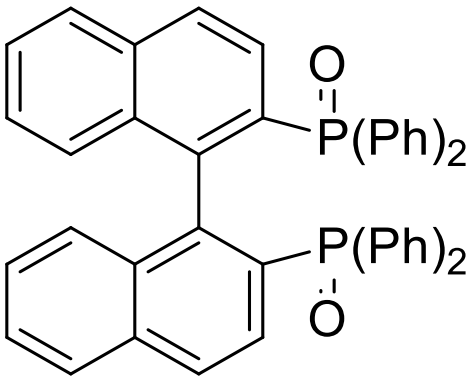


Figura 2.5: *Struttura del BINAPO.*

Il BINAPO funziona da catalizzatore nell'addizione enantioselettiva dell'alliltriclorosilano alle aldeidi e in studi recenti è stato provato che anche i fosfinossidi possono essere utilizzati con successo per il medesimo scopo. La reazione, mostrata in Figura 2.6, fornisce il prodotto anti- o sin- a partire da (E)-silano o (Z)-

silano rispettivamente, con una resa del 90% per aggiunta di 5 equivalenti di DIPEA e di $Bu_4N^+I^-$, a discapito dell'enantioselettività che scende al 43%.[33]

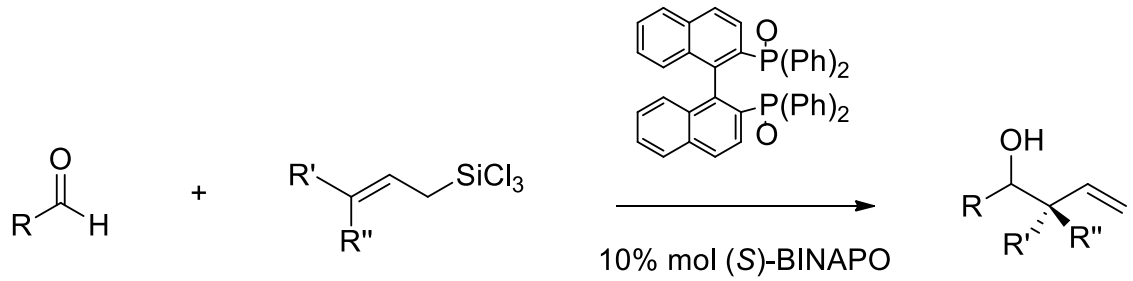


Figura 2.6: *Addizione stereoselettiva dell'alliltriclorosilano alle aldeidi catalizzata da (S)-BINAPO.*

È stato osservato che l'efficienza catalitica dei fosfinossidi è strettamente legata ai gruppi eteroaromatici legati all'atomo di fosforo, che possono mostrare differenti proprietà elettroniche.
In Figura 2.7 sono riportati una serie di fosfinossidi adatti a catalizzare la reazione rappresentata in Figura 2.6.

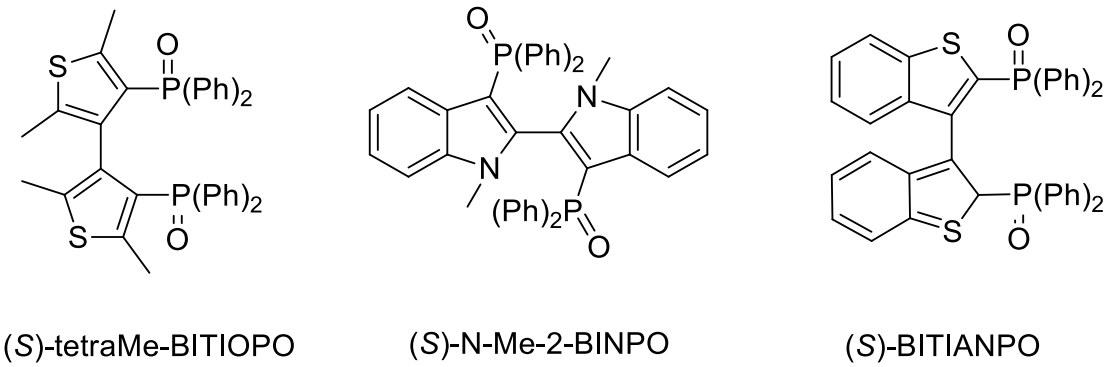


Figura 2.7: *Bieteroarildifosfin ossidi.*

Il fosfinossido maggiormente elettron-deficiente, il (S)-BITIANPO, non promuove la reazione riportata in Figura 2.6 con rese apprezzabili, mentre composti più elettron-ricchi mostrano una significativa attività catalitica, al punto che (S)-tetraMe-BITIOPO fornisce una resa del 95%, superando l'efficacia di (S)-BINAPO.[34]
L'efficacia dei trifenil fosfinossidi come catalizzatori è stata provata per la reazione rappresentata in Figura 2.8, in cui sono coinvolti alliltriclorosilano e una serie di N-benzoilidrazoni alifatici e in cui è emerso come superando i 2 equivalenti di catalizzatore la resa non subisca ulteriori incrementi.[34]

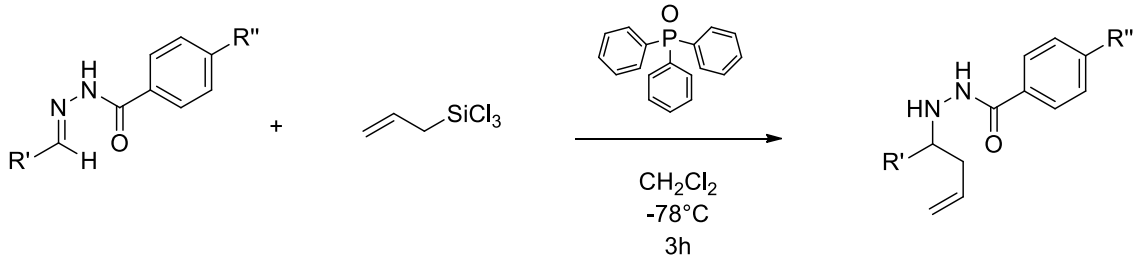


Figura 2.8: *Reazione fra alliltriclorosilano e N-benzoilidrazone catalizzata da trifenil fosfinossido.*

Al pari dei fosfinossidi, così anche le fosfine, e nel nostro caso le fosfine terziarie, sono estremamente importanti in ambito catalitico, dal momento che si può legare all'atomo di fosforo avente il doppietto libero metalli o catalizzatori. La flessibilità delle fosfine è dovuta alla possibilità di regolare le proprietà steriche ed elettroniche, l'angolo di legame, la solubilità e la chiralità e sono spesso utilizzate in organocatalisi e come stabilizzatori di centri metallici generalmente appartenenti al gruppo del platino (*pgm*, platinum group metals).[36] Il palladio, ad esempio, è un metallo di transizione che funziona da catalizzatore in molteplici trasformazioni organiche che prevedono la formazione di legami carbonio-carbonio e carbonio-eteroatomo. Le reazioni di Heck[37] e Suzuki[38] sono fra le più importanti reazioni Pd-catalizzate vista la loro applicazione nella sintesi di svariati composti organici. Nelle odierne sintesi organiche le trifenil fosfine si sono rivelate di estrema importanza come reagenti in numerose reazioni, fra cui la reazione di Wittig e di Appel.

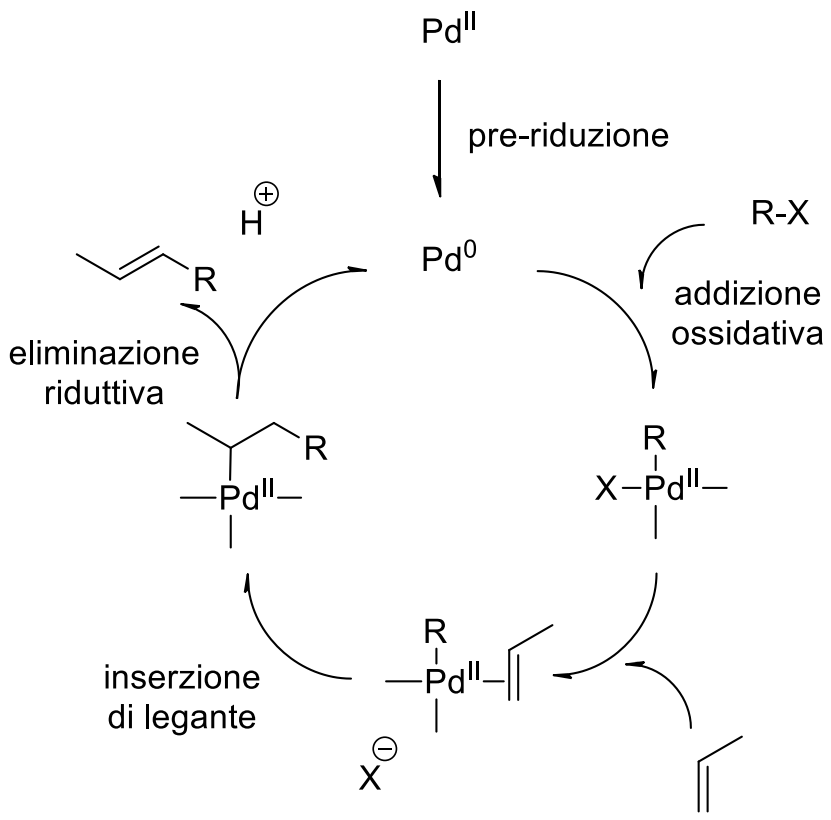


Figura 2.9: *Esempio di reazione di Heck palladio-catalizzata.*

In catalisi, la chimica delle fosfine è incentrata sul doppietto libero presente sull'atomo di fosforo, che può essere usato per creare nuovi legami con specie elettrofile, al pari delle ammine. Le fosfine terziarie sono circa 100 volte meno basiche e più nucleofile rispetto alle corrispondenti ammine, e la loro nucleofilicità va a diminuire passando da sostituenti alchilici ad arilici.[39,33] Tuttavia le trifenilfosfine (pKa = 2,73) sono più basiche delle trifenilammine (pKa = −5), dato che il doppietto solitario dell'azoto nella molecola $N(Ph)_3$ è parzialmente delocalizzato sui tre anelli aromatici.

Sebbene molti studi presenti in letteratura spieghino l'utilizzo dei composti del fosforo in catalisi omogenea, sono molti pochi gli esempi che sfruttano queste molecole in catalisi eterogenea. La possibilità di immobilizzare catalizzatori omogenei su supporti è di vitale importanza per ottenere i vantaggi derivanti dalla catalisi eterogenea, e per questo è stata rivolta particolare attenzione ai nanotubi di carbonio.[35] I supporti permettono infatti di separare il catalizzatore dalla miscela di reazione rendendo più agibili le successive reazioni e riuscendo a recuperare il catalizzatore dopo l'uso. Il fatto

che le caratteristiche idrofile o idrofobe dei nanotubi di carbonio possano essere controllate mediante la funzionalizzazione superficiale li rende ancora più adatti ad essere utilizzati come *carriers* per catalizzatori di vario genere, dai metalli a complessi attivi.

Per questo lavoro di tesi sono state scelte due reazioni che permettono un'introduzione diretta delle fosfine sul substrato, che sia il nanotubo o il grafene, che sono la reazione di Tour per il composto **1** e la Cicloaddizione [2+1] del nitrene per il composto **2**.

La reazione di Tour è una reazione di addizione radicalica con reagenti un'anilina e isoamilnitrito. Tramite la reazione di Sandmeyer si forma uno ione diazonio che, mediante un single electron transfer (SET) a partire dal nanotubo e perdita di azoto, darà vita a un radicale che si addizionerà al nanotubo.

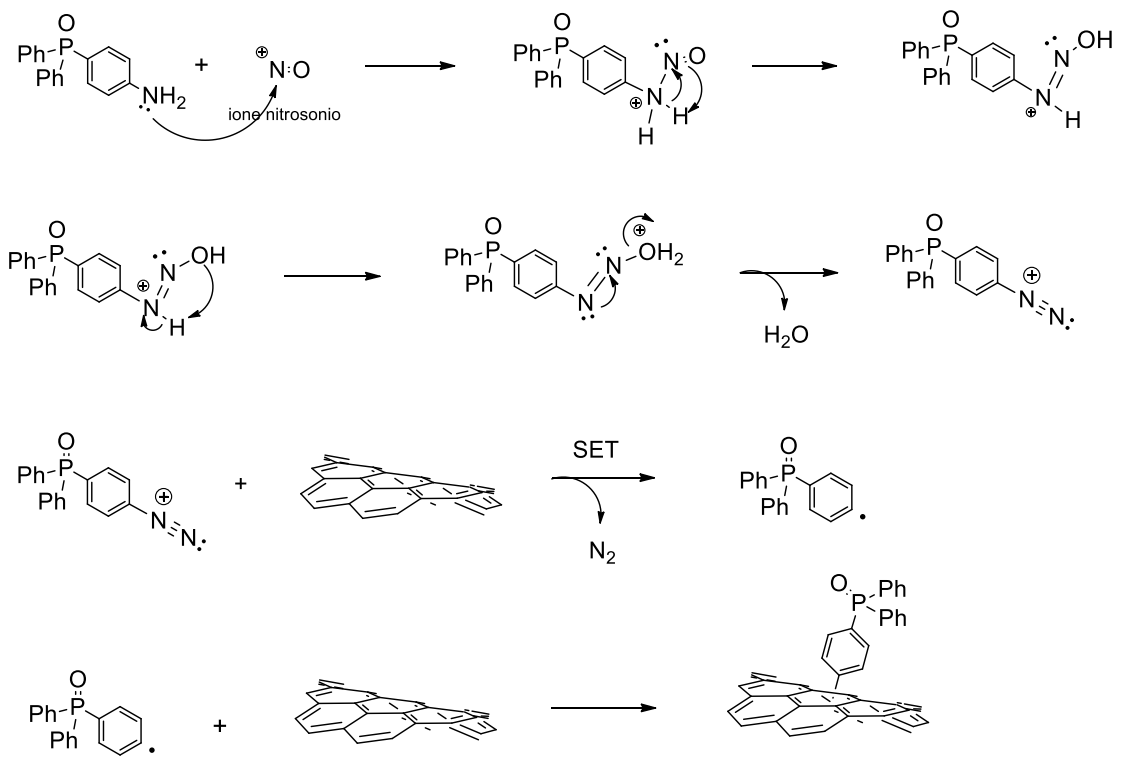


Figura 2.10: *Reazione di Tour su CNTs.*

La reazione di Cicloaddizione [2+1] prevede l'estrusione termica di azoto dal gruppo azide, la generazione di nitrene, la specie reattiva, e la sua cicloaddizione con un doppio legame del nanotubo, con formazione di un anello aziridinico.

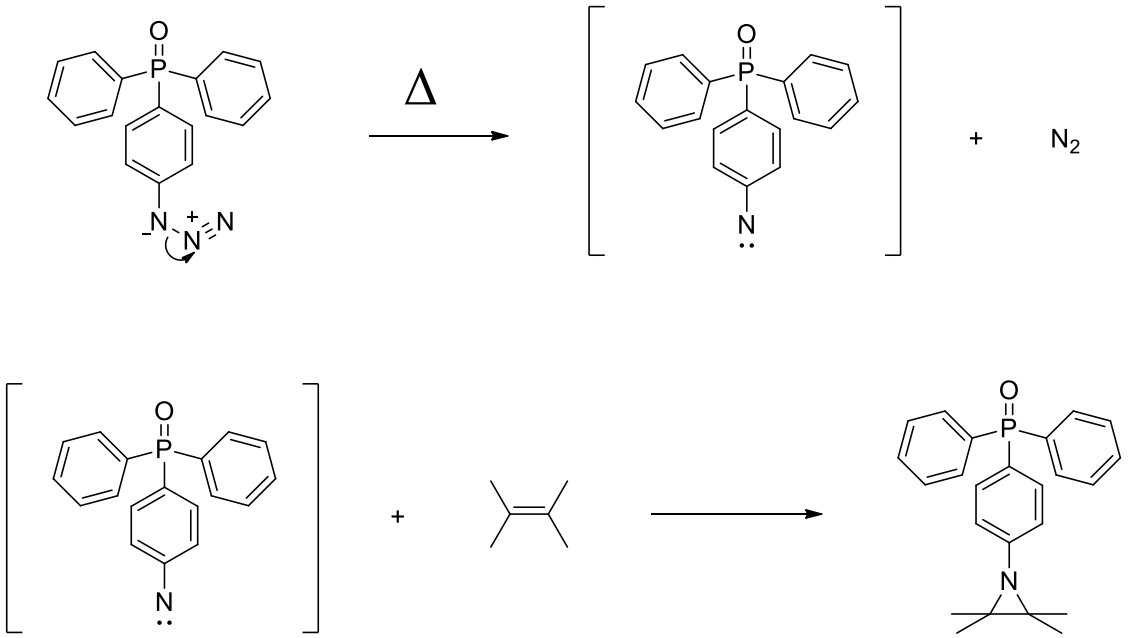


Figura 2.11: *Schema della reazione di cicloaddizione [2+1] fra composto* ***2*** *e substrato.*

Le reazioni di addizione sui nanotubi causano la conversione dei legami C-C coinvolti da sp^2 a sp^3, con conseguente cambiamento della struttura geometrica del sistema in corrispondenza della funzionalizzazione. Inoltre la curvatura del nanotubo lo rende di per sé più reattivo rispetto ai fogli di grafene. Dal momento che non si ha a che fare con strutture perfette, ma bensì con una certa percentuale di difetti, è logico pensare che la funzionalizzazione sia favorita in corrispondenza di queste zone, dove solitamente la curvatura del nanotubo è più accentuata. L'attacco delle trifenil fosfine è inoltre condizionato dall'ingombro della struttura che viene introdotta: l'atomo di fosforo, infatti, porta legati ben tre anelli benzenici di cui due liberi di interagire a loro volta con il nanotubo o con il foglio di grafene. Vanno inoltre considerate le interazioni di π-stacking che coinvolgono i doppi legami presenti sulla superficie da funzionalizzare.

Poiché, come già detto, l'attacco di leganti all'atomo di fosforo avviene sfruttando il suo doppietto libero, è necessario ricorrere a processi di riduzione dei fosfinossidi ancorati ai nanotubi o al grafene. Questa procedura è particolarmente interessante dal momento che si ha quasi totale assenza in letteratura di lavori che introducono direttamente sui substrati le trifenil fosfine. Uno dei pochi articoli che segue questo procedimento è quello riportato, solo marginalmente, da Smalley,[40] in cui vengono sfruttati residui carbossilici e idrossilici presenti sulle estremità aperte dei SWCNTs. Il meccanismo proposto da Smalley prevede la formazione di un estere con i gruppi carbossilici presenti sul nanotubo, che necessitano di essere attivati con cloruro di tionile. Il procedimento proposto in questo lavoro di tesi permette invece di ottenere l'introduzione diretta del gruppo fosfino, non prevedendo più step di reazione come invece suggerito da Smalley. Le reazioni di riduzione condotte in ortodiclorobenzene, dove nanotubi e grafene sono ben disperdibili, sfruttano triclorosilano e trietilfosfito.[40] Quest'ultimo funziona infatti da accettore di ossigeno riuscendo a ridurre una vasta gamma di substrati in breve tempo, compresi gli ossidi triarilfosfinici che sono particolarmente elettron-deficienti. Il triclorosilano ha invece il compito di guidare il trasferimento dell'ossigeno e portare alla formazione del trietilfosfito ossido.[41]

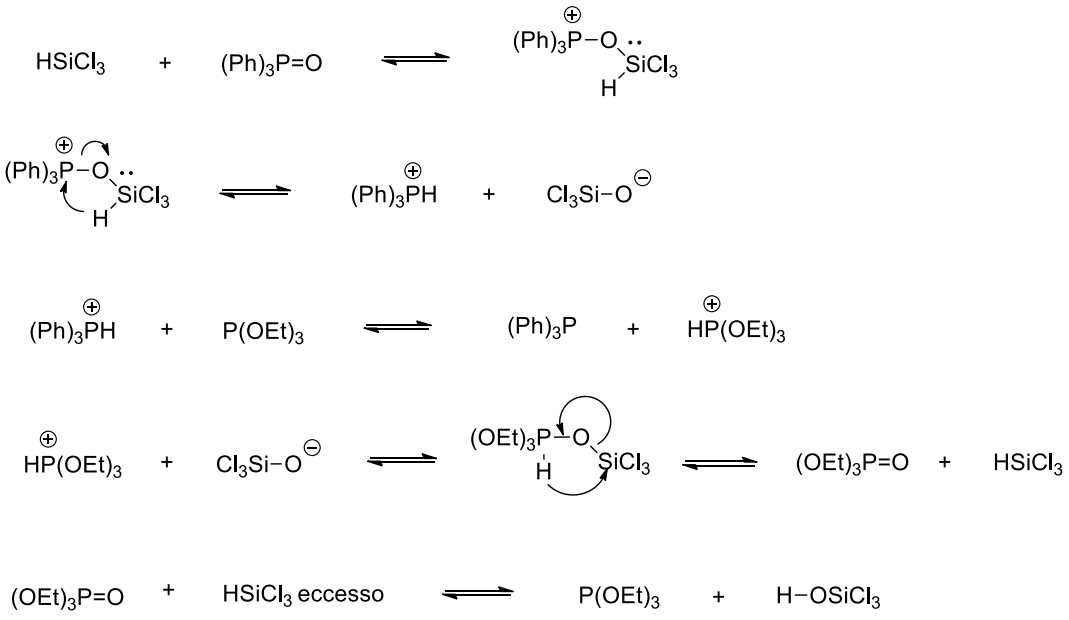


Figura 2.12: *Meccanismo di funzionamento del triclorosilano nella riduzione di fosfinossidi in presenza di trietilfosfito.*

A reazione di riduzione avvenuta, il surnatante analizzato al ^{31}P-NMR in C_6D_6 ha mostrato la presenza di $P(OEt)_3$ (δ = 138,7) e $O{=}P(OEt)_3$ (δ = -1,4).[40] Il triclorosilanolo ottenuto nell'ultima reazione va incontro ad ulteriore decomposizione.[42]
Non è inoltre escluso che si possano formare legami silicio-silicio in seguito alla formazione di percloropolisilano per polimerizzazione di diclorosililene.[43,44,45,46]

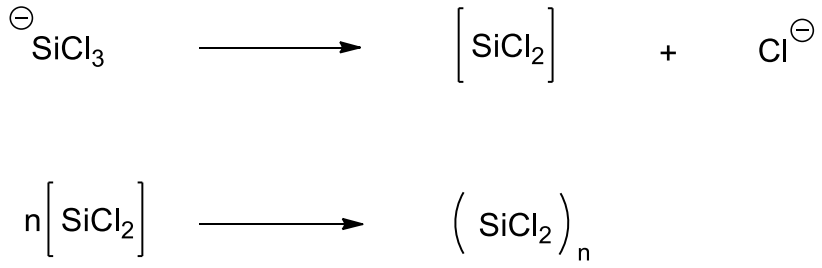


Figura 2.13: *Formazione di percloropolisilano.*

L'avvenuta riduzione del fosfinossido non è facile da verificare in quanto non è possibile sfruttare né le analisi elementari né le analisi ICP relative al fosforo. Si può dunque ricorrere solo ad analisi FT-IR, in modo da osservare la variazione del segnale relativo allo stretching P=O, e ad analisi XPS, che mostrano esattamente quale specie di fosforo è presente nel campione.
Un ulteriore attacco di un gruppo NH_2 ai nanotubi e al grafene nanoplatelets è stato eseguito nel caso della p-azidoanilina. La reazione eseguita rientra fra i processi di conversione di aril bromuri nelle corrispondenti azidi utilizzando un eccesso di azoturo di sodio NaN_3 come sorgente del gruppo azide e una quantità catalitica di ioduro di rame Cu^I, che è risultato essere fondamentale per far avvenire la reazione in breve tempo. Così come riportato in letteratura, la reazione necessita dei reagenti e delle condizioni riportate in Figura 2.14.

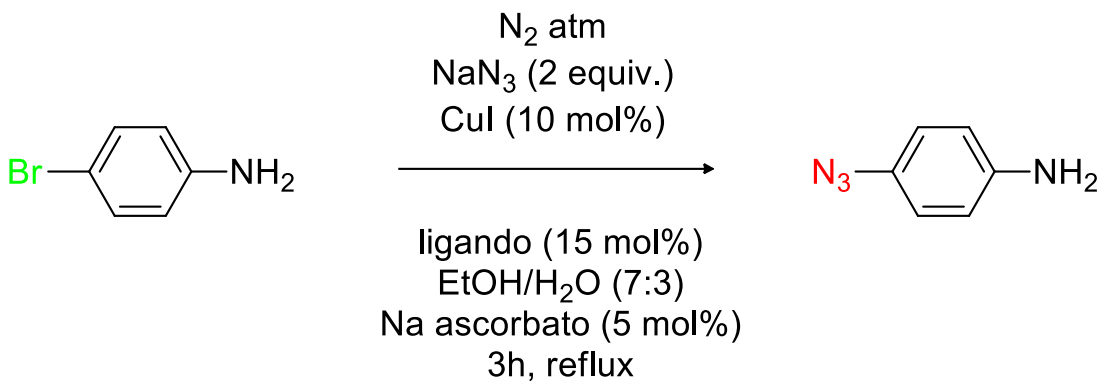


Figura 2.14: *Sintesi della p-azidoanilina da p-bromoanilina.*

Tali condizioni sono state valutate ottimali dopo una serie di numerosi tentativi, in cui è risultato chiaro come la scelta del ligando e del solvente fossero cruciali per la riuscita della reazione in breve tempo e mantenendo temperature non troppo alte. Come ligando, nel presente lavoro di tesi, è stato scelto N,N'-Dimetiletilendiammina (DMEDA), anche se in letteratura sono riportati analoghi soddisfacenti risultati anche con l'utilizzo di 1,2-Cicloesandiammina. L'assenza di ligando porta a una resa di solo il 13%. Come per il ligando, così anche per il solvente sono state valutate diverse alternative, ma solo con la miscela EtOH/H_2O in rapporto 7:3 si raggiunge una conversione di reagente nel prodotto del 100%. L'azoturo di sodio funge da sorgente del gruppo azide, mentre l'aggiunta di sodio ascorbato ha un effetto stabilizzante nei confronti del catalizzatore.[47]
Le migliori condizioni operative prevedono l'utilizzo di 1 equivalente di p-bromoanilina, 2 equivalenti di NaN_3, 0,1 equivalenti di catalizzatore CuI, 15 mol% di ligando e 0,05 equivalenti di ascorbato di sodio, mantenendo la reazione a riflusso per 3 ore a 94°C.[47]
Dopo aver eseguito l'attacco della p-azidoanilina sul substrato si può effettuare, sfruttando il gruppo N_3 libero, la reazione di Huisgen, che rientra fra le reazioni di "click chemistry". Questo termine è stato utilizzato per la prima volta nella review *"Angewandte Chemie"* redatta da Kolb, Finn e Sharpless nel 2001.[48] L'intento degli autori era analizzare sotto una luce diversa reazioni già note, soprattutto rivolte alla sintesi di composti biologicamente attivi, anche se in seguito è stato visto come molti altri processi vi si potessero adattare. Appartengo a questo gruppo reazioni che generano sostanze aggregando piccole unità mediante legami fra eteroatomi (C-X-C). Queste strutture possono poi avere impiego su piccola o su vasta scala. Le reazioni che

rientrano fra le “click” devono rispettare una serie di criteri, fra cui dare alte rese, dare prodotti secondari inoffensivi e rimovibili con metodi non cromatografici, essere stereospecifiche, ma non necessariamente enantioselettive, avere semplici condizioni operative, fare uso di reagenti facilmente reperibili, avere procedure semplici per isolare il prodotto.[48] Appartengono alle reazioni di “click chemistry” i processi rappresentati in Figura 2.15.

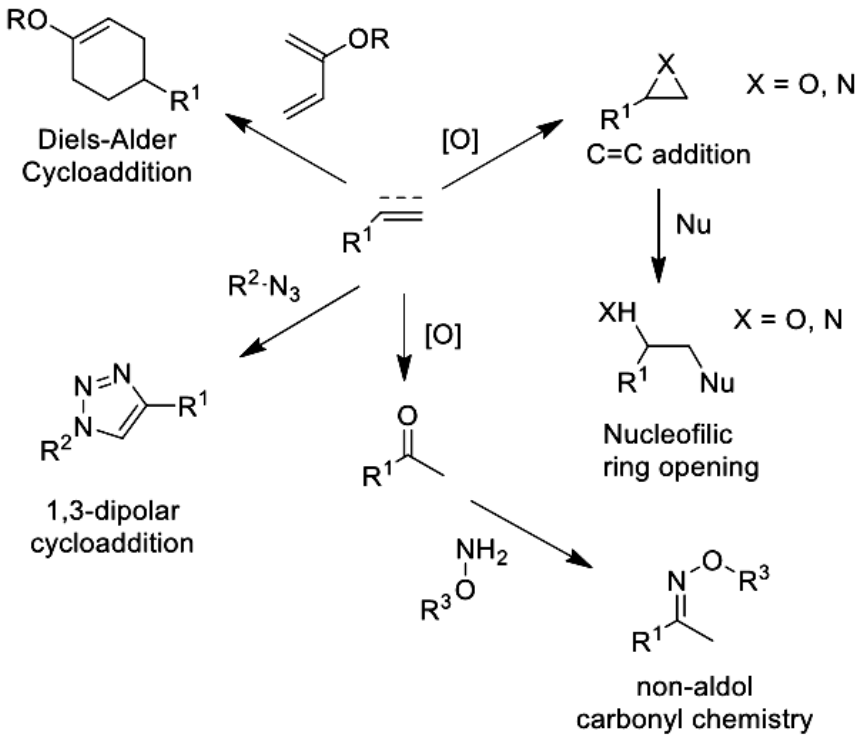


Figura 2.15: *Alcuni processi di “click chemistry”.*

Fra quelle riportate in Figura 2.15, notiamo reazioni di cicloaddizione che coinvolgono eteroatomi, fra cui etero Diels-Alder,[49] e cicloaddizioni 1,3-dipolari.[50,51]

Le cicloaddizioni 1,3-dipolari di Huisgen permettono di generare anelli a cinque termini contenenti eteroatomi mediante processi di fusione esoergonica fra due reagenti insaturi.[51] I reagenti maggiormente utilizzati sono un’azide e un alchino per dare un anello triazolico.[52] Le prime reazioni venivano eseguite ad alte temperature vista la stabilità cinetica di azidi e alchini, richiedevano lunghi tempi e mostravano la presenza di due prodotti, i regioisomeri 1,4 e 1,5.[48,50] La reazione è esotermica per 45 kcal mol^{-1}.

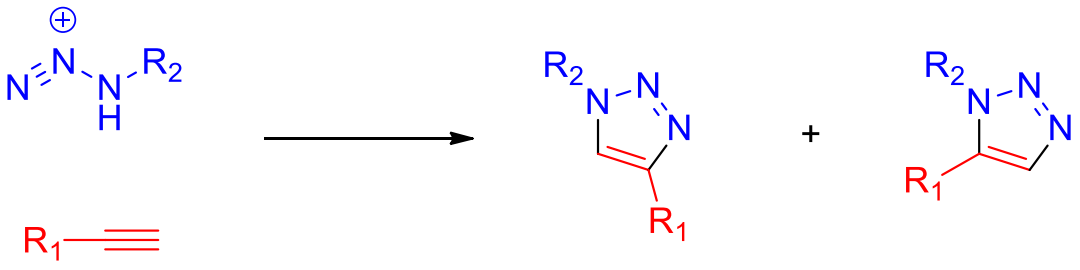
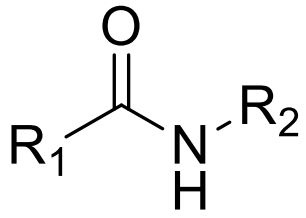
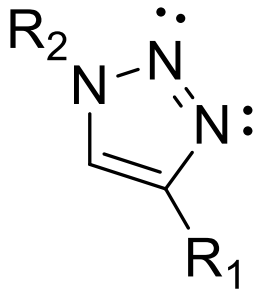


Figura 2.16: *Formazione dei regioisomeri 1,4 e 1,5 per reazione fra un alchino e un'azide.*

Grazie alle ricerche condotte indipendentemente da Sharpless[51] e Meldal[53] nel 2002 fu scoperto che mediante la presenza di un catalizzatore a base di Cu^{I} si poteva raggiungere la regioselettività, riuscendo a ottenere solo l'isomero 1,4.[51] La reazione è stata così velocizzata di 10^{7} volte,[54] evitando di fare uso di alte temperature e rispettando tutti i requisiti di una reazione click. Da allora la reazione di Huisgen prevede che all'ambiente di reazione venga aggiunto un catalizzatore a base di Cu^{I} per mantenere più agevoli le condizioni operative: anche nel nostro caso è infatti stato usato il complesso $P(OEt)_3$-CuI. Questa versione ha preso il nome di CuAAC (Copper-catalyzed Azide-Alkyne-Cycloaddition).[55] Il processo è diventato importante soprattutto per le proprietà biologiche dell'1,2,3-triazolo, eterociclo che può fungere da unità rigida di collegamento e che può mimare la disposizione spaziale degli atomi e le proprietà elettroniche del legame peptidico.



distanza R_1-R_2 = 3,9 Å



distanza R_1-R_2 = 5,1 Å

Figura 2.17: *Variazione della distanza R_1-R_2 in un'ammide (a sinistra) e all'interno di un anello triazolico 1,4 sostituito (a destra).*

Come si può osservare dalla Figura 2.17, i due gruppi presentano delle differenze, come un aumento della distanza fra i gruppi R_1 e R_2 di 1,2 Å nell'anello triazolico. Questo ha inoltre un momento di dipolo molto più forte rispetto a quello di un'ammide, rendendolo un migliore donatore di legame a idrogeno e aumentandone le proprietà di accettore. I tre atomi di azoto dell'anello triazolico possono infatti accettare legami a idrogeno e il forte momento di dipolo può rendere il protone sul C_5 più polarizzato, al punto da funzionare come donatore di legame a idrogeno al pari di un protone ammidico. Il meccanismo di reazione più plausibile per la reazione azide-alchino catalizzata da Cu^I è abbastanza complesso e procede a stadi, come mostrato in Figura 2.18.

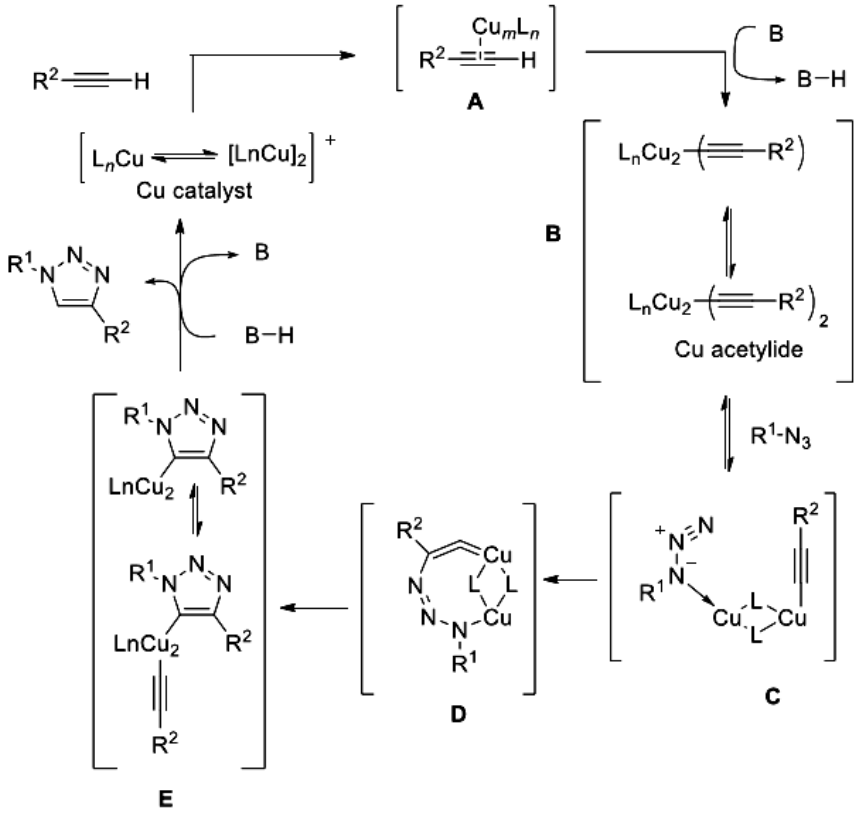


Figura 2.18: *Meccanismo di reazione più plausibile per la reazione azide – alchino catalizzata da* Cu^{I}.

Particolare attenzione va infine rivolta ai fosfinsolfuri. Essi furono per la prima volta studiati da Hooge e Christen,[56] che individuarono i picchi relativi allo stretching P=S in IR nella regione compresa fra 600 e 800 cm^{-1}, con una stretta dipendenza dai gruppi legati all'atomo di fosforo e incentrando gli studi in particolare su trimetil e trietil fosfinsolfuri. La più alta vibrazione osservata per un fosfinsolfuro è 860 cm^{-1}, relativa al composto $PS(NH_2)_3$,[57] mentre la più bassa a 535 cm^{-1} si riferisce al trietil fosfinsolfuro.[56] Thomas e Chittenden individuarono invece una regione leggermente più ampia per lo stretching P=S, compresa fra 568 e 835 cm^{-1}.[58]

Il metodo più semplice e diretto per sintetizzare fosfinsolfuri è eseguire la reazione in presenza di zolfo. In natura lo si trova come molecola ciclica a otto termini a forma di corona, struttura termodinamicamente stabile sopra 95°C.[59]

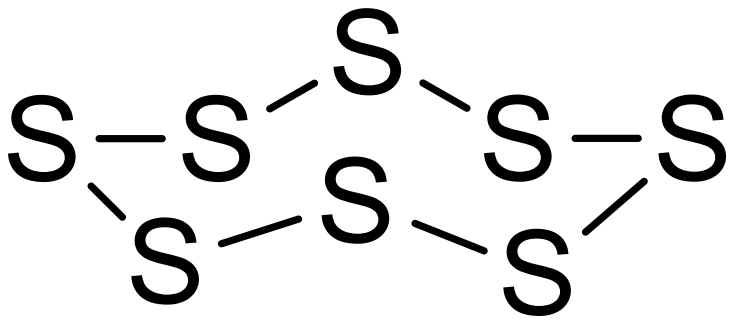


Figura 2.19: *Struttura ciclica a otto termini a forma di corona dello zolfo elementare.*

La reazione fra una fosfina terziaria e S_8 dà rese quantitative di fosfinsolfuro,[60] con ritenzione di configurazione del fosforo,[61] mediante una reazione del secondo ordine sensibile alla polarità del solvente utilizzato.[62] Il meccanismo proposto da Bartlett prevede l'apertura della molecola ciclica S_8 in seguito all'attacco del fosforo sullo zolfo.[59]

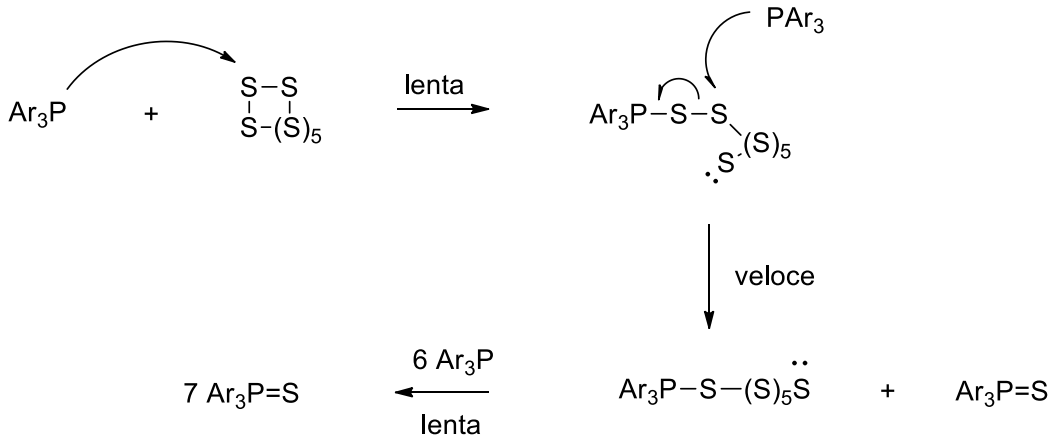


Figura 2.20: *Formazione del fosfinsolfuro per reazione fra zolfo elementare e fosfina.*

In particolare si può trarre vantaggio dagli anelli aromatici legati al fosforo nei triaril fosfinsolfuri, che possono essere coinvolti in reazioni di cicloaddizione in cui sono spesso presenti metalli, quali il palladio e il ferro, per generare vari complessi. La solforazione dell'atomo di fosforo risulta essere fondamentale per l'ottenimento dei complessi desiderati e per l'attivazione dell'anello aromatico coinvolto nella reazione.[63]
È inoltre nota l'importanza dei catalizzatori a base di palladio per reazioni di accoppiamento carbonio-carbonio all'interno di numerose sintesi organiche. Sono stati eseguiti vari studi per trovare un buon ligando che possa stabilizzare elettronicamente la specie Pd^0, cioè quella effettivamente attiva nei processi catalitici, e che non interferisca negativamente con la specie Pd^{II} che funge da substrato. I fosfinsolfuri si sono rivelati ottimi leganti mono e bidentati per alcuni ioni metallici. Considerando la relativa lunghezza del doppio legame P=S, gli orbitali di legame π fra gli atomi di fosforo e di zolfo non sono eccessivamente stabilizzati e gli orbitali π* sull'atomo di zolfo possono facilmente accettare il Pd^0 elettron-ricco in specie catalitiche attive. Inoltre l'atomo di zolfo presente nei fosfinsolfuri è un σ donatore più debole rispetto al fosforo nei confronti del Pd^{II} e ciò fa sì che i gruppi P=S non blocchino la formazione di addotti sul substrato di Pd^{II}, permettendo al ciclo catalitico di proseguire.[64]

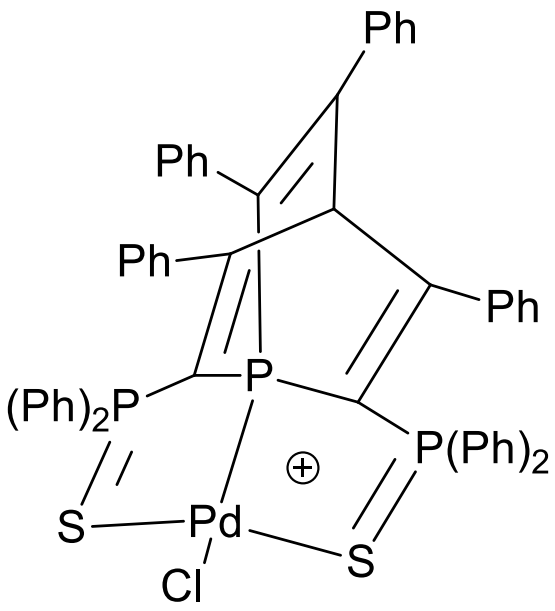


Figura 2.21: *Esempio di un complesso del palladio con due molecole di fosfinsolfuro.*

3. Descrizione del Lavoro e Risultati

3.1 Substrati

Il lavoro è cominciato con l'attacco ai nanotubi e al grafene dei composti **1** e **2**. I nanotubi utilizzati sono MWCNTs precedentemente ossidati a 100°C per 30 minuti in una miscela di H_2SO_4 e HNO_3 concentrati in rapporto 3:1.[65] I nanotubi ossidati mostrano disperdibilità più elevata rispetto ai pristine a causa della funzionalizzazione della parete esterna con gruppi carbossilici, che riducono l'interazione dei nanotubi fra loro impedendo la formazione di aggregati insolubili. Immagini TEM come quella riportata in Figura 3.1 evidenziano come gli ox-CNTs siano disaggregati e distinguibili singolarmente.

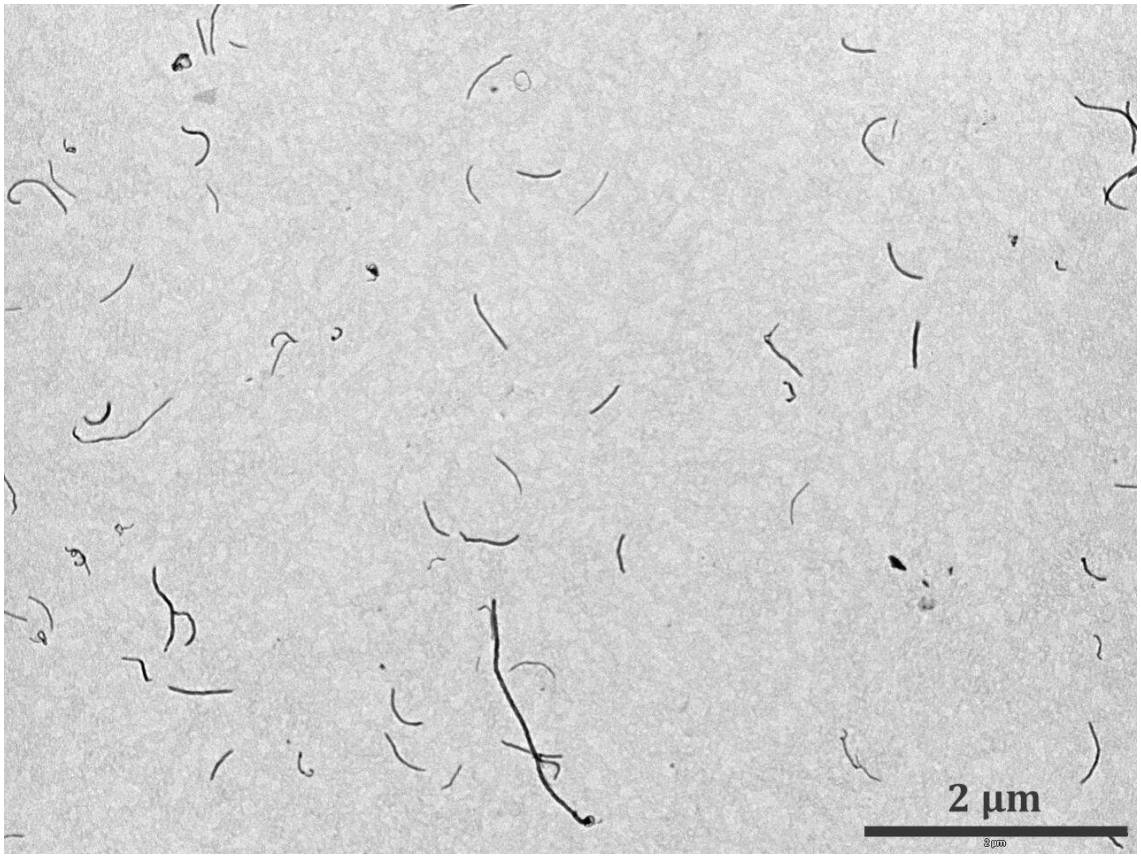
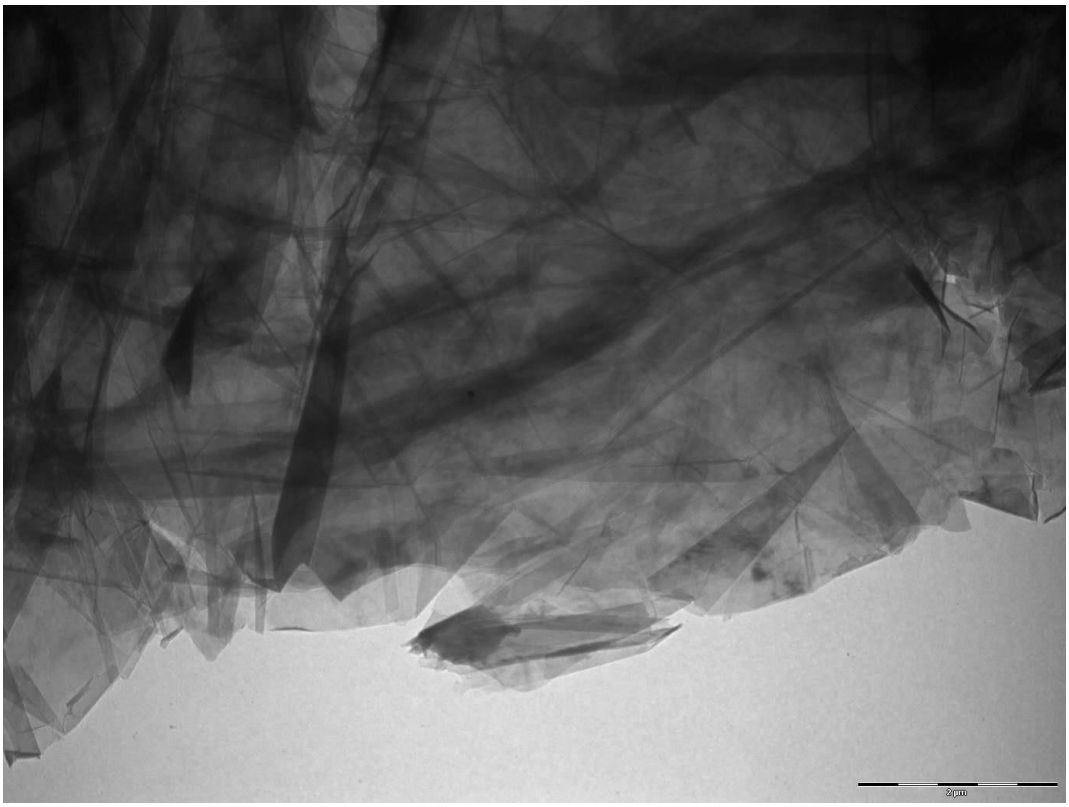


Figura 3.1: *Immagine TEM di ox-CNTs.*

Il grafene utilizzato è costituito da 20-30 strati, osservabili nelle immagini TEM riportate in Figura 3.2, in cui si nota la differenza di colore dovuta al numero di fogli sovrapposti. In figura 3.3 è invece riportato lo spettro IR dei grafene nanoplatelets pristine.



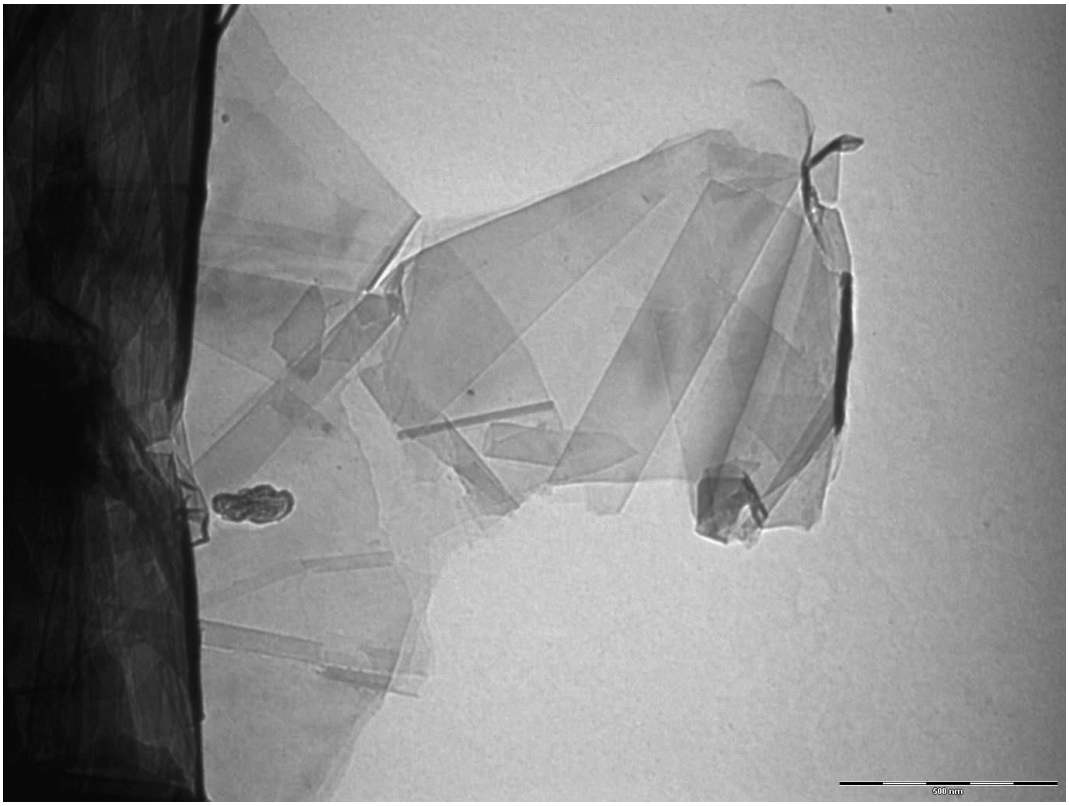


Figura 3.2: *Immagini TEM di grafene nanoplatelets.*

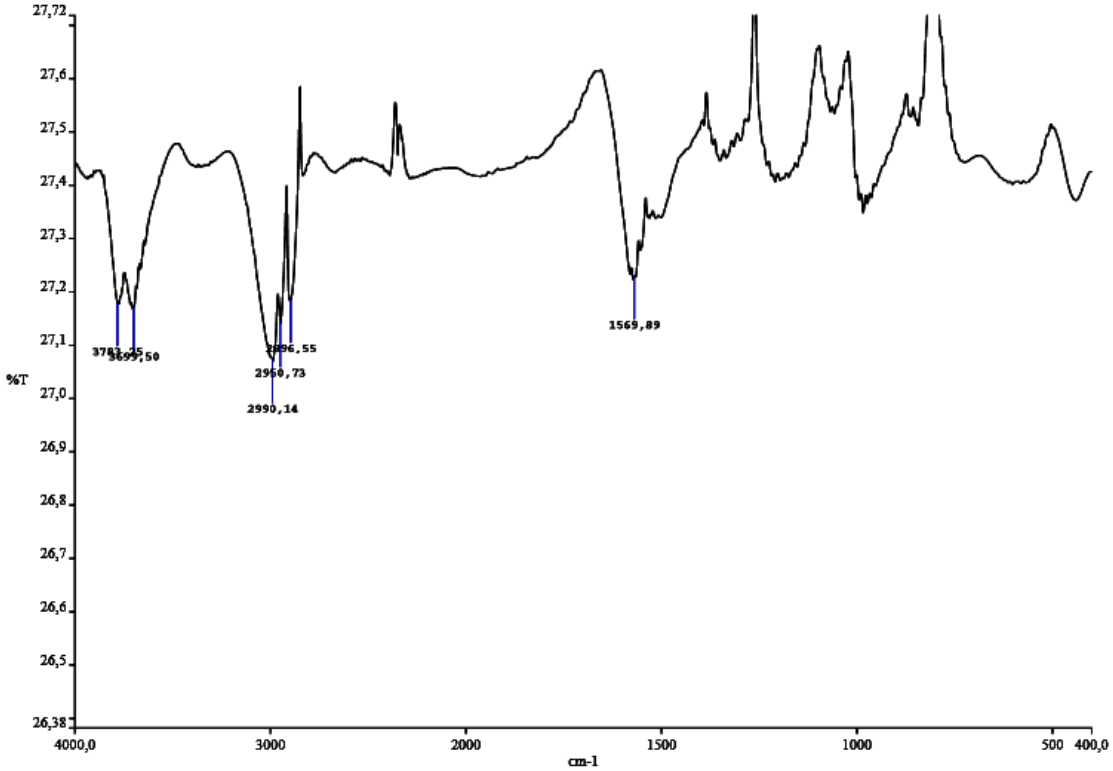
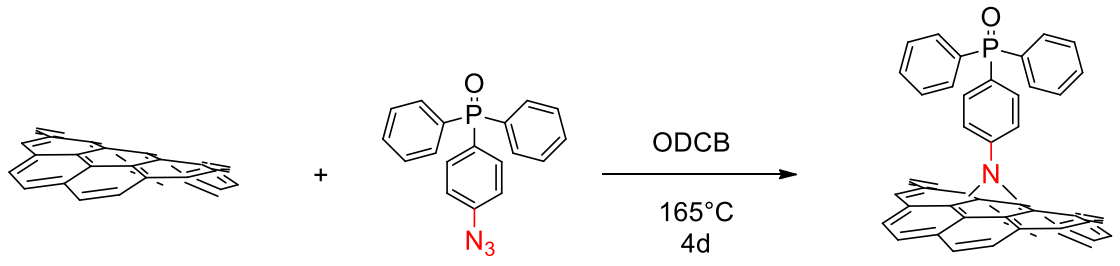


Figura 3.3: *Spettro IR di grafene nanoplatelets pristine.*

3.2 Reazione di Cicloaddizione [2+1]

3.2.1 su ox-CNTs

I nanotubi vengono funzionalizzati con il composto **2** mediante una reazione di cicloaddizione [2+1].



(4a), **(4b)** **(2)** **(5a)**, (**5b)**

Figura 3.4: *Reazione di cicloaddizione [2+1] su ox-CNTs.*

Le azidi sono altamente reattive e decompongono facilmente in condizioni di termolisi o fotolisi eliminando azoto molecolare per generare nitrene.[66,67] Questo reagisce in corrispondenza dei doppi legami C=C dei nanotubi o del grafene per generare un anello aziridinico.[68] Tale meccanismo è stato utilizzato per addizionare gruppi azide a più substrati, fra cui, come nel presente caso, grafene, nanotubi e fullereni.[69,70,71,72,73]
Le reazioni sono state svolte in ODCB, in cui si osserva una buona disperdibilità sia del substrato che della fosfina. Si lavora ad alte temperature e per tempi di reazione lunghi (quattro giorni), seguendo una procedura ben nota.[71] Questa reazione è stata eseguita su due diversi batch di partenza, i nanotubi ossidati **4a** e **4b** che sono stati separatamente caratterizzati e da cui si sono ottenuti rispettivamente i prodotti **5a** e **5b**, isolando meno prodotto nel primo caso. Il colore della soluzione è inoltre passato da nero a marrone scuro, confermando l'avvenimento della reazione. Con le sole centrifughe non era possibile isolare il prodotto, dunque si sono eseguite due filtrazioni. Si è potuto notare come esse procedessero a velocità sempre più ridotta, a sottolineare l'accumulo di prodotto sul filtro. Le centrifughe successivamente eseguite permettono di rimuovere il

solvente e l'azide eventualmente rimasti. Su entrambe i prodotti, **5a** e **5b**, sono state quindi eseguite analisi IR, ICP e analisi elementari CHN.

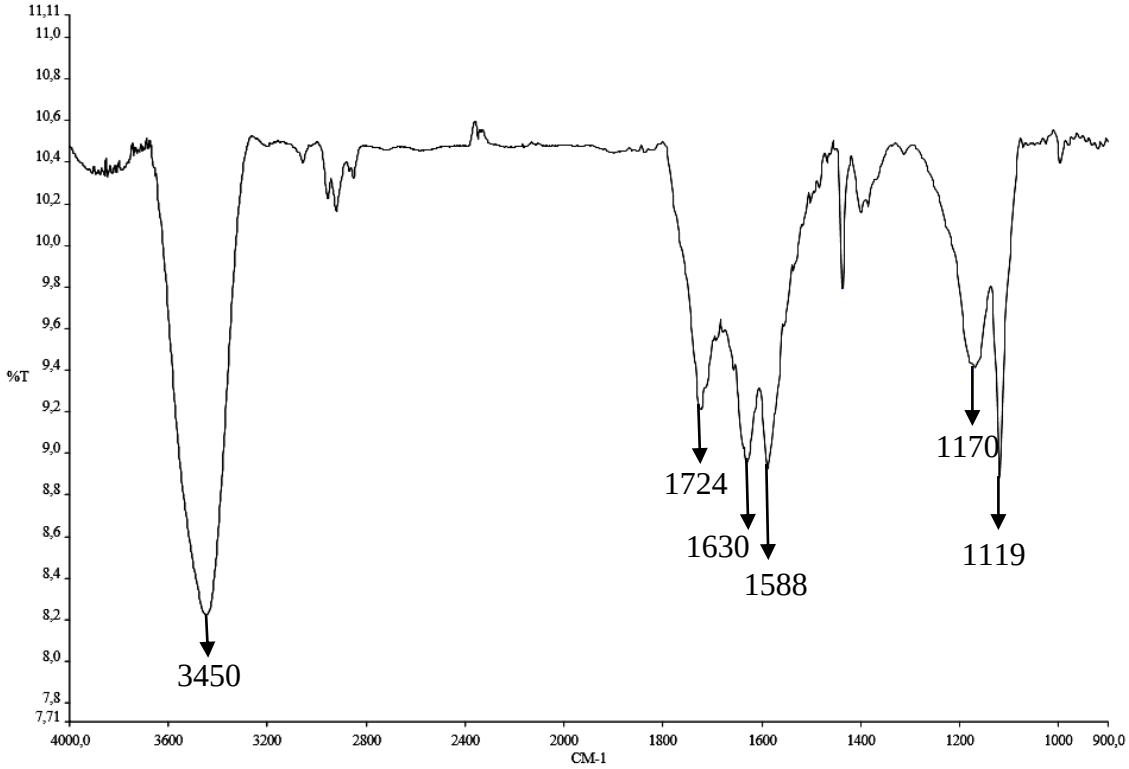


Figura 3.5: *Spettro IR di **5**.*

Dalla Figura 3.5 si osservano le bande a 1170 e 1119 cm^{-1} relative allo stretching P=O, a confermare la presenza di fosfinossido legato ai nanotubi. Le bande a 3450, 1724, e la coppia a 1630 e 1588 cm^{-1} sono relative agli stretching OH, C=O e C=C aromatico rispettivamente.

Le analisi ICP sui nanotubi ossidati di partenza (**4a** e **4b**) e sui prodotti (**5a** e **5b**), riportate in Tabella 3.1, hanno permesso di osservare la variazione quantitativa degli elementi boro, rame, fosforo, zolfo e zinco in seguito alla reazione, ponendo l'attenzione ai valori relativi al fosforo per capire la quantità di fosfinossidi che si sono legati ai nanotubi. Il risultato è indicativo dal momento che le analisi sui nanotubi ossidati di partenza indicano un quantitativo nullo di fosforo. È interessante osservare la

minima differenza nella quantità di fosforo registrata per i prodotti **5a** e **5b**, che mette in evidenza la ripetibilità della reazione.

Composto	P (µg/mg)	% P	P (mmol/g)
ox-CNTs (**4a**)	0,1	0,01	0,0032
CNT-nitrene (**5a**)	18,1	1,81	0,58
ox-CNTs (**4b**)	0,0	0	0,0
CNT-nitrene (**5b**)	17,7	1,77	0,57

Tabella 3.1*: Risultati ICP relativi al fosforo di ox-CNTs* ***4a*** *e* ***4b*** *e dei prodotti* ***5a*** *e* ***5b****.*

I risultati delle analisi elementari CHN sono riportati in Tabella 3.2 e confermano l'attacco del fosfinossido ai nanotubi. Confrontando i valori relativi a fosforo e azoto in mmol/g si osserva una differenza di circa 0,2 approssimando alla prima cifra decimale.

Composto	% N	N (mmol/g)	% C	% H
ox-CNTs (**4b**)	0,15		79,21	0,62
CNT-nitrene (**5**)	1,22	0,76	74,66	2,56

Tabella 3.2: *Risultati analisi elementari CHN di* ***5****.*

Lo spettro Raman in Figura 3.6 mette in evidenza i cambiamenti delle bande D e G in seguito alla funzionalizzazione.

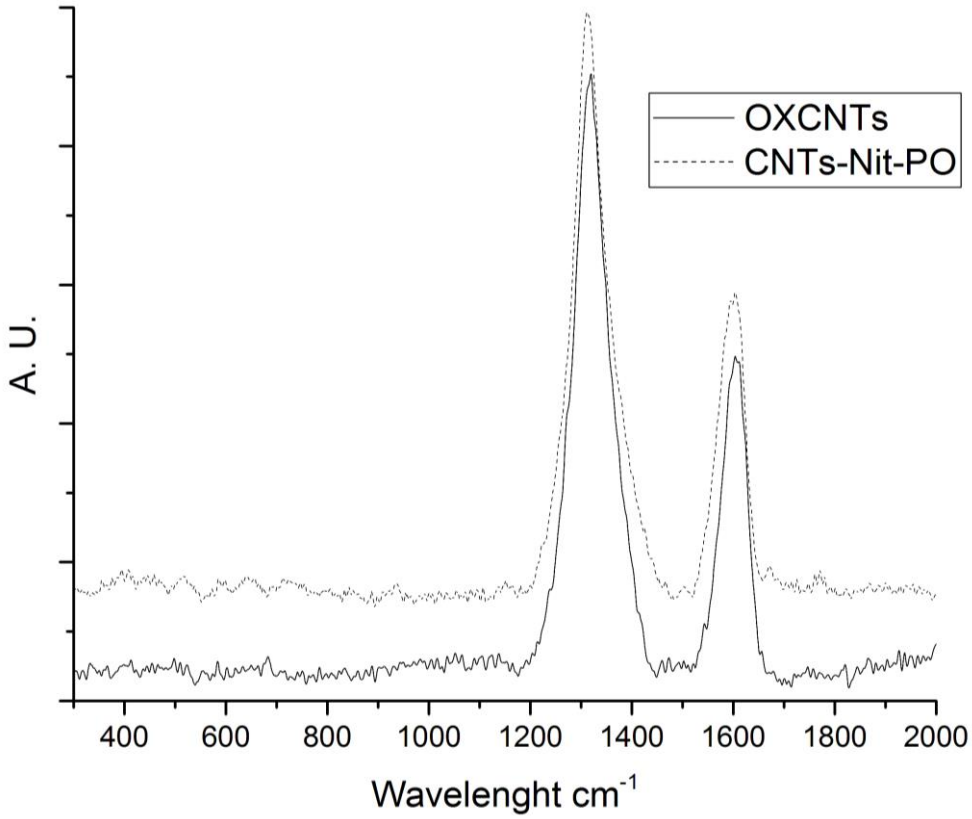


Figura 3.6: *Spettro Raman di ox-CNTs e CNT-nitrene a confronto.*

Per i MWCNTs la banda D cade intorno a 1350 cm^{-1} e la banda G fra 1500 e 1600 cm^{-1}. La banda D è una misura dello stato di disordine strutturale dovuto alla presenza di difetti e di gruppi funzionali che quindi, come si osserva in Figura 3.6, diventa più intensa e leggermente più shiftata verso più basse lunghezze d'onda una volta che i nanotubi vengono funzionalizzati. La banda G si origina dalle vibrazioni di stretching dei legami C-C in direzione tangenziale nel piano. Il rapporto fra le intensità delle bande D e G

$R = I_D/I_G$

viene calcolato per valutare il grado di disordine delle pareti dei nanotubi e della struttura del materiale carbonioso,[74] oltre che per avere informazioni sulla densità di difetti e di gruppi funzionali.
Dall'immagine TEM riportata in Figura 3.7 si osservano nanotubi non aggregati e ben dispersi, con lunghezze che variano dai 300 nm a 1 micron.

Figura 3.7: *Immagine TEM di ox-CNTs funzionalizzati con* ***2****.*

3.2.2 su GNPs

La reazione di cicloaddizione [2+1] viene eseguita su grafene nanoplatelets nelle stesse condizioni operative dei nanotubi, generando anche in questo caso un anello aziridinico per legare al substrato il composto **2** e ottenendo il prodotto **6**. Per la reazione si utilizzano 20 mg di grafene e si ottengono 21,6 mg di **6**. Il colore della soluzione è passato da nero a marrone una volta avvenuta la reazione. Il surnatante estratto dalle prime centrifughe, di colore giallo, indica che l'ODCB viene eliminato e quindi il prodotto isolato da residui di solvente o di azide.

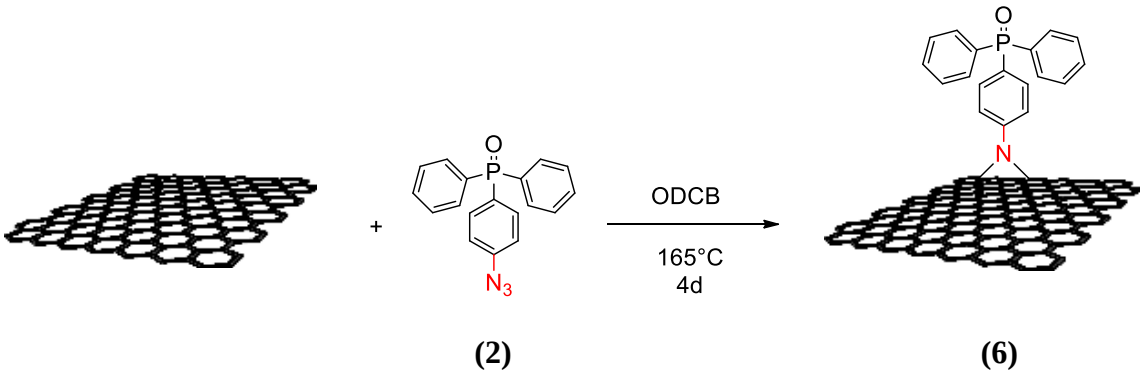


Figura 3.8: *Reazione di cicloaddizione [2+1] su grafene nanoplatelets.*

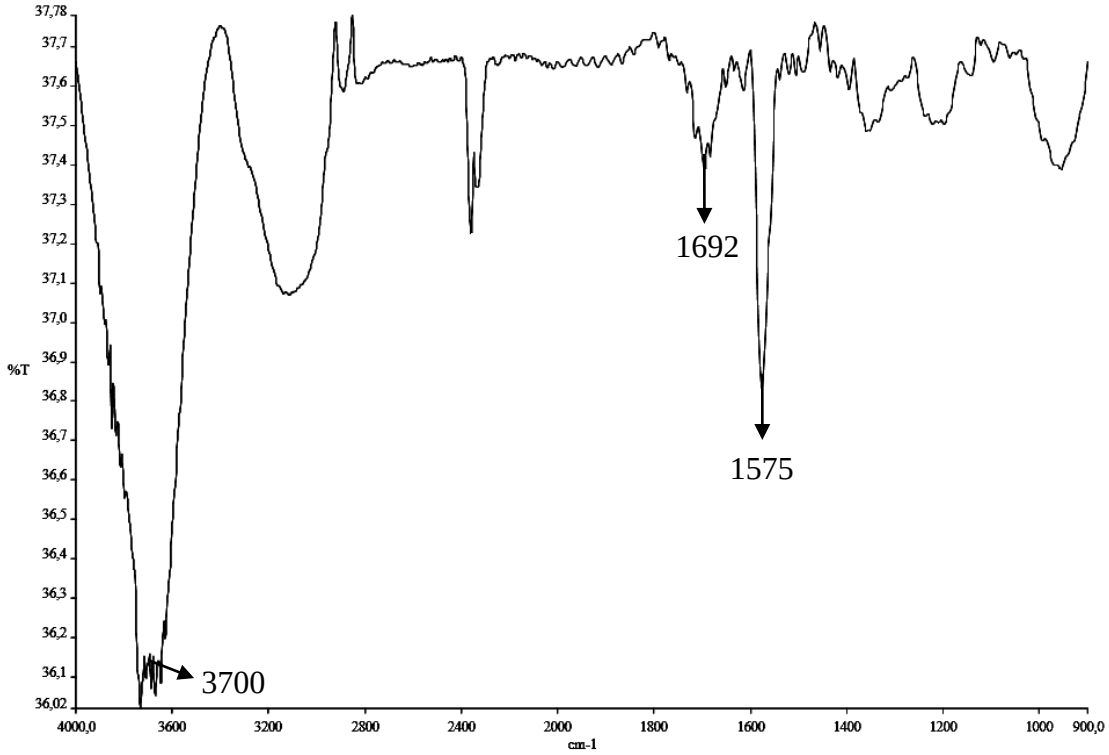


Figura 3.9: *Spettro IR di* ***6****.*

Dallo spettro IR in Figura 3.9 si osservano l'intensa banda a 3700 cm^{-1} che corrisponde allo stretching OH, mentre le bande a 1692 e 1575 cm^{-1} si riferiscono, rispettivamente, allo stretching C=O e C=C aromatico. Si può notare come la caratteristica doppia banda intorno a 1170 e 1120 cm^{-1} non sia in questo caso visibile, e che dunque l'analisi IR non sia effettivamente utile per determinare se è avvenuto o meno l'attacco del fosfinossido sul substrato. Va infatti tenuto presente che l'elevato numero di strati di grafene rende in pratica "invisibile" la quantità di gruppi funzionali legati.

I risultati delle analisi ICP e CHN riportati in Tabella 3.3 e 3.4 mostrano i valori relativi al fosforo e all'azoto presenti nel prodotto. I dati evidenziando che è avvenuto l'attacco delle molecole al substrato dal momento che, essendo nullo il quantitativo iniziale di fosforo e azoto, l'aumento di questi elementi è dovuto esclusivamente alla presenza di fosfinossidi legati.

Composto	P (µg/mg)	% P	P (mmol/g)
GNPs	0,0	0,0	0,0
GNP-nitrene (**6**)	3,9	0,39	0,13

Tabella 3.3: *Risultati ICP relativi al fosforo in GNPs di partenza e in* ***6****.*

Composto	% N	N (mmol/g)	% C	% H
GNPs	0,0	0,0	92,85	0,097
GNP-nitrene (**6**)	0,33	0,24	91,51	0,36

Tabella 3.4: *Risultati analisi elementari CHN di* ***6****.*

Lo spettro Raman del grafene mostra dei picchi caratteristici: la banda D a 1320 cm^{-1}, a 1580 cm^{-1} si osserva la banda G relativa a un modo vibrazionale primario nel piano e a 2690 cm^{-1} la banda 2D è una overtone del secondo ordine che si riferisce a diverse vibrazioni nel piano. Il picco D non è visibile nel grafene pristine a causa delle simmetrie cristalline. La posizione delle bande 2D e D dipende dall'energia della luce laser eccitante. All'aumentare del numero di fogli di grafene stratificati lo spettro subisce dei cambiamenti rispetto a quello relativo al grafene *single-layer*: la banda G subisce un red-shift tanto minore quanti più sono i fogli di grafene, mentre la banda 2D è interessata da uno splitting a causa della combinazione dei molteplici modi vibrazionali che riguardano il materiale stratificato. Inoltre mentre essa si presenta stretta e allungata nel caso del grafene monolayer, subisce uno slargamento a causa del numero maggiore di strati nel GNPs e a maggior ragione nella grafite (Figura 3.10). Per determinare il numero di strati presenti si fa riferimento al rapporto

$$R = I_{2D}/I_G$$

dal momento che l'aumento degli strati provoca una diminuzione dell'intensità delle bande.

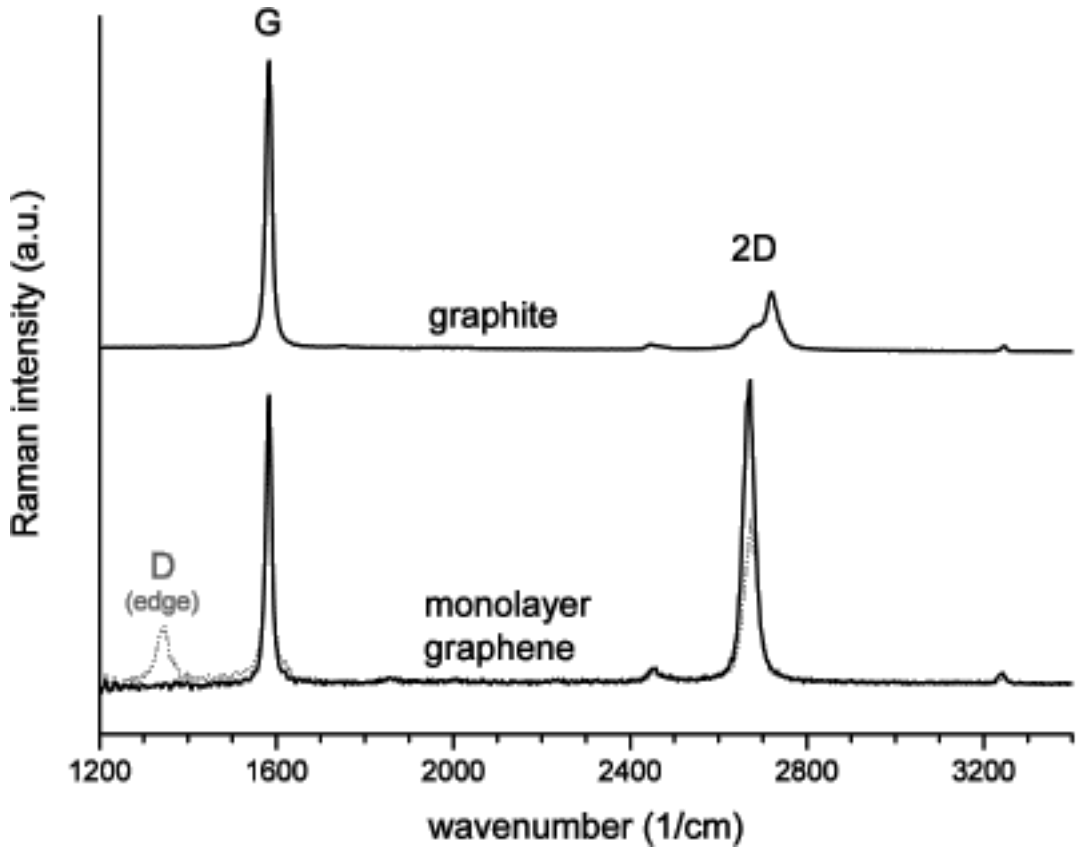


Figura 3.10: *Spettro Raman di grafite e grafene monolayer a confronto.*

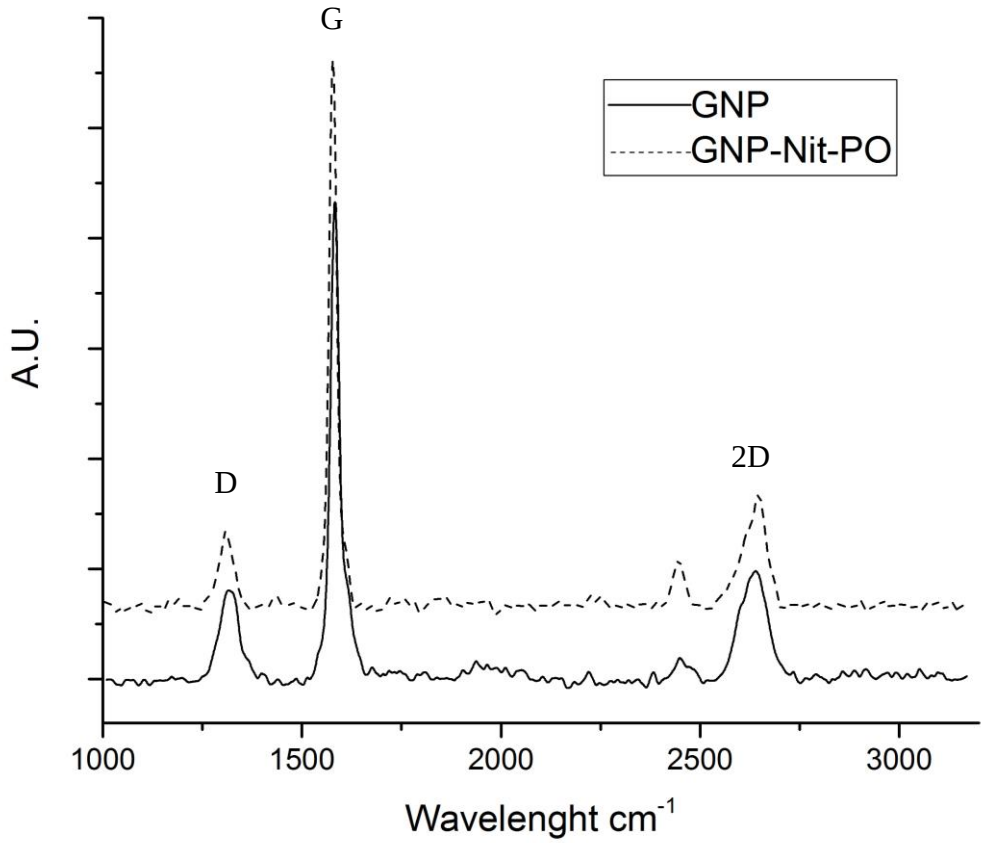


Figura 3.11: *Spettro Raman di GNP e GNP-nitrene a confronto.*

Nel nostro caso è interessante però osservare la variazione di intensità delle bande in seguito alla funzionalizzazione, come riportato in Figura 3.11.

A differenza di quanto osservato in Figura 3.10, nel caso del GNP-nitrene non si registra un aumento di intensità delle bande, e anzi si può osservare addirittura una diminuzione della banda D e della 2D e in modo meno evidente della G, e di conseguenza una diminuzione del rapporto $R = I_{2D}/I_G$, contrariamente alle previsioni.

In Tabella 3.5 si riportano le intensità delle bande nello spettro Raman di GNPs e del prodotto **6**. Il valore inferiore a 1 del rapporto I_{2D}/I_G suggerisce che il materiale è più prossimo alla grafite piuttosto che al grafene.

Campione	I D	I G	I 2D	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
GNP	29412	80032	50215	0,367503	0,627437
GNP-nitrene (**6**)	18257	78126	38244	0,233687	0,489517

Tabella 3.5: *Intensità delle bande dello spettro Raman di GNP e di **6** a confronto.*

In figura 3.12 si riportano anche gli spettri XPS relativi alla reazione di cicloaddizione eseguita su GNPs e ox-CNTs, in cui si osserva una "Binding Energy" molto simile fra GNPs e ox-CNTs funzionalizzati, in accordo con i risultati simili ottenuti sul carico di fosforo riportati in Tabella 3.3 e 3.1.

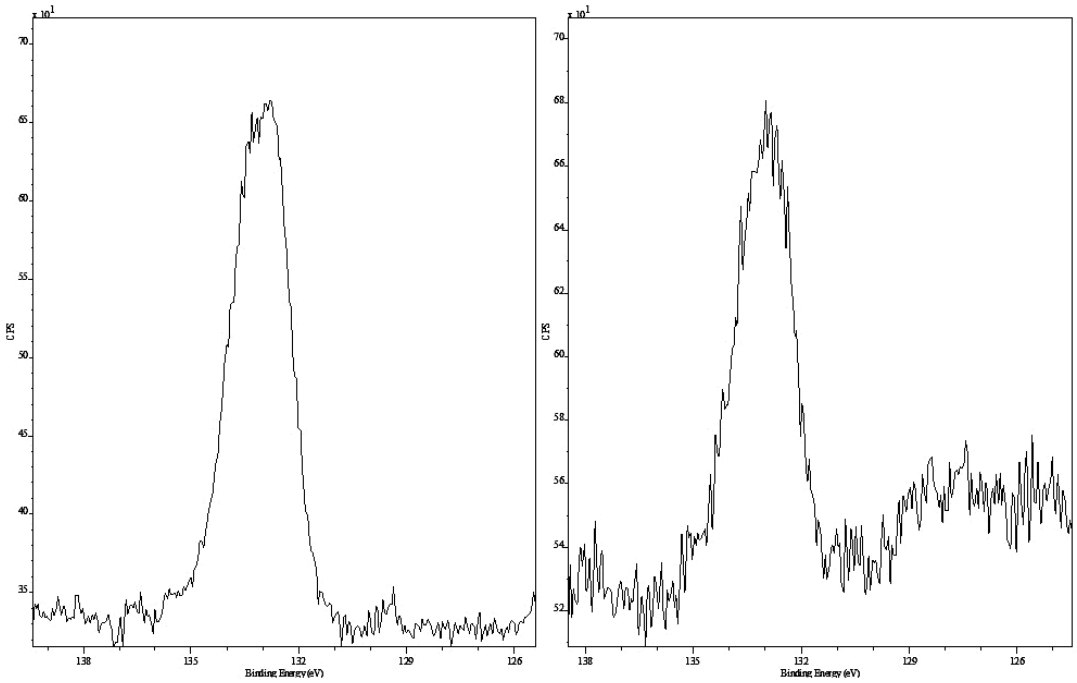
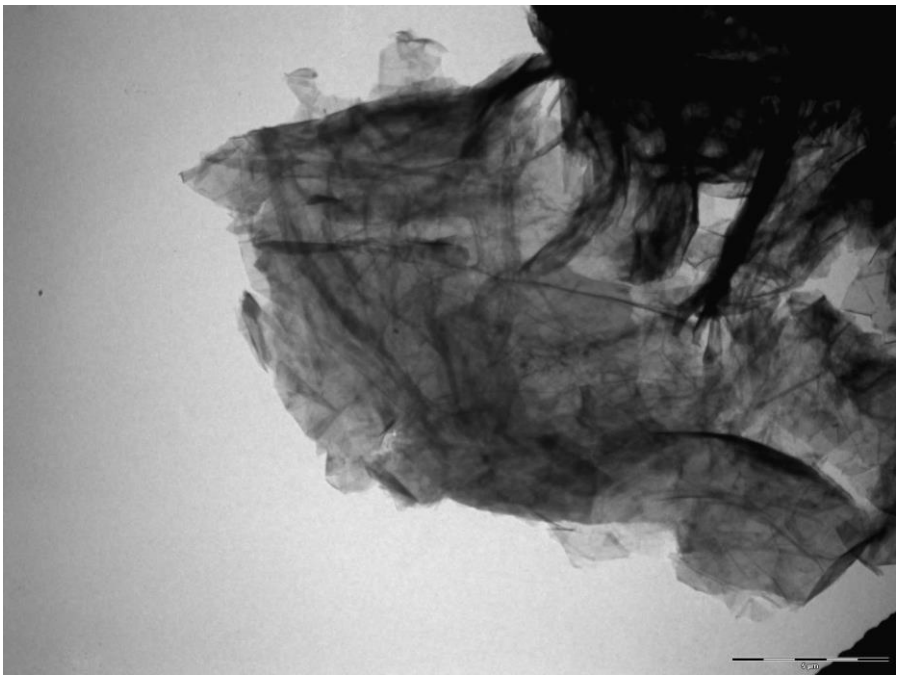


Figura 3.12: *XPS relativi a GNP-nitrene (a sinistra) e CNT-nitrene (a destra).*

Si riportano infine le immagini TEM di GNPs pristine e GNPs funzionalizzati a confronto per osservare lo stato fisico dei fogli di grafene: dalla Figura 3.13 si osserva come i GNPs funzionalizzati siano più esfoliati rispetto ai pristine, presentandosi come fogli isolati o sovrapposti in numero ridotto.



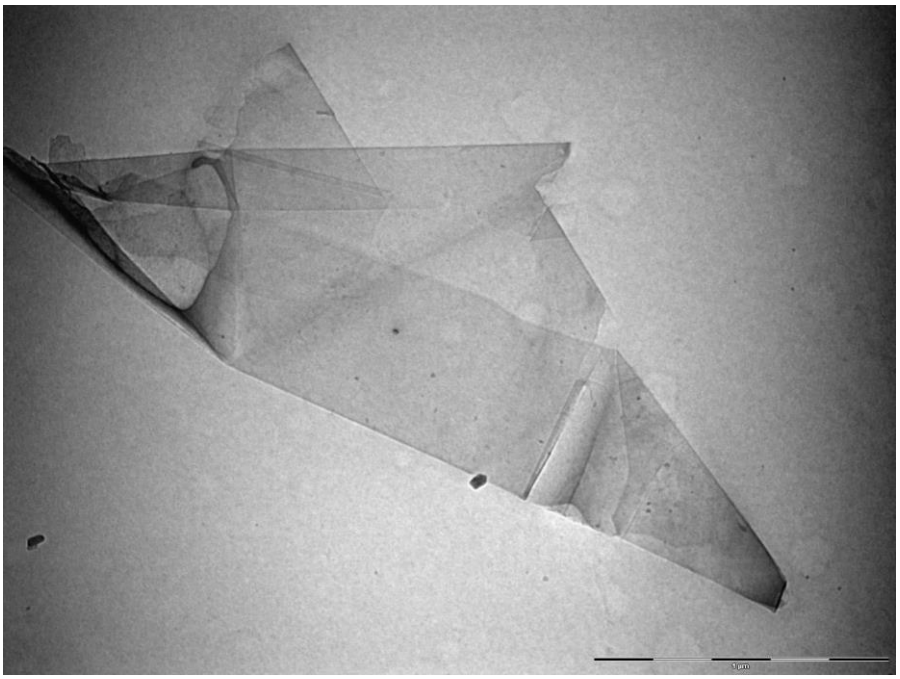
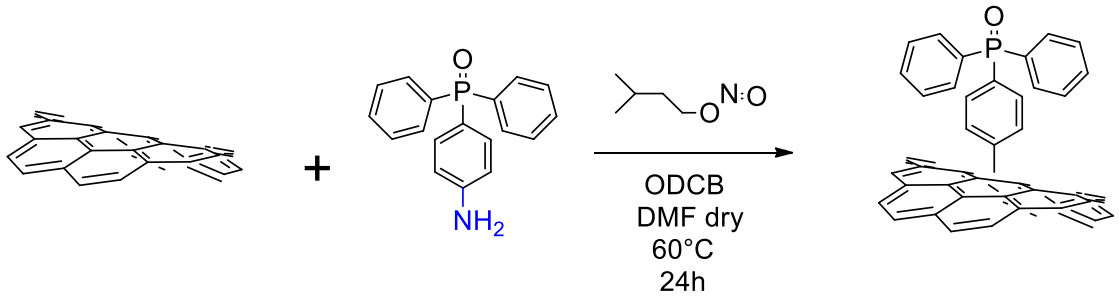


Figura 3.13: *Immagini TEM di GNPs pristine (in alto) e un frammento di GNP-nitrene (in basso)***.**

3.3 Reazione di Tour

3.3.1 su ox-CNTs

Il composto **1** viene legato ai nanotubi e al grafene mediante la reazione di Tour, una reazione di addizione radicalica con reagenti un'anilina e isoamilnitrito, che permettono di formare un sale di diazonio. Questo, per perdita di azoto, darà vita a un radicale che si addizionerà al nanotubo.



(4b) **(1)** **(7)**

Figura 3.14: *Reazione di Tour su ox-CNTs (7).*

La reazione è stata eseguita su 10 mg di ox-CNTs **4b** ottenendo 15 mg di prodotto **7**. Si lavora in atmosfera d'azoto. Il prodotto viene separato dal materiale non reagito (anilina e isoamilnitrito) e dal solvente di reazione mediante una serie di centrifughe con una miscela 1:2 di iPr_2O/iPrOH, senza la necessità di eseguire prima una filtrazione, col rischio di richiedere molto tempo. L'ultima centrifuga con iPr_2O serve a eliminare le tracce di iPrOH.

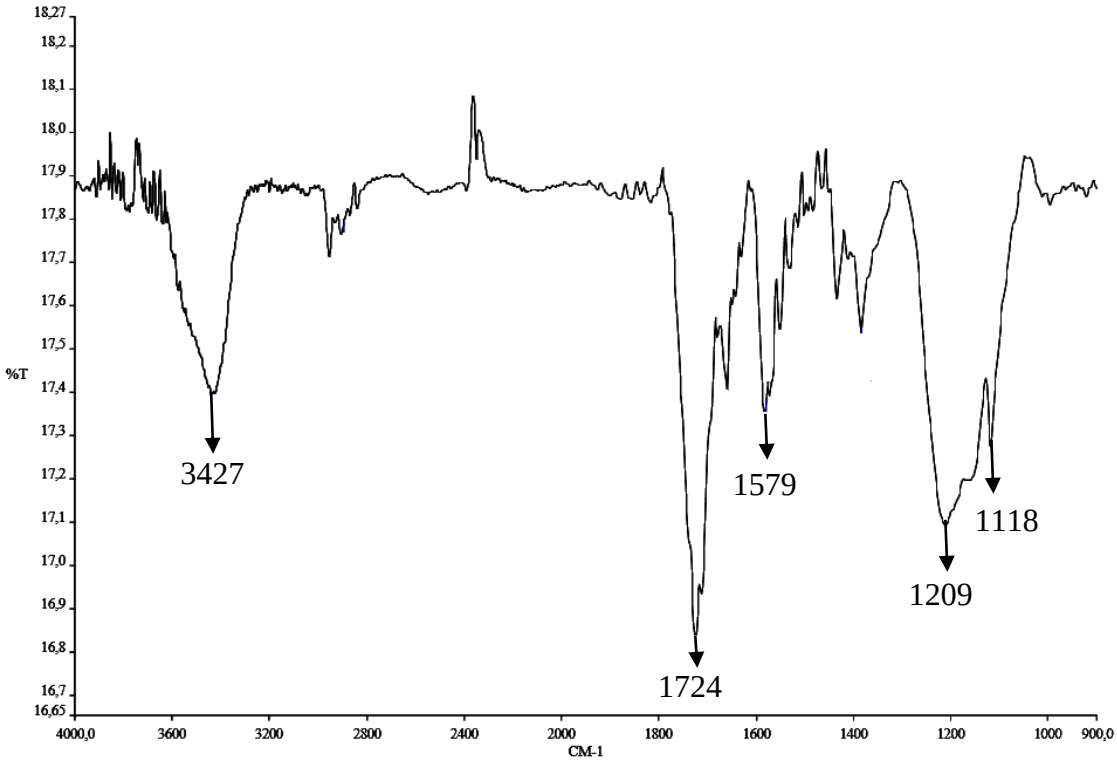


Figura 3.15: *Spettro IR di **7**.*

Facendo riferimento allo spettro IR in Figura 3.15, si osserva a 3427 cm^{-1} lo stretching OH, a 1724 cm^{-1} lo stretching C=O, molto intenso, e a 1579 cm^{-1} lo stretching C=C. La doppia banda a 1209 e 1118 cm^{-1} si riferisce allo stretching P=O, confermando l'attacco dei fosfinossidi al substrato.

I risultati delle analisi ICP sono riportati in Tabella 3.6. Da essi si osserva la presenza di fosforo e quindi di fosfinossido legato. Non vengono eseguite analisi elementari CHN dal momento che nel prodotto **7** non è presente azoto.

Composto	P (µg/mg)	% P	P (mmol/g)
ox-CNTs (**4b**)	0,0	0,0	0,0
CNT-Tour (**7**)	12,39	1,25	0,40

Tabella 3.6: *Risultati ICP relativi al fosforo nei nanotubi ossidati di partenza* ***4b*** *e nel prodotto* ***7****.*

Le intensità delle bande nello spettro Raman sono riportate in Tabella 3.7, insieme al valore del rapporto $R = I_D/I_G$, che aumenta vista la diminuzione di intensità delle bande a seguito della funzionalizzazione, come da previsione.

Campione	I D (counts)	I G (counts)	I_D/I_G
ox-CNTs	319336	124445	2,566081
CNT-Tour (**7**)	2459487	687821	3,575766

Tabella 3.7: *Intensità delle bande degli spettri Raman relativi a ox-CNTs e al prodotto* ***7*** *a confronto.*

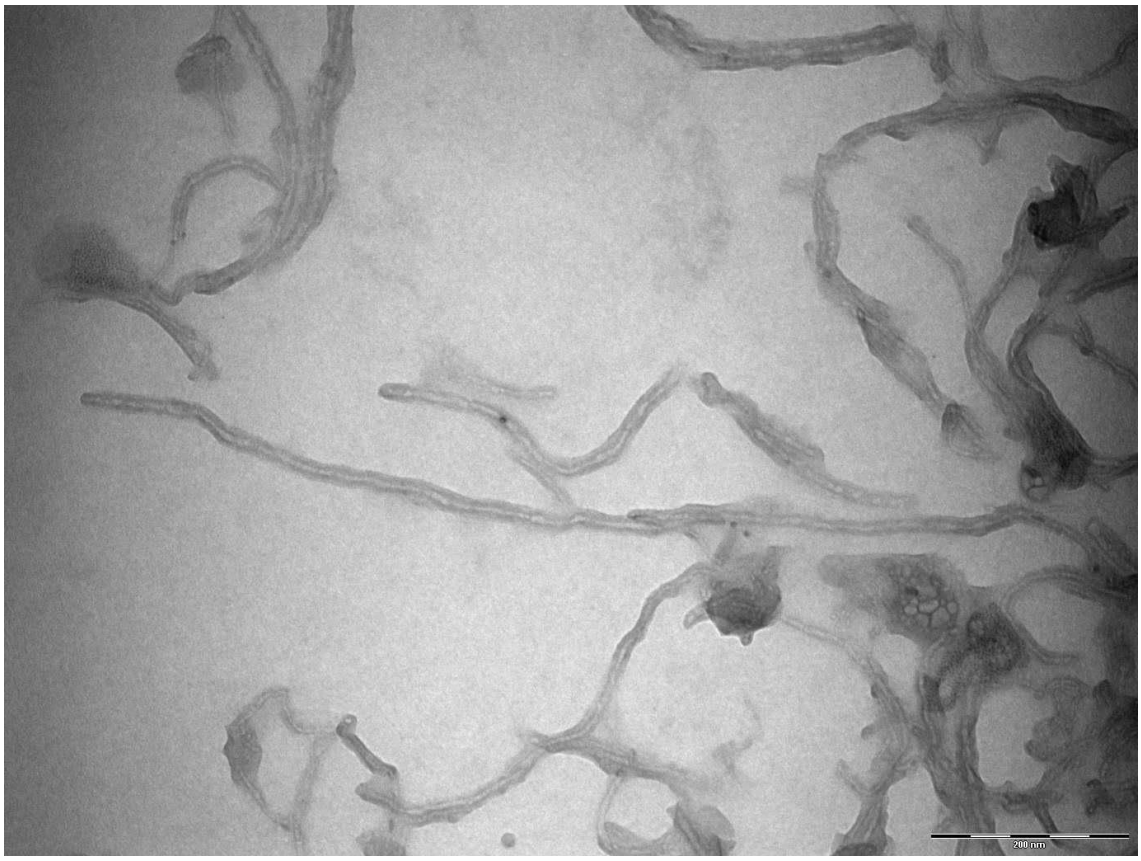


Figura 3.16: *Immagine TEM di* ***7****.*

Le analisi TEM, come si osserva in Figura 3.16, non mostrano variazioni da un punto di vista morfologico nella struttura dei nanotubi, che hanno un aspetto ben definito e separato.

3.3.2 su GNPs

La reazione di Tour su GNPs viene eseguita su 10 mg di substrato ottenendo 10,7 mg di prodotto **8**. La procedura seguita è riportata in letteratura,[75] con la differenza che si utilizza DMF dry piuttosto che acetonitrile dry perché essendo più polare garantisce una migliore solubilità dell'anilina. Si lavora in atmosfera di azoto.

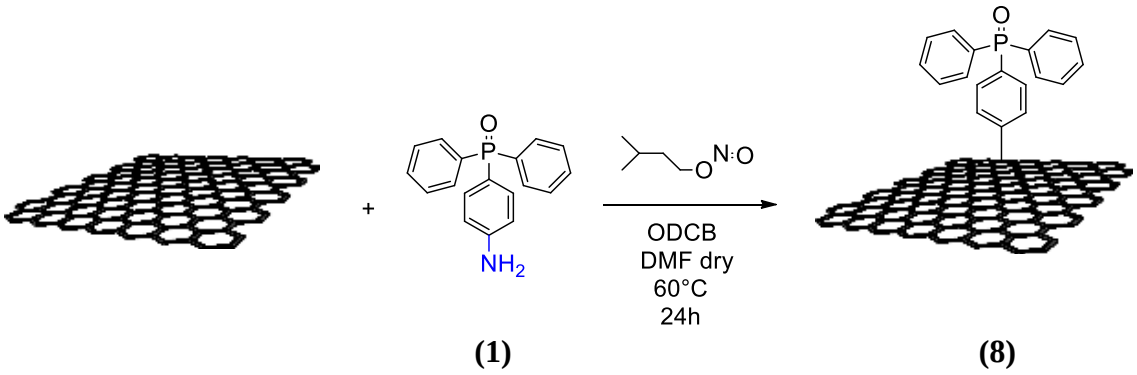


Figura 3.17: *Reazione di Tour su GNPs (**8**).*

In Tabella 3.8 si riportano i risultati ICP.

Composto	P (µg/mg)	% P	P (mmol/g)
GNPs	0,0	0,0	0,0
GNP-Tour (**8**)	2,79	0,275	0,10

Tabella 3.8: *Risultati ICP relativi al fosforo in GNPs di partenza e in GNP-Tour (**8**).*

Confrontando i valori in Tabella 3.6 e 3.8 si osservano risultati nettamente migliori per i nanotubi rispetto al grafene, questo probabilmente a causa della minor disperdibilità dei GNPs in DMF.

3.4 Confronto dello stato di funzionalizzazione dei substrati con fosfinossidi

Confrontando il carico di azoto presente sui nanotubi e su grafene nanoplatelets si osserva come la funzionalizzazione dei CNTs sia avvenuta con maggior successo, con uno scarto di circa 0,3 mmol/g.

Prodotto	% N	carico mmol/g N
ox-CNTs	0,196	
GNPs	0,000	
CNT-nitrene	1,22	0,76
GNP-nitrene	0,62	0,45

Tabella 3.9: *Carichi in mmol/g N relativi alle reazioni di cicloaddizione su CNTs e GNPs.*

Dai valori relativi al fosforo si osserva come la funzionalizzazione del grafene nanoplatelets abbia dato minori risultati rispetto ai CNTs, con uno scarto di circa 0,3 mmol/g.

Prodotto	% P	Carico mmol/g P
ox-CNTs		
GNPs	0,00	
CNT-nitrene	1,77	0,57
GNP-nitrene	0,87	0,28
CNT-Tour	1,25	0,40
GNP-Tour	0,28	0,10

Tabella 3.10: *Carichi in mmol/g P relativi alle reazioni di cicloaddizione e di Tour su CNTs e GNPs.*

A parità di substrato si può notare come la differenza di carico di fosforo esistente fra GNP-Tour e GNP-nitrene sia di 3:1, come mostrato in Tabella 3.10. Questa medesima differenza è visibile anche in Figura 3.18 dall'osservazione del rapporto segnale/rumore degli spettri XPS.

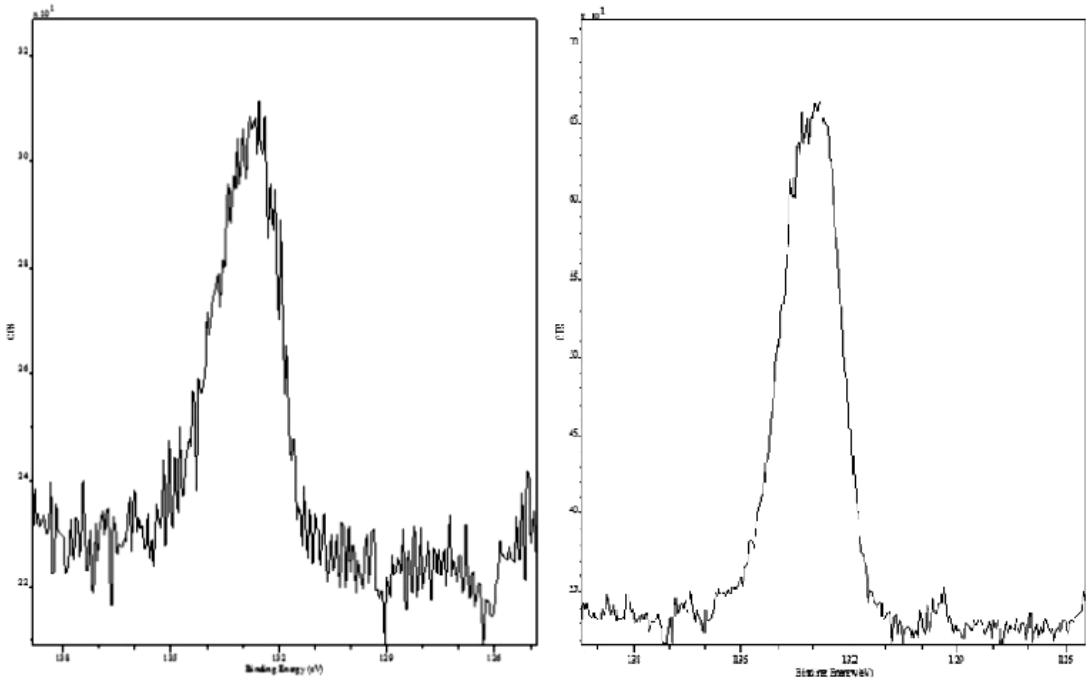


Figura 3.18: *Spettri XPS di GNP-Tour (a sinistra) e GNP-nitrene (a destra) a confronto.*

Dagli spettri XPS riportati in Figura 3.19 si osserva una Binding Energy estremamente simile per il campione CNT-Tour e GNP-Tour. Essa cade intorno a 133 eV, come ci si aspetta per i fosfinossidi.

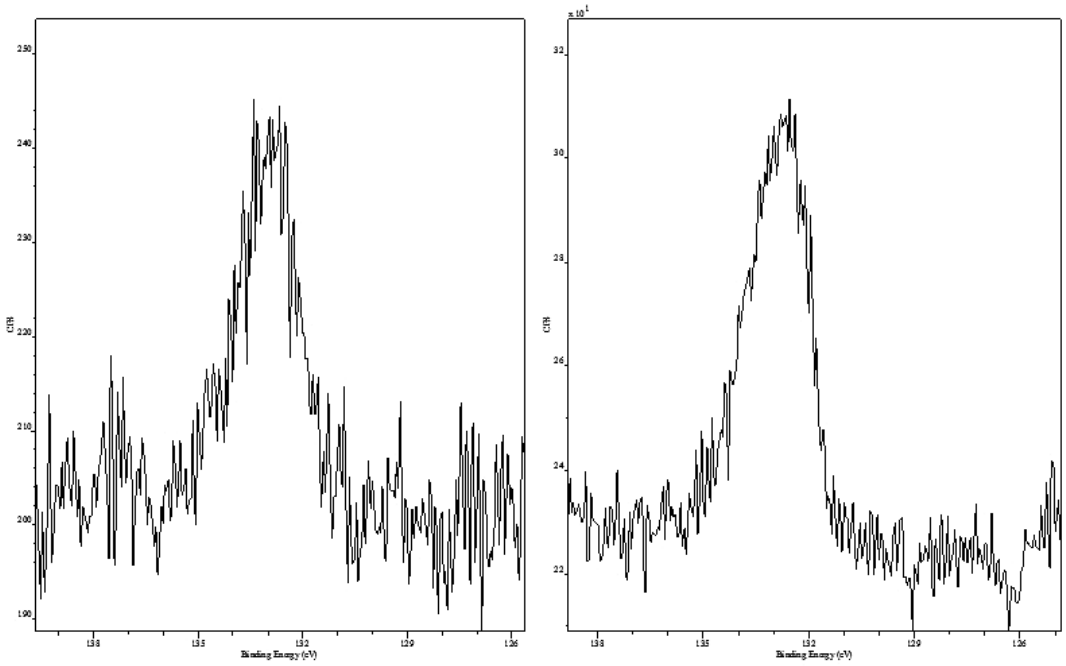


Figura 3.19: *XPS relativi a CNT-Tour (a sinistra) e GNP -Tour (a destra).*

.

3.5 Riduzione dei fosfinossidi

Il processo di riduzione viene eseguito utilizzando triclorosilano e trietilfosfito in ODCB,[40] secondo il meccanismo riportato nell'introduzione e prestando attenzione a svolgere la reazione sotto azoto per non avere ossigeno nell'ambiente. La reazione viene eseguita in un portacampione in vetro pyrex tappato per evitare la perdita di triclorosilano, che ha un punto di ebollizione di 38°C. A reazione terminata, tutte le soluzioni contenenti il prodotto ridotto sono sottoposte a una serie di lavaggi per eliminare tracce di reagenti, prodotti secondari e solvente. NaOH 1M viene usato per eliminare i sali presenti, visibili come grumi di color marrone che rimangono nel pallone di reazione dopo aver recuperato la soluzione contenente il prodotto mediante iPrOH. Il lavaggio con HCl 0,1M serve a rigenerare i gruppi COOH, l'uso di MeOH permette di eliminare la soluzione acquosa e gli ultimi lavaggi con iPr_2O permettono di recuperare il prodotto. L'isolamento del prodotto non è stato sempre facile, spesso è stato infatti necessario eseguire un maggior numero di lavaggi e centrifughe. Gli schemi di reazione sono riportati nei paragrafi dal 5.3.5 al 5.3.9.

L'avvenuta riduzione del fosfinossido non è facile da verificare in quanto non è possibile sfruttare né le analisi elementari né le analisi ICP relative al fosforo. Si può dunque ricorrere solo ad analisi FT-IR, in modo da osservare la variazione del segnale relativo allo stretching P=O, e ad analisi XPS, che indicano esattamente quale specie di fosforo è presente nel campione analizzato.

Nonostante la reazione avvenga in 48 ore, il suo andamento viene controllato anche dopo 24 ore, come dimostrato dalle analisi XPS riportate in Figura 3.20.

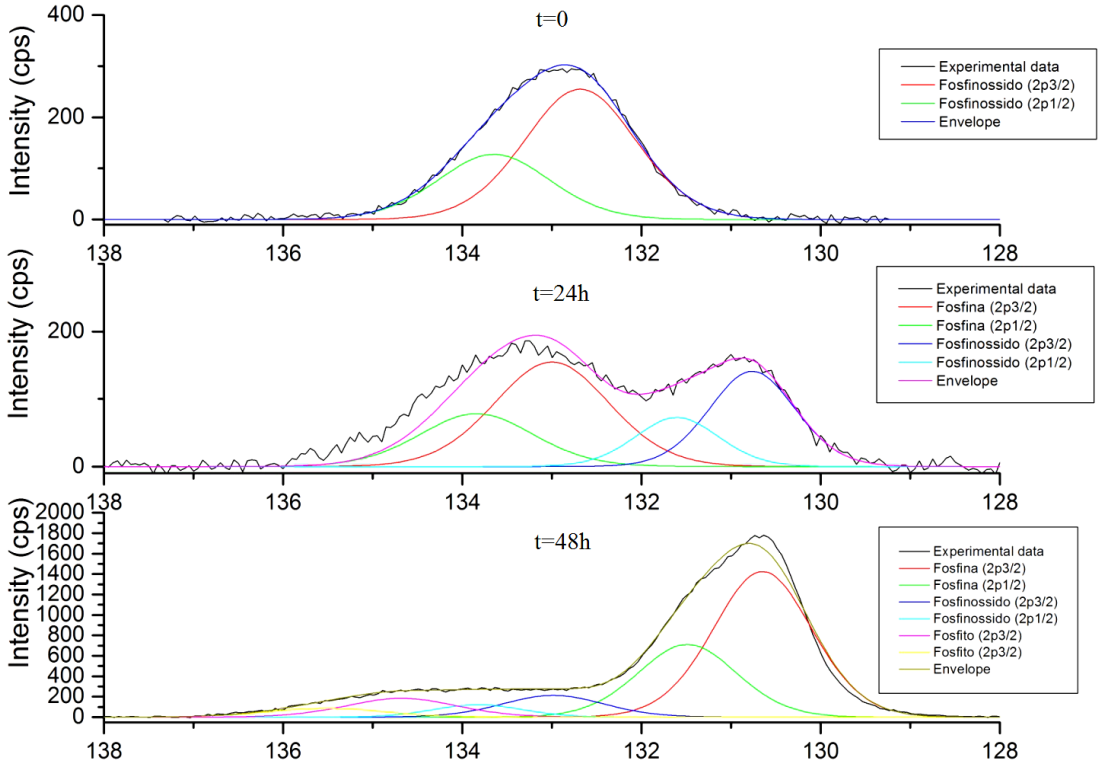


Figura 3.20: *Andamento del processo di riduzione di fosfinossidi al tempo t = 0 (in alto), t = 24h (al centro) e t = 48h (in basso) valutato mediante analisi XPS.*

In alto viene mostrato l'andamento del campione CNT-Tour, ma un profilo analogo si ottiene anche per il campione CNT-nitrene. Il picco, centrato a 132,8 eV, è il risultato di due contributi: il fosforo in stato $2p^{3/2}$ (curva rossa) e in stato $2p^{1/2}$ (curva verde). La Binding Energy osservata indica uno stato di ossidazione compatibile con il fosfinossido.

I profili mostrati al centro e in basso si riferiscono ai campioni CNT-Tour ridotto e CNT-nitrene ridotto, con la differenza che l'avanzamento della riduzione è stato registrato 24 ore dopo l'inizio della reazione per quanto riguarda il grafico centrale e 48 ore dopo per il grafico in basso. I grafici mostrano chiaramente come la reazione sia tempo-dipendente, infatti nella reazione svolta in 24 ore sono presenti due picchi a due diverse Binding Energy, 132,8 e 130,8 eV, il primo dovuto al fosforo in uno stato di ossidazione compatibile con il fosfinossido, relativo quindi al fosfinossido residuo,

mentre l'altro attribuibile ad una specie ridotta del fosforo, verosimilmente la fosfina derivante dalla reazione di riduzione. Nell'ultimo grafico si osservano tre diversi contributi derivanti da tre specie di fosforo a diverso grado di ossidazione: quella con la Binding Energy più elevata è il risultato dei contributi del fosforo del trietilfosfito, quella intermedia, come si evince anche dalla comparazione dei tre grafici, è data da un residuo di fosfinossido non ridotto, e infine si osserva sulla destra la componente principale, ovvero la trifenilfosfina risultante dalla reazione di riduzione. È opportuno notare che l'ultimo grafico presenta un'intensità massima che è circa cinque volte superiore rispetto ai precedenti. Ciò è imputabile ad una maggiore deposizione di materiale nella preparazione del campione, il che vuol dire che la quantità sia di trietilfosfito che di trifenilfosfinossido residui è molto bassa, all'incirca un rapporto 1/10 con il prodotto di reazione.

In Figura 3.21 si riporta lo spettro IR del prodotto **7red** ottenuto dalla riduzione di **7** confrontato con lo spettro IR del prodotto non ridotto **7** in Figura 3.22. Si osserva la presenza in entrambe gli spettri delle bande a 1724 e 1579 cm^{-1}, relative rispettivamente allo stretching C=O e allo stretching C=C. Si notano invece differenze per quanto concerne la forma delle bande a 1200 e 1118 cm^{-1} che si riferiscono allo stretching P=O e che di conseguenza danno informazioni sullo stato di ossidazione della fosfina legata ai nanotubi. La minore intensità della banda a 1200 cm^{-1} nello spettro in Figura 3.21 e la quasi totale scomparsa della banda a 1118 cm^{-1} confermano che la riduzione della fosfina è avvenuta con successo.

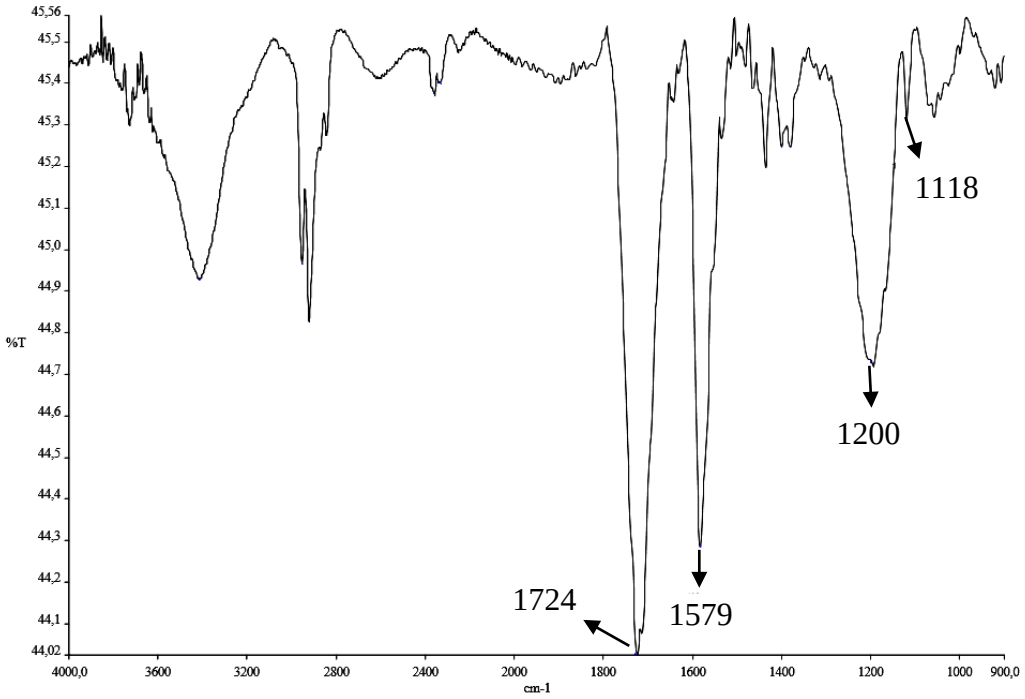


Figura 3.21: *Spettro IR di* ***7red****.*

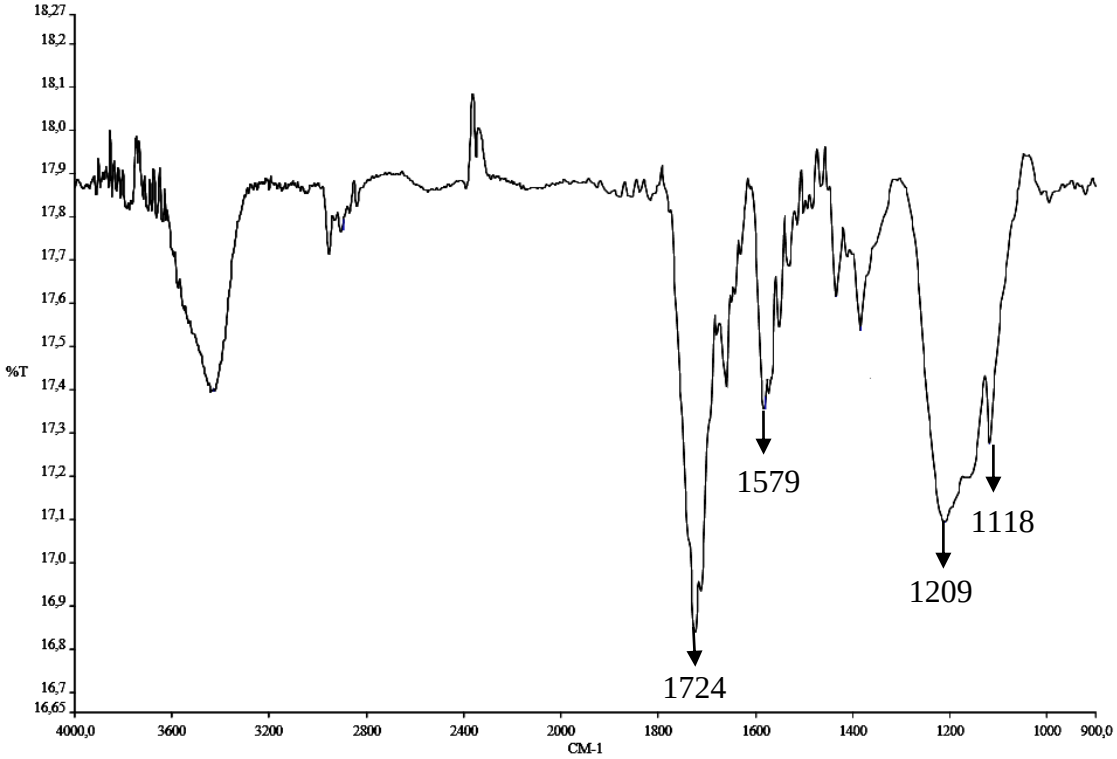


Figura 3.22: *Spettro IR di* ***7****.*

Si riporta infine una rappresentazione più schematica degli spettri IR dei campioni ottenuti dalle reazioni di Tour e di cicloaddizione a confronto, in modo da visualizzare più facilmente le differenze di intensità della banda relativa allo stretching P=O.

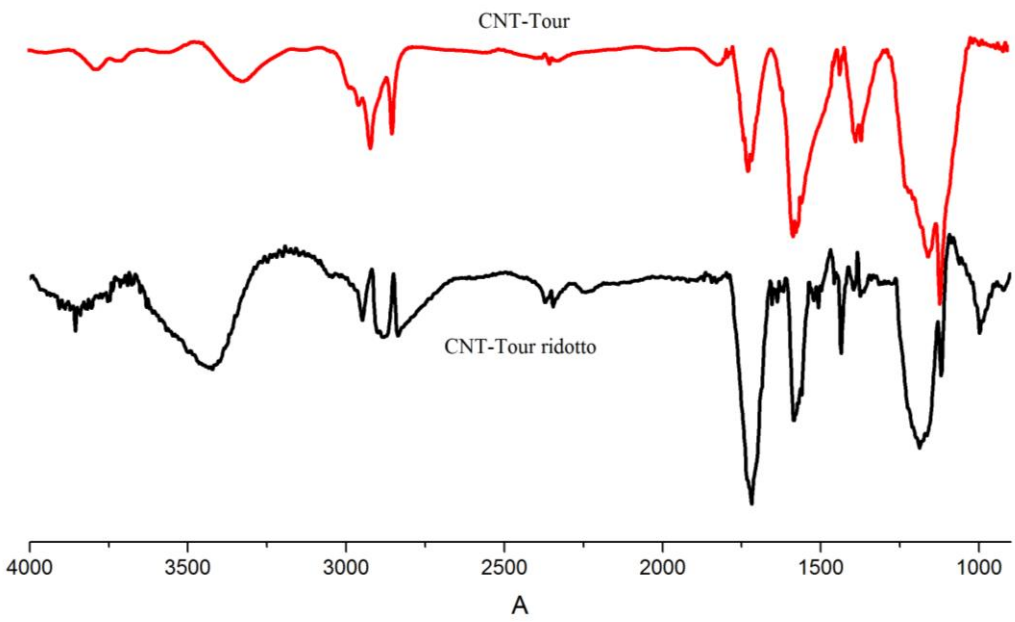


Figura 3.23: *Spettri IR relativi a* ***7*** *e* ***7red*** *a confronto.*

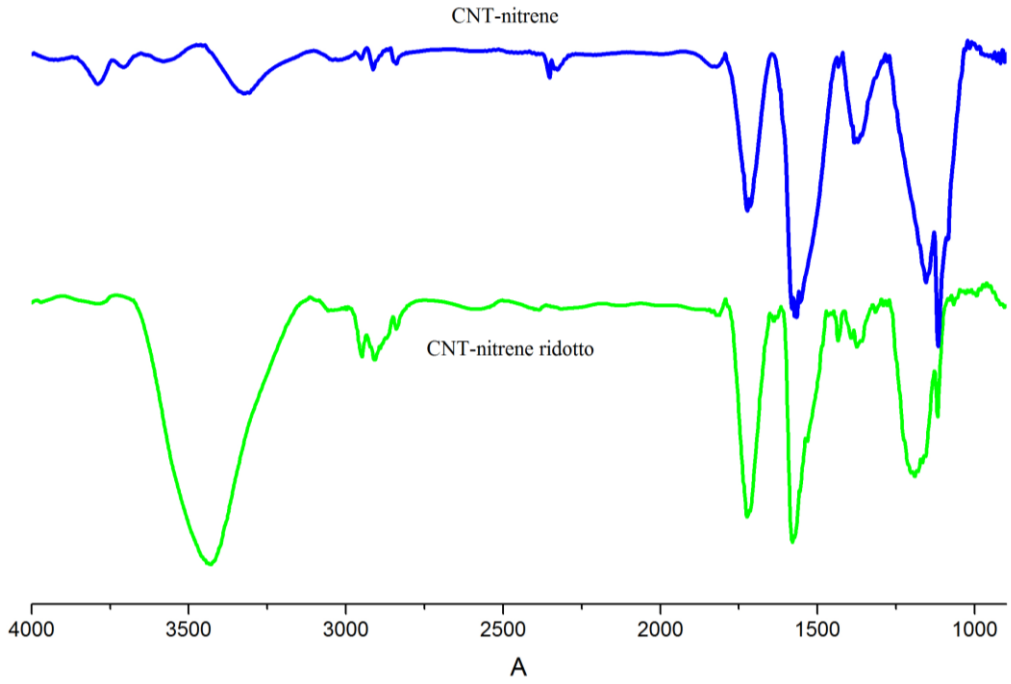


Figura 3.24: *Spettri IR relativi a* ***5*** *e* ***5red*** *a confronto.*

3.6 Sintesi della p-azidoanilina

La p-azidoanilina **10** viene sintetizzata a partire dalla p-bromoanilina secondo la reazione riportata in Figura 3.25.

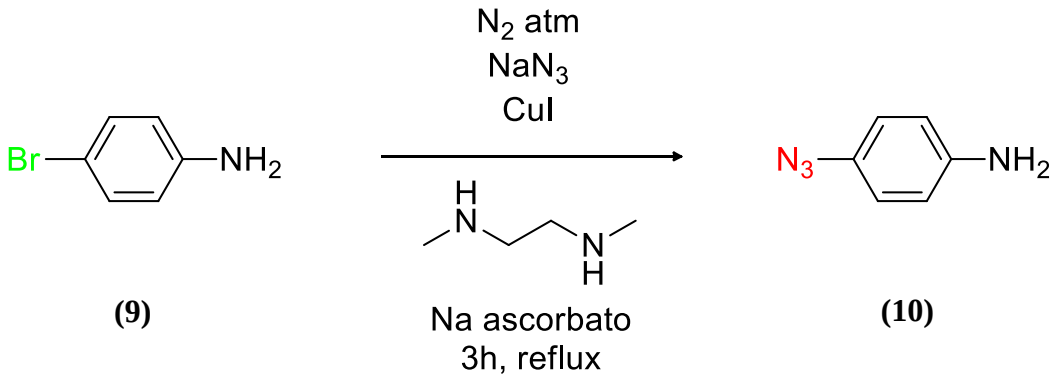


Figura 3.25: *Sintesi della p-azidoanilina (**10**).*

La reazione eseguita rientra fra i processi di conversione di aril bromuri nelle corrispondenti azidi utilizzando un eccesso di azoturo di sodio NaN_3 come sorgente del gruppo azide e una quantità catalitica di ioduro di rame Cu^I. Il solvente utilizzato è una miscela $EtOH:H_2O$ in rapporto 7:3. L'ascorbato di sodio, anche in minima quantità, è essenziale per garantire il 100% di resa. Inoltre si fa uso di N,N'-Dimetiletilendiammina (DMEDA) come ligando per la sostituzione del bromo con il gruppo azide. Le migliori condizioni operative prevedono l'utilizzo di 1 equivalente di **9**, 2 equivalenti di NaN_3, 0,1 equivalenti di catalizzatore CuI, 15 mol% di ligando e 0,05 equivalenti di ascorbato di sodio, mantenendo la reazione a riflusso per 3 ore a 94°C.[47] Il solvente viene degasato con azoto per circa venti minuti e tutte le aggiunte vengono eseguite sotto azoto. Durante il riflusso viene insufflato azoto nel refrigerante a bolle chiuso tramite un setto in gomma all'estremità.

Dopo l'ultima aggiunta di azoturo di sodio la soluzione si presenta di color lilla, mentre al termine delle tre ore di riflusso è di colore nero. Per provare ulteriormente che la reazione è avvenuta con successo si esegue una TLC in diclorometano.

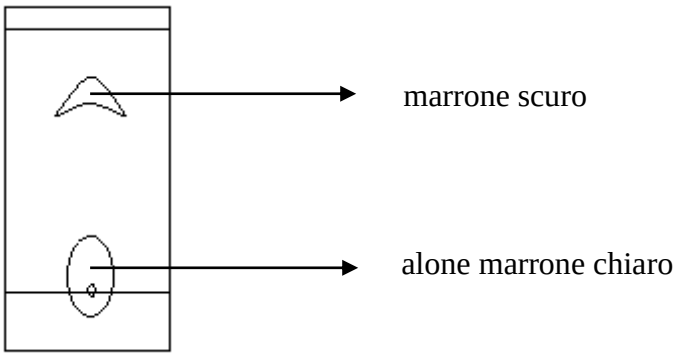


Figura 3.26: *TLC eseguita su* ***10****.*

Osservando la TLC di Figura 3.26 si vede come la reazione sia effettivamente avvenuta, in quanto è presente solo la macchia marrone scura relativa al prodotto **10**.
Si aggiungono circa 10 ml di acqua milliQ alla soluzione per il quench e si procede con la separazione della fase organica da quella acquosa mediante cinque lavaggi con diclorometano in imbuto separatore, tenendo presente che la fase organica, più densa, si trova sotto la fase acquosa. Sulle fasi organiche riunite si esegue un lavaggio con H_2O e un ultimo lavaggio con brine. La fase organica si presenta di colore marrone chiaro, mentre la fase acquosa eliminata dopo quest'ultimo lavaggio ha un colore tendente al rossiccio. Si aggiunge Na_2SO_4 fino a che non spolvera e si esegue una filtrazione su cotone con imbuto per trattenere i residui solidi.
Il prodotto **10**, seccato al rotavapor, si presenta di colore marrone scuro e può essere analizzato.

Si esegue uno spettro ^{1}H-NMR riportato in Figura 3.27, da cui si osserva la presenza del solo composto **10**, senza reagente **9** residuo.

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$) = δ 3.6 (s, 2H, NH_2), 6.6-6.8 (m, 4H, H aromatici) ppm.

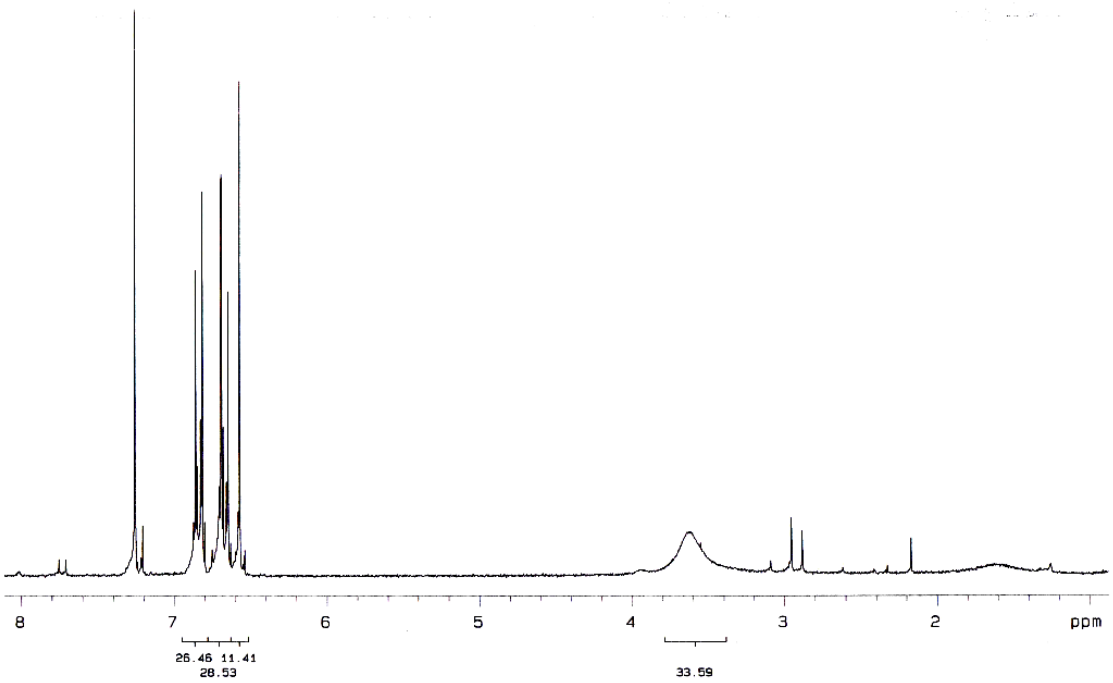
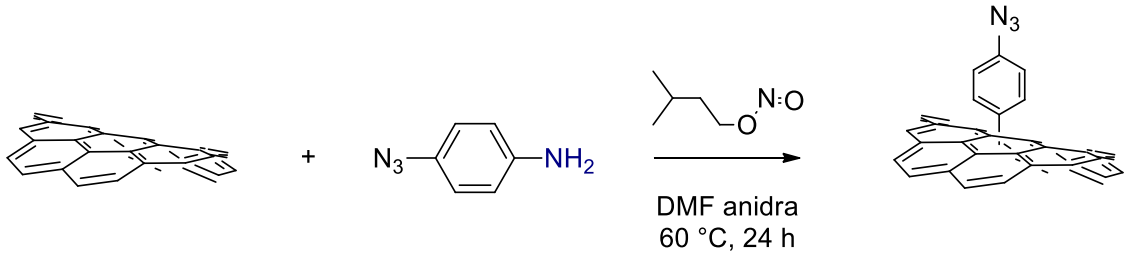


Figura 3.27: *Spettro ^{1}H-NMR di **10**.*

3.7 Reazione di Tour eseguita con p-azidoanilina

3.7.1 su ox-CNTs

Per la reazione di Tour mostrata in Figura 3.28 si utilizzano i nanotubi ossidati **4b** e la p-azidoanilina **10** sintetizzata come riportato nel paragrafo 3.6. Al pari dei procedimenti descritti nel paragrafo 3.3 si fa uso di isoamilnitrito che, assieme all'anilina, forma un sale di diazonio che, perdendo azoto, si converte in un radicale che può legarsi ai nanotubi. Per isolare il prodotto si eseguono cinque centrifughe a 1500 rcf con una miscela iPr_2O/iPrOH 1:1. Si procede poi con una filtrazione su filtro in PTFE da 0,2 µm con DMF, bagnandolo precedentemente con iPrOH e aggiungendo qualche millilitro di acetone per evitare che la DMF passi completamente. Per recuperare ulteriore prodotto si sottopongono a un'altra centrifuga le acque di lavaggio del filtro e le acque di filtrazione. Partendo da 50 mg di **4b** si ottengono 50,5 mg di prodotto **11**. Su di esso si esegue uno spettro IR e un'analisi elementare.



(4b) **(10)** **(11)**

Figura 3.28: *Reazione di Tour su* ***4b*** *utilizzando p-azidoanilina* ***10*** *per ottenere il prodotto* ***11****.*

Lo spettro IR riportato in Figura 3.29 conferma che la reazione è avvenuta con successo, in quanto si osserva la banda caratteristica del gruppo azide a 2117 cm^{-1}.

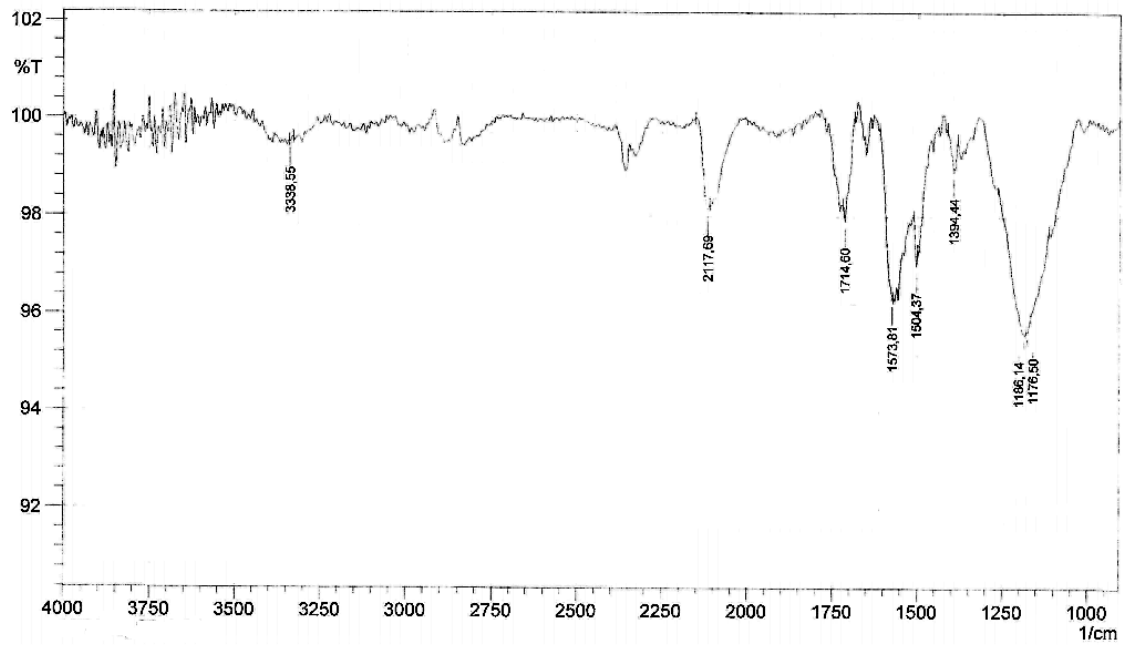


Figura 3.29: *Spettro IR di* ***11****.*

L'evidente aumento della quantità di azoto nel prodotto **11**, come mostrato dai risultati delle analisi elementari riportati in Tabella 3.11, conferma l'attacco della p-azidoanilina sui nanotubi.

Composto	% N	N (mmol/g)	% C	% H
ox-CNTs (**4b**)	0,15		79,21	0,62
CNT-azide (**11**)	7,00	1,63	67,00	3,83

Tabella 3.11: *Risultati analisi elementari CHN di CNT-azide (**11**).*

3.7.2 su GNPs

La medesima reazione di Tour viene eseguita anche su grafene nanoplatelets, seguendo il procedimento riportato nel paragrafo 3.3,[75] e utilizzando la p-azidoanilina **10**.

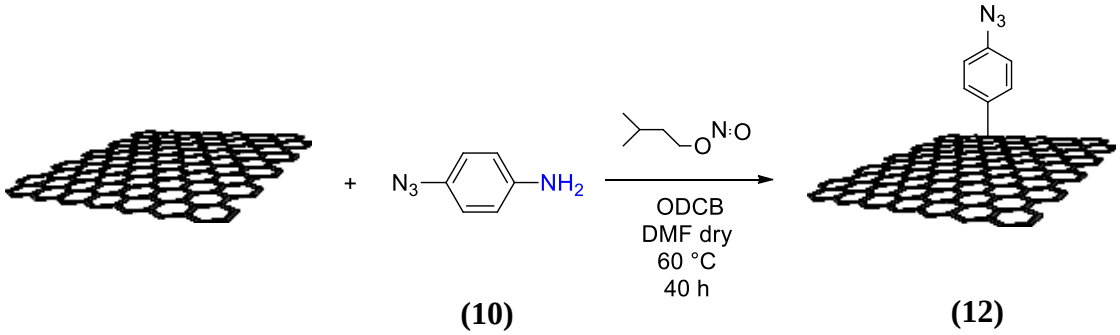


Figura 3.30: *Reazione di Tour su GNPs utilizzando p-azidoanilina* ***10*** *per ottenere il prodotto* ***12****.*

La soluzione ottenuta, di colore marrone scuro, omogenea e poco densa, viene sottoposta a numerose centrifughe in DMF per eliminare il surnatante e infine a due centrifughe con acetone e iPr_2O per isolare il prodotto.
Si esegue uno spettro IR e un'analisi elementare CHN.

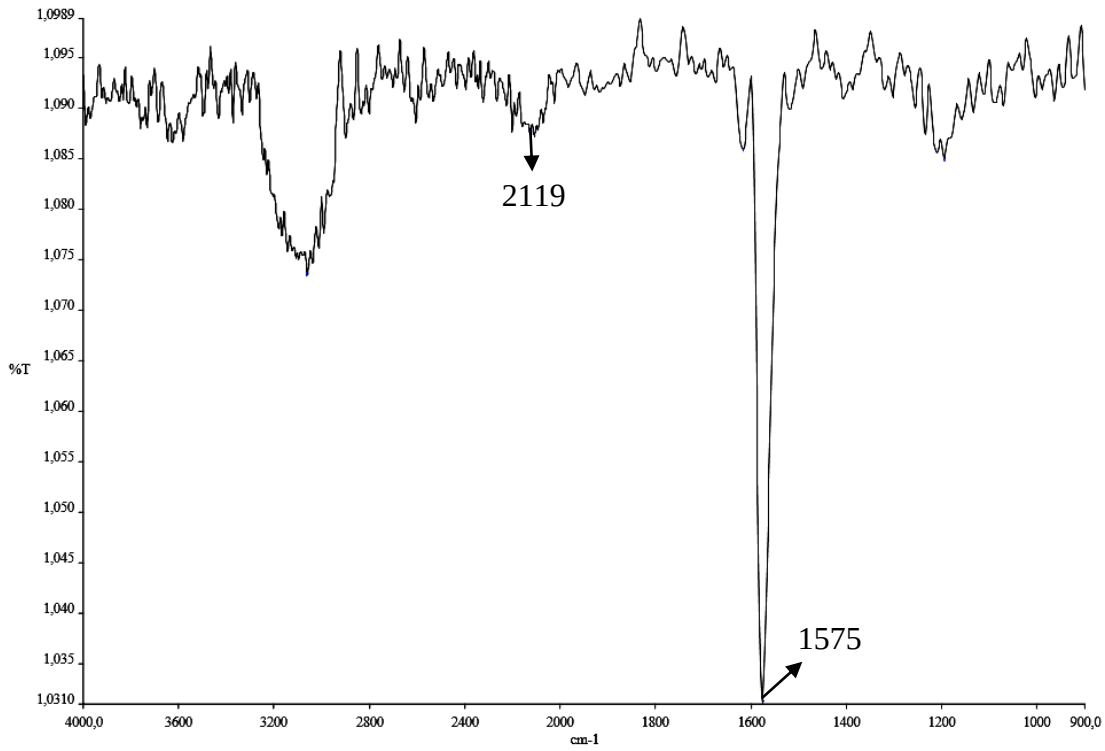


Figura 3.31: *Spettro IR di* ***12****.*

Osservando la Figura 3.31, si nota la banda a 2119 cm^{-1} relativa all'azide che conferma l'attacco della p-azidoanilina su GNPs. La banda a 1575 cm^{-1} si riferisce invece allo stretching C=C aromatico.

Composto	% N	N (mmol/g)	% C	% H
GNPs	0,0		0,0	0,0
GNP-azide (**12**)	0,32	0,075	97,7	0,15

Tabella 3.12: *Risultati analisi elementari CHN di* ***12****.*

Confrontando i risultati relativi al carico in mmol/g di azoto riportati in Tabella 3.11 e 3.12 si osserva come l'attacco della p-azidoanilina sia avvenuto con risultati nettamente migliori sui nanotubi piuttosto che su grafene.

3.8 Reazione di Huisgen

3.8.1 su ox-CNTs

La reazione di Huisgen, una cicloaddizione 1,3-dipolare, permette di formare un anello triazolico in seguito alla reazione fra un alchino e un'azide secondo il processo riportato nel Paragrafo 2.3, in cui tale reazione viene descritta. Nel caso specifico riportato in Figura 3.32 si utilizza il composto **3** e il prodotto **11** ottenuto come descritto nel Paragrafo 3.3. Il prodotto **13** viene isolato per filtrazione con DMF mediante filtro da 0,2 µm bagnato con acetone. La soluzione da filtrare si presenta di colore nero, mentre le acque filtrate sono marroni sempre più chiare al procedere della filtrazione.

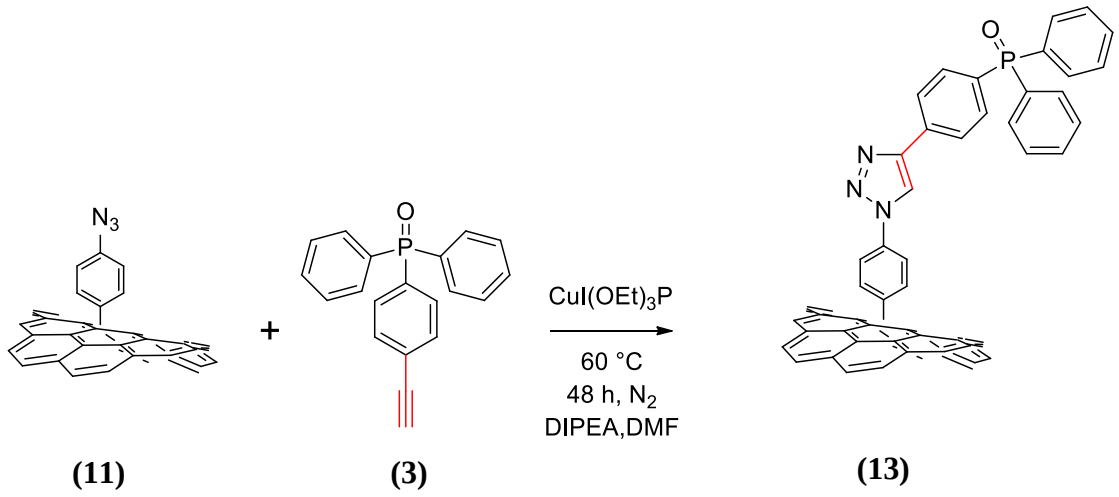


Figura 3.32: *Reazione di Huisgen fra CNT-azide (**11**) e composto **3**.*

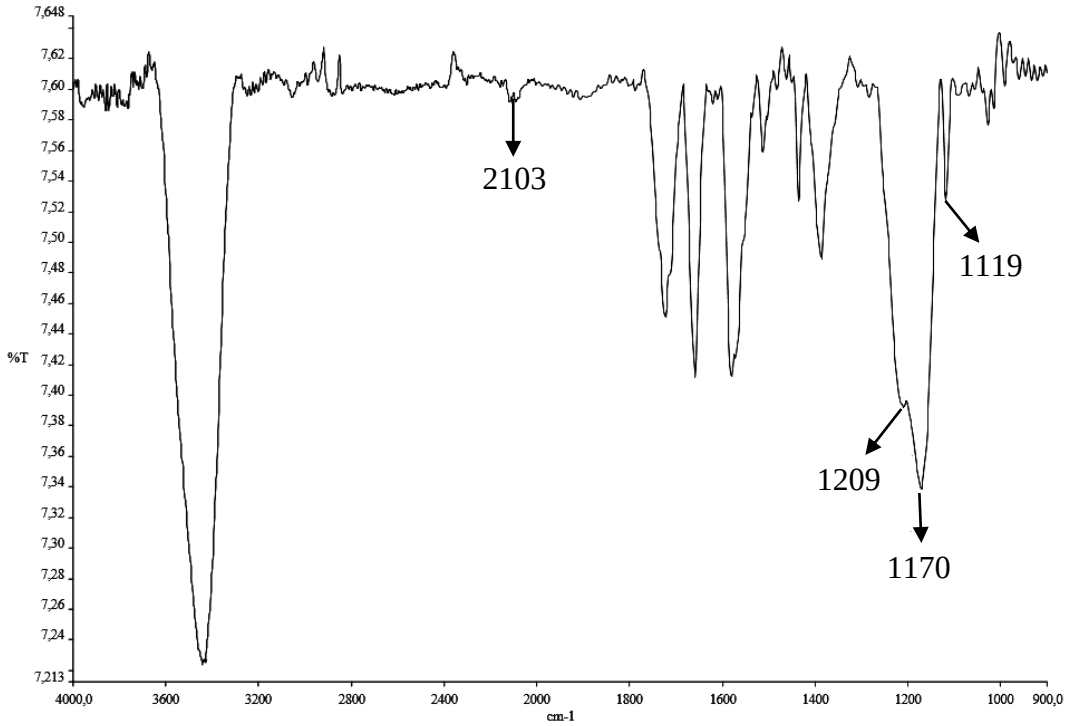


Figura 3.33: *Spettro IR di* ***13****.*

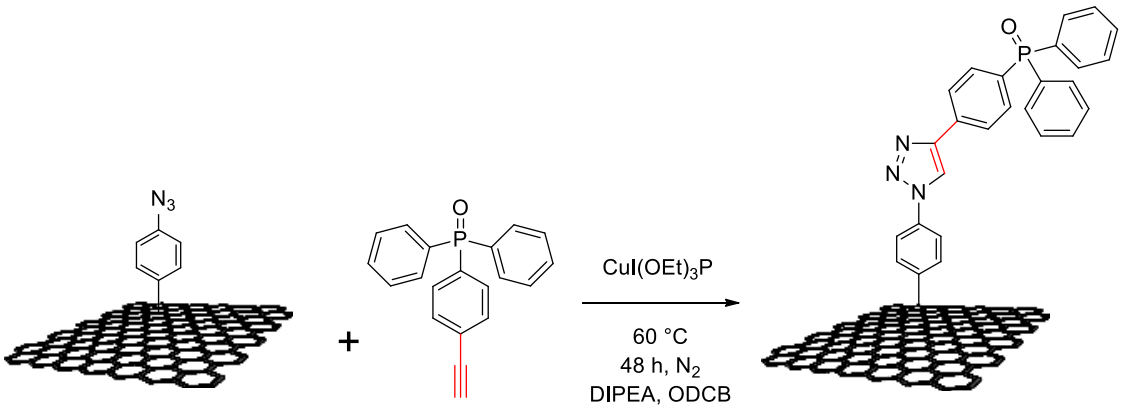
Nello spettro IR riportato in Figura 3.33 si può osservare che la doppia banda relativa allo stretching P=O, solitamente presente intorno ai 1200 e 1120 cm^{-1}, mostra una forma differente rispetto a quella osservata negli spettri IR relativi ai fosfinossidi direttamente legati ai nanotubi o al grafene mostrati nei Paragrafi 3.2 e 3.3, in cui la banda a maggior lunghezza d'onda era decisamente meno intensa rispetto all'altra. Inoltre in questo caso i picchi cadono a 1170 e 1119 cm^{-1}, quest'ultimo con bassa intensità. Mediante confronto con lo spettro in Figura 3.29 relativo al composto **11**, si può inoltre notare una quasi totale scomparsa della banda relativa al gruppo azide, che qui cade a 2103 cm^{-1}, confermando che non ne sono rimasti residui nel prodotto.

Composto	P (µg/mg)	% P	P (mmol/g)
CNT-azide-click (**13**)	8,5	0,85	0,27

Tabella 3.13: *Risultati ICP relativi al fosforo nel prodotto* ***13****.*

3.8.2 su GNPs

La medesima reazione di cicloaddizione 1,3-dipolare è stata svolta facendo reagire il prodotto **12** ottenuto come riportato in Figura 3.30, e il composto **3**. A differenza della reazione eseguita sui nanotubi, in questo caso si utilizza ODCB come solvente, dove il grafene mostra miglior dispersione rispetto alla DMF. Si esegue quindi una prova di solubilità di $CuI(OEt)_3P$ in ODCB, osservando che 1 mg si scioglie in 8,5 ml di ODCB, la quantità da noi usata di solvente.



(12) **(3)** **(14)**

Figura 3.34: *Reazione di Huisgen fra GNP-azide (**12**) e composto **3**.*

Per eseguire il work up di questo prodotto non si ricorre alla filtrazione con ortodiclorobenzene, bensì si prova la solubilità del fosfinossido in acetone e in DMF per eliminare quello eventualmente non reagito e il solvente grazie a delle centrifughe con acetone. Tutto questo perché non è nota la compatibilità dei filtri in nylon con ODCB. Dal momento che il rame è solubile in ODCB, si ha la garanzia che nel precipitato rimanga soltanto il prodotto. Si può a questo punto procedere con la filtrazione su filtro in nylon da 0,2 µm con DMF per isolare il prodotto, lavato poi con acetone e essiccato.

Composto	P (µg/mg)	P (mmol/g)
GNP-azide-click (**14**)	0,6	0,02

Tabella 3.14: *Risultati ICP relativi al fosforo nel prodotto GNP-azide-click* ***14****.*

Confrontando i risultati delle analisi ICP riportati in Tabella 3.13 e 3.14 si osserva come la reazione click abbia avuto più successo sui nanotubi piuttosto che sul grafene. Questo è sicuramente dovuto allo scarso quantitativo di azide registrato sul prodotto **12**. Le analisi elementari ad esso relative riportate in Tabella 3.12 mostravano infatti un quantitativo di azoto pari a 0,075 mmol/g, contro 1,63 mmol/g rilevati per il composto **11**.

3.9 Sintesi di fosfinsolfuri a partire da fosfinossidi ridotti legati a nanotubi mediante reazione di Tour

La sintesi di fosfinsolfuri a partire da fosfinossidi ridotti avviene secondo il meccanismo descritto nel Paragrafo introduttivo 2.3, ottenendo un legame doppio P=S per reazione fra lo zolfo elementare e l'atomo di fosforo avente il doppietto libero.[59] La reazione avviene a 110 °C, temperatura di ebollizione del toluene.
La rimozione dello zolfo non reagito avviene per semplice filtrazione con toluene, in cui lo zolfo è solubile. Si eseguono dei lavaggi in successione anche con acetone e iPr_2O per utilizzare solventi sempre più bassobollenti.

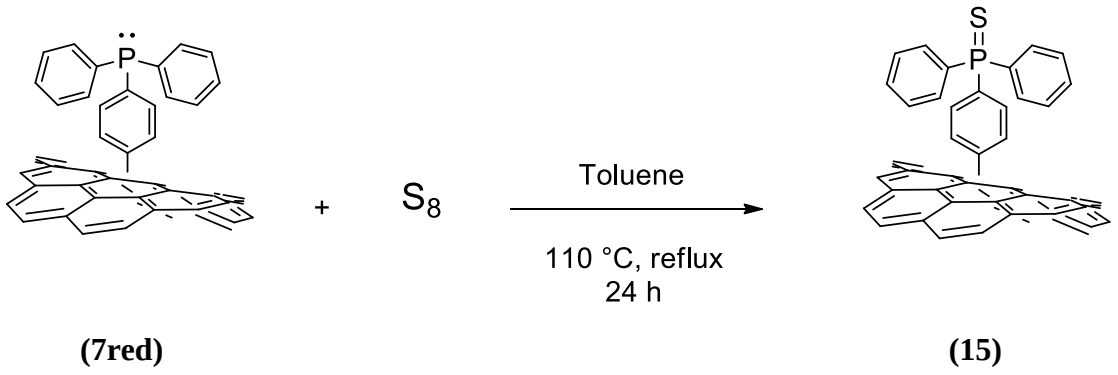


Figura 3.38: *Sintesi del prodotto* ***15*** *a partire dal composto* ***7red****.*

Sul prodotto **15** si esegue un'analisi ICP per valutare il carico di zolfo. Il valore più elevato rispetto al composto **7** relativamente al fosforo è dovuto al contributo dato dal trietilfosfito. È interessante osservare che il carico di fosforo e di zolfo in mmol/g stanno in rapporto 1:1.

Composto	P (µg/mg)	S (µg/mg)	P (mmol/g)	S (mmol/g)
CNT-Tour (**7**)	12,39		0,40	
CNT-Tour-fosfinsolfuro (**15**)	41,5	18,5	1,34	0,58

Tabella 3.15: *Risultati ICP relativi al fosforo e allo zolfo nel composto **7** e nel prodotto **15**.*

4. Conclusioni e Sviluppi Futuri

Questo lavoro di tesi si è incentrato sull'attacco di fosfinossidi a due specifici substrati: nanotubi di carbonio a parete multipla, precedentemente ossidati, e grafene nanoplatelets.
Per eseguire l'attacco dei fosfinossidi scelti è stato sfruttato il gruppo funzionale in esso presente, cioè il gruppo NH_2 nel caso del composto **1** e N_3 nel caso del composto **2**. Per ottenere il legame fosfinossido-substrato sono state effettuate la Reazione di Tour e una Reazione di Cicloaddizione [2+1] con formazione del legame al nitrene, rispettivamente per il composto **1** e **2**. Sono state seguite procedure contenute in vari articoli presenti in letteratura, preferendo nel caso del grafene l'utilizzo di ODCB per ottenere una sua migliore dispersione in soluzione. Le varie analisi eseguite sui prodotti hanno mostrato come si siano ottenuti diversi gradi di funzionalizzazione a seconda del substrato utilizzato. Si può infatti concludere che, nel caso dell'attacco di fosfinossidi, è stata sempre raggiunta una migliore funzionalizzazione lavorando con i nanotubi piuttosto che con il grafene, e che la reazione di Cicloaddizione ha portato a risultati più soddisfacenti rispetto alla reazione di Tour, come è stato osservato nel Paragrafo 3.4.
Il lavoro è proseguito con la riduzione dei fosfinossidi legati ai nanotubi e al grafene con la reazione di Tour e di cicloaddizione. Il procedimento seguito ha permesso di introdurre il gruppo fosfino direttamente sul nanotubo, non prevedendo più step di reazione come invece suggerito da Smalley. Le reazioni di riduzione condotte in ortodiclorobenzene, dove nanotubi e grafene sono ben disperdibili, sfruttano triclorosilano e trietilfosfito. L'andamento della riduzione è stato seguito mediante analisi XPS e la riduzione del prodotto finale CNT-Tour ridotto è stata provata anche eseguendo uno spettro IR. Una volta aver sintetizzato con successo la p-azidoanilina è stato possibile anche in questo caso eseguire la reazione di Tour su nanotubi e grafene, in modo da lasciare esposto il gruppo azide alla successiva reazione con il composto **3**. Le analisi elementari CHN, confrontando il carico di azoto in mmol/g, hanno mostrato ancora una volta risultati nettamente migliori per i nanotubi rispetto al grafene. Allo stesso modo, le analisi ICP relative alla reazione di Huisgen eseguita su CNT-azide e su GNP-azide hanno riportato quantitativi di fosforo molto maggiori per i nanotubi piuttosto che per il grafene, sicuramente a causa della bassa funzionalizzazione con azide ottenuta per quest'ultimo substrato mediante la reazione di Tour.

L’ultimo lavoro eseguito è stata la sintesi del fosfinsolfuro **15** a partire dal prodotto **7red**. La reazione ha permesso di ottenere il prodotto desiderato, come hanno dimostrato i risultati ICP relativi al quantitativo di zolfo nel prodotto finale. L’estrema semplicità del procedimento, che consiste nella reazione diretta fra lo zolfo elementare e il fosforo avente il doppietto libero, risulta essere di grande importanza per applicazioni catalitiche in cui il legame P=S è fondamentale per la formazione di opportuni complessi o per un miglior funzionamento della specie attivamente coinvolta nella catalisi, soprattutto quando questa è un metallo. In futuro sarà necessario capire i motivi della peggior inclinazione del grafene alla funzionalizzazione e trovare nuove strade sperimentali più opportune alla realizzazione della reazione di Tour che, data la sua semplicità, offre molte prospettive. Sarà inoltre interessante eseguire anche la riduzione dei fosfinossidi legati ai substrati mediante la reazione di Huisgen e confrontare i risultati con le reazioni di riduzione eseguite sui fosfinossidi direttamente legati ai nanotubi e al grafene. I principali sviluppi futuri saranno certamente utilizzare i composti ridotti per produrre un efficiente catalizzatore a base di palladio.

5. Parte Sperimentale

5.1 Reagenti e Strumenti

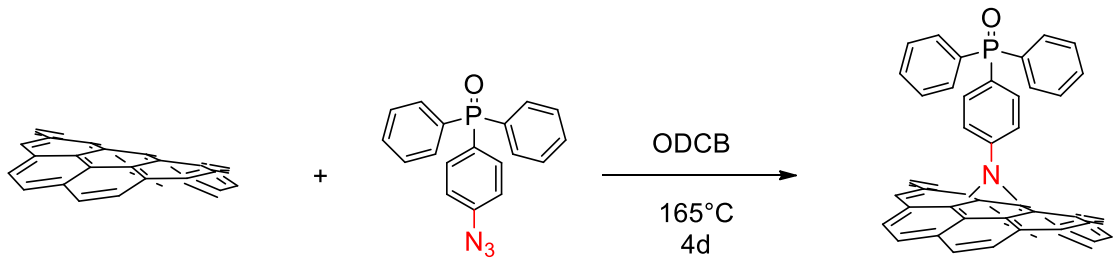
I reagenti utilizzati, di cui non è riportata la sintesi, sono commercialmente disponibili (Aldrich, Fluka) e sono stati impiegati senza ulteriore purificazione.
Le TLC sono state eseguite su lastre di alluminio di gel di silice con spessore 0,25 mm (Merk F254).
I MWCNTs sono forniti dalla Sigma-Aldrich e, una volta ossidati, hanno un contenuto di carbonio dell'80% nel caso dei **4b** e una totale assenza di fosforo sia nei **4b** che nei **4a**.
La centrifuga utilizzata è una Universal 320 della Hettich Zentrifugen.
Il sonicatore utilizzato è un USC200T della VWR Ultrasonic Cleaner con potenza di 60W.
Gli spettri FT-IR sono stati realizzati con uno spettrofotometro Perkin-Elmer FT-IR 881. Le frequenze di assorbimento sono espresse in numeri d'onda ν (cm^{-1}).
Gli spettri NMR sono stati acquisiti con la strumentazione Varian Gemini 200 MHz, utilizzando $CDCl_3$ come solvente, per registrare la risonanza del nucleo ^1H. I chemical shift sono riportati in δ (ppm) rispetto al trimetilsilano TMS usato come riferimento.

5.2 Acronimi Utilizzati

$CuI(OEt)_3P$: complesso ioduro di rame – trietilfosfito
DCM: diclorometano
DIPEA: N,N-Diisopropiletiletilammina
DMEDA: N,N- Dimetiletilendiammina
HCl: acido cloridrico
$HSiCl_3$: triclorosilano
iPr_2O: isopropiletere
iPrOH: isopropanolo
MeOH: metanolo
NaOH: idrossido di sodio
ODCB: ortodiclorobenzene
ox-CNTs: nanotubi di carbonio ossidati a parete multipla
$P(OEt)_3$: trietil fosfito
THF: tetraidrofurano

5.3 Reazioni Effettuate

5.3.1 Reazione di Cicloaddizione su ox-CNTs



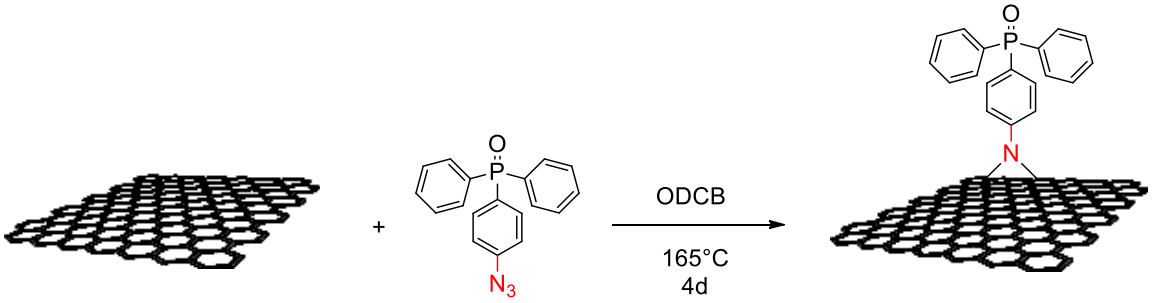
(4a), **(4b)** **(2)** **(5a)**, **(5b)**

La reazione viene eseguita su 10,4 mg di ox-CNTs **4a** e 39,2 mg (0,12 mmol) di **2** per ottenere il prodotto **5a** e su 15 mg di ox-CNTs **4b** e 58,5 mg (0,18 mmol) di **2** per ottenere il prodotto **5b**. Si inseriscono i nanotubi ossidati in un pallone da 50 ml con 20 ml di ODCB (nel caso del prodotto **5b** si utilizzano 30 ml) e con un'ancorina magnetica. La soluzione viene tenuta in un bagno a ultrasuoni per 35', cioè fin quando il nanomateriale non è totalmente disperso.
La reazione viene portata avanti per quattro giorni a 165°C in un bagno in silicone. Si monta sul pallone di reazione il refrigerante a bolle chiudendolo con un setto in gomma e inserendovi un palloncino all'azoto.

WORK UP:
Si ferma la reazione e si lascia raffreddare il pallone a temperatura ambiente. La soluzione si presenta omogenea e di colore marrone scuro. Il prodotto viene recuperato filtrando la soluzione per due volte su un filtro idrofobico da 0,2 μm in PTFE. Dalla prima filtrazione, in cui si bagna con iPrOH il filtro, si raccoglie più prodotto rispetto alla seconda, in cui il filtro non viene bagnato. La filtrazione procede a velocità sempre più ridotta a confermare l'accumulo di prodotto sul filtro. Per essere sicuri di isolare completamente il prodotto dai composti di partenza non reagiti o decomposti e dal

solvente, si eseguono quattro centrifughe con una miscela iPrOH/iPr_2O 1:1 a 1400 rcf per 15'. Per la quinta centrifuga si utilizza solo iPr_2O.
Il surnatante eliminato dopo ogni centrifuga è di colore marrone sempre più chiaro, a confermare l'eliminazione di ODCB. Si secca il precipitato raccolto in flusso d'azoto e alla pompa ad olio.
Si recuperano 9 mg di prodotto **5a** e 17 mg di prodotto **5b** osservando in questo caso un aumento in peso rispetto alla quantità iniziale dei nanotubi utilizzati.

5.3.2 Reazione di Cicloaddizione su GNPs



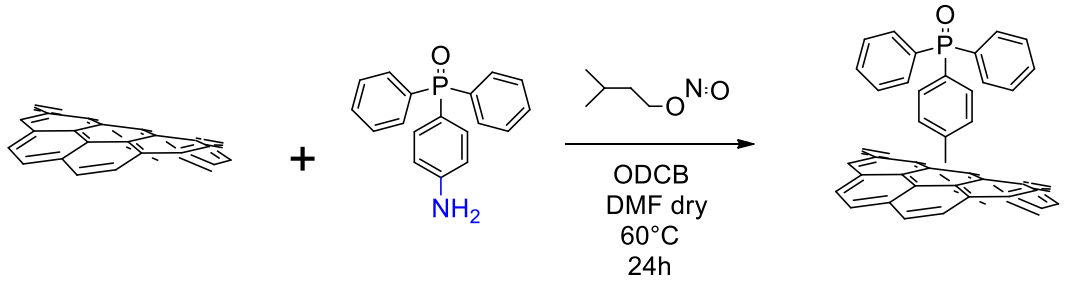
(2) **(6)**

Si inseriscono in un pallone 20,1 mg di grafene nanoplatelets e si aggiungono 40 ml di ODCB. Si sonica per 30', fin quando cioè il nanomateriale non risulta essere ben disperso.
Si aggiungono 78,8 mg (0,24 mmol) di **2** e si sonica per 5'.
Si monta il pallone, chiuso con setto in gomma e palloncino con azoto, sulla piastra con bagno in silicone scaldato a 165°C, lasciando andare la reazione per 4 giorni.

WORK UP:
La soluzione si presenta marrone molto scura e omogenea.
Si divide il contenuto del pallone di reazione in due provette da centrifuga e si aggiungono in ciascuna circa 20 ml di iPrOH per eseguire una centrifuga a 1400 rcf per 15'. Per le successive quattro centrifughe si utilizza invece una miscela iPr_2O/iPrOH 1:1, sonicando sempre prima per 5'.
La prima di queste centrifughe mostra la presenza di precipitato, ma le acque sono ancora molto scure. Si raccolgono in due provette e si centrifugano a parte.
Il surnatante allontanato dopo ogni centrifuga è di aspetto sempre più chiaro, mentre le acque madri rimangono marroni molto scure anche dopo cinque centrifughe e non si riesce a raccogliere precipitato.
Si recupera il prodotto con un'ultima centrifuga in iPr_2O.
Dopo avere seccato con azoto e alla pompa, dal netto si deduce che è ancora presente troppo solvente, quindi si eseguono altre quattro centrifughe e, separatamente, anche sulle acque madri lasciate a decantare. Le acque estratte dalle centrifughe eseguite sul

prodotto sono gialle e indicano dunque che era ancora presente del solvente (ODCB). La quinta centrifuga si esegue in iPr_2O.
Si recuperano in totale 21,6 mg di prodotto **6**.

5.3.3 Reazione di Tour su ox-CNTs

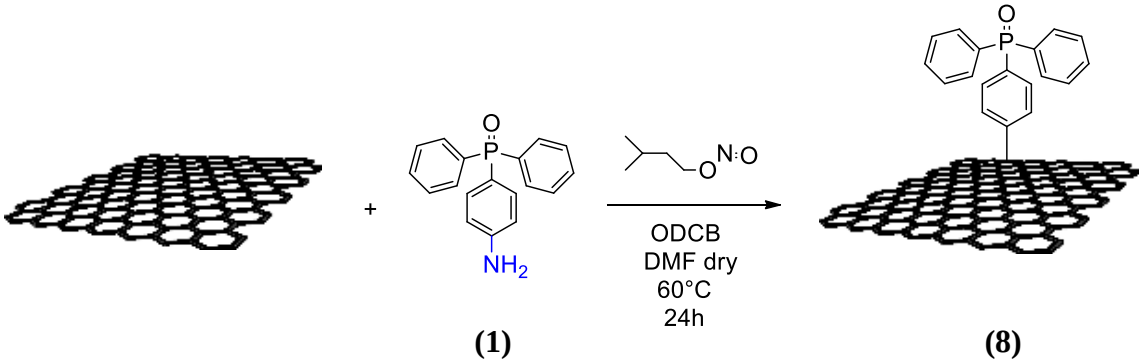


(4b) **(1)** **(7)**

Si pesano 10 mg di ox-CNTs **4b** e 44,4 mg (0,151 mmol) di **1**. Si inseriscono in una provetta in vetro pyrex tappabile e si aggiungono 1,2 ml di DMF dry prelevandola con una siringa e in ambiente anidro. Si sonica 10' anche se la dispersione è già molto buona. Si aggiungono 22,2 µl (0,165 mmol) di isoamilnitrito e si sonica per altri 10'. Si monta la provetta nel bagno a olio scaldato a 60°C e si aspettano 16 ore.

WORK UP:
Dopo aver eseguito delle prove di solubilità con iPrOH/iPr_2O si sceglie il rapporto 1:2 per disperdere la soluzione contenente il prodotto.
Si ferma la reazione e si osserva che la soluzione è di aspetto nero e ben dispersa.
In una provetta da centrifuga si travasa il prodotto e si aggiungono 15 ml di miscela 1:2. Si eseguono quattro centrifughe a 1400 rcf per 15' per essere sicuri di rimuovere tutta l'anilina non reagita, l'isoamilnitrito e il solvente residuo. Si osserva la formazione di precipitato. L'ultima centrifuga si esegue con un rapporto 1:1. Si recupera il prodotto con iPr_2O per eliminare le ultime tracce di iPrOH, si secca all'azoto e infine alla pompa. Si recuperano 15 mg di prodotto **7**.

5.3.4 Reazione di Tour su GNPs



La procedura seguita per questa reazione è riportata in letteratura ed è stata fedelmente seguita se non per il fatto che si è preferito utilizzare DMF dry piuttosto che acetonitrile dry per ottenere una migliore disperdibilità dell'anilina.[75]

Si mette a scaldare il bagno a olio a 60°C sulla piastra con sonda e termometro.

Si pesano 10,1 mg di graphene nanoplatelets e 50,3 mg (0,171 mmol) di **1** e si introducono in un pallone da 5 ml. Si chiude il pallone con un setto in gomma, viene inserito un ago che flussa azoto e un altro ago che fa da sfiato. Si tiene sotto flusso d'azoto per 10'.

Si aggiungono 0,8 ml di ODCB e 1,6 ml di DMF dry mantenendo il flusso d'azoto. È consigliabile utilizzare DMF dry piuttosto che acetonitrile dry in quanto, essendo più polare, garantisce una migliore solubilità dell'anilina. Si sonica per 30' per ottenere una buona dispersione dei reagenti, inserendo nel setto in gomma un palloncino gonfiato con azoto. Si aggiungono con una micropipetta 22,2 µl di isoamilnitrito. Si sonica infine per 10' e si monta la reazione nel bagno a olio, lasciandola per 24 ore.

WORK UP:

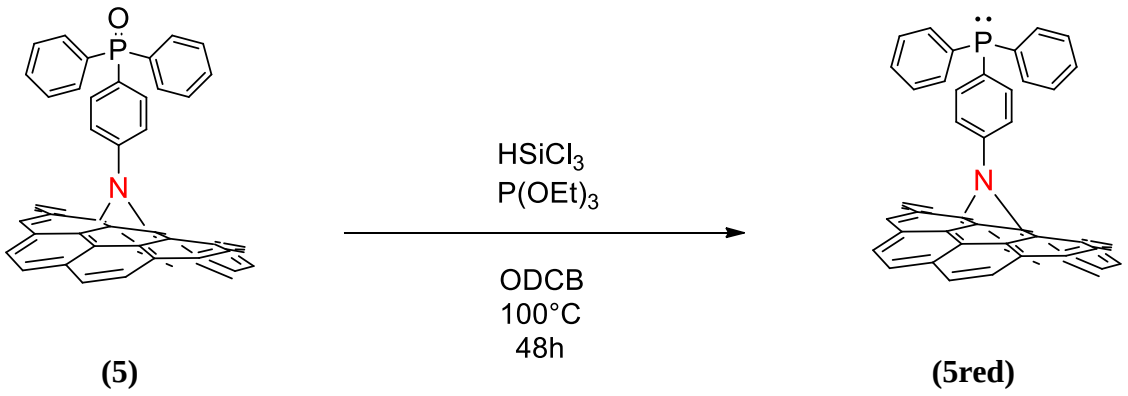
Al termine della reazione la soluzione appare omogenea e di colore nero, un poco granulosa sulle pareti in alto al palloncino. Si trasferisce il contenuto del pallone in una provetta da centrifuga e si porta a volume con una miscela iPr_2O/iPrOH 1:1.

Si sonica 5' e si centrifuga per 15' a 1400 rcf 4 volte.

Le acque del primo lavaggio sono di colore giallo, a indicare la presenza di ODCB che viene così allontanato. Il surnatante estratto dalla quarta centrifuga rimane grigio, come

se fosse rimasto del prodotto in sospensione. Si sottopongono quindi queste acque ad un'ulteriore centrifuga, ma non si osserva la presenza di precipitato, dunque si allontanano.
Si esegue un'ultima centrifuga con iPr_2O.
Si secca il precipitato ottenuto da iPr_2O con azoto e infine alla pompa sotto vuoto.
Si recuperano 10,7 mg di prodotto **8**.

5.3.5 Riduzione del fosfinossido azide legato a ox-CNTs



Si fanno gorgogliare circa 5 ml di ODCB per circa 15' sotto flusso d'azoto. Nel frattempo si scalda con lo sverniciatore un portacampione sotto vuoto fino a raggiungere circa 200°C per eliminare le tracce di ossigeno e rendere anidro l'ambiente. Vi si inseriscono 9,7 mg di **5**, 3 ml di ODCB e si tappa. Si sonica per circa 5'. Si aggiungono, sotto azoto, 80 µl di $P(OEt)_3$ e 0,2 ml di $HSiCl_3$. Si sonica per altri 5'. Si monta la reazione nel bagno a olio precedentemente scaldato sulla piastra a 100°C sotto agitazione per 48 ore.

WORK UP:

La soluzione si presenta marrone scura - nera, omogenea e non viscosa. Viene trasferita in una provetta da centrifuga portando a volume con iPrOH e si esegue la prima centrifuga. Vengono successivamente eseguiti vari lavaggi, sonicando 10' prima di ogni centrifuga, a 1400 rcf per 10'. Si utilizza NaOH 1M per tre volte, HCl 0,1M una volta, MeOH tre volte e iPr_2O tre volte.

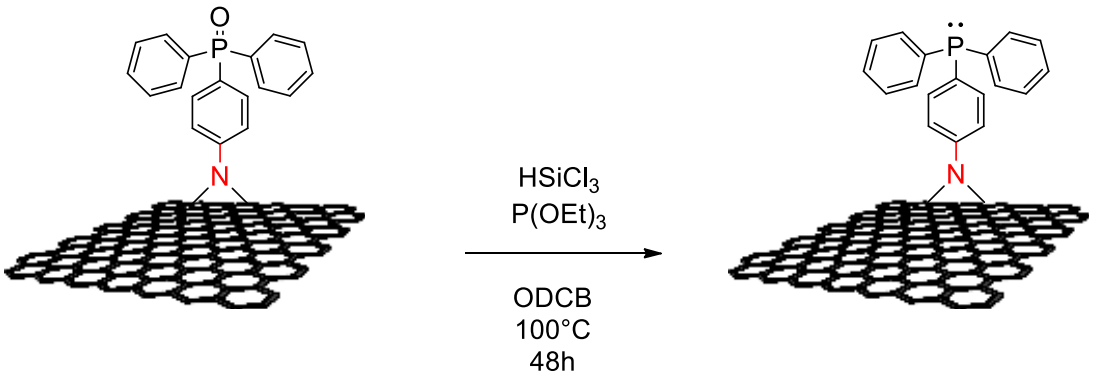
Dal primo lavaggio con iPrOH si ottengono acque gialle, che sottolineano l'eliminazione di ODCB. Sonicando con NaOH non si raggiunge una buona dispersione, quindi ci si aiuta con una pipetta pasteur. Dopo le centrifughe rimane pochissimo prodotto sulle pareti della provetta. Il surnatante prelevato dai lavaggi con NaOH è leggermente colorato di grigio, ma lasciato a riposo non evidenzia la presenza di precipitato. La dispersione con MeOH è migliore. Dopo la seconda centrifuga con MeOH non si osserva precipitato, bensì il prodotto rimane disperso in soluzione, quindi

si divide il contenuto della provetta in due parti, si portano a volume e vengono centrifugate separatamente sempre con MeOH. Le acque estratte sono sempre molto scure, quindi si prelevano e si riuniscono in una beuta a parte. Si esegue il primo lavaggio con iPr_2O lasciando il precipitato nelle due provette separate. Da questo lavaggio le acque rimosse sono trasparenti, quindi i precipitati vengono riuniti in un'unica provetta e centrifugati nuovamente con iPr_2O. Si secca all'azoto e alla pompa.
Dalle acque estratte in seguito ai lavaggi con MeOH si recuperano 1,8 mg, mentre il prodotto seccato, 10,6 mg, viene ulteriormente lavato con

- NaOH 1M: tre volte
- HCl 0,1M: una volta
- MeOH: una volta
- iPr_2O: una volta

centrifugando per 10' a 1500 rcf e sonicando ogni volta prima per 5-10', ottenendo 6,5 mg di prodotto **5red**.

5.3.6 Riduzione del fosfinossido azide legato a GNPs



(6) **(6red)**

Si mettono a gorgogliare in flusso d'azoto circa 5 ml di ODCB in un pallone per 15'.
Si riscalda con lo sverniciatore un altro pallone da 10 ml per rendere l'ambiente di reazione in più possibile anidro e lo si chiude poi con un setto in gomma. Vi si inseriscono 9.9 mg di **6** e 3 ml di ODCB lasciato a gorgogliare all'azoto. Si inserisce nel setto in gomma che chiude il pallone un palloncino gonfiato con azoto e si mette a sonicare la soluzione per circa 10'. Si introducono nel pallone 80 µl di $P(OEt)_3$ 0,2 ml di $HSiCl_3$. Si sonica per 5'.
Si fa partire la reazione scaldandola sul bagno a olio a 100°C per 48 ore sotto agitazione magnetica.
Dopo del tempo si osserva che parte del triclorosilano deve esser evaporato e si è accumulato sulla giunzione con tappo in vetro seccandosi. Si trasferisce quindi il contenuto del pallone in una provetta in vetro pyrex tappabile e, mentre si flussa azoto, si aggiungono 0,1 ml di $HSiCl_3$ per compensare il quantitativo eventualmente perso evaporando.

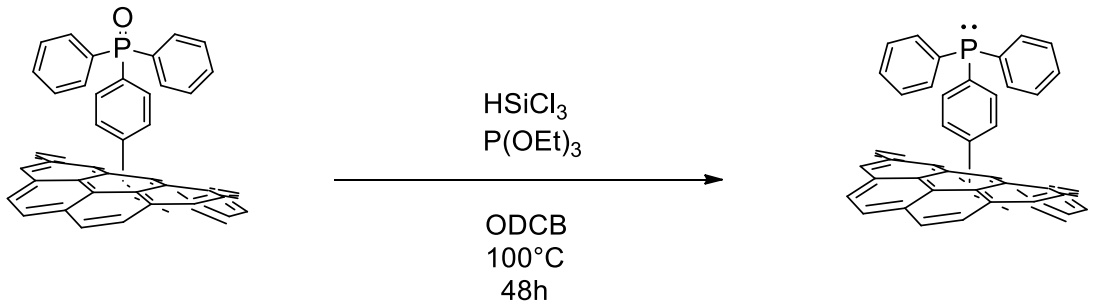
WORK UP:
La soluzione è di aspetto verde scuro - nero non troppo viscosa.
Viene trasferita in una provetta da centrifuga per eseguire un primo lavaggio con iPrOH (circa 15 ml) centrifugando per 10' a 1400 rcf dopo aver sonicato per 10'. Con una soluzione di NaOH 1 M si ripulisce la provetta in cui è stata eseguita la reazione, già lavata anche con iPrOH e quindi non troppo sporca, e si eseguono tre centrifughe

usando NaOH 1M. Dopo la prima centrifuga rimane del prodotto sulle pareti, dunque si aumenta il volume di NaOH a 20 ml circa. Si osservano ancora residui sulle pareti ma meno rispetto a prima. Si elimina il surnatante e si esegue l'ultimo lavaggio con 20 ml di NaOH 1M. Si esegue un lavaggio con HCl 0,1M e tre lavaggi con MeOH.
Le acque del primo lavaggio con MeOH sono verdi scure, ma si può ben distinguere il precipitato sul fondo. Lo stesso si osserva al secondo e al terzo lavaggio. Si riuniscono quindi tutte queste acque e si centrifugano tre volte con iPr_2O a 1500 rcf per 8', così come tutti i precipitati. Si secca con azoto e alla pompa.
Si recuperano 13 mg di prodotto e, dato che si ha un aumento in peso rispetto ai 10 mg di reagente utilizzati, si eseguono ulteriori lavaggi con:
- NaOH 1M: una volta
- HCl 0,1M: una volta
- MeOH: una volta
- iPr_2O: una volta

Si ottengono 12,5 mg. Si eseguono ulteriori lavaggi con:
- NaOH 1M: tre volte
- HCl 0,1M: una volta
- MeOH: una volta
- iPr_2O: una volta

Si recuperano 8,1 mg di prodotto **6red**.
Le acque estratte dalla centrifuga con MeOH lasciate a decantare mostrano la presenza di precipitato vengono dunque nuovamente centrifugate e infine il precipitato estratto con iPr_2O, seccato con azoto e alla pompa.
Si recuperano altri 0,6 mg.

5.3.7 Riduzione del fosfinossido anilina legato a ox-CNTs



(7) **(7red)**

Si mette a scaldare il bagno a olio a 100°C sulla piastra con sonda e termometro. Si lasciano gorgogliare 5 ml di ODCB sotto flusso d'azoto per circa 15'. Nel frattempo si scalda un altro pallone da 5 ml con lo sverniciatore sotto vuoto alla pompa, in modo da eliminare l'ossigeno e creare un ambiente anidro. Si cerca di raggiungere circa 200°C. Si tappa il pallone con un setto in gomma.

Si pesano 5,5 mg di **7** e si introducono nel pallone da 5 ml precedentemente scaldato. Si aggiungono 1,65 ml di ODCB lasciato a gorgogliare. Si inserisce nel setto in gomma un palloncino gonfiato con azoto per mantenere l'ambiente anidro e si sonica per 5'. Sempre con il palloncino inserito nel setto in gomma, si aggiungono 44 µl di $P(OEt)_3$ con una micropipetta e 0,11 ml di $HSiCl_3$ con una siringa da 1 ml insufflando azoto nel contenitore durante il prelievo. Si sonica per 5'.

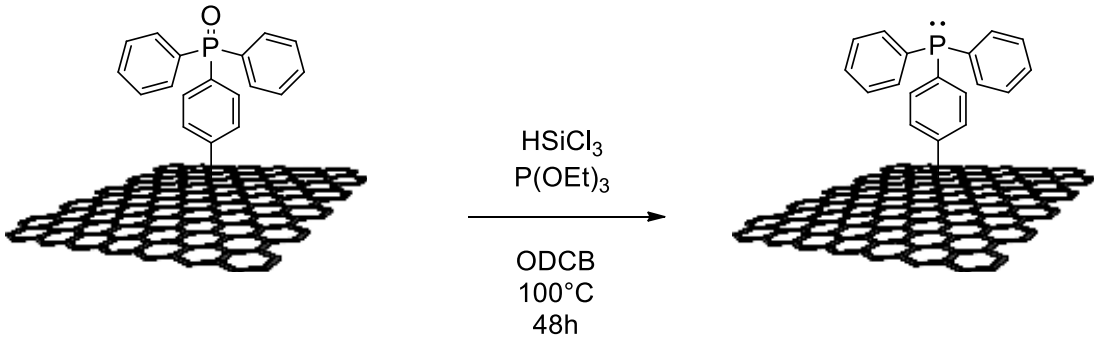
Il pallone viene chiuso con un tappo in vetro per evitare che durante il riscaldamento il triclorosilano evapori (p.eb. 38°C) ed entri nel palloncino. Si monta nel bagno a olio e si lascia svolgere la reazione per 48 ore.

WORK UP:

La soluzione è grumosa e pastosa, di colore verde - marrone scuro, viene recuperata dal pallone di reazione con circa 15 ml di iPrOH e trasferita in una provetta da centrifuga. Si sonica per 10' e si centrifuga a 1400 rcf per 10'. Il surnatante estratto al termine della centrifuga è di color verde scuro. Si ripartisce quindi in due provette da centrifuga e si porta a volume con NaOH 1M per eseguire un'altra centrifuga. Nel pallone di reazione

e nella pipetta pasteur usata rimangono ancora dei residui verdi-marroni, a sottolineare la presenza di sali che vengono recuperati con la soluzione di NaOH 1M.
Si eseguono tre centrifughe utilizzando per ciascuna circa 15 ml di NaOH 1M, una centrifuga con HCl 0,1M per rigenerare i gruppi COOH, tre lavaggi con MeOH per eliminare la soluzione acquosa e 3 centrifughe con iPr_2O.
Alla terza centrifuga con MeOH non si ha precipitazione, nonostante si centrifughi per 15'. Si divide quindi il contenuto in due provette da centrifuga e si porta a volume con iPr_2O. Si centrifuga a 1400 rcf per 10'. Si osserva precipitato, viene quindi riunito quello delle due provette e si eseguono altri due lavaggi con iPr_2O a 1500 rcf per 8'.
Si secca in flusso d'azoto e alla pompa a vuoto.
Si recuperano 10 mg di prodotto dai 5,5 mg di **7** utilizzato in partenza. Questo eccesivo aumento in peso suggerisce che siano ancora presenti altri componenti diversi dal prodotto voluto. Si eseguono altri lavaggi con NaOH 1M, HCl 0,1M, MeOH e iPr_2O ciascuno una volta. Si secca all'azoto e alla pompa.
Si ottengono 4,9 mg di prodotto **7red**.

5.3.8 Riduzione del fosfinossido anilina legato a GNPs

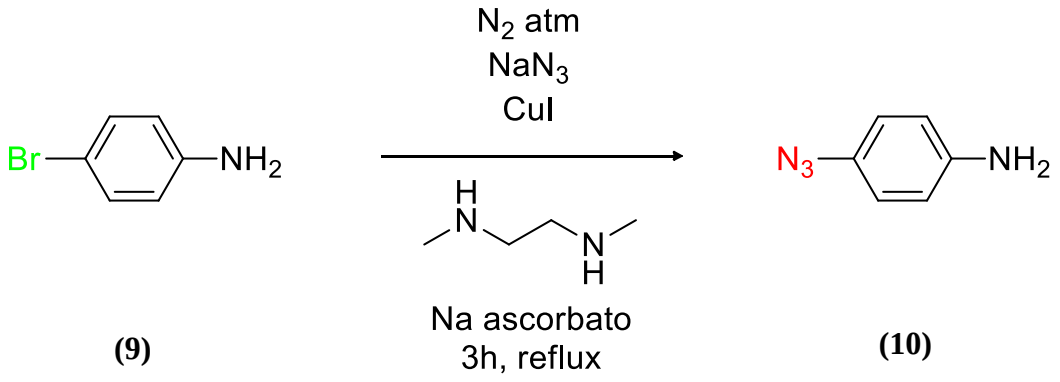


(8) **(8red)**

Si fa gorgogliare ODCB con azoto per circa 15'. Si riscalda alla pompa a vuoto con lo sverniciatore una provetta tappabile in vetro pyrex in modo da eliminare l'ossigeno e rendere anidro l'ambiente di reazione. Una volta scaldata (si cerca di raggiungere 200°C) si tappa con il controtappo in plastica e con il tappo apposito. Si introducono 7,8 mg di **8** e 2,4 ml di ODCB degasato nella provetta. Si sonica per 5', dopo di che si aggiungono sotto azoto 64 µl di $P(OEt)_3$ e 0,16 ml di $HSiCl_3$. Si sonica per 5'.
Si monta la reazione nel bagno a olio a 100 °C sotto agitazione lasciandola andare per 48 ore.

WORK UP:
La soluzione è di aspetto marrone scuro – nero ed omogenea non troppo viscosa.
Si eseguono centrifughe a 1400 rcf per 10', sonicando sempre prima per 10'. Si utilizzano, in questo ordine, iPrOH (una volta), NaOH 1M (tre volte), HCl 0,1M (una volta), MeOH (tre volte) e iPr_2O (tre volte). I lavaggi con MeOH sono quelli che danno più problemi per l'isolamento del precipitato, dal momento che le acque di lavaggio rimangono sempre scure. Dopo questa serie di lavaggi si recupera un peso eccessivo di prodotto (11 mg dagli 8 mg di composto **8** iniziali) dunque si eseguono altre centrifughe con NaOH 1M per tre volte e con HCl 0,1M, MeOH e iPr_2O una volta ciascuna. Dopo aver seccato all'azoto e alla pompa si recuperano 8,8 mg di prodotto **8red**.

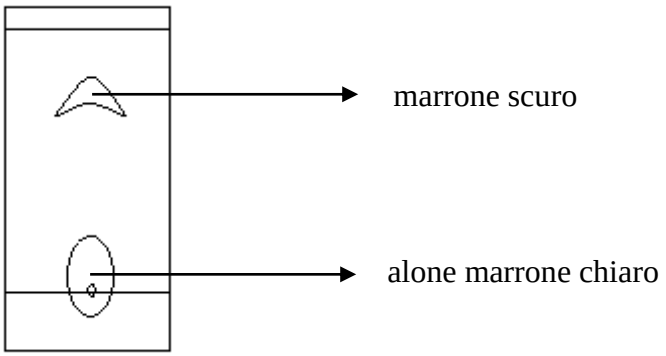
5.3.9 Sintesi della p-azidoanilina



Il solvente, costituito da una miscela EtOH/H_2O in rapporto 7:3, viene degasato per circa 20' all'interno di un pallone facendolo gorgogliare sotto flusso d'azoto. Si inseriscono 250 g di **9** in un pallone da 25 ml, aggiungendo poi 7 ml di solvente degasato. Si tappa il pallone con un setto in gomma e vi si inserisce un palloncino riempito di azoto per mantenere l'atmosfera sotto azoto. Si aggiungono nel pallone 15 mg si sodio ascorbato, 28 mg di ioduro di rame e infine 23 µl di N,N-Dimetiletilendiammina. Si inserisce il pallone di reazione nel bagno a ultrasuoni, per miscelare tutti i reagenti senza però scaldare, per 10'. La soluzione acquisisce una colorazione lilla. Si aggiunge azoturo di sodio e si lascia andare a riflusso per 3 ore a 94°C, chiudendo l'estremità del refrigerante a bolle con un setto in gomma in cui poter immettere azoto gassoso mediante un ago.

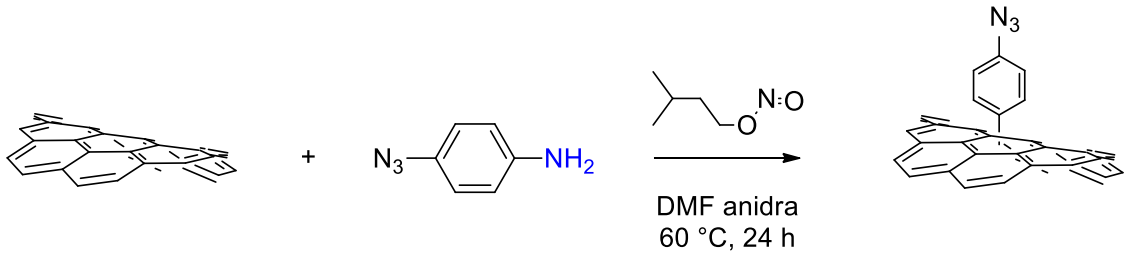
WORK UP:

Al termine delle 3 ore la soluzione ha acquisito una colorazione nera. Per provare la scomparsa di reagente si esegue una TLC in DCM.



La presenza di un'unica macchia di colore marrone scuro conferma che non è rimasta p-bromoanilina residua. Prima di trasferire il contenuto del pallone di reazione, si aggiungono al suo interno 10 ml di H_2O milliQ per il quench, dopo di che si procede con la separazione della fase organica da quella acquosa all'interno di un imbuto separatore. La fase organica si deposita sotto la fase acquosa e per recuperarla si eseguono 5 aggiunte di circa 15 ml di DCM. Sono necessarie almeno 4 aggiunte soprattutto perché nelle prime 3 non si riesce a distinguere la linea di separazione fra le due fasi, ma si ferma lo sgocciolamento solo nel momento in cui si osserva la discesa di gocce più dense e più nere non miscibili con la fase organica appena raccolta. Solo proseguendo con i lavaggi la separazione fra le fasi si fa più evidente. Si eseguono due lavaggi della fase organica aggiungendo prima 20 ml di H_2O e poi 20 ml di brine, separazioni che permettono questa volta di osservare una netta divisione delle fasi. Si aggiunge sodio solfato fino a che non spolvera per isolare completamente la fase organica e infine la si filtra su cotone con imbuto. Si secca infine il prodotto **10** al rotavapor, ottenendo una resa del 67,6%. La stessa reazione viene ripetuta ottenendo una resa del 42%, in modo da eseguire i successivi attacchi della p-azidoanilina sui nanotubi e su grafene.

5.3.10 Reazione di Tour eseguita con p-azidoanilina su ox-CNTs

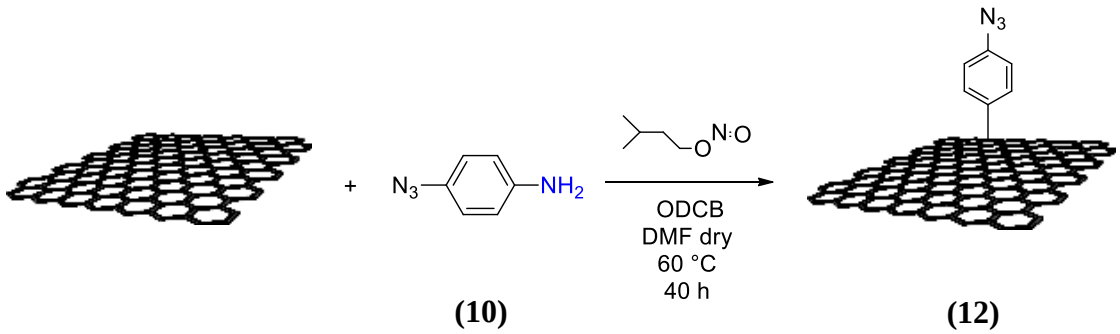


(4b) **(10)** **(11)**

Per eseguire questa reazione di Tour si utilizzano i nanotubi ossidati **4b** e il composto **10** sintetizzato come nel paragrafo 5.3.9. Si inseriscono 50,7 mg (4,16 mmol) di **4b** e 123,1 mg (0,91 mmol) di **10** in un pallone da 10 ml, dopo di che si aggiungono 5,2 ml di DMF dry e 112 µl (0,83 mmol) di isoamilnitrito con una micropipetta. Dopo aver inserito l'ancorina magnetica si lascia scaldare a 60 °C per 24 ore.

WORK UP:
La soluzione si presenta nera e densa. La si trasferisce in una provetta di centrifuga e si porta a volume con una soluzione iPr_2O/iPrOH 1:1. Si eseguono tre centrifughe a 1500 rcf per 5' ciascuna, in modo da isolare il prodotto dal solvente di reazione e dai reagenti rimasti. Il surnatante prelevato dopo ogni centrifuga è di colore marrone sempre più chiaro e il prodotto precipita sempre meglio sul fondo della provetta da centrifuga. Si prova, senza successo, a eseguire una centrifuga con DMF e si decide perciò di filtrare il prodotto da DMF utilizzando un filtro da 0,2 µm in PTFE idrofobico, bagnandolo con acetone per non far passare completamente la DMF. Si continuano i lavaggi del prodotto fin quando le acque di filtrazione non diventano trasparenti. Dal momento che rimangono dei residui sul filtro, esso viene lavato con acetone e sonicato nel bagno a ultrasuoni per permettere il distaccamento di prodotto rimasto intrappolato fra le fibre.
Si ottengono 50,5 mg di prodotto **11**.

5.3.11 Reazione di Tour eseguita con p-azidoanilina su GNPs

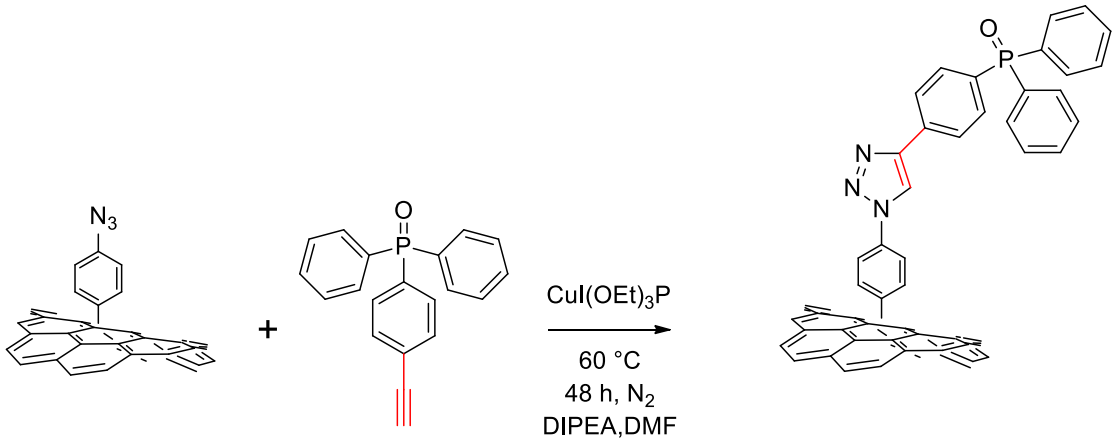


Per eseguire questa reazione si fa riferimento alla procedura seguita nel Paragrafo 5.3.4. 33,3 mg di GNPs e 82 mg (0,611 mmol) di **10** vengono inseriti in un pallone da 25 ml e si lascia sotto flusso d'azoto per 10'. Si aggiungono 2,64 ml di ODCB forando con l'ago di una siringa il setto in gomma che tiene chiuso il pallone, e allo stesso modo si aggiungono successivamente 5,26 ml di DMF dry. Si lascia sonicare nel bagno a ultrasuoni per 30' con il palloncino all'azoto sempre inserito, in modo da permette la completa dispersione di tutti i reagenti. Si aggiungono 73 µl di isoamilnitrito, si sonica la soluzione 5' e si scalda sotto agitazione magnetica a 60 °C per 40 ore.

WORK UP:

Si segue lo stesso work up eseguito nel paragrafo 5.3.7. La soluzione, marrone scura, omogenea ma non densa, viene trasferita in una provetta da centrifuga e portata a volume con una miscela di iPrOH/iPr_2O in rapporto 1:1. Si sonica per 5' e si eseguono numerose centrifughe a 1500 rcf per 10' ciascuna con DMF. Nonostante si abbia sempre del precipitato, il surnatante estratto rimane sempre di color grigio chiaro, infatti lasciando a decantare queste acque si osserva il deposito di un corpo di fondo, a sottolineare che è rimasto ancora del prodotto da isolare. Dopo 8 centrifughe con DMF si esegue una centrifuga con acetone e una con iPr_2O e infine si secca il prodotto **12** all'azoto e alla pompa, riuscendone a raccogliere 32,5 mg.

5.3.12 Reazione di Huisgen su ox-CNTs



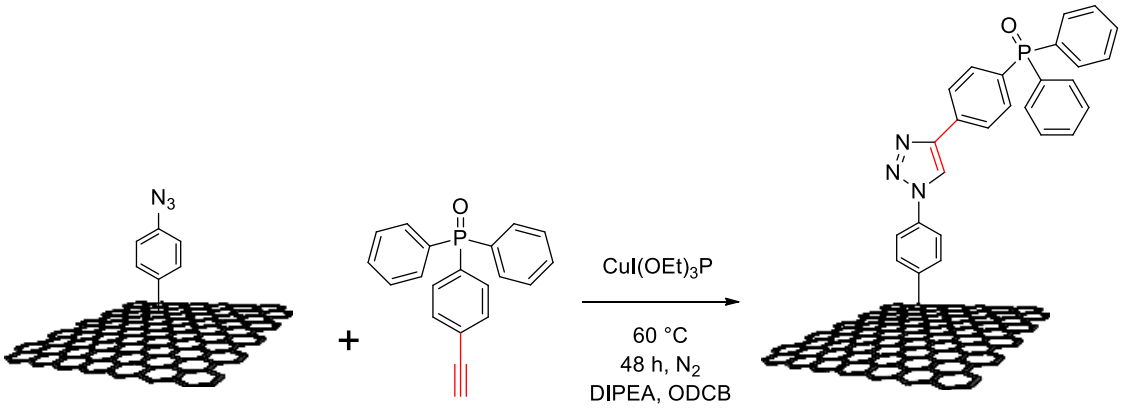
(11) **(3)** **(13)**

Si lascia gorgogliare sotto flusso d'azoto la DMF dry per circa 20' e intanto si aggiungono 30 mg di **11**, 17,9 mg (0,06 mmol) di **3** e 3,6 mg (0,01 mmol) di $CuI(OEt)_3P$ in un pallone da 25 ml. Dopo aver aggiunto 8,5 ml di DMF al medesimo pallone si fa sonicare per circa 5' in modo da solubilizzare correttamente tutti i reagenti. Si aggiungono 24,7 µl di DIPEA in flusso d'azoto e si scalda il pallone di reazione a 60 °C sotto agitazione magnetica per 48 ore.

WORK UP:

La soluzione non è densa e si presenta di colore nero. Si filtra da DMF con un filtro da 0,2 µm in nylon (poliammide), bagnandolo prima con acetone per non far passare tutta la DMF. Le acque di lavaggio, da marrone chiaro nei primi istanti, diventano velocemente trasparenti. Si lava infine anche con acetone e si sonica il filtro, sempre in acetone, per raccogliere anche gli ultimi residui di prodotto rimasti intrappolati al suo interno. Si recuperano in totale 28,2 mg di prodotto **13**.

5.3.13 Reazione di Huisgen su GNPs



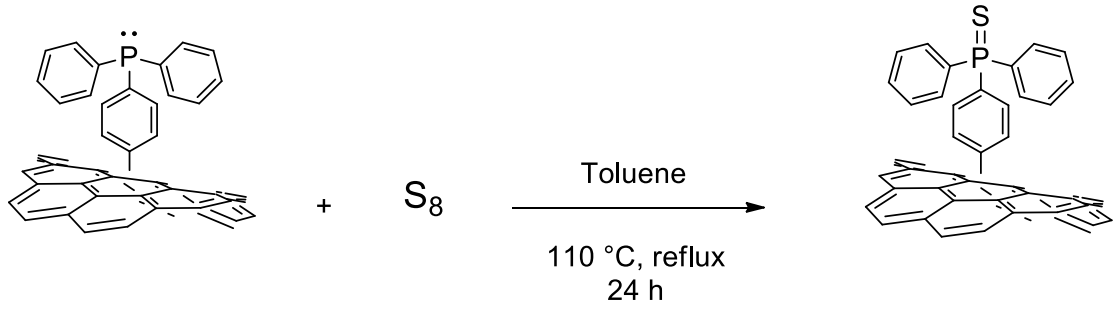
(12) **(3)** **(14)**

Si fa gorgogliare sotto azoto l'ODCB, mentre in un pallone da 25 ml si aggiungono 28,5 mg di **12**, 1 mg (0,003 mmol) di **3**, 0,8 mg (0,002 mmol) di CuI(OEt)3P e 8,5 ml di ODCB degasato con una siringa. Si lascia disperdere tutti i reagenti aggiunti immergendo il pallone di reazione nel bagno a ultrasuoni per circa 5' e si aggiungono infine 1,36 µl di DIPEA con una pipetta Hamilton. Si sonica per altri 5' e si scalda sotto agitazione a 60 °C per 48 ore.

WORK UP:

Si esegue una prova di solubilità del composto **3** in acetone e si esegue una centrifuga con acetone a 1500 rcf per 10' per eliminare la maggior parte del solvente e il fosfinossido non reagito, sonicando precedentemente per miscelare ODCB e acetone e non far formare una bifase nella provetta. Si prova la solubilità di **3** in DMF e si procede con la filtrazione, da DMF, su filtro da 0,2 µm in nylon. La filtrazione è molto veloce e non è necessario utilizzare la pompa per creare il vuoto. Per i lavaggi si utilizzano DMF, acetone, DMF e di nuovo acetone, con volumi sempre minori. Si secca il prodotto raccolto e disperso in acetone sotto flusso d'azoto, riuscendo a recuperarne 28,7 mg.

5.3.14 Sintesi di fosfinsolfuri a partire da fosfinossidi ridotti legati a nanotubi mediante reazione di Tour



(7red) **(15)**

La reazione viene eseguita in tubo di vetro pyrex, dove si introducono 3,3 mg di **7red** e 0,5 ml di toluene, dopo di che si aggiungono 3,3 mg di zolfo elementare, cioè una quantità stechiometrica in peso con quella di **7red**. Si lascia andare a riflusso sotto agitazione magnetica a 110 °C per 24 ore.

WORK UP:
Si filtra la soluzione contenente il prodotto **15** con un filtro in PTFE idrofobico da 0,2 µm mediante lavaggi con toluene, fin quando le acque di lavaggio raccolte non sono trasparenti. Si eseguono anche due ultimi lavaggi con acetone e con iPr_2O, in modo da utilizzare solventi sempre più bassobollenti. Si sonica il filtro in iPr_2O e si secca il prodotto con un flusso d'azoto. Si raccolgono 3,2 mg di prodotto **15**.
Lo zolfo non reagito viene recuperato dalle acque di filtrazione al rotavapor.

6. Bibliografia

1. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354,** 56–58 (1991).
2. de Heer W. A. Carbon NanotubesOThe Route Toward Applications. *Science (80-.).* **297,** 787 (2002).
3. Thostenson, E. T., Ren, Z. & Chou, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Compos. Sci. Technol.* **61,** 1899–1912 (2001).
4. Tasis, D. *et al.* Chemistry of Carbon Nanotubes Chemistry of Carbon Nanotubes. **106,** 1105–1136 (2006).
5. Balasubramanian, K. & Burghard, M. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small* **1,** 180–192 (2005).
6. Dujardin, E., Ebbesen, T. W., Krishnan, A. & Treacy, M. M. J. Purification of Single-Shell Nanotubes. *Adv. Mater.* **10,** 611–613 (1998).
7. Ajayan, P. M. *et al.* Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature* **362,** 522–525 (1993).
8. Tsang, S. C. S., Harris, P. J. F. & Green, M. L. H. Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide. *Nature* **362,** 520–522 (1993).
9. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (80-.).* **306,** 666–669 (2004).
10. Ren, F., Zhu, G., Ren, P., Wang, Y. & Cui, X. In situ polymerization of graphene oxide and cyanate ester-epoxy with enhanced mechanical and thermal properties. *Appl. Surf. Sci.* **316,** 549–557 (2014).
11. Ang, P. K., Chen, W., Wee, A. T. S. & Kian, P. L. Solution-gated epitaxial graphene as pH sensor. *J. Am. Chem. Soc.* **130,** 14392–14393 (2008).
12. Lian, Y. *et al.* Enhanced electromechanical performance of graphite oxide-nafion nanocomposite actuator. *J. Phys. Chem. C* **114,** 9659–9663 (2010).
13. Kuila, T. *et al.* Characterization and properties of in situ emulsion polymerized poly(methyl methacrylate)/graphene nanocomposites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **42,** 1856–1861 (2011).
14. Gonçalves, G. *et al.* Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler. *J. Mater. Chem.* **20,** 9927 (2010).
15. Liang, X., Fu, Z. & Chou, S. Y. Graphene Transistors Fabricated via Transfer-Printing In Device Active-Areas on Large Wafer. 1–5 (2007).
16. Park, S. & Ruoff, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **4,** 45–47 (2009).
17. Niyogi, S. *et al.* Solution Properties of Graphite and Graphene. *J. Am. Chem. Soc* **128,** 7720–7721 (2006).
18. Si, Y. & Samulski, E. Synthesis of Water Soluble Graphene. *Nano Lett.* **8,** 1679–1682 (2008).
19. Paredes, J. I., Martı, A. & Tasco, J. M. D. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. 10560–10564 (2008).

20. Schniepp, H. C. *et al.* Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J. Phys. Chem. B* **110,** 8535–8539 (2006).
21. Gomez-Navarro, C. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Lett.* **7,** 3499–3503 (2007).
22. Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B. & Wallace, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* **3,** 101–105 (2008).
23. Xu, Y., Hua, B. & Lu, G. Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets. *J. Am. Chem. Soc.* **130,** 5856–5857 (2008).
24. Worsley, K. A. *et al.* Soluble graphene derived from graphite fluoride. *Chem. Phys. Lett.* **445,** 51–56 (2007).
25. Li, J., Sham, M. L., Kim, J. K. & Marom, G. Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **67,** 296–305 (2007).
26. Geng, Y., Wang, S. J. & Kim, J. K. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. *J. Colloid Interface Sci.* **336,** 592–598 (2009).
27. S??nchez, J. M., Hidalgo, M. & Salvad??, V. Selective adsorption of gold (III) and palladium (II) on new phosphine sulphide-type chelating polymers bearing different spacer arms. Equilibrium and kinetic characterization. *React. Funct. Polym.* **46,** 283–291 (2001).
28. Zhang, Y. *et al.* Preparation, characterization and catalytic hydroformylation properties of carbon nanotubes-supported Rh–phosphine catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* **187,** 213–224 (1999).
29. Malkov, A. V. & Ko??ovsk??, P. Chiral N-oxides in asymmetric catalysis. *European J. Org. Chem.* 29–36 (2007). doi:10.1002/ejoc.200600474
30. Traverse, J. F., Zhao, Y., Hoveyda, A. H. & Snapper, M. L. Proline-based N-oxides as readily available and modular chiral catalysts. Enantioselective reactions of allyltrichlorosilane with aldehydes. *Org. Lett.* **7,** 3151–3154 (2005).
31. Simonini, V., Benaglia, M., Pignataro, L., Guizzetti, S. & Celentano, G. A new class of chiral lewis basic metal-free catalysts for stereoselective allylations of aldehydes. *Synlett* 1061–1065 (2008). doi:10.1055/s-2008-1072509
32. Li, Y.-M. *et al.* Recent advances in developing new axially chiral phosphine ligands for asymmetric catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **251,** 2119–2144 (2007).
33. Benaglia, M. & Rossi, S. Chiral phosphine oxides in present-day organocatalysis. *Org. Biomol. Chem.* **8,** 3824–30 (2010).
34. Ogawa, C., Konishi, H., Sugiura, M. & Kobayashi, S. Phosphine oxides as efficient neutral coordinate-organocatalysts for stereoselective allylation of N-acylhydrazones. *Org. Biomol. Chem.* **2,** 446–8 (2004).
35. Rodriguez, N. M. A review of catalytically grown carbon nanofibers. *J. Mater. Res.* **8,** 3233–3250 (1993).
36. Smith, M. B. Platinum group metal chemistry of functionalised phosphines. *Platin. Met. Rev.* **52,** 215–221 (2008).
37. Heck, R. F. & Nolley, J. P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *J. Org. Chem.* **37,** 2320–2322 (1972).

38. Han, F.-S. Transition-metal-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions: a remarkable advance from palladium to nickel catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **42,** 5270–98 (2013).
39. Methot, J. L. & Roush, W. R. Nucleophilic phosphine organocatalysis. *Adv. Synth. Catal.* **346,** 1035–1050 (2004).
40. Hamilton, C. E. *et al.* Functionalization of SWNTs to facilitate the coordination of metal ions, compounds and clusters. *Dalton Trans.* 2937–2944 (2008). doi:10.1039/b801166d
41. Wu, H. C., Yu, J. Q. & Spencer, J. B. Stereospecific deoxygenation of phosphine oxides with retention of configuration using triphenylphosphine or triethyl phosphite as an oxygen acceptor. *Org. Lett.* **6,** 4675–4678 (2004).
42. R, V. J. G. von Malogeniden. 11') Dle. **803,** (1949).
43. Naumann, K., Zon, G. & Mislow, K. Use of hexachlorodisilane as a reducing agent. Stereospecific deoxygenation of acyclic phosphine oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **91,** 7012–7023 (1969).
44. Gilman, H. & Lichtenwalter, G. Notes - Scission of the Silicon-Silicon Bond in Halogenated Polysilanes by Organometallic Reaggents. *J. Org. Chem.* **24,** 1588–1590 (1959).
45. Nefedov, O. M. & Manakov, M. N. Inorganic, Organometallic, and Organic Analogues of Carbenes. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **5,** 1021–1038 (1966).
46. Milligan, D. E. Matrix-Isolation Study of the Vacuum–Ultraviolet Photolysis of Dischlorosilane. The Infrared Spectrum of the Free Radical SiCl2. *J. Chem. Phys.* **49,** 1938 (1968).
47. Andersen, J., Madsen, U., Björkling, F. & Liang, X. Rapid synthesis of aryl azides from aryl halides under mild conditions. *Synlett* 2209–2213 (2005). doi:10.1055/s-2005-872248
48. Kolb, H. C., Finn, M. G. & Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **40,** 2004–2021 (2001).
49. Waldmann, H. Asymmetric Hetero Diels-Alder Reactions. *Synthesis (Stuttg).* **1994,** 535–551 (1994).
50. Gothelf, K. V & Jørgensen, K. A. Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions. *Chem. Rev.* **98,** 863–909 (1998).
51. Rostovtsev, V. V., Green, L. G., Fokin, V. V. & Sharpless, K. B. No Title. *Angew. Chemie* **114,** 2708–2711 (2002).
52. Huisgen, R. examples from the experience of forty years. **61,** 613–628 (1989).
53. Tornøe, C. W., Christensen, C. & Meldal, M. Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-Triazoles by regiospecific copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *J. Org. Chem.* **67,** 3057–3064 (2002).
54. Appukkuttan, P., Dehaen, W., Fokin, V. V & Eycken, E. Van Der. LETTERS A Microwave-Assisted Click Chemistry Synthesis of 1 , 4-Disubstituted Three-Component Reaction. 2002–2004 (2004).
55. Wu, P. & Fokin, V. V. *Catalytic azide-alkyne cycloaddition: Reactivity and applications*. *Aldrichimica Acta* **40,** (2007).
56. Hooge, F. N. & Christen, P. J. The Assignment of the Vibrational Frequency of the P=S Group. *Recl. Des Trav. Chim. Des Pays-Bas-Journal R. Netherlands*

Chem. Soc. **77,** 911–922 (1958).
57. Zingaro, R. A. Phosphine Sulfides and Selenides: The Phosphorus-Sulfur and Phosphorus-Selenium Stretching Frequencies. *Inorg. Chem.* **2,** 192–196 (1963).
58. Chittenden, R. A. & Thomas, L. C. Characteristic infra-red absorption frequencies of organophosphorus compounds—III. Phosphorus-sulphur and phosphorus-selenium bonds. *Spectrochim. Acta* **20,** 1679–1696 (1964).
59. Lloyd, J. R., Lowther, N., Zsabo, G. & Hall, C. D. Kinetics and mechanism of the reaction of trico-ordinate phosphorus compounds with octasulphur. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **37,** 1813 (1985).
60. Maier, L. Organic Phosphorus Compounds. 55. The direct synthesis of hydroxymethylphosphonic acid, bis(hydroxymethyl)phosphinic acid, and methyl(hydroxymethyl)phosphinic acid. *Zeitschrift f*[illegible]*r Anorg. und Allg. Chemie* **394,** 117–124 (1972).
61. Young, D. P., McEwen, W. E. & Velex, D. C. Reactions of Optically Active Methyl-N-Butylbenzylphosphine. *Tetrahedron Lett.* **7,** 359 (1964).
62. Bartlett, P. & Meguerian, G. Reactions of Elemental Sulfur. I. The Uncatalyzed Reaction of Sulfur with Triarylphosphines1. *J. Am. Chem. Soc.* **487,** (1956).
63. Piechaczyk, O., Doux, M., Ricard, L. & Floch, P. Synthesis of 1-Phosphabarrelene Phosphine Sulfide Substituted Palladium (II) Complexes : Application in the Catalyzed Suzuki Cross-Coupling Process and in the Allylation of Secondary Amines. 1204–1213 (2005).
64. Aizawa, S., Kondo, M., Miyatake, R. & Tamai, M. Application of palladium (II) complex with bidentate phosphine sulfide ligands to palladium-catalyzed C – C coupling reaction. **360,** 2809–2813 (2007).
65. Shaffer, M. S. P., Fan, X. & Windle, a. H. Dispersion and packing of carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **36,** 1603–1612 (1998).
66. Duran, M., Mestres, J., Martı, N. & Sola, M. Mechanism of the Addition Reaction of Alkyl Azides to [60] Fullerene and the Subsequent N 2 Extrusion to Form Monoimino- [60] fullerenes. *Energy* 433–442 (2001).
67. Prato, M., Li, Q. C., Wudl, F. & Lucchini, V. Addition of azides to fullerene C60: synthesis of azafulleroids. *J. Am. Chem. Soc.* **115,** 1148–1150 (1993).
68. Li, G., Wang, H., Zheng, H. & Bai, R. A facile approach for the fabrication of highly stable superhydrophobic cotton fabric with multi-walled carbon nanotubes-azide polymer composites. *Langmuir* **26,** 7529–7534 (2010).
69. Liu, L. H., Lerner, M. M. & Yan, M. Derivitization of pristine graphene with well-defined chemical functionalities. *Nano Lett.* **10,** 3754–3756 (2010).
70. Xu, X. *et al.* Functionalization of graphene sheets by polyacetylene: Convenient synthesis and enhanced emission. *Macromol. Chem. Phys.* **212,** 768–773 (2011).
71. Strom, T. A., Dillon, E. P., Hamilton, C. E. & Barron, A. R. Nitrene addition to exfoliated graphene: a one-step route to highly functionalized graphene. *Chem. Commun.* **46,** 4097–4099 (2010).
72. Zhou, L. *et al.* Facile functionalization of multilayer fullerenes (carbon nano-onions) by nitrene chemistry and ‘Grafting from’ strategy. *Chem. - A Eur. J.* **15,** 1389–1396 (2009).
73. Holzinger, M. *et al.* Functionalization of single-walled carbon nanotubes with (R-)oxycarbonyl nitrenes. *J. Am. Chem. Soc.* **125,** 8566–8580 (2003).

74. Kiefer, W., Mazzolini, A. P. & Stoddart, P. R. Recent Advances in linear and nonlinear Raman spectroscopy I. *J. Raman Spectrosc.* **38,** 1538–1553 (2007).
75. Iannazzo, D. *et al.* ??-Cyclodextrin-grafted on multiwalled carbon nanotubes as versatile nanoplatform for entrapment of guanine-based drugs. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **123,** 264–270 (2014).