

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРИФЕРИЙНЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ УНТ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

В.Ю. Орлов, А.Р. Калашян

Владимир Юрьевич Орлов, Артем Рафаэлевич Калашян*

Кафедра органической и биологической химии, Ярославский государственный университет

им. П.Г. Демидова, пр-д Матросова, 9, Ярославль, Российская Федерация, 150057

E-mail: orl@bio.uniyar.ac.ru, rimake76@gmail.com*

Исследованы особенности ковалентной функционализации многослойных углеродных нанотрубок путем взаимодействия последних с солями арилдиазония. Процесс введения периферийных групп осуществлялся за счет разрыва системы π -связей, что позволяет сохранить целостность структуры объекта и, соответственно, высокие значения их физических характеристик. Полученные в ходе синтеза функционализированные углеродные нанотрубки были охарактеризованы с помощью набора физических и физико-химических методов, оценена степень функционализации. Протекание процесса введения периферийных групп подтверждено сравнением инфракрасных спектров исходных тубуленов и объектов, подвергшихся модифицированию, оценкой элементного состава методом рентгеновского полуквантитативного микроанализа полученного функционализованного продукта. Методом сканирующей электронной микроскопии получены изображения нанобъектов, позволяющие сравнить морфологические особенности нефункционализированных и функционализированных многослойных углеродных нанотрубок. Установлено, что подвергшиеся модификации многослойные углеродные нанотрубки собираются в организованные ассоциаты. Для объяснения подобного явления организованной ассоциации было выдвинуто 2 гипотезы: усиление нековалентных взаимодействий между функционализированными углеродными нанотрубками по сравнению с исходными; формирование ковалентных взаимодействий между несколькими углеродными нанотрубками в процессе функционализации. Квантово-химическое моделирование нековалентного взаимодействия функционализированных и нефункционализированных объектов показало, что более выраженное ассоциирование между модифицированными нанотрубками является маловероятным. Литературные данные (предположение о механизмах ковалентного взаимодействия периферийных групп с соседними углеродными объектами) и результаты анализа элементного состава (малое содержание элементов, например, азота, содержащегося в группах, не участвующих в формировании ковалентной связи с периферийными фрагментами) позволяют сделать предположение о ковалентной природе образовавшихся ассоциатов углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, соли арилдиазония, функционализация УНТ, квантово-химическое моделирование

REGULARITIES OF THE FORMATION OF PERIPHERAL GROUPS ON THE CNT SURFACE UPON INTERACTION WITH DIAZO COMPOUNDS

V.Y. Orlov, A.R. Kalashyan

Vladimir Yu. Orlov, Artem R. Kalashyan*

Department of Organic and Biological Chemistry, Yaroslavl Demidov State University, Matrosova ave., 9, Yaroslavl, 150057, Russia

E-mail: orl@bio.uniyar.ac.ru, rimake76@gmail.com*

The features of covalent functionalization of multilayer carbon nanotubes by interaction of the latter with aryl diazonium salts have been investigated. The process of introducing peripheral

groups was carried out by breaking the system of π -bonds, which allows maintaining the integrity of the object's structure and, accordingly, high values of their physical characteristics. The functionalized carbon nanotubes obtained during the synthesis were characterized using a set of physical and physicochemical methods, and the degree of functionalization was estimated. The course of the process of introducing peripheral groups was confirmed by comparing the infrared spectra of the initial tubulenes and objects subjected to modification, by evaluating the elemental composition by X-ray semi-quantitative microanalysis of the obtained functionalized product. Using scanning electron microscopy, images of nanoobjects have been obtained, which make it possible to compare the morphological features of non-functionalized and functionalized multilayer carbon nanotubes. It was found that the modified multilayer carbon nanotubes are assembled into organized associates. To explain this phenomenon of organized association, two hypotheses were put forward: an increase in non-covalent interactions between functionalized carbon nanotubes as compared to the initial ones; formation of covalent interactions between several carbon nanotubes during functionalization. Quantum-chemical modeling of the non-covalent interaction of functionalized and non-functionalized objects has shown that a more pronounced association between modified nanotubes is unlikely. Literature data (the assumption about the mechanisms of covalent interaction of peripheral groups with neighboring carbon objects) and the results of the analysis of the elemental composition (low content of elements, for example, nitrogen, contained in groups not participating in the formation of a covalent bond with peripheral fragments) allow us to make an assumption about the covalent nature of the formed associates of carbon nanotubes.

Key words: carbon nanotubes, aryldiazonium salts, CNT functionalization, quantum chemical modeling

Для цитирования:

Орлов В.Ю., Калашян А.Р. Закономерности формирования периферийных групп на поверхности УНТ при взаимодействии с диазосоединениями. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 2. С. 96–101

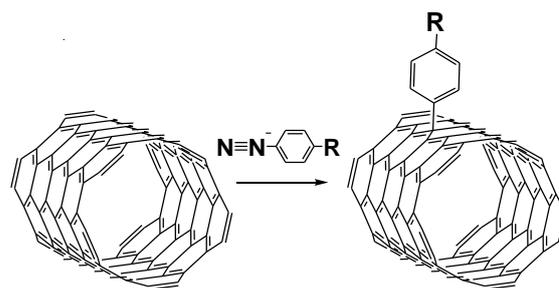
For citation:

Orlov V.Y., Kalashyan A.R. Regularities of the formation of peripheral groups on the CNT surface upon interaction with diazo compounds. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 2. P. 96–101

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) стали предметом растущего интереса в различных областях химии материалов в основном из-за уникального сочетания свойств и широкого ряда потенциально возможных областей применения [1-4]. Существенным препятствием для использования нанотрубок являются трудности, связанные с их диспергированием в растворителях по причине их сольвофобности [5]. УНТ имеют тенденцию к созданию агломератов, удерживаемых вместе силами разной природы, например, электростатическими, π -электронными или Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями [6, 7]. Одним из путей решения указанных проблем, включая улучшение совместимости с другими материалами, варьирование свойств, является их химическая функционализация [4, 5, 8]. На сегодняшний день этому вопросу посвящено огромное количество оригинальных обзоров и статей. Однако в большинстве работ только констатируются соответствующие превращения без рассмотрения способов управления процессами и оценки особенностей морфологии образующихся объектов. Последнее напрямую связано с данными по закономерностям и механизмам реализуемых процессов.

Функционализация, проходящая за счет разрыва системы π -связей, позволяет сохранить целостность структуры нанотрубки при введении объемных органических периферийных групп. Одним из перспективных методов модифицирования поверхности УНТ является их взаимодействие с солями диазония (схема 1).



где R = H, NO₂, CH₃, NH₂ и др.

Схема 1. Взаимодействие катиона арилдиазония и УНТ
Scheme 1. Interaction of aryldiazonium cation and CNTs

Данная реакция позволяет зафиксировать на поверхности УНТ различные периферийные фрагменты за счет наличия в бензольном кольце арилдиазония различных функциональных групп, среди которых: галогены, -CN, -OH, -NH₂, -COOH, -NO₂ и др. [9].

Установлено, что функционализированные УНТ с помощью электрохимического прививания диазония усиливают ионную диффузию мембран [10], могут применяться в создании оптоэлектронных устройств с узкополосным излучением в ближней инфракрасной области [11], демонстрируют лучшую прочность по сравнению с необработанными нитями нанотрубок [12].

В работах [13-15] сделано предположение о радикальном характере данного процесса. Попытки объяснить механизмы и закономерности функционализации солями диазония встречаются в работах [16-21].

Однако данные весьма разрозненны и зачастую не приводятся сведения о структуре и морфологии образующихся нанообъектов.

Нами исследовано химическое поведение многослойных УНТ (МУНТ), полученных в Центре углеродных наноматериалов «Нанотех» Владимирского государственного университета. Данные нанотрубки получены методом газофазного химического осаждения углеводородов на катализаторах (Ni/Mg) при атмосферном давлении и температуре 580-650 °С и являются коаксиально-коническими по способу упаковки слоев графена.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе реакция введения периферийных групп ароматического характера осуществлялась по схеме 1, в качестве агента использовался *p*-нитроанилин.

Синтез проводился по следующей методике: производное анилина растворяли в 10-40% растворе серной кислоты и охлаждали до 5-10 °С с последующим добавлением раствора нитрита натрия, охлажденного до той же температуры. Спустя 20 мин постоянного перемешивания продукты диазотирования перемещали в трехгорлую колбу и добавляли суспензию углеродных нанотрубок, смесь нагревали до 60 °С, и после окончания процесса остывания до комнатной температуры, отделяли продукт с помощью фильтрования под вакуумом, промывая, сначала дистиллированной водой, а затем этанолом, до обесцвечивания промывных вод.

ИК-спектроскопия полученных объектов проводилась с помощью прибора PerkinElmer Spectrum 60 (США). Изображения, отображающие морфологию наноструктур, получены методом сканирующей электронной микроскопии (прибор Carl Zeiss Supra 40). Элементный состав определен методом рентгеновского полуколичественного микроанализа прибором Quanta 3 D 200i (FEI Company,

Голландия) с приставкой для энергодисперсионного анализа EDAX с кремниевым дрейфовым детектором Apollo X (Amptek Inc., США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Протекание процесса функционализации многослойных УНТ подтверждено сравнением ИК спектров исходных тубуленов и продуктов реакции ($R=NO_2$) – функционализированных МУНТ.

Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, позволили провести сравнение морфологических особенностей нефункционализированных и функционализированных МУНТ (рис. 1, 2).



Рис. 1. Нефункционализированные углеродные нанотрубки
Fig. 1. Non-functionalized carbon nanotubes

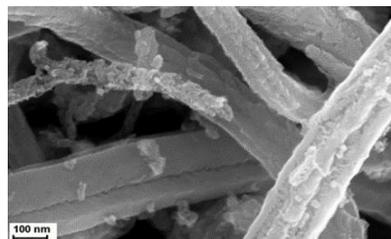


Рис. 2. Многослойные УНТ после введения *para*-нитрофенильного фрагмента
Fig. 2. Multilayer CNTs after the introduction of a *para*-nitrophenyl fragment

Отмечено, что подвергшиеся модификации МУНТ собираются в толстые организованные пучки. Причиной этого может быть усиление взаимодействия многослойных нанотрубок после введения периферийных групп ароматической природы.

Степень функционализации оценивалась по изменению массы навески УНТ, введенной и выделенной из реакционной массы, и по данным элементного состава.

Исследование элементного состава показало низкое содержание N (азота) по отношению к O (кислороду) на поверхности углеродных нанотрубок по сравнению с возможным содержанием в нитрогруппах в периферийном фрагменте. Это позволяет предположить ковалентное взаимодей-

ствие функционализированных УНТ с участием нитрогруппы. Кроме того, наблюдалось незначительное количество S (серы), что объясняется присоединением противоиона диазопродукта – гидросульфата, который распадается с отщеплением серосодержащего компонента.

Данные элементного баланса приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние времени взаимодействия МУНТ с гидросульфатом *p*-нитробензолдиазония на степень функционализации и элементный состав (масса исходных нефункционализированных МУНТ 0,1 г, *p*-нитроанилин – 3 г)

Table 1. Influence of the time of interaction of MWCNTs with *p*-nitrobenzenediazonium hydrosulfate on the degree of functionalization (the mass of the initial non-functionalized MWCNTs is 0.1 g, *p*-nitroaniline is 3 g)

Время реакции (час.)	10	20	35	50
Масса продукта (г)	0,135	0,147	0,140	0,140
Содержание N/O, %	2/9	2/12	2/8	2/8

Для объяснения подобного явления, организованной ассоциации, было выдвинуто 2 гипотезы:

1. Увеличенная сила нековалентных взаимодействий между функционализированными МУНТ по сравнению с исходными (хотя это и расходится с данными элементного анализа).

2. Образование ковалентных взаимодействий между несколькими МУНТ в процессе функционализации (на это указывают данные по элементному составу).

Для проверки первой гипотезы проводилось квантово-химическое моделирование взаимодействия модифицированных и исходных УНТ. Фрагмент УНТ были построены с помощью программы Nanotube Modeler от компании JCrystalSoft [22] и оптимизирован методом PM7 (MOPAC 2016) [23]. Выбор пал на этот метод в связи с большим количеством атомов в исследуемой системе.

Были сформированы кластеры из двух углеродных нанотрубок, находящихся на расстоянии друг от друга, варьируемом в диапазоне 2-8 Å. Получена зависимость энергии систем от расстояния между двумя нефункционализированными УНТ, между двумя УНТ, функционализированными двумя нитрофенильными фрагментами, а также между двумя нанотрубками, функционализированными четырьмя нитрофенильными фрагментами. Каждая из зависимостей имела форму, типичную для процессов нековалентного взаимодействия с одним ярко выраженным минимумом энергии, который

соответствует оптимальному расстоянию между элементами кластера.

Результаты представлены в табл. 2, где ΔE представляет разность для энергий системы при значительном удалении УНТ (нет взаимодействия) и при минимуме энергии.

Таблица 2

Значения энергий ΔE в сформированных кластерах
Table 2. The energies ΔE in the formed clusters

Тип кластера	ΔE, кДж/моль
2xCNT	242,35
2xCNT+2xPhNO ₂	39,03
2xCNT+4xPhNO ₂	98,74

Оценка приведенных данных показывает, что формирование нековалентных взаимодействий между нанотрубками, приводящих к более выраженному ассоциированию между функционализированными УНТ, является маловероятным (меньшие энергии взаимодействия моделируемых функционализированных фрагментов).

Данные по моделированию и результаты изучения элементного состава функционализированных МУНТ отдают предпочтение предположению о ковалентном взаимодействии нанообъектов. В работах [16, 24, 25] было сделано предположение о механизме этого процесса, заключающееся в переходе электрона с углеродной наноструктуры на органический продукт на стадии взаимодействия поверхности УНТ с диазосоединением. Гомолитический разрыв диазоангидрида приводит к отщеплению азота и образованию реакционноспособного арильного радикала, который, в свою очередь, может вступить во взаимодействие с углерод-углеродными двойными связями вдоль стенок нанотрубок. Его присоединение и ведет к формированию ковалентной связи. Влияние добавок радикального инициатора также указывает на радикальный характер процесса.

Помимо функционализации МУНТ путем прививания функциональных групп может происходить ковалентное связывание самих нанотрубок через фенильный фрагмент, что вероятно и наблюдается на полученных нами изображениях, отражающих морфологию. Предлагаемый механизм реакции основан на образовании дипольных промежуточных частиц, стабилизированных взаимодействием с углеродной наноструктурой. Благодаря электронной делокализации, характерной для структуры УНТ, эти дипольные частицы могут быть дополнительно стабилизированы электростатическими взаимодействиями со стенкой нанотрубки, а особенно стабильная структура может

быть сформирована в промежутках между двумя закрытыми УНТ. Схема предполагаемого ковалентного связывания углеродных наноструктур представлена на схеме 2 [16].

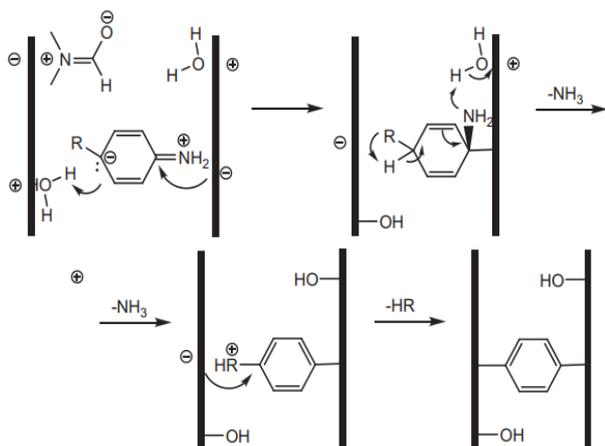


Схема 2. Ковалентное связывание МУНТ
Scheme 2. Covalent binding of MWCNTs

Учитывая вышеперечисленное, было показано, что:

- функционализация (до 9%) за счет реакции УНТ с солями диазония приводит к образованию организованных ассоциатов в виде пучков. При этом элементный состав образующихся объектов указывает на возможное ковалентное взаимодействие между ними;

- с помощью методов квантово-химического моделирования было установлено, что нековалентные взаимодействия между модифицированными УНТ не могут внести значительный вклад в образование организованных ассоциатов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Мищенко С., Ткачев А.** Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение. 2008. 320 с. **Mishchenko S., Tkachev A.** Carbon nanomaterials. Production, properties, application. M.: Mashinostroenie. 2008. 320 p. (in Russian).
2. **Лозовик Ю.Е., Попов А.М.** Свойства и нанотехнологические применения нанотрубок. *Журн. Конф. и симпоз.* 2007. Т. 117. № 7. С. 786-799. **Lozovik Yu.E., Popov A.M.** Properties and nanotechnological applications of nanotubes. *Zhurn. Konf. Simpoz.* 2007. V. 117. N 7. P. 786-799 (in Russian).
3. **Shulaker M.M., Hills G., Patil N., Wei H.** Carbon nanotube computer. *Nature.* 2013. V. 501. P. 256-236. DOI: 10.1038/nature12502.
4. **Lamberti M., Pedata P., Sannolo N., Porto S., De Rose A., Caragila M.** Carbon nanotubes: Properties, biomedical applications, advantages and risks in patients and occupationally-exposed workers. *Int. J. Immunopath. Pharm.* 2015. V. 28(1). P. 4-13. DOI: 10.1177/0394632015572559.
5. **Sharma P., Mehra N.K., Jain K., Jain N.** Effect of functionalization on drug delivery potential of carbon nanotubes. *Artificial Cells, Nanomed., Biotechnol.* 2016. V. 44(8). P. 1851-1860. DOI: 10.3109/21691401.2015.1111227.
6. **Oliveira S.F., Bisker G., Bakh N.A., Gibbs S.L.** Protein functionalized carbon nanomaterials for biomedical. *Carbon.* 2015. V. 95. P. 767-779. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.08.076.
7. **Bilalis P., Katsigiannopoulos D., Avgeropoulos A. Sakellariou G.** Non-covalent functionalization of carbon nanotubes with polymer. *Chem. Roy. Soc.* 2014. V. 4(6). P. 2911-2934. DOI: 10.1039/c3ra44906h.
8. **Yan Z., Fang Y., Ramasamy R.P.** Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes for Electrochemical Biosensor. *Sensors.* 2019. V.19(2). P. 1-29. DOI: 10.3390/s19020392.
9. **Golosova A.A., Papadakis C.M., Jordan R.** Chemical functionalization of carbon nanotubes with aryl diazonium salts. *MRS Proc.* 2011. V. 1362. DOI: 10.1557/opl.2011.1141.
10. **Mainak M., Keis K., Zhan X., Meadous C., Cole J., Hinds B.J.** Enhanced Electrostatic Modulation of Ionic diffusion through carbon nanotube membranes by diazonium grafting. *J. Membrane Sci.* 2008. V. 316. P. 89-96. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.09.068.
11. **Berger F.J., Lüttgens J., Nowack T., Kutsch T., Lindenthal S., Kistner L., Zaumseil J.** Brightening of Long, Polymer-Wrapped Carbon Nanotubes By Large Scale sp³ Functionalization in Organic Solvents. *ACS Nano.* 2019. V. 13. P. 9259-9269. DOI: 10.1021/acsnano.9b03792.
12. **Cai J.Y., Min J., McDonnell J., Church J.S., Easton C.D.** Method for Modification of Carbon Nanotube Spun Yarns with Aryldiazonium Compounds. *Carbon.* 2012. V. 50. P. 4655-4662. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.05.055.
13. **Allongue P., Delamar M., Desbat B., Fagebaume O., Hitmi R., Pinson J., Savéant J.-M.** Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 201-207. DOI: 10.1021/ja963354s.
14. **Gohier A., Nekelson F., Helezen M., Jegou P., Deniau G., Palacin S., Mayne-L'Hermite M.** Tunable grafting of functional polymers onto carbon nanotubes using diazonium chemistry in aqueous media. *Chem. Roy. Soc.* 2011. V. 21. P. 4615-4622. DOI: 10.1039/c0jm03679j.
15. **Bahr J.L., Yang J., Tour J.M., Kosynkin D.V., Bronikowski M.J., Tour J.M., Smalley R.E.** Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 6536-6542. DOI: 10.1021/ja010462s.
16. **Lipinska M.E., Rebelo S.L.H., Pereira M.F.R., Gomez J.A.N.F., Figueiredo J. L., Freire C.** New insights into the functionalization of multi-walled carbon nanotubes with aniline derivatives. *Carbon.* 2012. V. 50. P. 3280-3294. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.12.018.

17. **Ghanem M.A., Kocak I., Al-Mayouf A., AlHoshan M., Bartlett P.N.** Covalent modification of carbon nanotubes with anthraquinone by electrochemical grafting and solid phase synthesis. *Electrochim. Acta.* 2012. V. 68. P. 74-80. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.02.027.
18. **Peng Z., Holm A.H., Nielsen L.T., Pedersen S.U., Daasbjerg K.** Covalent Sidewall Functionalization of Carbon Nanotubes by a “Formation–Degradation” Approach. *Chem. Mat.* 2008. V. 20(19). P. 6068-6075. DOI: 10.1021/cm800954t.
19. **Noparvar-Qarebagh A., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M.** Functionalization of carbon nanotubes by furfuryl alcohol moieties for preparation of novolac phenolic resin composites with high carbon yield values. *Colloid Polym. Sci.* 2015. V. 293(12). P. 3623–3631. DOI: 10.1007/s00396-015-3741-2.
20. **Stephenson J.J., Hudson J.L., Tour J.M., Azad S.** Individualized Single Walled Carbon Nanotubes from Bulk Material Using 96% Sulfuric Acid as Solvent. *Chem. Mat.* 2006. V. 18. P. 374-377. DOI: 10.1021/cm052204q.
21. **Stephenson J.J., Hudson J.L., Leonard A.D., Price B.K., Tour J.M.** Repetitive Functionalization of Water-Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes. Addition of Acid-Sensitive Addends. *Chem. Mat.* 2007. V. 19. P. 3491–3498. DOI: 10.1021/cm070076v.
22. Nanotube Modeler Version 1.7.4. – <http://www.jcystal.com/products/wincnt/index/htm>
23. Molecular Orbital PACKage (MOPAC). – <http://www.openmopac.net/>.
24. **Patrizio S., Fabris E., Sartorio C., Fenaroli D., Figa V., Casaletto M. P., Menna E.** An insight into the functionalisation of carbon nanotubes by diazonium chemistry: Towards a controlled decoration. *Carbon.* 2014. V. 74. P. 73-82. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.02.084.
25. **Bensghaïer A., Mousli F., Lamouri A., Postnikov P.S., Chehimi M.M.** The Molecular and Macromolecular Level of Carbon Nanotube Modification Via Diazonium Chemistry: Emphasis on the 2010s Years. *Chem. Africa.* 2020. DOI: 10.1007/s42250-020-00144-5.

Поступила в редакцию 20.07.2021

Принята к опубликованию 29.11.2021

Received 20.07.2021

Accepted 29.11.2021