



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

“Ensamble Molecular de Nanotubos de Carbono  
de Pared Múltiple”

TESIS

Para obtener el Título de  
QUÍMICO INDUSTRIAL

Presenta:

Juan Pablo Camarena Díaz

Tijuana, B.C. México

Septiembre 2011



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

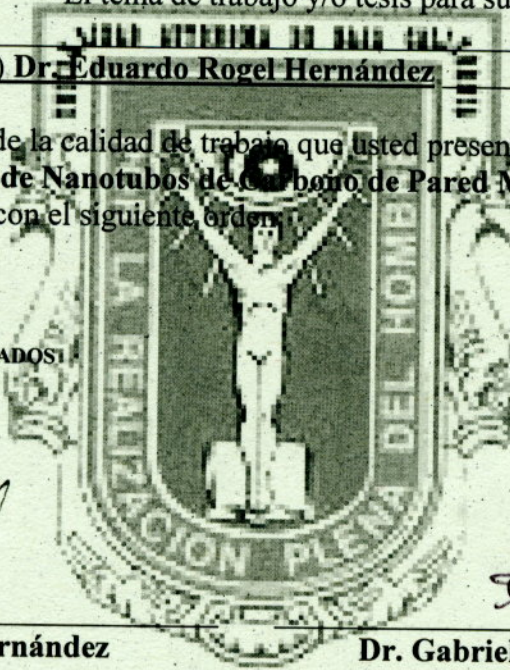
Folio No.017/11  
Tijuana, Baja California  
Agosto /11

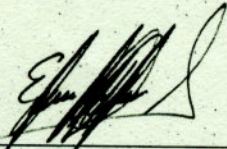
**C. CAMARENA DIAZ JUAN PABLO**  
**Pasante de Químico Industrial**  
**Presente**

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la  
Opción TESIS  
es propuesto por (el, la) Dr. Eduardo Rogel Hernández

quién será responsable de la calidad de trabajo que usted presenta, referido al tema:  
"Ensamble Molecular de Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple" el cual deberá  
desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- INTRODUCCION
- II.- GENERALIDADES
- III.- PARTE EXPERIMENTAL
- IV.- DISCUSION DE RESULTADOS
- V.- CONCLUSIONES
- VI.- REFERENCIAS



  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Eduardo Rogel Hernández**  
Asesor

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Gabriel Alonso Núñez**  
Asesor Externo

  
\_\_\_\_\_  
**Q. Noemí Hernández Hernández**  
Sub-Director

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Luis Enrique Palafox Maestre**  
Director

# Índice

	<b>Página</b>
Hoja de aprobación	<b>III</b>
Índice	<b>IV</b>
Lista de Figuras	<b>V</b>
Lista de Tablas	<b>VII</b>
Agradecimientos	<b>VIII</b>
Resumen	<b>XI</b>
<b>CAPÍTULO I</b>	
INTRODUCCIÓN.....	1
Objetivos particulares.....	3
<b>CAPÍTULO II</b>	
GENERALIDADES.....	4
<b>CAPÍTULO III</b>	
PARTE EXPERIMENTAL.....	21
Métodos de caracterización.....	21
Reactivos.....	22
Caracterización de los productos.....	23
Oxidación de nanotubos de carbono de pared múltiple con ácido sulfúrico y nítrico.....	24
Amidación del grupo carboxilo de los MWCNTs.....	25
Cicloadición de nanotubos de pared múltiple con diazoacetato de ter- butilo.....	26
Saponificación del grupo ter-butilo.....	27
<b>CAPÍTULO IV</b>	
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	28
Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs).....	29
Oxidación de nanotubos de carbono de pared múltiple con ácido sulfúrico y nítrico.....	33
Amidación del grupo carboxilo de los MWCNTs oxidado.....	35
Cicloadición de nanotubos de pared múltiple con diazoacetato de ter- butilo.....	41
Saponificación del grupo ter-butilo.....	46
<b>CAPÍTULO V</b>	
CONCLUSIONES.....	59
REFERENCIAS.....	52
APENDICE.....	55

## Lista de Figuras

	Página
<b>Fig 1.</b> Gráfico de número de artículos publicados respecto al año de publicación.....	5
<b>Fig 2.</b> Gráfico de pastel de publicación de artículos.....	7
<b>Fig 3.</b> Gráfico de la evolución de artículos y patentes.....	9
<b>Fig 4.</b> Clasificación de nanotubos de carbono: a) SWCNT, b) MWCNT.....	12
<b>Fig 5.</b> Tipo de estructura a) zig-zag, b) silla, c) quirál.....	13
<b>Fig 6.</b> Nanotubo de carbono cerrado por un extremo.....	13
<b>Fig 7.</b> Amino éteres corona.....	17
<b>Fig 8.</b> Copolímeros acrílicos con aminobenzo-corona eteres.....	18
<b>Fig 9.</b> FT-IR de MWCNTs.....	29
<b>Fig 10.</b> XPS de MWCNTs.....	31
<b>Fig 11.</b> Espectro de masas de MWCNTs.....	31
<b>Fig 12.</b> Imágenes de: a) TEM de MWCNTs y b) SEM de MWCNTs.....	32
<b>Fig 13.</b> FT-IR de MWCNT-COOH.....	33
<b>Fig 14.</b> Deconvoluciones: a) MWCNT-COOH b) Comparación entre MWCNTs btenido y MWCNT-COOH.....	34
<b>Fig 15.</b> Imagen de SEM de los MWCNT-COOH.....	35
<b>Fig 16.</b> FT-IR de los MWCNT-Amido.....	36
<b>Fig 17.</b> XPS de los MWCNT-Amido.....	37
<b>Fig 18.</b> Espectro de masas de los MWCNT-Amido.....	38
<b>Fig 19.</b> Fragmentación de los MWCNT-Amido.....	39
<b>Fig 20.</b> Imagen de AFM de los MWCNT-Amido.....	40
<b>Fig 21.</b> b) Ampliación de la región de 3191 a 2621.4 $\text{cm}^{-1}$ del FT-IR del los MWCNT-acetato de ter-butilo.....	42
<b>Fig 21.</b> c) Ampliación de la región de 2300 a 1300 $\text{cm}^{-1}$ del FT-IR de los MWCNT-acetato de ter-butilo.....	43
<b>Fig 22.</b> Imágenes de TEM de los MWCNT-acetato de ter-butilo: a) alta magnificación, b) HAADF.....	44
<b>Fig 23.</b> Imagen de SEM de los ;WCNT-acetato de ter-butilo.....	44
<b>Fig 24.</b> Espectro de masas de los MWCNT-acetato de ter-butilo.....	45

<b>Fig 25.</b> Fragmentos de masas de los MWCNT-acetato de ter-butilo.....	45
<b>Fig 26. a)</b> FT-IR de MWCNT saponificado.....	47
<b>Fig 26. b)</b> Ampliación de la región 3467 a 2719.8 del FT-IR de MWCNT saponificado.....	47
<b>Fig 26. c)</b> Ampliación de 1826 a 1376.1 del FT-IR de los MWCNT saponificado.....	48

## LISTA DE TABLAS

	<b>Página</b>
<b>Tabla 1.</b> Lista de los Investigadores con el mayor número de publicaciones.....	6
<b>Tabla 2.</b> Lista de país de origen del autor y número de artículos.....	7
<b>Tabla 3.</b> Lista de los principales Journals de publicacion de nanotubos.....	8
<b>Tabla 4.</b> Tabla 4. Numero de patentes por países.....	10
<b>Tabla 5.</b> Autores más citados en artículos publicados.....	11
<b>Tabla 6.</b> Resultado de XPS para MWCNTs.....	30
<b>Tabla 7.</b> Resultados de FT-IR para MWCNT-COOH.....	32
<b>Tabla 8.</b> Resultado de XPS para MWCNT-COOH .....	33
<b>Tabla 9.</b> Resultados de FT-IR para los MWCNT-Amido.....	36
<b>Tabla 10.</b> Resultados de XPS para los MWCNT-Amido.....	37
<b>Tabla 11.</b> Resultado de FT-IR para los MWCNT-acetato de ter-butilo.....	41
<b>Tabla 12.</b> Resultados de FT-IR de MWCNT saponificado.....	46

## Agradecimientos

Primeramente doy gracias a Dios por finalizar mi preparación y estudios de universidad, por darme la fuerza para terminar una etapa más en mi vida y ampliar mis oportunidades para crecer.

Al M.C. Mario Alberto Ramírez Cruz por aconsejarme como parte de su responsabilidad como tutor en las tutorías y en su tiempo libre en cuanto a las materias que tomaría semestre tras semestre, materias que me serían útiles en mi formación como químico industrial y por la orientación hacia las personas en el área de investigación.

Al Dr. Eduardo Rogel Hernández por su invitación para participar en el proyecto de funcionalización de nanotubos, por todo su apoyo como mi asesor de tesis, incluirme como autor en los artículos generados de los proyectos, pero sobre todo por el interés en mi bienestar como estudiante y la búsqueda del apoyo de becas.

Al Dr. José Heriberto Espinoza Gómez por su apoyo en el financiamiento para la asistencia a los congresos de la Sociedad Química de México y presentar carteles estudiantiles con el título de Funcionalización de nanotubos de carbono, además de la beca investigación durante los últimos semestres de la carrera de químico industrial y su invitación para continuar en los trabajos de investigación.

Al M.C. Manuel Arturo Martínez López por su apoyo en la redacción del presente documento.

Al Dr. José Ernesto Vélez López por el apoyo técnico y enseñarme a manejar los equipos de espectrometría de masas y espectrofotómetro de infrarrojo para realizar los análisis de caracterización de nanotubos de carbono puros y funcionalizados.

Al Dr. Raúl Romero por auxiliarme en la interpretación de los espectros de masas y sugerencias para mejorar los resultados y confirmar la funcionalización de los nanotubos de carbono.

Al Dr. Gabriel Alonso Núñez por brindarme la oportunidad de contar con el apoyo de una beca CONACyT como ayudante de investigador y su hospitalidad durante el congreso de Nanomex 09 en la ciudad de Ensenada.

Al Dr. Guillermo Rodríguez Ventura, la Dr. Jenny Quintana y al M.C. Emanuel Castillo Quiñones por su reconocimiento como alumno responsable y su invitación a colaborar con ellos en los proyectos de calidad del aire, permitiéndome conocer diferentes áreas de la química, su apoyo con becas y la realización del servicio social.

Al Dr. Raudel Ramos Olmos que por su responsabilidad como coordinador de la carrera de Químico Industrial, nos guio en los últimos semestres tanto en las materias como en las prácticas profesionales y por ser el padrino de la 42° generación de Químicos Industriales, de la cual soy integrante.

Al M.C. Salvador Valera Lamas por su interés en nuestra buena formación como profesionistas y calidad humana, enseñándonos el uso de herramientas que nos permitieran redactar y realizar informes de laboratorio con buena presentación.

Al Químico Industrial Rubén Rodríguez Jiménez por su amistad y compañerismo en el laboratorio de Polímeros, además de todo su apoyo y auxilio en la realización de mis tramites de titulación.

A. René y José por su amistad y auxilio en el almacén con el material de laboratorio el cual me permitió avanzar en la realización de las prácticas de laboratorio y los trabajos investigativos.

A mi familia por apoyarme en todo momento y estar siempre presente en los tiempos de desvelo y difíciles de mis estudios, sobre todo los consejos de mi padre que me alentaron a seguir adelante, a mi madre por procurar siempre mi bien y la compañía de mis hermanas.

A mis amigos por su amistad y compañerismo, que siempre estuvo presente los 4 años de nuestra estancia en la Universidad, en la Facultad, en la carrera de Químico Industrial, en los momentos de diversión, angustia, tristeza, alegría y congresos.

## **Frases y pensamientos.**

*"Si algo importa, todo importa. Dado que tú eres importante, todo lo que haces es importante. Cada vez que perdonas, el universo cambia; cada vez que te esfuerzas y tocas un corazón o una vida, el mundo cambia; con cada bondad y favor, visto o no, mis propósitos se cumplen, y nada volverá a ser lo mismo".*

*"Hay dos formas de ver la vida: una es creer que no existen milagros, la otra es creer que todo es un milagro."*

*"Nunca consideres el estudio como una obligación sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber."*

*"Si mi teoría de la relatividad es exacta, los alemanes dirán que soy alemán y los franceses que soy ciudadano del mundo. Pero si no, los franceses dirán que soy alemán, y los alemanes que soy judío"*

*"No entiendes realmente algo a menos que seas capaz de explicárselo a tu abuela."*

*"Nuestra tarea es la de liberarnos... mediante la extensión de nuestro círculo de compasión hasta que contenga a todas las criaturas vivientes, la naturaleza entera y su belleza. "*

*"Dios no juega a los dados con el mundo"*

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se llevó a cabo la funcionalización de nanotubos de carbono de pared múltiple, utilizando dos rutas de ensamblaje: a) oxidación del NTC empleando una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico, seguida de una reacción de amidación para la adición de 4-aminobenzo-15-corona-5 utilizando 4-(N,N-dimetilamino)piridina (DMAP) y dicitclohexilcarbodiimido (DCC) como aceleradores y b) la reacción directa sobre la pared por medio de diazoacetato de ter-butilo, posteriormente se efectuó saponificación con tribromuro de boro ( $\text{BBr}_3$ ) para generar el grupo carboxilo. La síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple la realizó el Dr. Gabriel Alonso Núñez en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México en Ensenada B. C. por el método de Spray-Pirólisis empleando tolueno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador. La caracterización de los nanotubos de pared múltiple funcionalizados se llevó a cabo por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM), además se utilizó la espectrometría de masas (MS) para la caracterización de los MWCNT funcionalizados. El grado de funcionalización de los MWCNT no fue determinado, sin embargo, la modificación en la estructura se puede apreciar con las imágenes de SEM y TEM.

## CAPÍTULO I

# INTRODUCCIÓN

En los últimos años, las áreas de la nanociencia han tenido un gran crecimiento debido a los avances en los métodos para la síntesis de nanomateriales, así como las técnicas para su caracterización; diversos grupos de investigadores en el mundo han reportado recientemente avances en el desarrollo de métodos confiables que permitan la funcionalización química de los nanotubos de carbono de pared simple y de pared múltiple, reacciones eficientes que, no solo permiten la funcionalización de nanotubos de carbono sino también permiten extender su campo de aplicación. El interés en los nanotubos de carbono radica en su estructura extraordinaria y en las propiedades mecánicas y electrónicas que poseen; la funcionalización permite la modificación de la superficie con la incorporación de grupos funcionales que a su vez, ayudan a una mejor dispersión en disolventes orgánicos e inorgánicos para el estudio de sus propiedades y su procesamiento, de tal forma, que ofrezcan nuevas opciones para el desarrollo de nuevos materiales basados en nanotubos de carbono, los cuales adquieren propiedades que mejoran sus características, que por sí solas no tienen tales propiedades<sup>1</sup>.

El objetivo de este trabajo de investigación es llevar a cabo la funcionalización de nanotubos de carbono de pared múltiple empleando los métodos reportados en la literatura, entre los cuales se destaca el uso de ácidos y especies químicas reactivas a la superficie, además de caracterizar los productos obtenidos.

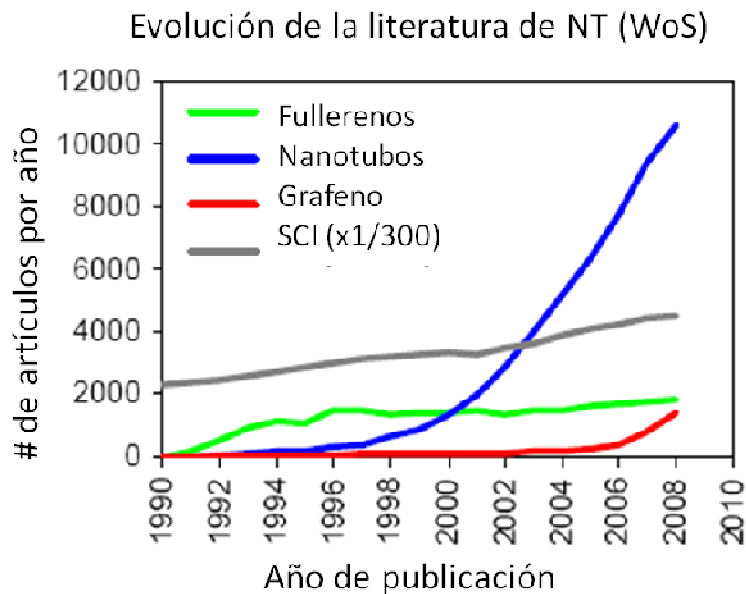
## Objetivos particulares

1. Oxidar a los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) empleando una mezcla sulfonítrica y ultrasonido.
2. Acoplar al 4-aminobenzo-15-corona-5 con los grupos carboxilo de los nanotubos de carbono de pared múltiple.
3. Realizar una cicloadición [3+2] sobre los nanotubos de carbono de pared múltiple con diazoacetato de ter-butilo
4. Saponificar los grupos ter-butilo de los MWCNT-acetato de ter-butilo.
5. Caracterizar los productos anteriores por análisis de espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), espectrometría de masas, SEM, TEM y XPS.

## CAPÍTULO II

# GENERALIDADES

A partir del descubrimiento de los nanotubos de carbono, así como de los fullerenos y el grafeno, la red de la ciencia, (WoS, Web of Science por sus siglas en ingles) muestra un incremento en la publicación de trabajos, sobresaliendo entre ellos, artículos en la investigación de los nanotubos de carbono<sup>2</sup>. En la Figura 1 se muestra el grafico en el cual se observa el número de artículos publicados por año en las dos últimas décadas, en ella se puede ver que los nanotubos de carbono tienen el mayor número de artículos publicados en comparación a los artículos referidos a los fullerenos.



**Figura 1. Gráfico de número de artículos publicados respecto al año de publicación<sup>2</sup>.**

De los 60,000 artículos seleccionados por la WoS, se encuentra que Iijima, descubridor de los nanotubos de carbono<sup>3</sup>, encabeza la lista como el autor con el mayor número de artículos publicados. De los demás autores encontrados, destacan investigadores del este de Asia y de Estados Unidos y solo dos investigadores de Europa<sup>2</sup>. La Tabla 1 enlista a los investigadores con el mayor número de publicaciones.

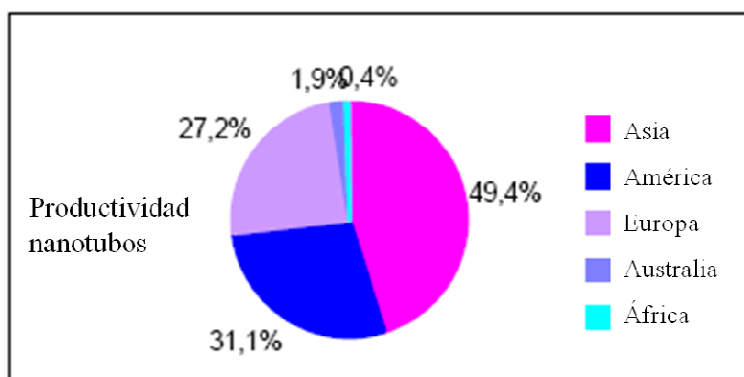
**Tabla 1. Lista de los Investigadores con el mayor número de publicaciones<sup>2</sup>.**

<b>Rank</b>	<b>Autor</b>	<b>País</b>	<b># de artículos</b>
1	Iijima, S	Japón	333
2	Bando, Y	Japón	307
3	Ajayan, PM	EUA	294
4	Dresselhaus, MS	EUA	292
5	Chen, Y	RP China	288
6	Roth, S	Alemania	269
7	Lee, YH	Corea del sur	262
8	Chen, J	RP China	259
9	Wang, J	EUA	258
10	Wang, Y	RP China	258
11	Zhang, Y	RP China	258
12	Zhang, J	RP China	248
13	Kataura, H	Japón	246
14	Goldberg, D	Japón	239
15	Li, Y	RP China	238
16	Terrones M	Inglaterra	232
17	Wang, X	RP China	230
18	Liu, J	EUA	225
19	LI, J	RP China	212
20	Smalley, RE	EUA	209
21	Liu, Y	RP China	208
22	Zhang, L	RP China	208

La Tabla 2 enlista el país de origen de los principales autores, en la cual se puede ver que Estados Unidos, China y Japón ocupan los tres primeros lugares. El gráfico de pastel (Figura 2), muestra que los autores asiáticos ocupan el primer lugar en la publicación de artículos.

**Tabla 2. Lista de país de origen del autor y número de artículos<sup>2</sup>.**

Rank	Pais de autor	# de articulos	% de articulos
1	EUA	15845	27.7
2	RP China	13386	23.4
3	Japón	6683	11.7
4	Corea del Sur	2660	6.4
5	Alemania	3423	6.0
6	Francia	2469	4.3
7	Inglaterra	2391	4.2
8	Taiwan	1743	3.1
9	Rusia	1691	3.0
10	Italia	1394	2.4
11	India	1335	2.3
12	España	1177	2.1
13	Canada	1094	1.0
14	Australia	994	1.7
15	Singapur	965	1.7
16	Suiza	756	1.3
17	Belgica	294	1.2
18	Brazil	662	1.2
19	Polonia	599	1.0
20	Israel	589	1.0
21	Suecia	523	0.9
22	México	508	0.9



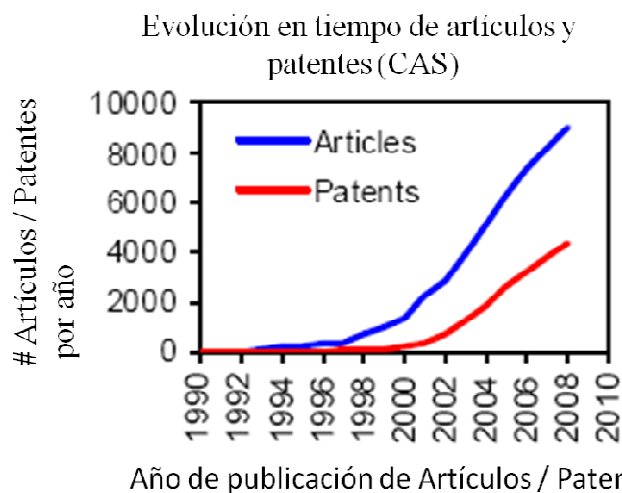
**Figura 2. Gráfico de pastel de publicación de artículos por región<sup>2</sup>.**

De las 500 diferentes fuentes de información de la WoS, mas de la mitad se encuentra en 25 Journals, de los cuales, la cuarta parte están enfocados a la nanotecnología o ciencia de los materiales<sup>2</sup>, estos Journals se enlistan en la Tabla 3.

**Tabla 3. Lista de los principales Journals de publicación de nanotubos<sup>2</sup>.**

<b>Rank</b>	<b>Journal fuente</b>	<b># de artículos</b>
1	Physical Review B	2428
2	Applied Physics Letters	2242
3	Nanotechnology	1671
4	Carbon	1652
5	Chemical Physical Letters	1295
6	Nano Letters	1286
7	Journal of Physical Chemistry B	1164
8	Journal of Physical Chemistry C	1106
9	Journal of the American Chemical Society	919
10	AIP conference Proceedings	915
11	Physical Review Letters	880
12	Journal of Nanoscience and Nanotechnology	865
13	Advanced Materials	825
14	Abstracts of Papers of the American Chemical Society	801
15	Journal of Applied Physics	779
16	Proceedings of the Society of photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE)	717
17	Chemistry of Materials	618
18	Diamond and Related Materials	610
19	Langmuir	536

A partir del descubrimiento de los nanotubos de carbono, el número de artículos ha incrementado considerablemente, pero también así el número de patentes. Los artículos publicados en su mayoría, están enfocados al área de la química de nanotubos, mientras que las patentes están enfocadas a las aplicaciones tecnológicas<sup>2</sup>, la Figura 3, muestra estos incrementos con respecto a las dos últimas décadas.



**Figura 3. Gráfico del desarrollo de artículos y patentes<sup>2</sup>.**

Al igual que en la publicación de artículos, Asia también cuenta con el mayor número de patentes, ocupando el primer lugar Japón, tercero Corea del Sur, cuarto China y quinto lugar Taiwán; Estados Unidos ocupa el segundo lugar mientras que Alemania el sexto, Francia el séptimo y octavo el Reino Unido. Las principales patentes se encuentran en el área de materiales y reacciones<sup>2</sup>. Estos resultados se muestran en la Tabla 4. La Tabla 5, muestra los autores con mayor número de citas en estos artículos, en la cual, Iijima es el autor con el mayor número de citas.

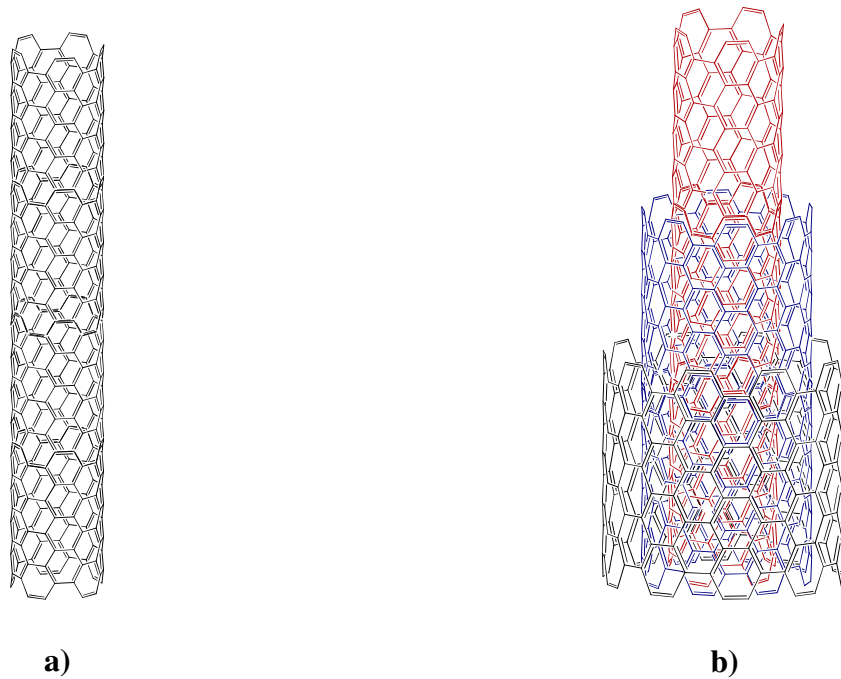
**Tabla 4. Número de patentes por país<sup>2</sup>.**

<b>Japón</b>	66	368	722	52	919	704	1206	4037
<b>EUA</b>	251	552	825	90	627	388	865	3598
<b>Corea del sur</b>	19	196	342	44	588	276	385	1850
<b>China</b>	26	216	235	24	410	202	564	1677
<b>Taiwán</b>	3	66	82	7	182	72	125	537
<b>Alemania</b>	17	72	112	20	62	37	107	427
<b>Francia</b>	12	23	46	4	44	46	67	242
<b>Reino Unido</b>	6	15	28	2	21	11	30	113
<b>Canadá</b>	2	12	9	0	13	12	22	70
<b>Suiza</b>	2	6	14	0	11	13	14	60
<b>Países Bajos</b>	1	8	15	3	12	3	10	52
<b>Singapur</b>	2	8	6	0	11	8	16	51
<b>Rusia</b>	3	6	8	0	11	8	16	51
<b>Austria</b>	1	7	5	0	10	3	17	43
<b>Italia</b>	0	5	12	4	4	2	11	38
<b>Australia</b>	7	8	5	1	5	4	8	38
<b>Israel</b>	1	5	8	0	10	5	6	35
<b>Suecia</b>	1	3	12	0	6	3	9	34
<b>Bélgica</b>	0	7	6	0	7	1	10	31
<b>Brasil</b>	2	2	4	1	4	8	4	25
	<b>Salud</b>	<b>Sensores</b>	<b>Electrónica</b>	<b>Almacena miento de</b>	<b>Emisiones</b>	<b>Almacena miento de</b>	<b>Materiales y química</b>	<b>Total</b>

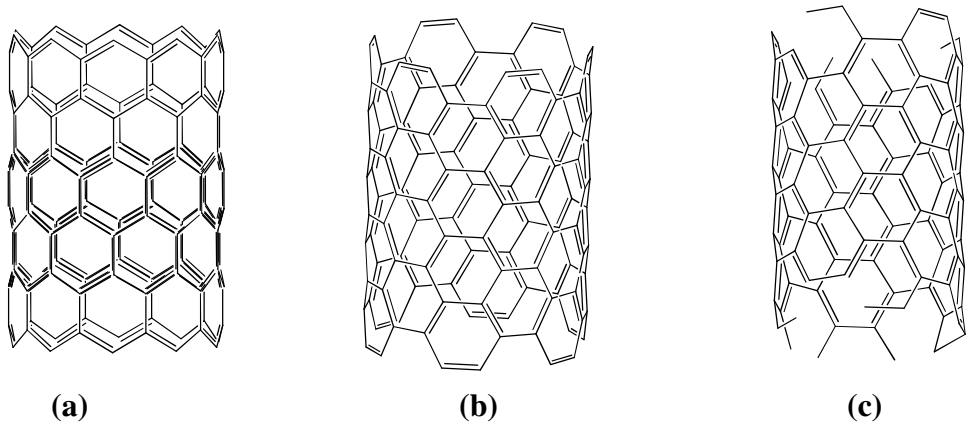
**Tabla 5. Autores más citados en artículos publicados.**

<b>Autor(es)</b>	<b>Título</b>	<b>Journal</b>	<b># de citas</b>
Iijima S	Helical microtubules of graphitic carbon	Nature 354, 56-68 (1991)	8545
Thess A, Lee R, nikolaev P, et al.	Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes	Science 273, 483-487 (1996)	2872
Pan ZW, Dai ZR, Wang ZL	Nanobelts of semiconducting oxides	Science 291, 1947-1949 (2001)	2680
Xia YN, Yang PD, Sun YG, et al.	One dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications	Advanced Materials 15, 353-389 (2003)	2621
Tans SJ, Verschueren ARM, Dekker C	Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube	Nature 393, 49-52 (1998)	2539
Baughman RH, Zakhidov AA, de Heer WA	Carbon nanotubes-the route toward applications	Science 297, 787-792 (2002)	2299
Morales AM, Lieber CM	A laser ablation method for the synthesis of crystalline	Science 297, 208-211 (1998)	2137
Kong J, Franklin NR, Zhou CW, et al.	Nanotube molecular wires as chemical sensors	Science 287, 622-625 (2000)	2103
Iijima S, Ichihashi T	Single-shell carbón nanotubes of 1-nm diameter	Nature 363, 603-605 (1993)	1975
Kitagawa S, Kitaura R, Noro S	Funtional Porous coordination polymers	Angewandte Chemie (Int. Edit.) 43, 2334-2375 (2004)	1907

Los nanotubos de carbono son macromoléculas cuya estructura está formada por una red hexagonal análoga a la estructura del grafito, los cuales fueron descubiertos en 1991 por Iijima<sup>3</sup> cuando sintetizaba fullerenos con estructuras de  $C_{60}$  y  $C_{70}$ . Los nanotubos de carbono se clasifican de acuerdo a la estructura que poseen en nanotubos de carbono de pared simple y nanotubos de carbono de pared múltiple (SWCNT y MWCNT por sus siglas en inglés, respectivamente), ver Figura 4. En la Figura 5 se muestran los diferentes tipos de configuración de los NTC existentes, tomando en cuenta la orientación de la red hexagonal y su eje, se les clasifica como estructuras de zigzag, silla y quirál. El diámetro de los SWCNT se encuentra en un intervalo entre 0.4 y 3 nm; para los MWCNT el intervalo del diámetro puede ir de 2 hasta 100 nm con una distancia de 0.34 nm entre las paredes de los cilindros que lo forman<sup>1,4</sup>, estas características les conceden propiedades mecánicas, térmicas, electrónicas, entre otras, motivo por el cual atraen la atención de los científicos.

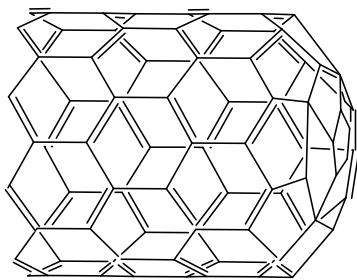


**Figura 4. Clasificación de nanotubos de carbono: a) SWCNT, b) MWCNT.**



**Figura 5. Tipo de estructura a) zig-zag, b) silla, c) quiral.**

Los nanotubos de carbono presentan una hibridación  $sp^2$ , lo que permite la formación del cilindro, mientras los extremos se encuentran cerrados por anillos de 5 miembros, Figura 6. La presencia de los dobles enlaces hace que los nanotubos de carbono sean reactivos, siendo más reactivos en sus extremos<sup>5</sup>.

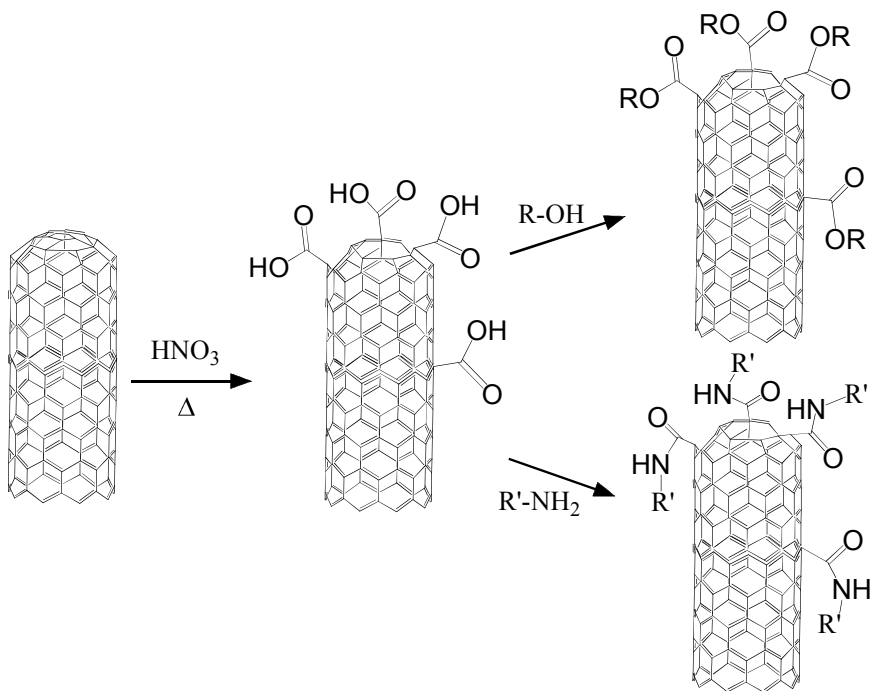


**Figura 6. Nanotubo de carbono cerrado por un extremo.**

Entre los diferentes métodos que se han reportado en diversos artículos, para la funcionalización de nanotubos de carbono, se les clasifica en dos categorías: el ataque directo con grupos funcionales altamente reactivos sobre toda la superficie del NTC y la oxidación del NTC con oxidantes fuertes, por ejemplo  $KMnO_4$ , en este último método, diversos artículos

reportan reacciones adicionales como la esterificación o amidación para la funcionalización de nanotubos, caracterización y el estudio de sus propiedades físicas, tal como su solubilidad<sup>6,7</sup>.

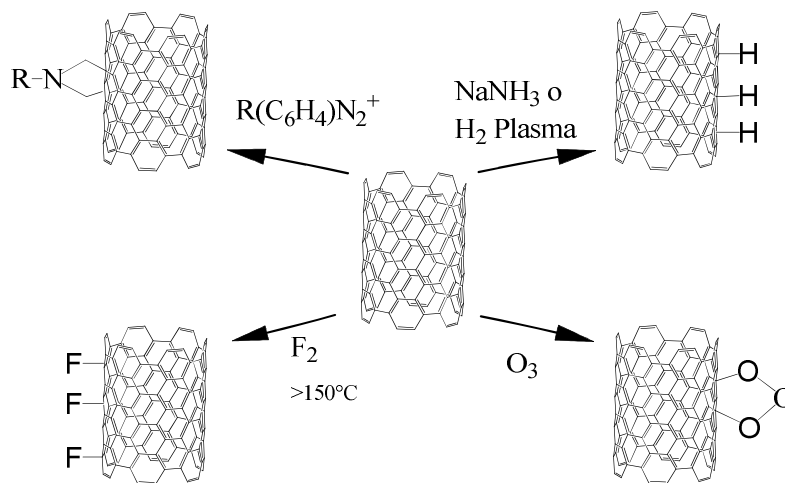
Para la oxidación de nanotubos de carbono, Esquema 1, Lai Feng y colaboradores<sup>8</sup> utilizaron ácido nítrico 2.6 M y reflujo durante un periodo de 4 a 5 horas. Yangchuan y colaboradores<sup>9</sup> emplearon una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico con ultrasonido, método con el cual se obtuvieron mejores rendimientos. La estructura de la pared del nanotubo de carbono no es ideal en su totalidad, ésta presenta anillos de cinco y siete carbonos<sup>1</sup>, sobre estas irregularidades al igual que en los extremos, como resultado de la oxidación, se tiene la formación del grupo ácido carboxílico, que es un precursor de grupos funcionales, como son los cloruros de acilo, anhídridos de ácido, ésteres y amidas.



**Esquema 1.**

La reactividad de los nanotubos de carbono se encuentra en dos regiones, los extremos que se mencionaron en la oxidación y la pared donde se involucra la segunda categoría de funcionalización. La reactividad de la pared de los nanotubos de carbono se debe no solo a la presencia de los dobles enlaces, sino también a la curvatura, la cual induce una piramidilización de los orbitales  $\pi$  del carbono, de esta forma, los nanotubos de carbono de diámetros menores son mucho más reactivos<sup>5</sup>.

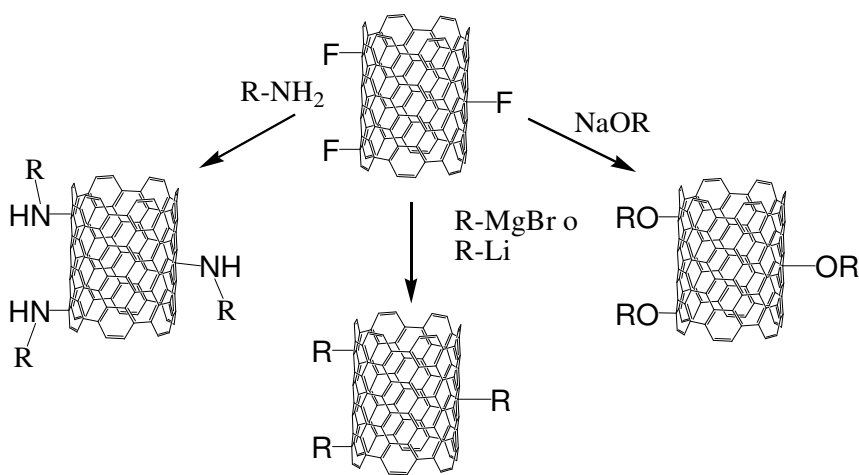
En esta segunda categoría de funcionalización, se requieren especies reactivas como, nitril amins, ozono, sales de idazonio, entre otras, que actúan sobre los enlaces  $\pi$  conjugados de la estructura del nanotubo de carbono, que pueden ser adiciones via radicales, hidrogenación, ozonólisis, injerto de polímeros, halogenación y cicloadiciones<sup>10, 11</sup>, Esquema 2.



**Esquema 2.**

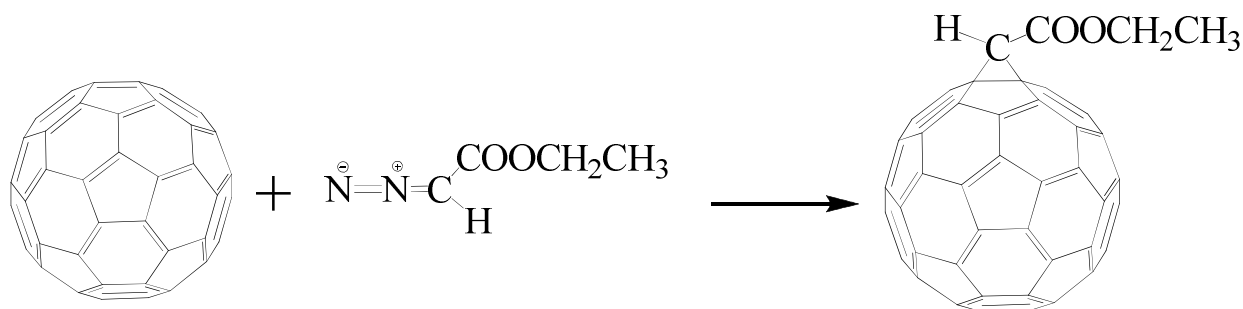
De las reacciones anteriormente mencionadas, se encuentra una excepción, que es la fluoronización<sup>1</sup>. Esta reacción se lleva a cabo sobre las irregularidades de la pared de una forma viable, teniendo como único inconveniente la temperatura, ya que requiere temperaturas mayores

a los 150 °C. Una vez obtenidos los nanotubos de carbono fluoronizados, se llevan a cabo reacciones de sustitución nucleofílica con agentes nucleofílicos, alcóxidos, aminas, reactivos de Grignard y compuestos alquil-litio, Esquema 3, con la finalidad de proveer distintos grupos funcionales<sup>12</sup>.



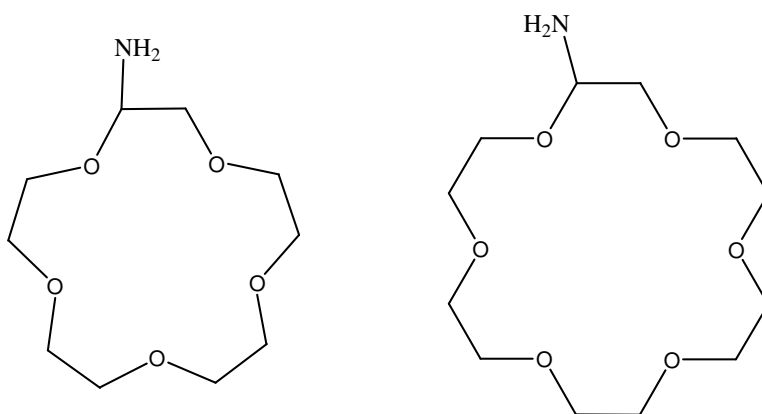
**Esquema 3.**

Los fullerenos y la pared del nanotubo de carbono guardan características entre sí, tal como la curvatura, enlaces y la reactividad debida a los ángulos de enlace. La funcionalización de fullerenos busca al igual que la funcionalización de nanotubos de carbono, desarrollar nuevos productos con la posibilidad de diversas aplicaciones; Wudl<sup>11</sup> descubrió cambios químicos que sufren los fullerenos con diazoderivados como los diazometanos, diazoaminas y diazoacetatos por medio de reacciones de cicloadición sobre los dobles enlaces, Esquema 4. Esta similitud en la estructura ha conducido a diferentes grupos de investigadores a experimentar cicloadiciones empleando carbenos, nitrilaminas, azocompuestos, entre otros<sup>13</sup>.



**Esquema 4.**

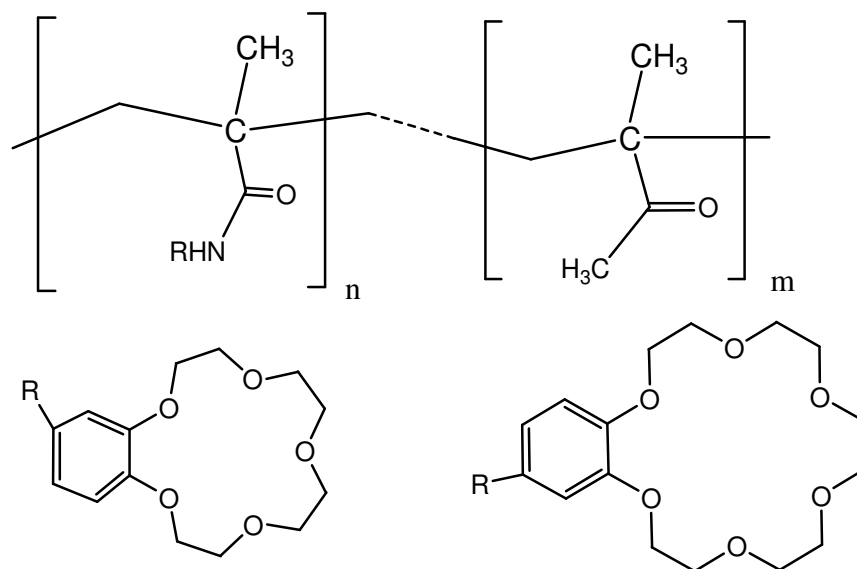
La funcionalización de nanotubos de carbono permite la incorporación de compuestos que proporcionan a estos mismos, importantes propiedades con la posible aplicación dentro de las diferentes áreas de la ciencia y la tecnología. Dentro de los diversos compuestos utilizados se encuentran los éteres corona, Figura 7, compuestos cíclicos con diferentes cantidades de átomos de oxígeno, que son utilizados como agentes quelantes de metales alcalinos y alcalinotérreos.



**Figura 7. Amino éteres corona.**

C. J. Pedersen<sup>14</sup> reportó la síntesis de 33 poliéteres cíclicos derivados de dioles vecinales cíclicos, de los cuales, solo aquellos que contienen de 5 a 10 átomos de oxígeno en su estructura, forman complejos estables con los cationes  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , siendo el tercer catión el que

mejor se acompleja. Copolímeros acrílicos, Figura 5, con amino éteres corona y polimetacrilamidas derivados de aminobenzo-15-corona-5 y aminobenzo-18-corona-6 son utilizados como agentes quelantes, aplicándolos en sensores químicos<sup>15</sup>. Al igual que los polímeros<sup>16</sup>, los nanotubos de carbono una vez funcionalizados podrían adquirir esta propiedad y ser aplicados como sensores químicos de metales alcalinos.



**Figura 8. Copolímeros acrílicos con aminobenzo-corona eteres.**

La funcionalización de nanotubos de carbono representa un área emergente no solo para el estudio de sus propiedades<sup>4, 17</sup>, sino por las aplicaciones que se están desarrollando en diversas áreas, tales como:

- Conductividad eléctrica la cual se debe a la estructura molecular que poseen, siendo los nanotubos de carbono con diámetros pequeños semiconductores o metálicos<sup>18</sup>.
- Microelectrónica por su tamaño nanométrico, integridad estructural, gran conductividad eléctrica y estabilidad química, los hacen buenos emisores de electrones para tecnología

en pantallas planas, generadores de electrones en microscopios electrónicos y amplificadores de microonda<sup>18</sup>.

- Almacenamiento de gases y energía a partir del desarrollo de celdas de combustible y baterías a partir de nanotubos de carbono con aplicación en diversas tecnologías electroquímicas<sup>18</sup>.
- Como almacenadores de hidrogeno por la capacidad de adsorción reversible, además por su capilaridad se puede almacenar hidrogeno en estado liquido y gaseoso<sup>18</sup>.
- Fuerza mecánica por tener una resistencia alrededor de 50 veces la del acero y ser buenos soportes de cargas, los nanotubos de carbono poseen una de las estructuras más rígidas debido al enlace covalente C-C que es uno de los más fuertes y por el arreglo producen materiales resistentes siendo los nanotubos de carbono de pared sencilla más resistentes que los nanotubos de carbono de pared múltiple<sup>18</sup>.
- Materiales compuestos donde la aplicación más importante es el reforzamiento de materiales para maximizar las propiedades de estructura-esfuerzo de los materiales, como las matrices poliméricas<sup>18</sup>.
- Área biológica y catálisis para el desarrollo de sensores bioquímicos y catalisadores<sup>1</sup>.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

## Métodos de caracterización.

Para la caracterización de sustancias, los químicos utilizan algunas técnicas como la espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear, TGA, cristalografía, XPS, espectroscopía de UV-visible. La espectroscopia de infrarrojo es una de las técnicas más empleadas para la identificación de estructuras orgánicas, sobre todo en la región vibracional comprendida en la región del espectro electromagnético de  $4000$  a  $625\text{ cm}^{-1}$ , si bien hay otras técnicas que nos dan más información, la espectroscopia de infrarrojo nos da información acerca de los grupos funcionales presentes en los compuestos<sup>19</sup>.

Otra herramienta analítica que también es de gran utilidad es la espectrometría de masas, la cual difiere de otras en cuanto a la absorción de radiación electromagnética. La espectrometría de masas por su parte emplea una fuente de iones de  $70\text{ eV}$ ; ésta fuente de energía ioniza las moléculas y las fragmenta, tales fragmentos pasan al analizador con lo cual se genera el espectro de masas en el que podemos ver los valores de masa carga ( $m/z$ ) y su intensidad, así, se obtiene el espectro de masas y con él se deduce el peso molecular del compuesto<sup>20</sup>.

Los microscopios electrónicos que producen imágenes de las superficies por medio de los haces electrónicos juegan un papel importante en la caracterización de las nanopartículas. En un microscopio electrónico de transmisión (TEM), los electrones provenientes de un cañón de electrones entran en la muestra, se dispersan al pasar a través de ella, se enfocan en el lente objetivo, se amplifica la señal y finalmente se obtiene la imagen de la muestra. Para obtener imágenes de la superficie de una muestra otra técnica es la microscopia electrónica de barrido (SEM) que consiste en escanear la superficie con un haz de electrones en un patrón de rastreo<sup>21</sup>.

En el estudio de superficies nanoestructuradas, la microscopia de fuerza atómica (AFM) es otra técnica utilizada habitualmente. El AFM está provisto de una punta afilada que se utiliza para explorar la superficie de la muestra; en ella se monitoriza la fuerza ejercida entre la superficie y la punta de la sonda proporcionando un perfil de la superficie en tres dimensiones, esta técnica puede proporcionar mayor resolución que SEM<sup>21</sup>.

Los rayos X han sido empleados para caracterizar superficies y estructuras. Sin embargo éstos también son absorbidos por la materia y como consecuencia producen transiciones electrónicas en los niveles internos de los átomos. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) también conocida como *electron spectroscopy for chemical analysis*, está basada en la absorción de un fotón por un electrón, dado que cada elemento tiene una energía de enlace característica asociada con los orbitales atómicos internos, esto permite realizar un análisis de identificación elemental, además de una identificación cuantitativa en alguna región de la muestra<sup>21</sup>.

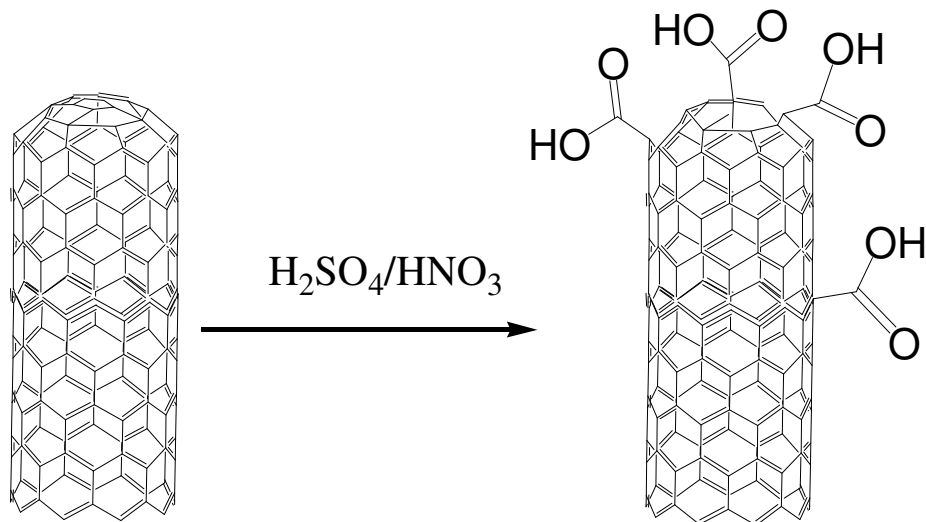
### **Reactivos.**

Para la funcionalización de nanotubos de carbono se utilizó ácido sulfúrico del proveedor Mallinckrodt, ácido nítrico de Sigma-Aldrich; N,N-dimetilformamida anhidra (DMF), 4-(N,N-dimetilamino) piridina (DMAP) y dicitclohexilcarbodiimida (DCC) de Acros Organics; 4-amino-benzo-15-corona-5 del proveedor Fluka; diazoacetato de terbutilo de Aldrich; Tolueno anhidro de Sigma-Aldrich; diclorometano anhidro y metanol de Acros Organics; tribromuro de boro de Aldrich. Los nanotubos de carbono de pared múltiple fueron sintetizados por el Dr, Gabriel Alonso Núñez utilizando la técnica de Spray-Pirólisis<sup>22</sup> en Ensenada. Las membranas de teflón (PTFE) empleadas para filtrar los MWCNTs se adquirieron del proveedor Pall Corporation.

## **Caracterización de los productos.**

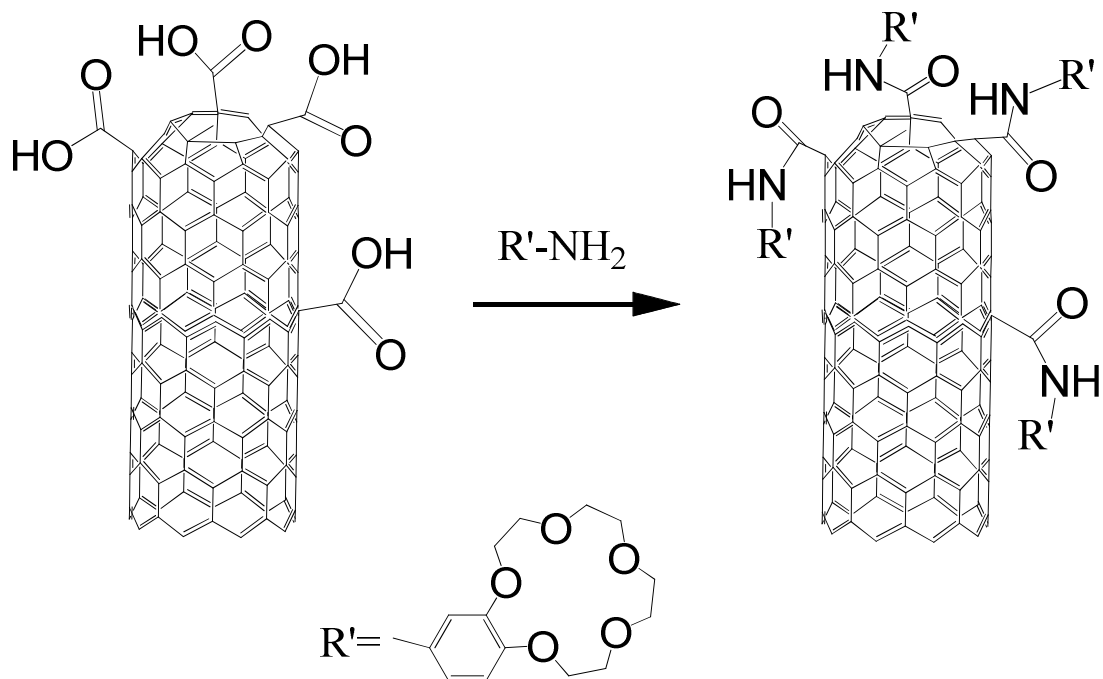
Los nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados fueron caracterizados por FT-IR en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum One empleando celdas de cloruro de sodio a temperatura ambiente. Los espectros de masas fueron obtenidos por inserción directa en un espectrómetro de masas Thermo Finnigan Polaris Q con fuente de iones de 70 eV, positivo y full scan 50-650 uma a una presión de 30 millitorr, el método de análisis: temperatura inicial de 50 °C durante 30s, rampa uno de 50 °C/min hasta 250 °C, rampa dos de 80 °C/min hasta 300 °C. Los espectros mencionados anteriormente fueron obtenidos en las instalaciones de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California por el Dr José Ernesto Vélez López. Los espectros de XPS se obtuvieron en un sistema River XPS modelo LDM-32 en cámara de análisis equipada con bomba de iones y analizador electrón-energía modelo Mac-3 y ánodo dual fuente de rayos X, analizados por el Dr. Hugo Tiznado en el centro de nanociencias y nanotecnología de la UNAM. Los análisis de SEM y TEM, fueron realizados por el Dr. F. Paraguay en el CIMAV de Chihuahua.

## Oxidación de nanotubos de carbono de pared múltiple con ácido sulfúrico y nítrico.



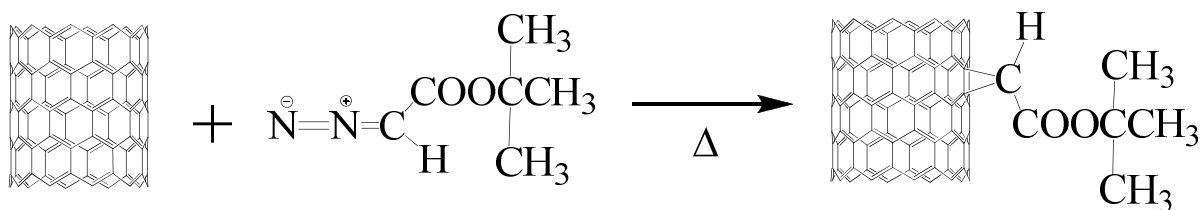
La mezcla sulfonítrica se preparó en un matraz de 150 ml con rosca con agitador magnético en baño de hielo, se agregó 37.5 ml de ácido sulfúrico concentrado y se le adicionó gota a gota 12.5 ml de ácido nítrico concentrado con agitación lenta. A esta mezcla se le agregaron 0.050 g de MWCNTs (balanza analítica Voyager Pro 114 CN de 0.1 mg de precisión) y se colocó en ultrasónico (Branson Ultrasonic 1510, 40 kHz), durante un periodo de 8 horas. Transcurrido el tiempo, la mezcla sulfonítrica se diluyó con 500 ml de agua desionizada y posteriormente se filtró con un equipo de vacío utilizando una membrana de teflón (PTFE) con un tamaño de poro de  $0.45\mu m$  y se realizaron 3 lavados de 50 ml con agua desionizada y 20 ml de metanol. Los MWCNTs oxidados obtenidos (0.048 g), se dejaron secar en una estufa con presión reducida a una temperatura de  $60\text{ }^{\circ}C$  durante 24 horas y fueron caracterizados por FT-IR, XPS y SEM.

### Amidación del grupo carboxilo de los MWCNTs oxidado.



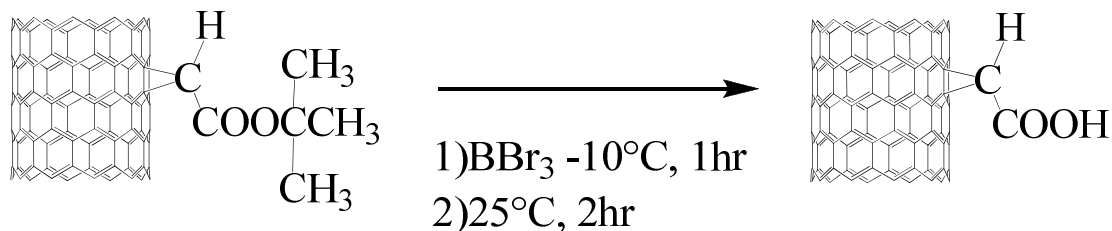
En un matraz bola de 50 ml de una boca, provisto con agitador magnético, se adicionaron 15 ml de N,N-dimetilformamida (DMF) anhidra y 0.010 g de MWCNT oxidado y para lograr una dispersión uniforme, el matraz se colocó en ultrasonido durante 5 minutos, transcurrido el tiempo se adicionaron 0.753 g de 4-(N,N-dimetilamino) piridina (DMAP) y 0.0127 g de dicitohexilcarbodiimido (DCC), con agitación constante y temperatura ambiente; transcurrido 10 minutos de reacción, se adicionó 17.5 mg de 4-amino-benzo-15-corona-5 y se dejó reaccionar por un periodo de tres días. Finalmente el producto obtenido se filtró por vacío utilizando membranas de teflón (PTFE) de tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$  y se realizaron 3 lavados de 50 ml de DMF anhidra y un lavado con 50 ml de diclorometano, los MWCNT-amido (0.010 g), se dejaron secar en estufa con presión reducida a una temperatura de 60 °C durante 24 h, para su caracterización se realizaron análisis de FT-IR, MS, XPS y AFM.

### Cicloaddición de nanotubos de pared múltiple con diazoacetato de ter-butilo.



En un matraz bola de 100 ml de una boca, provisto de agitador magnético, se adicionaron 20 ml de tolueno anhidro, 0.010 g de MWCNTs, el cual se puso en ultrasonido durante 3 minutos, para lograr una dispersión uniforme, enseguida se adicionó 50  $\mu\text{l}$  de diazoacetato de ter-butilo a la mezcla de reacción y se colocó en reflujo durante un periodo de 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, el producto obtenido se filtró por vacío empleando una membrana de teflón (PTFE), tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$  y se le realizaron dos lavados de 10 ml de tolueno anhidro, cada uno, y por último, el producto (0.010 g) se dejó secar en la estufa a 60°C y presión reducida por un periodo de 24 horas. La caracterización se realizó por análisis de FT-IR, MS y SEM.

## Saponificación del grupo ter-butilo.



En un matraz bola de 100 ml de una boca previsto con agitador magnético, se adicionaron 50 ml de diclorometano y 0.010 g de MWCNT-Éster, los cuales fueron dispersados por ultrasonido. La mezcla se colocó en baño a una temperatura de -10 °C, el cual fue preparado con hielo, agua y cloruro de sodio. Una vez que se la mezcla de reacción obtuvo los -10 °C, con precaución, se adicionó 10 ml de tribromuro de boro 1 M y con agitación constante se dejó la reacción por un periodo de 1 hora, enseguida se retiró el baño de hielo y la reacción continuó a temperatura ambiente por un periodo de 2 horas. Transcurrido este tiempo, se adicionó 20 ml de agua desionizada y el producto se filtró por vacío empleando membranas de teflón (PTFE) de 0.45  $\mu\text{m}$  tamaño de poro y se le hicieron dos lavados de 20 ml con agua desionizada y el producto obtenido (0.010 g) se dejó secar en estufa a 60°C con presión reducida durante 24 horas, posteriormente se realizaron análisis de FT-IR para su caracterización.

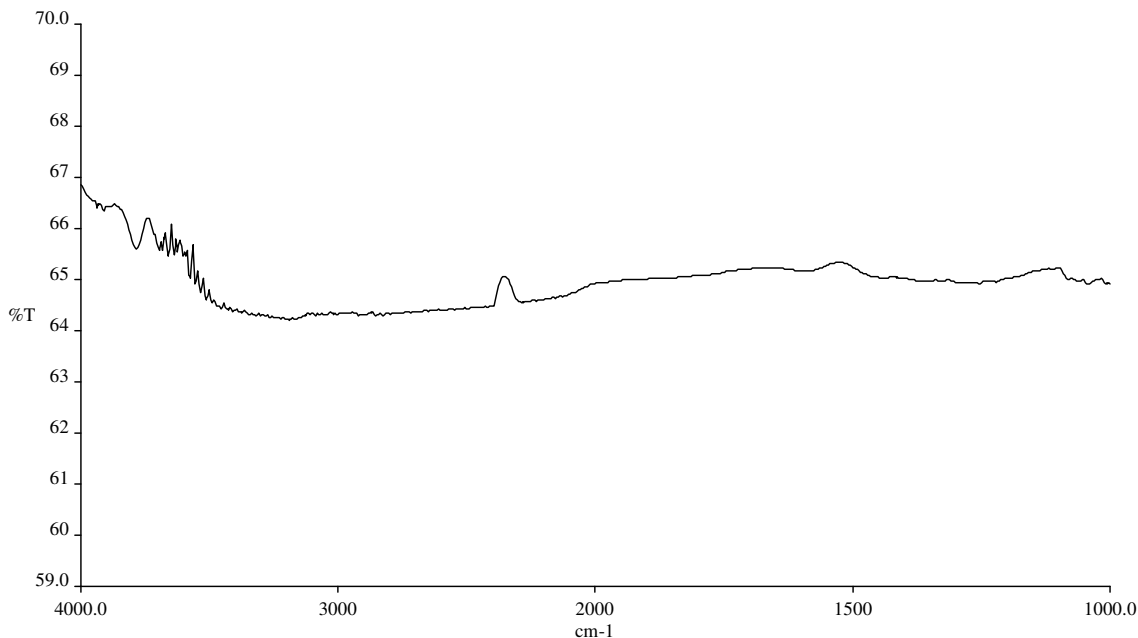
## CAPÍTULO IV

# DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para la interpretación de los espectros de infrarrojo y masas se consultaron tablas contenidas en los libros: Principios de análisis Instrumental<sup>19</sup> e Intoduction to spectroscopy<sup>20</sup>.

### **Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs).**

Se realizaron análisis de espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectrometría de masas, microscopia electrónica de barrido y de transmisión a MWCNTs sin reaccionar, la finalidad, emplearlos como referencia en el avance de las reacciones. El espectro de FT-IR (Fig. 9) no se observan bandas correspondientes a grupos  $-CO_2H$ ,  $-OH$ , que nos indiquen su presencia en la síntesis del NTC, o pueden encontrarse a muy bajas concentraciones.

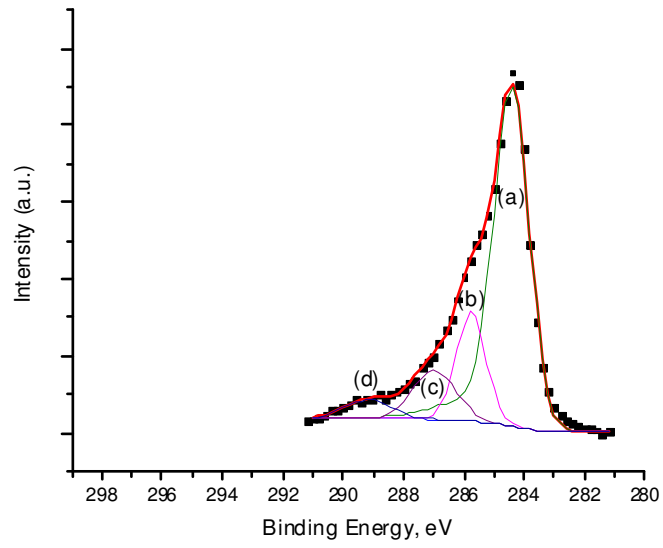


**Figura 9. FT-IR de MWCNTs.**

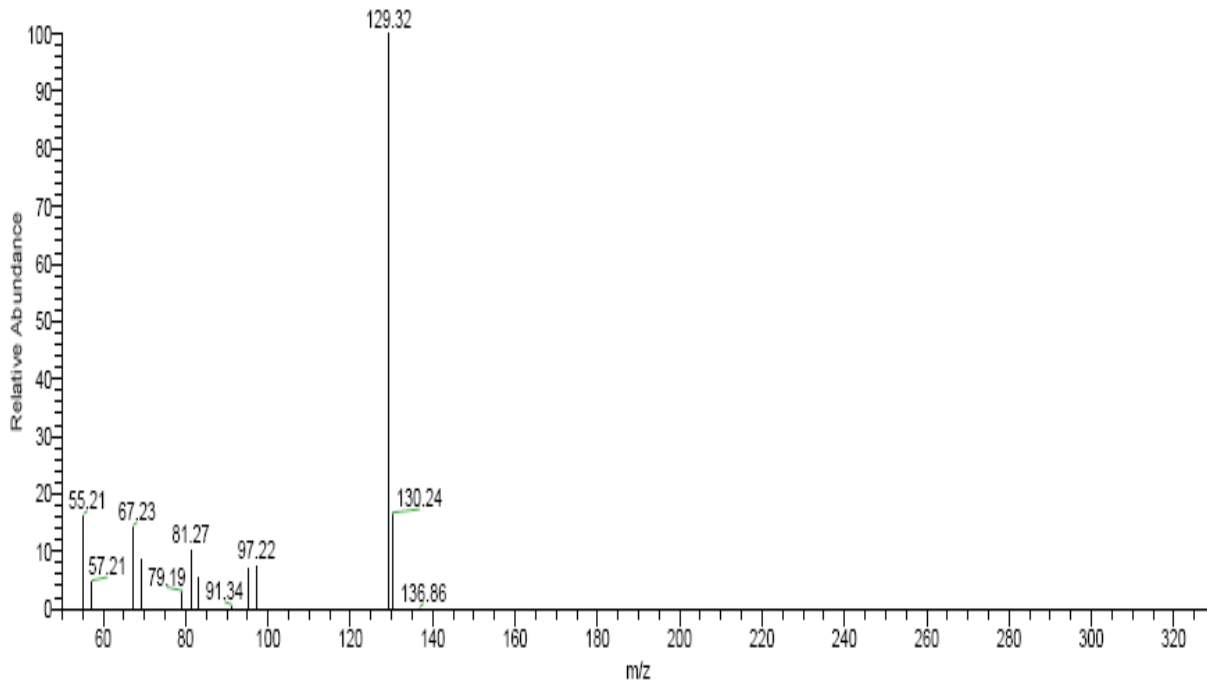
El análisis de XPS para los MWCNTs, Figura 10, se pueden observar las deconvoluciones (a) 284.4 eV asignado a los enlaces C-C de los MWCNTs, (b) 285.8 eV asignado a -C-O-, (c) 287 eV asignado a -C=O y (d) 289.1 eV asignado a -COO-, estas deconvoluciones se resumen en la Tabla 6. Este resultado muestra una ligera oxidación en los MWCNTs que es resultado de los lavados con ácido nítrico, realizados para eliminar el catalizador empleado. En el espectro de XPS se puede ver que predominan los enlaces C-C de la pared de los MWCNTs. La Figura 11 muestra el espectro de masas de los MWCNTs, en el cual se pueden ver fragmentos con m/z no mayores a 140 unidades. La Figura 12 muestra las imágenes de TEM y de SEM de los MWCNTs antes de ser funcionalizados.

**Tabla 6. Resultado de XPS para MWCNTs.**

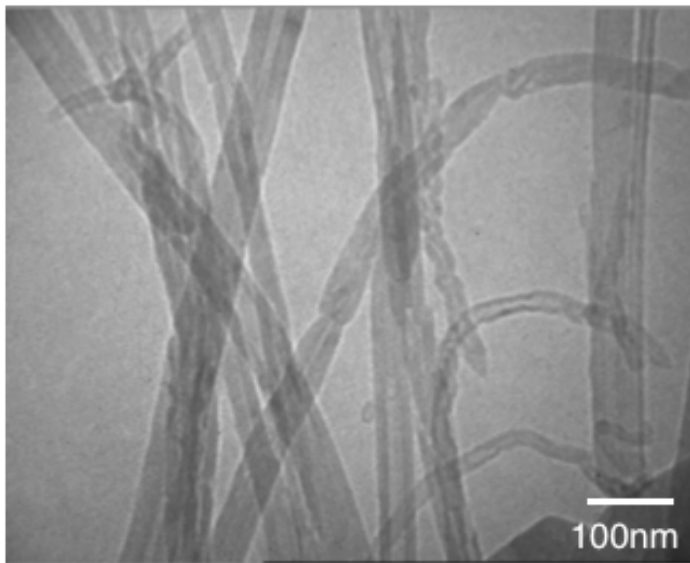
Deconvolución (eV)	Enlace
284.4	C-C
285.8	-C-O-
287	-C=O
289.1	-COO-



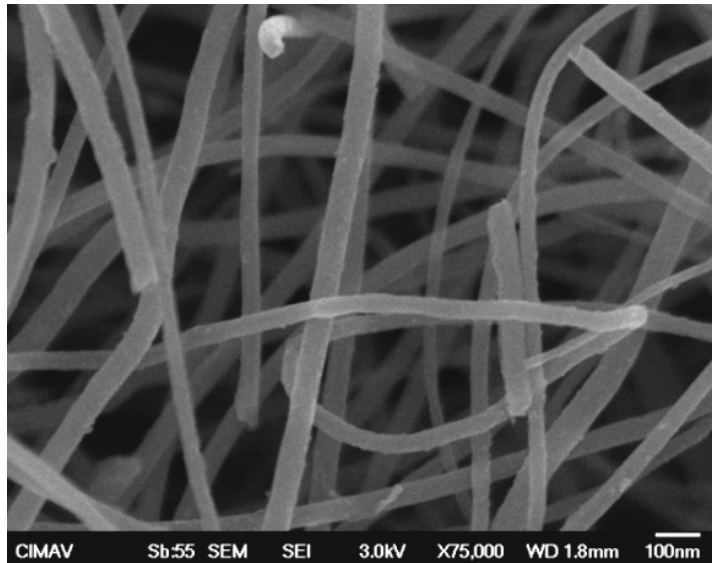
**Figura 10. XPS de MWCNTs obtenido por Spray-pirólisis.**



**Figura 11. Espectro de masas de MWCNTs.**



a)



b)

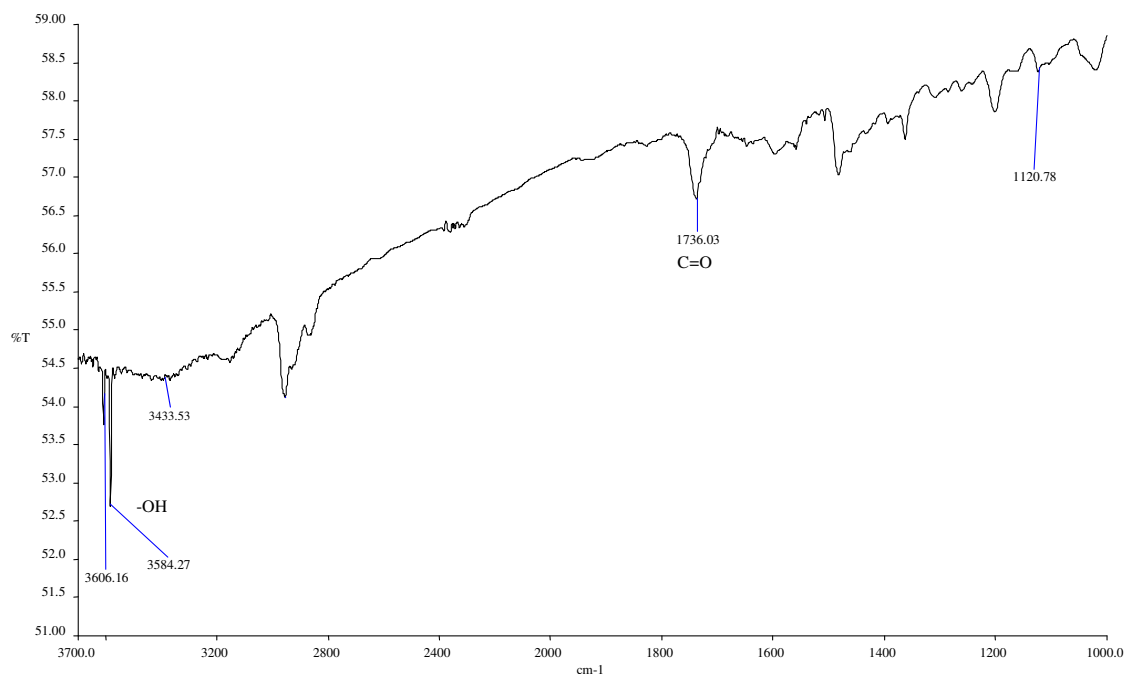
**Figura 12. Imágenes de: a) TEM de MWCNTs y b) SEM de MWCNTs.**

**Oxidación de nanotubos de carbono de pared múltiple con ácido sulfúrico y nítrico.**

El espectro de infrarrojo, Figura 13, muestra una banda ancha intensa a  $3433\text{ cm}^{-1}$  que se asigna al estiramiento -O-H del grupo carboxilo, además de dos bandas a  $3606\text{ cm}^{-1}$  y  $3584\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a -OH libre. A  $1735\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda de intensidad media asignada al estiramiento del carbonilo del grupo carboxilo y a  $1120\text{ cm}^{-1}$  una banda de baja intensidad del estiramiento C-O, las cuales se muestran en la Tabla 7.

**Tabla 7. Resultados de FT-IR para MWCNT-COOH.**

$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Intensidad	Tipo de vibración	Grupo funcional
3433	Fuerte	Estiramiento	O-H
1735	Media	Estiramiento	C=O
1120	Baja	Estiramiento	C-O



**Figura 13. FT-IR de MWCNT-COOH.**

Los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X para los MWCNT-COOH se muestran en la Tabla 8 y en el espectro de la Figura 14 a), en el cual se aprecia la deconvolución (a) 284.4 eV que se asigna a los enlaces entre C-C en la red gráfica de los MWCNTs. Las deconvoluciones (b) 285.8 eV, (c) 287 eV y (e) 289.1 eV son asignadas a los grupos -C-O, -C=O y -COO- respectivamente, las cuales, se muestran con mayor intensidad en comparación a las deconvoluciones de la Figura 10, sobre todo la deconvolución (e), debido al incremento en el grado de oxidación de los MWCNTs. La Figura 14 b) muestra una comparación entre los MWCNTs y MWCNT-COOH, en la cual se aprecia el incremento en el grado de la oxidación. La Figura 15 muestra una imagen de SEM de los MWCNT-COOH donde se observa un mayor orden en comparación de los MWCNTs sin funcionalizar.

Tabla 8. Resultado de XPS para MWCNT-COOH.

Deconvolución (eV)	Enlace
284.4	C-C
285.8	-C-O-
287	-C=O
289.1	-COO-

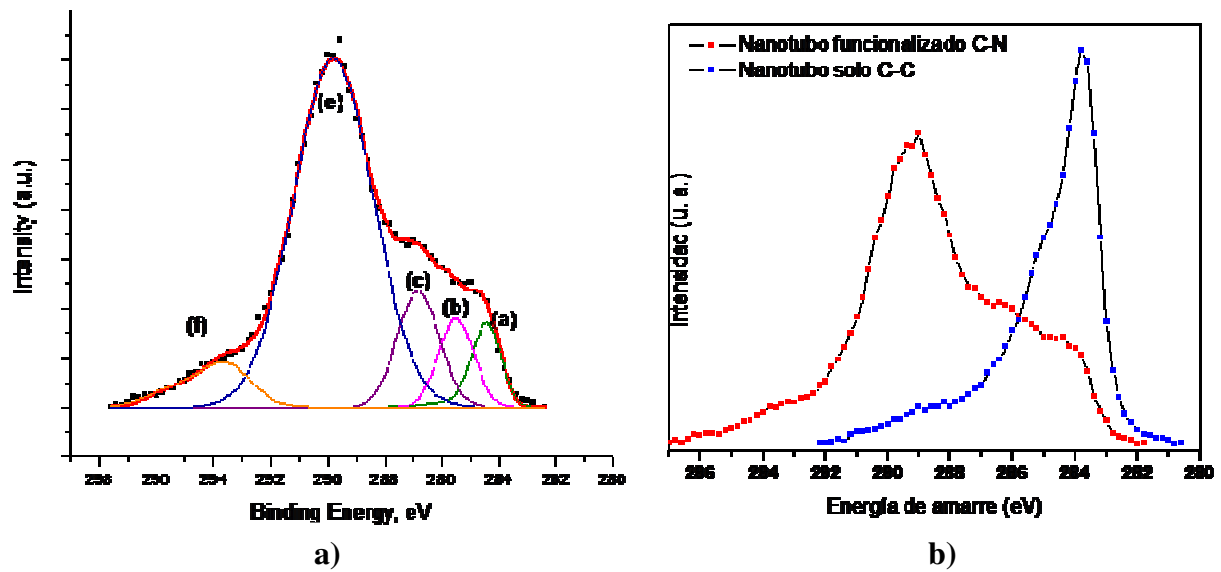
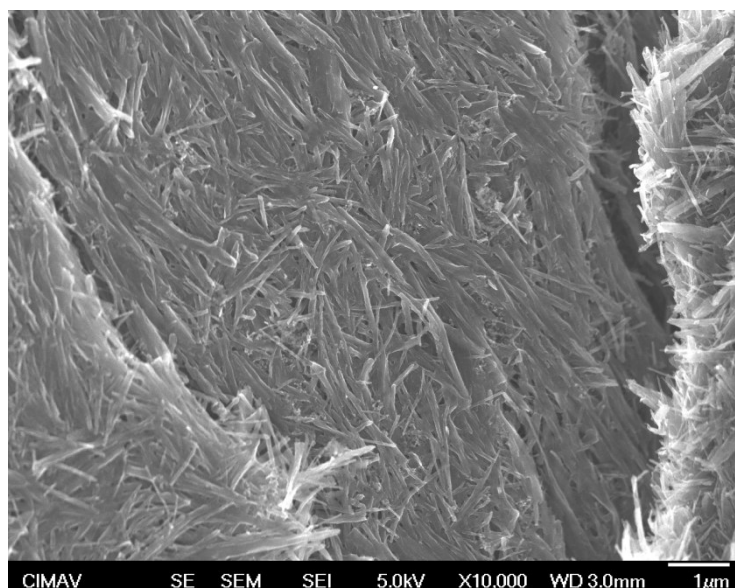


Figura 14. Deconvoluciones: a) MWCNT-COOH b) Comparación entre MWCNTs obtenido (-.-) y MWCNT-COOH (-.-).



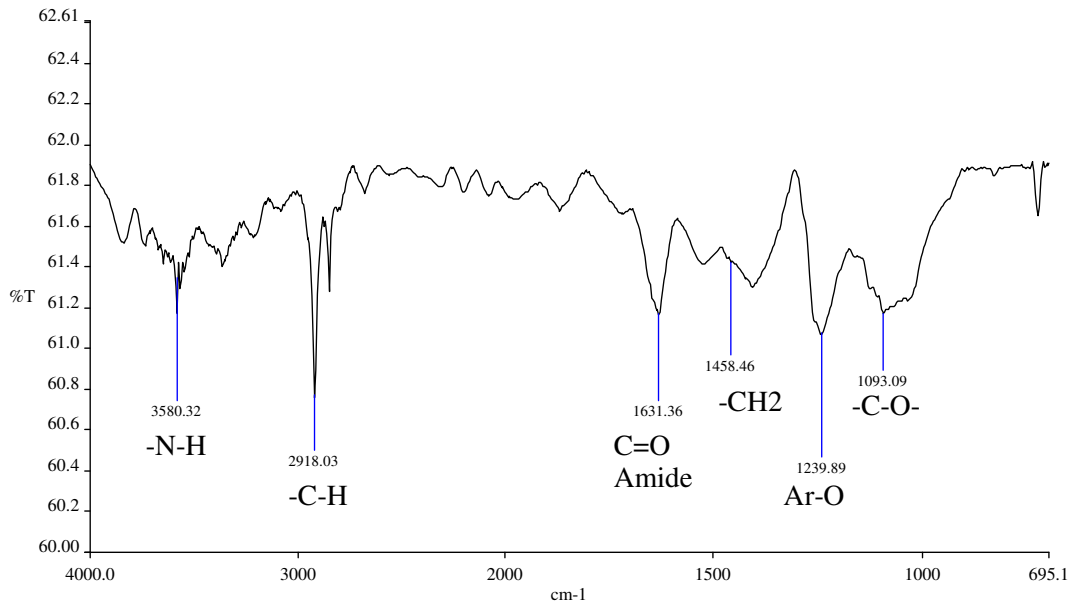
**Figura 15. Imagen de SEM de los MWCNT-COOH.**

#### **Amidación del grupo carboxilo de los MWCNT-COOH.**

El espectro de infrarrojo, Figura 16, mostró las siguientes bandas: a  $3580\text{ cm}^{-1}$  una banda ancha de intensidad media que se asigna al enlace N-H del enlace amido, a  $2918\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda intensa asignada al enlace C-H alifático del éter corona, a  $1631\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda de mediana intensidad asignado a carbonilo del grupo amido, a  $1500\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda de baja intensidad asignado al enlace C=C correspondiente al anillo aromático del 4-aminobenzo-15corona-5 éter, a  $1458\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda de baja intensidad asignado al enlace C-H de los metilenos en el anillo del éter corona, a  $1239\text{ cm}^{-1}$  y  $1093\text{ cm}^{-1}$  se observan dos bandas de mediana intensidad asignados a enlaces C-O aromático y alifático respectivamente correspondientes al 4-aminobenzo-15corona-5 éter. Estas bandas se resumen en la Tabla 9.

**Tabla 9. Resultados de FT-IR para los MWCNT-Amido.**

(cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Tipo de vibración	Grupo funcional.
3580	Media	Estiramiento	-N-H
2918	Fuerte	Estiramiento	-C-H
1631	Media	Estiramiento	-C=O
1500	Débil	Estiramiento	-C=C-
1458	Débil	Flexión	-C-H
1239	Media	Estiramiento	Ar-O-
1093	Media	Estiramiento	-C-O-

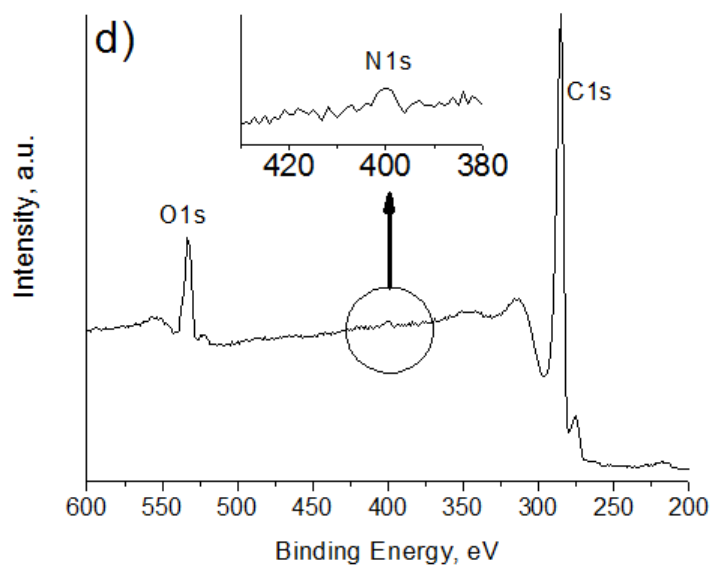


**Figura 16. FT-IR de los MWCNT-Amido.**

Los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X para los MWCNT-Amido, Figura 17, muestran deconvoluciones para el enlace  $-C-N-$  a 289 eV y a 400 eV, la energía de 289 eV es muy similar a la energía del enlace  $-COO-$ , mientras que la energía de 400 eV es asignado al N1s, éstas deconvoluciones corresponden al grupo amido, señales que se resumen en la Tabla 10.

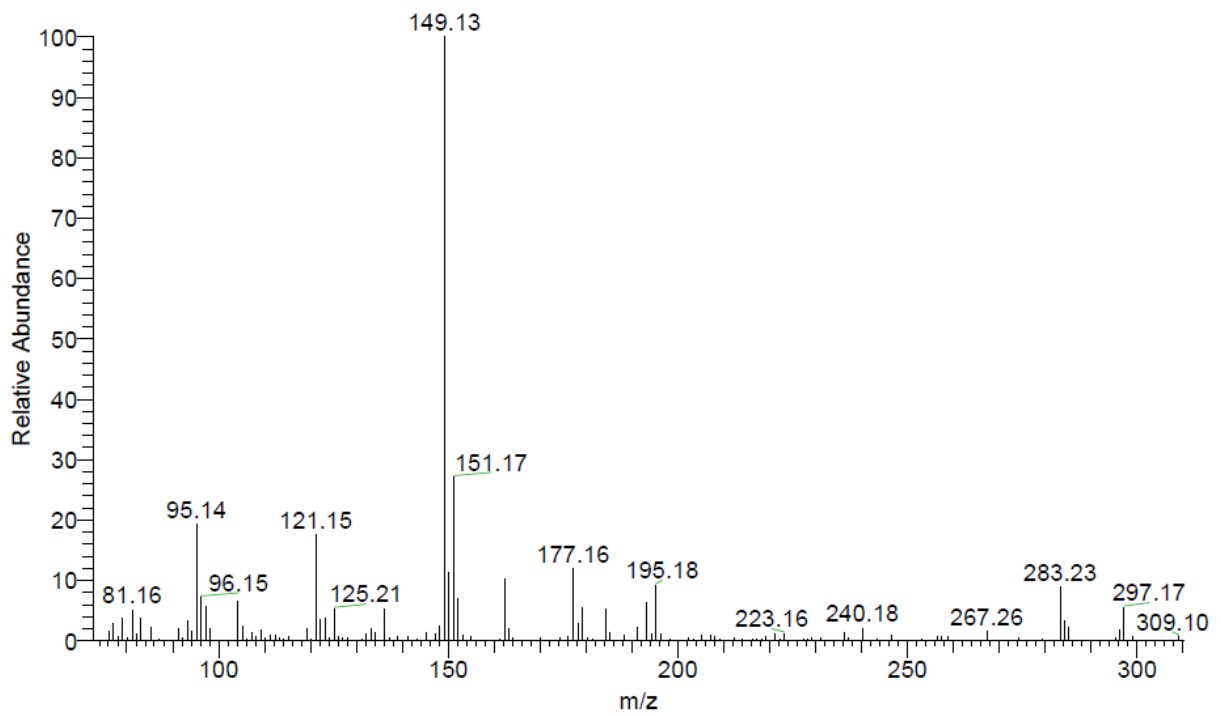
**Tabla 10. Resultado de XPS para los MWCNT-Amido.**

Deconvolución (eV)	Enlace
289	$-C-N-$
400	$-N-$

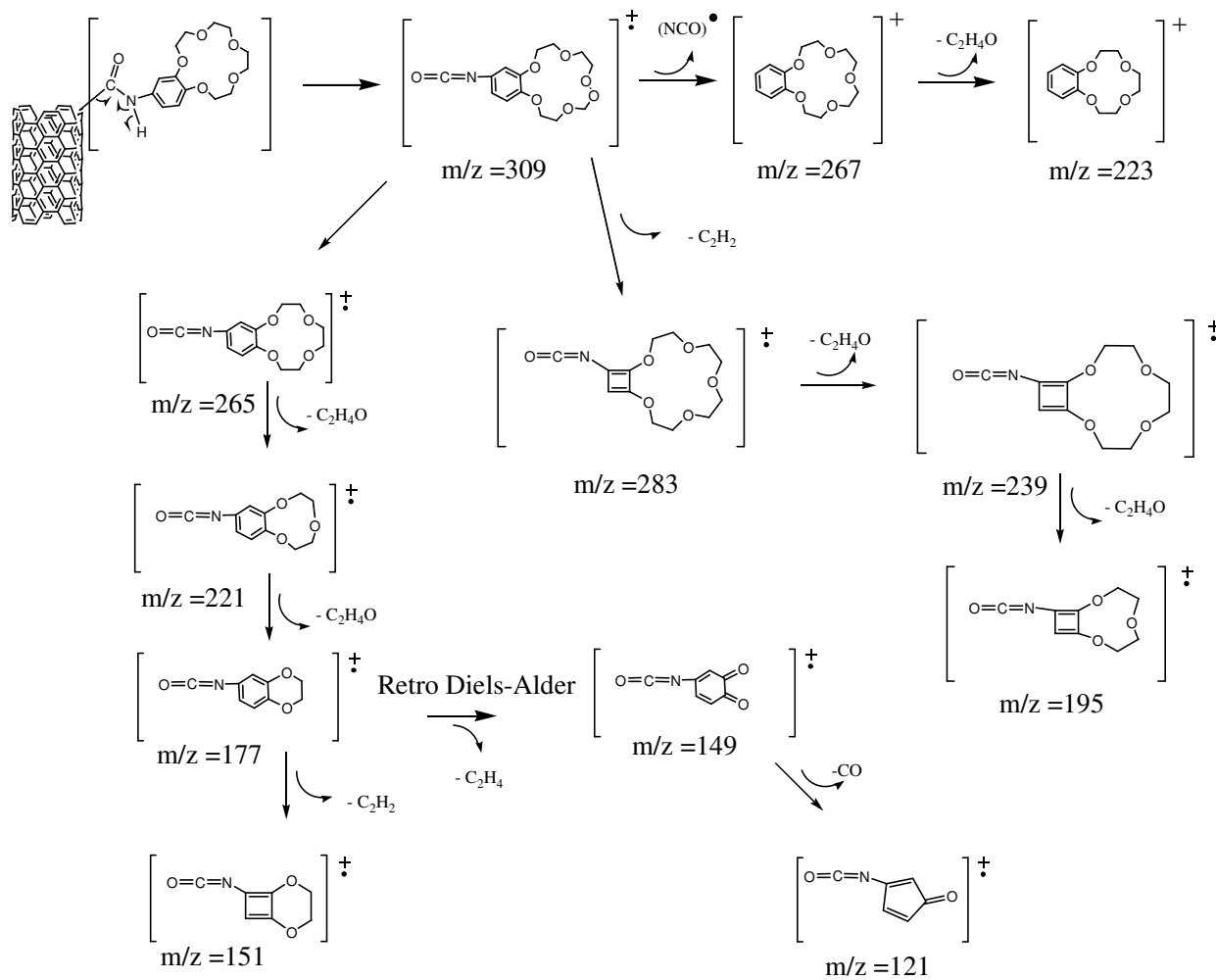


**Figura 17. XPS de los MWCNT-Amido.**

En el espectro de masas, Figura 18, resultado del análisis de masas, se encontraron fragmentos de  $m/z$  de 309, 283, 267, 223, 195, 177, 151, 149, y 121, resultado de la fragmentación del enlace amido en los MWCNT-Amido. Estos fragmentos se muestran en el patrón de fragmentación de la Figura 19.

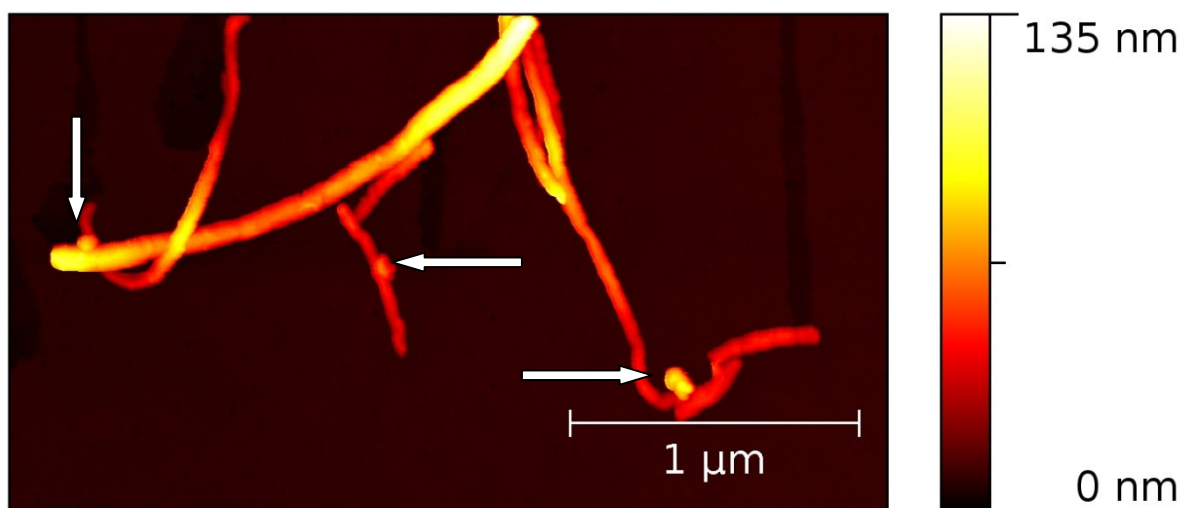


**Figura 18. Espectro de masas de MWCNT-Amido.**



**Figura 19. Fragmentación de los MWCNT-Amido.**

Los resultados del análisis de microscopía de fuerza atómica (AFM), muestra la presencia de pequeños cumulos sobre la pared de los MWCNTs, los cuales corresponden al 4-aminobenzo-15corona5. Estos resultados se pueden apreciar en la Figura 20, que ayudan a confirmar la reacción de amidación, entre los MWCNT-COOH y 4-aminobenzo-15corona5 para formar MWCNT-Amido.



**Figura 20. Imagen de AFM de los MWCNT-Amido.**

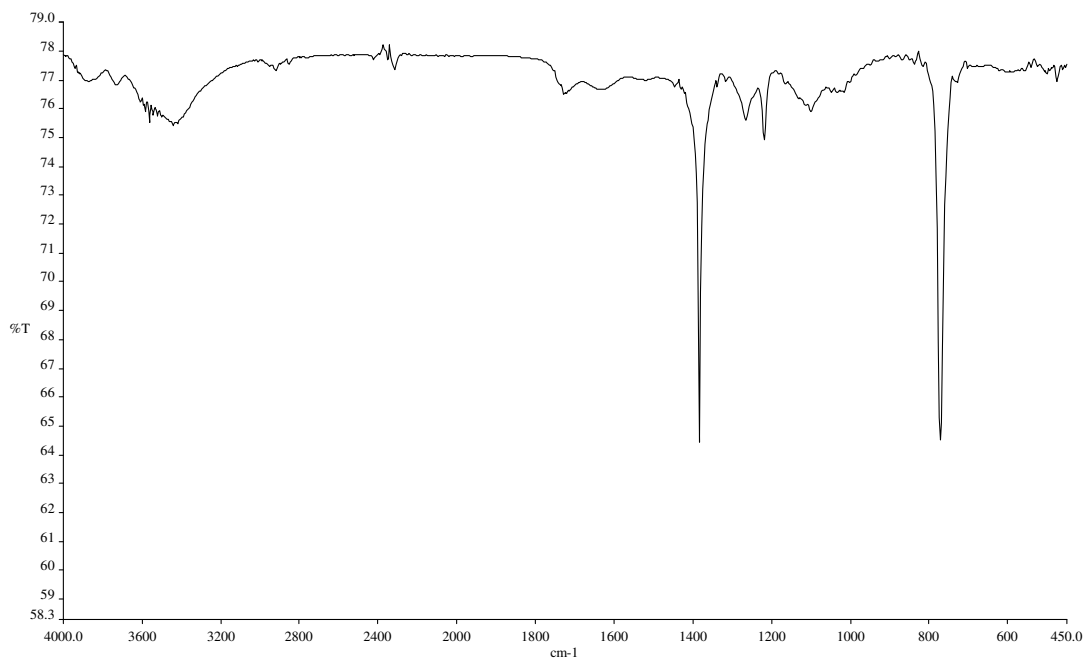
### **Cicloadición [3+2] de nanotubos de pared múltiple con diazoacetato de ter-butilo.**

En la Figura 21 a), se presenta el espectro de infrarrojo de los MWCNT-diazoacetato de ter-butilo, en el cual se pueden apreciar cambios en comparación del espectro de infrarrojo de los MWCNTs. Aparecen en las regiones por debajo de los  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$  bandas que corresponden a los enlaces de carbono de tipo alifático y de carbonilo; las cuales fueron ampliadas para su mejor apreciación en las Figuras 21 b) y 21 c).

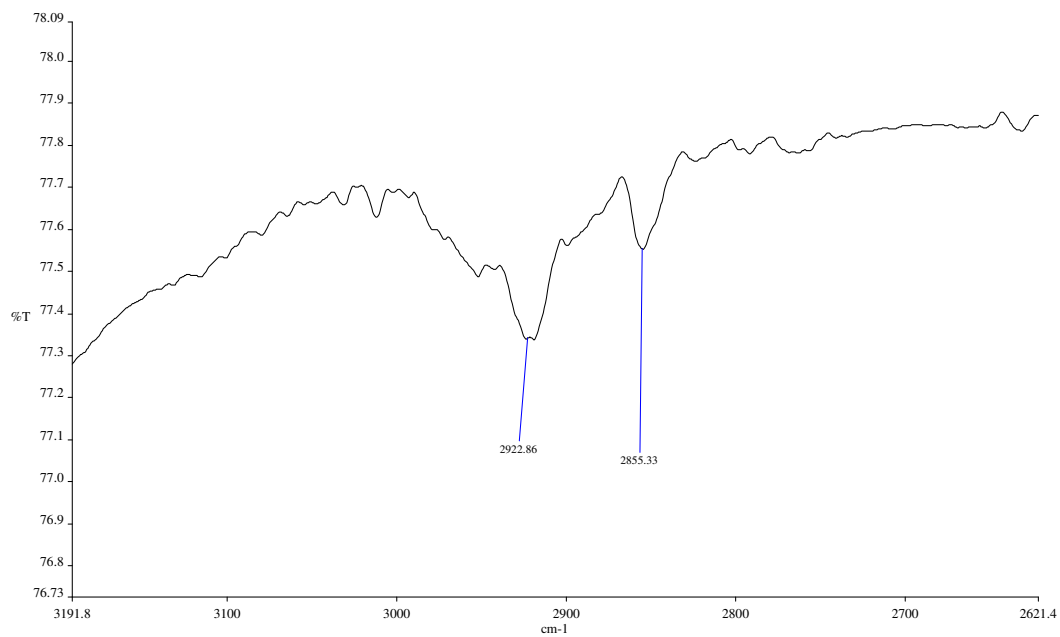
En la Figura 21 b) del espectro de infrarrojo de los MWCNT-acetato de ter-butilo, se observan bandas a  $2922.86\text{ cm}^{-1}$  y  $2855.33\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a estiramiento simétrico y asimétrico respectivamente, de los enlaces C-H de los metilos del grupo ter-butilo. En la Figura 21 c) de infrarrojo de los MWCNT-acetato de ter-butilo, se encontró una banda a  $1729.53\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al doble enlace entre el carbono y oxígeno del grupo carbonilo. Estas bandas se resumen en la Tabla 11.

**Tabla 11. Resultados de FT-IR para los MWCNT-acetato de ter-butilo.**

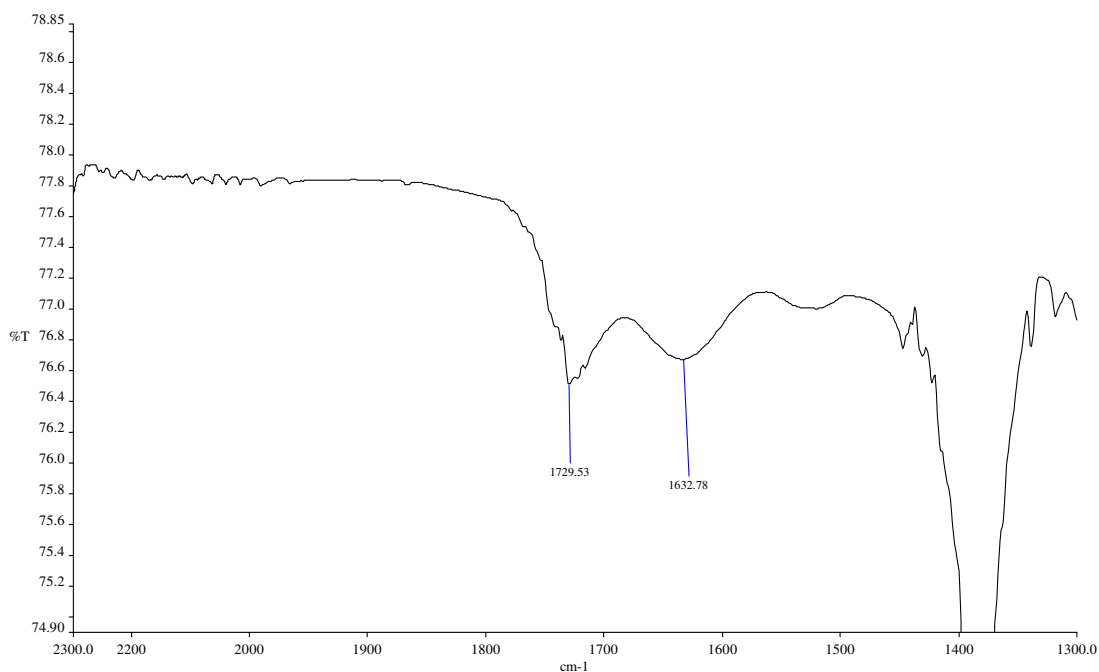
( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad	Tipo de vibración	Grupo funcional.
2922.86	Fuerte	Estiramiento simétrico	-C-H
2855.33	Media	Estiramiento asimétrico	-C-H
1729.53	Media	Estiramiento	-C=O



**Figura 21. a) FT-IR de MWCNT-acetato de ter-butilo.**

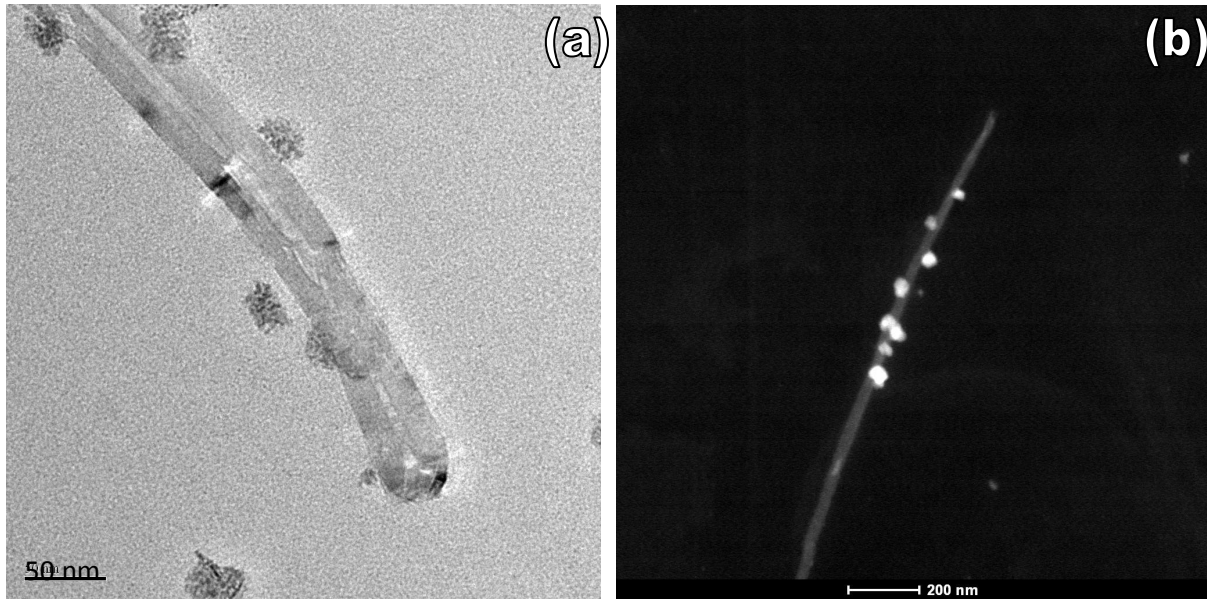


**Figura 21. b) Ampliación de la región de 3191 a 2621.4 cm<sup>-1</sup> del FT-IR del los MWCNT-acetato de ter-butilo.**

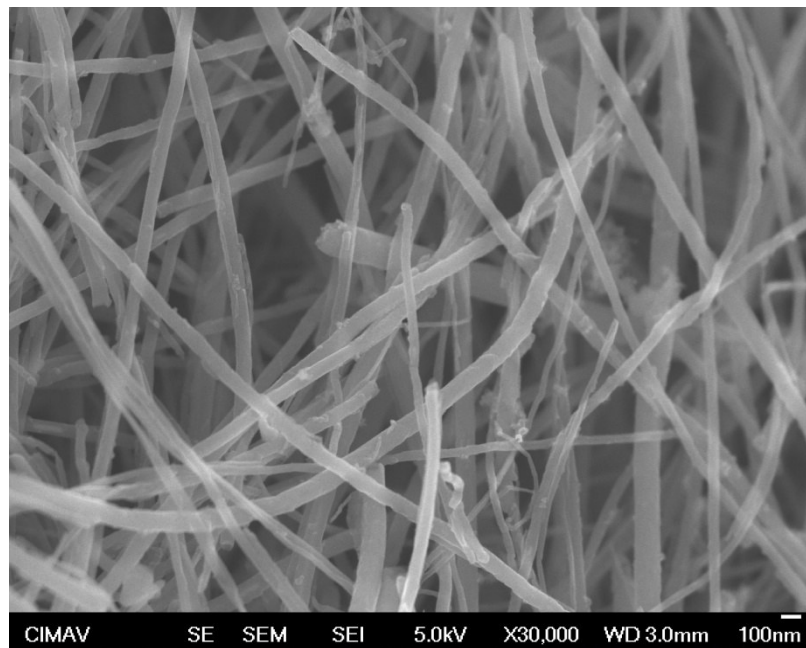


**Figura 21. c) Ampliación de la región de 2300 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  del FT-IR de los MWCNT-acetato de ter-butilo.**

La Figura 22 muestra imágenes de TEM de los MWCNT-acetato de ter-butilo: a) alta magnificación y b) HAADF, en ambas imágenes se aprecian cúmulos que corresponden al acetato de ter-butilo ensamblados sobre la pared de los MWCNT, estos aglomerados presenta un tamaño de 25 nm aproximadamente, lo cual implica la adsorción química de las moléculas del éster sobre la pared externa en los MWCNT. La Figura 23 muestra la imagen de SEM para los MWCNT-acetato de ter-butilo, donde se aprecian los cumulos correspondientes al acetato de ter-butilo, con un tamaño aproximado de 25 nm.

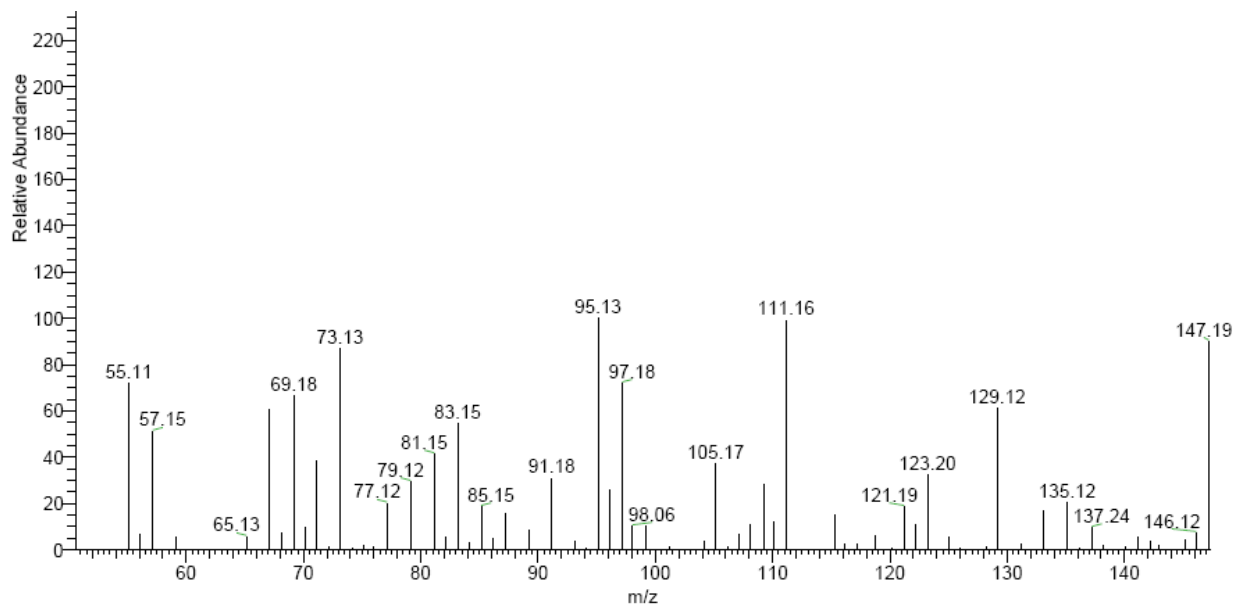


**Figura 22.** Imágenes de TEM de los MWCNT-acetato de ter-butilo: a) alta magnificación, b) HAADF.

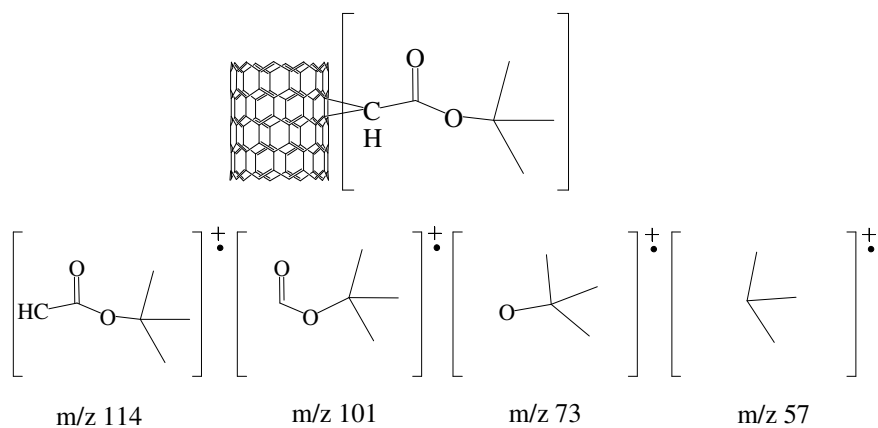


**Figura 23.** Imagen de SEM de los MWCNT-acetato de ter-butilo.

La Figura 24 muestra el espectro de masas de los MWCNT-acetato de ter-butilo, de los posibles fragmentos correspondientes al acetato de ter-butilo (Figura 25), se encontraron dos fragmentos, el  $m/z$  57 y  $m/z$  73.



**Figura 24. Espectro de masas de los MWCNT-acetato de ter-butilo.**



**Figura 25. Fragmentos de masas de los MWCNT-acetato de ter-butilo**

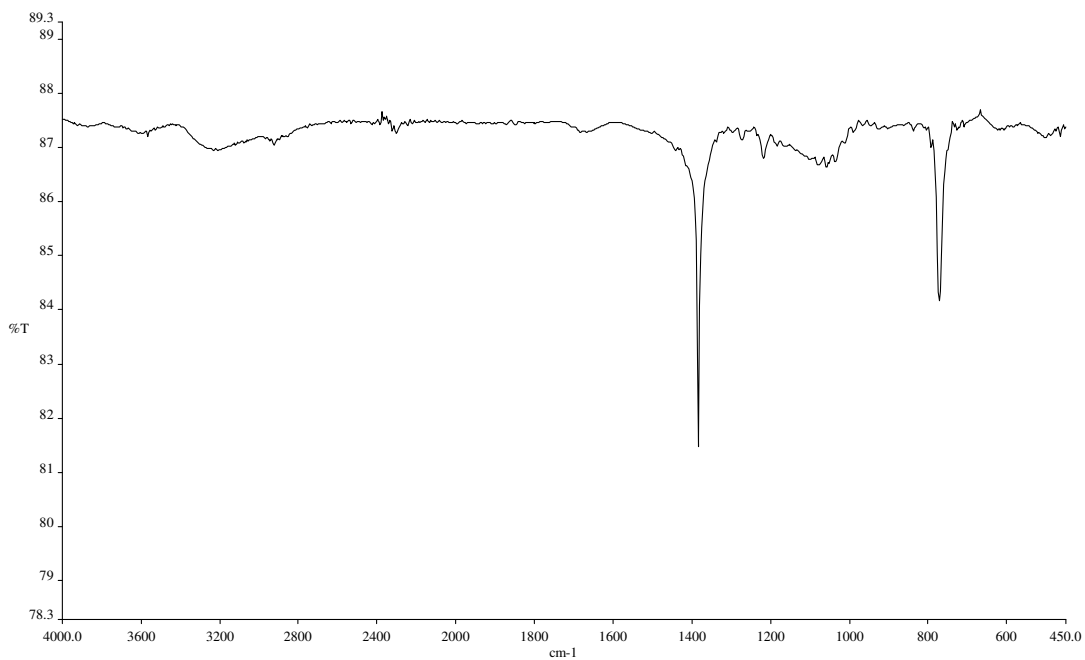
### Saponificación del grupo ter-butilo.

El espectro de infrarrojo del producto obtenido de la saponificación se muestra en la Figura 26 a), el cual presenta bandas en la región comprendida entre 4000 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ . De este espectro se hicieron dos ampliaciones, la primera, Figura 26 b), en la región entre 3467.8 y 2719.8  $\text{cm}^{-1}$  y la segunda, Figura 26 c) entre 1826 y 1376.1  $\text{cm}^{-1}$ . La primera ampliación de los MWCNT saponificados muestra una banda ancha de estiramiento en 3232.96  $\text{cm}^{-1}$  que es característica del grupo carboxilo, bandas a 2923.28 y 2850.52  $\text{cm}^{-1}$  de intensidad fuerte y media respectivamente, que corresponde a estiramiento simétrico y asimétrico del enlace -C-H. La segunda ampliación muestra una banda a 1705.23  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a estiramiento del grupo carbonilo.

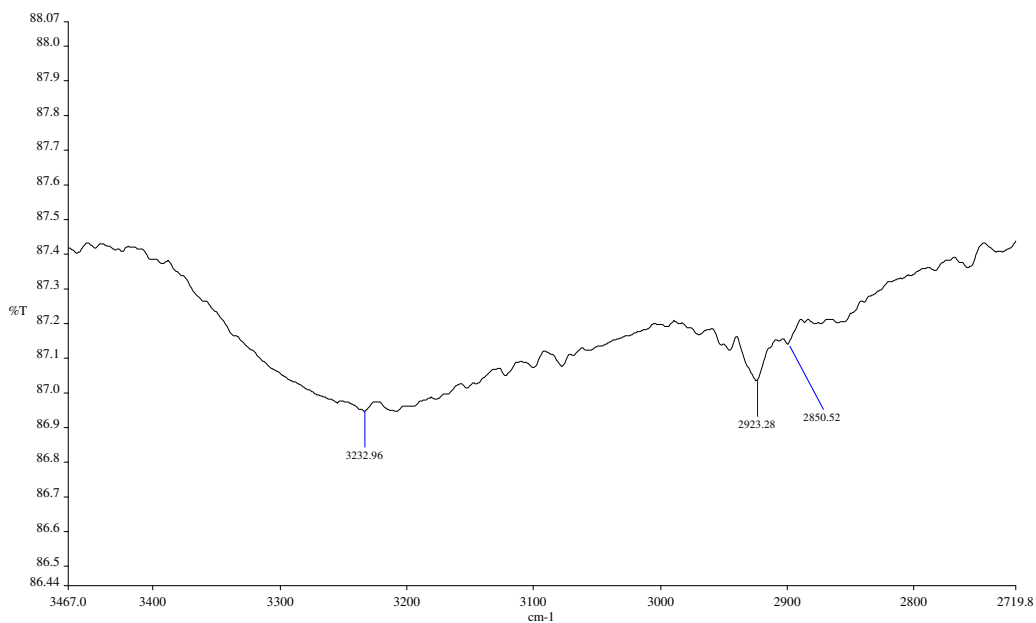
En la Tabla 12 se muestra de forma resumida las bandas anteriormente mencionadas, donde se señala el número de onda, la intensidad de las bandas y el tipo de estiramiento de grupo funcional correspondiente.

**Tabla 12. Resultados de FT-IR de MWCNT saponificado.**

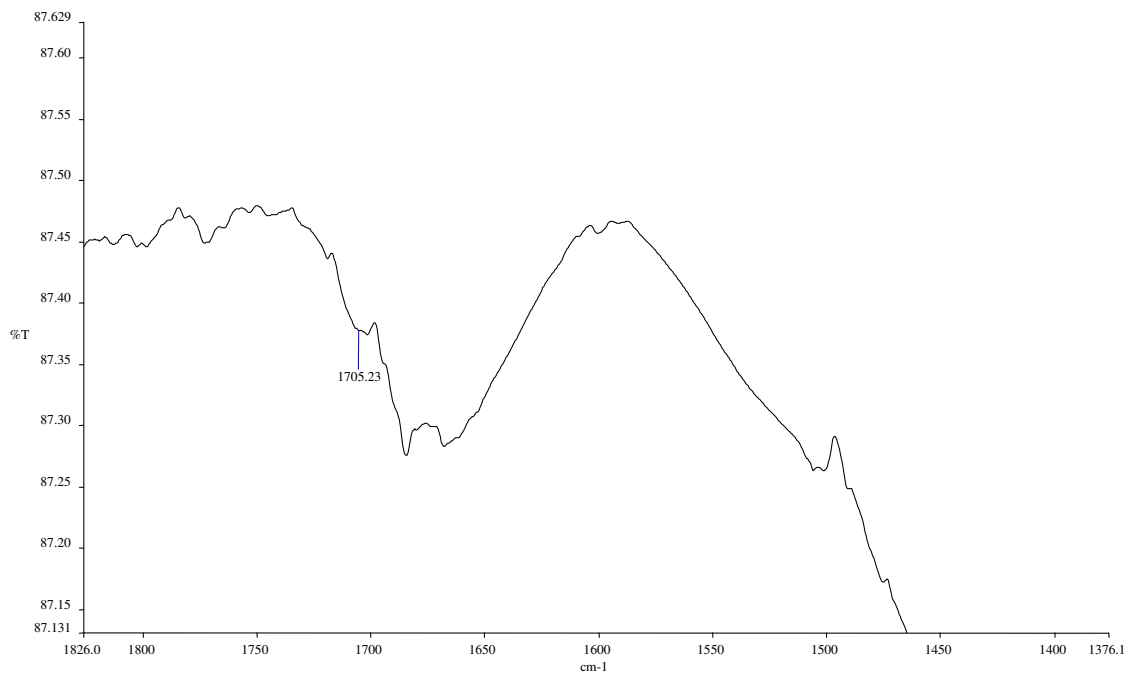
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad	Tipo de vibración	Grupo funcional
3232.96	Fuerte	Estiramiento	O-H
2923.28	Fuerte	Estiramiento simétrico	-C-H
2850.52	Media	Estiramiento asimétrico	-C-H
1705.23	Media	Estiramiento	-C=O



**Figura 26. a) FT-IR de MWCNT saponificado.**



**Figura 26. b) Ampliación de la región 3467 a 2719.8 del FT-IR de MWCNT saponificado.**



**Figura 26. c) Ampliación de 1826 a 1376.1 del FT-IR de los MWCNT saponificado.**

**CAPÍTULO V**

**CONCLUSIONES**

- Se logró la oxidación de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) por medio de una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico 3:1 empleando ultrasonido, con poca pérdida de masa de los MWCNT.
- Se llevó a cabo la funcionalización de MWCNT-COOH con 4-aminobenzotriazol-5 empleando condiciones de temperatura ambiente y como aceleradores, dicitclohexilcarbodiimido (DCC) y 4-(N,N-dimetilamino) piridina (DMAP).
- Se logró la funcionalización de MWCNT con diazoacetato de ter-butilo por medio de una reacción de cicloadición [3+2], bajo las condiciones empleadas en la cicloadición de fullerenos.
- Se observó por medio de las imágenes de microscopía de alta resolución (HRTEM y HRSEM) un mayor grado de funcionalización de los MWCNT en la reacción de cicloadición [3+2] en comparación de la oxidación con la mezcla de ácido sulfúrico y nítrico empleando ultrasonido.
- Se realizó análisis de espectrometría de masas para los MWCNT-acetato de ter-butilo, los resultados mostraron fragmentos que están presentes en el espectro de masas de los MWCNTs, debido a que los fragmentos del acetato de ter-butilo son de bajo peso molecular, es mas recomendable realizar los análisis una vez que los MWCNTs estén funcionalizados con moléculas de mayor peso molecular.

- Se llevó a cabo la saponificación del grupo ter-butilo de los MWCNT-acetato de ter-butilo, empleando tribromuro de boro, obteniéndose el grupo carboxilo, grupo empleado en la síntesis orgánica en reacciones de esterificación.

# **REFERENCIAS**

1. Kannan Balasubramanian, Marko Burghard., **Small** (2005), **1**,180.
2. José Mauricio Marulanda; **Carbon Nanotubes**; First published March 2010; India.
3. S. Iijima., **Nature** (1991), **354**, 56.
4. Dimitrios Tasis, Nikos Tagmatarchis, Vasilios Georgakilas, Maurizio Prato., **Chem. Eur. J.** (2003), **9**, 4000.
5. S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R.C. Haddon., **Acc. Chem. Res.** (2002), **35**, 1105.
6. Weijie Huang, Yi Lin, Shelby Taylor, Jay Gaillard, Apparao M. Rao, Ya-Ping Sun., **Nano Lett.** (2002), **2**, 231.
7. A. Koshio, M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima., **Nano let.** (2001), **1**, 361.
8. Lai Feng, Huanjun Li, Zujin Shi, Zhennan Gu., **Carbon** (2003), **41**, 2385.
9. Yangchuan Xing, Liang Li, Charles. C. Chusuei, and Robert. V. Hull., **Langmuir** (2005), **21**, 4185.
10. Dimitrios Tasis, Nikos Tagmatarchis, Alberto Bianco, Maurizio Prato., **Chem. Rev** (2006), **106**, 1105.
11. Lyle Isaacs, Arno Wehrsig, Francois Diederich., **Helvetica Chimica Acta** (1993), **76**, 1231.
12. V. N. Khabashesku, W. E. Billups, J. L. Margrave., **Acc. Chem. Res.** (2002), **35**, 1087.
13. Andreas Hirsch, Michael Brettreich., **Chemistry and Reactions** ; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
14. C. J. Pedersen., **Journal of the American Chemical Society** (1967), **89:26**, 7017.
15. Gareth J. Price, Philip L. Drake., **Reactive & Functional Polymers** (2006), **66**, 109.
16. Koji Yagi, Jorge A. Ruiz, Maria Cristina Sanchez., **Makromol. Chem. Rapid Commun.** (1980), **1**, 263.

17. Ya-Ping Sun, Kefu Fu, Yi Lin, Weijie Huang., **Acc. Chem. Res.** (2002), **35**, 1096.
18. Javier Gómez Ramirez; **Crecimiento y Caracterización de los Ni/NTC por spray pyrolysis**; Tesis de Maestría en Ciencia de Materiales 2006; CIMAV.
19. Skoog, Holler, Nieman.; **Principios de análisis instrumental**; Quinta Edición; Mc Graw Hill; 2001; España.
20. Pavia, Lampman, Kriz.; **Introduction to spectroscopy**; Third edition; editorial Harcourt; 2001; Estados Unidos.
21. Charles P Poole Jr., Frank J. Owens.; **Introducción a la nanotecnología**; Editorial Reverte; 2007; España.
22. A. M. Valenzuela Muñoz, Y. Verde, M. Miki Yoshida, G. Alonso Núñez., **J. Nanosci. Nanotechnol.** (2008), **8**, 6456.

# **APENDICE**

# Molecular Assembly of Multi-Wall Carbon Nanotubes with Amino Crown Ether: Synthesis and Characterization

J. P. Camarena<sup>1</sup>, H. Espinoza-Gómez<sup>1</sup>, R. Somanathan<sup>2</sup>, H. Tiznado<sup>3</sup>,  
E. Vélez-López<sup>1</sup>, R. Romero-Rivera<sup>1</sup>, M. A. Martínez-López<sup>1</sup>, M. Avalos-Borja<sup>3a</sup>,  
A. Bek<sup>4</sup>, G. Alonso-Nuñez<sup>3</sup>, and E. Rogel-Hernández<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California,  
Ave. Calzada Tecnológico 14418 Mesa de Otay, Tijuana, CP 22390, B. C., México

<sup>2</sup>Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Industrial, s/n, Mesa de Otay,  
Tijuana, Apartado Postal 1166, C.P. 22500, B. C. México

<sup>3</sup>Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, Km 107 Carretera  
Tijuana-Ensenada, C. P. 22860, B. C. México (<sup>3a</sup>On leave at IPICYT, San Luis Potosí, SLP, México)

<sup>4</sup>CBM S.c.r.l., Consorzio per il Centro di Biomedicina Molecolare—Center for Molecular Biomedicine,  
Area Science Park—Basovizza SS 14, Km 163.5, I-34149 Trieste (TS), Italy

Synthetic methodology and physicochemical characterization of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) functionalized with a crown ether molecule is reported. The MWCNTs were synthesized by spray pyrolysis technique using toluene as carbon source and ferrocene as catalyst. The nanotubes were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Oxidation of MWCNTs was carried out by 8 h of sonication in a mixture of sulfuric and nitric acid (3:1). The MWCNT-COOH was amidated with 4-aminobenzo-15-crown-5 under mild reaction conditions using N,N'-dicyclohexylcarbodiimide and dimethylaminopyridine as catalyst and dimethylformamide as solvent, at room temperature for 24 h. The amidation product was characterized by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy and a mass spectrometry study to determine the fragmentation pattern being m/z 309, 177 and 149 the most important ions.

**Keywords:** Carbon Nanotube, Chemical Functionalization, Amino Crown Ethers, Mass Spectrometry.

## 1. INTRODUCTION

Currently, carbon nanotubes (CNT) play an important role in materials science due to their high applications potential. Their structural and chemical characteristics translate into important mechanical, thermal, optical and electrical properties.<sup>1,2</sup> Those properties can be modified by the insertion of functional groups in the nanotube structure. Their applications include areas of nanoscience and nanotechnology, like the development of electronic nanostructures, reinforced mechanical materials, pharmacology and chemical and biochemical sensors.<sup>1,3-6</sup> Cyclic polyethers were synthesized in 1960 by Pedersen,<sup>7</sup> who recognized the remarkable ability of crown ethers to complex with a variety of cations, such macrocycles have

also become important starting materials for the building of supramolecular assemblies, sensors for ions.<sup>8</sup> The CNT sensing capability can be greatly enhanced by functionalization with different molecules and functional groups. These functional groups can further act as intermediates for linking with various molecules or ions, which are to be sensed.<sup>9,10</sup> Several methods have been reported for the CNT functionalization,<sup>11,12</sup> which can be grouped into two main categories: the first one includes those methods involving a direct attack to the CNT surface by highly reactive species, i.e., free radicals; and the second one includes those methods where heat and oxidation with concentrated sulfuric and nitric acid results in the formation of carboxyl groups on the ends or/and the wall irregularities of the CNT. It has been found that the efficiency in the carboxyl groups formation is enhanced with sonication. Also, for the second

\*Author to whom correspondence should be addressed.

category, reactions like esterification and amidation can be carried out, among others.<sup>13,14</sup> Moreover, the presence of the carboxyl group on the CNT surface allows other functionalizations as the addition of aliphatic radicals that may enhance the solubility of the CNT in polar or non-polar solvents.

In this report we present a synthetic methodology for the amidation of oxidized multi-wall carbon nanotubes (MWCNT-COOH) with 4-aminobenzo-15-crown-5 ether.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

### 2.1. Synthesis of MWCNTs by Spray Pyrolysis Method

The spray pyrolysis process has been described in an earlier publication by Aguilar et al.<sup>15,16</sup> A vycor tube, used as a solution atomizer, was attached to a pneumatic system. The overall tube dimensions had an internal diameter of 0.9 cm and a length of 23 cm. A cylindrical furnace (Thermolyne 1200) with a high precision temperature controller ( $\pm 1$  °C) heated the tubing. 25 mL of toluene (Aldrich, 98.00%) and ferrocene (Aldrich, 98.00%) were placed in a glass container. Argon (99.99%, Praxair) was used as the carrier gas and it was regulated through a mass flow controller set at 5 L/min. An argon/toluene/ferrocene mixture was fed into the vycor tubing after the furnace temperature reached 900 °C.<sup>16,17</sup> The solution feed time was kept constant for 15 minutes for all experiments. Then, the black film of MWCNTs formed at the inner surface of the vycor tube was mechanically removed with a brush and washed with concentrated nitric acid for 12 hours. The as-prepared MWCNTs were analyzed in an analytical transmission electron microscope (TEM, FEI F-30) operating at 300 kV. The TEM specimens were prepared by dispersing them in acetone with the aid of an ultrasonic bath for 2 minutes. A drop of suspension was put on a lacey carbon coated Cu grid, and allowed to dry. Morphological analysis as prepared and oxidized MWCNTs was carried out by a scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM5800 LV).

### 2.2. Oxidized Multi-Wall Carbon Nanotubes (MWCNT-COOH)

To a 150 mL threaded flask, 50 mL of concentrated nitric and sulfuric acid mixture (1:3),<sup>18</sup> 0.05 grams of MWCNT were added, and sonicated (Branson Ultrasonic 1510) at 40 kHz for 8 hours. Once the reaction time was completed, the reaction mixture was diluted with deionized water and filtered through a 0.45  $\mu\text{m}$  pore size PTFE membrane. The solid was washed with deionized water, and then dried at 60 °C under reduced pressure for 24 hours. The oxidation reaction for the MWCNT is illustrated in Figure 1.

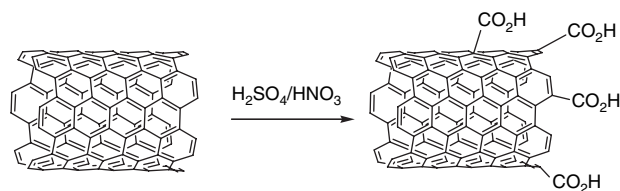


Fig. 1. Sketch showing the oxidation of carbon nanotubes.

### 2.3. Amidation Reaction to Produce Multi-Wall Carbon Nanotube Amide (MWCNT-Amide): Coupling of 4-Aminobenzo-15-Crown-5 Ether and MWCNT-COOH

A 50 mL round flask was filled with 15 mL of anhydrous dimethylformamide (DMF) as solvent and 0.010 grams of MWCNT-COOH, and then the mixture was sonicated for 5 minutes to produce well dispersed nanotubes. Next, 0.026 grams of *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) was added at room temperature, and after 30 minutes of stirring 0.0015 grams of dimethylaminopyridine (DMAP) was added to the reaction mixture as catalyst. Finally, after 10 minutes of stirring 0.035 grams of 4-aminobenzo-15-crown-5 ether was added to the reaction mixture, and the mixture was stirred for 24 hours at room temperature. The product was filtered through a 0.45  $\mu\text{m}$  pore size PTFE membrane, and the residue solid was washed with DMF and dried at room temperature under reduced pressure for 24 hours. The amidation reaction is shown in Figure 2.

The products, MWCNT-COOH and MWCNT-amide were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Perkin-Elmer Spectrum One with NaCl windows). The molecular characterization of the MWCNT-amide was carried out with direct insertion technique proposed by Chavez et al.<sup>19</sup> using a mass spectrometer (Thermo Finnigan Polaris Q).

The molecular assembly of MWCNTs was analyzed with an X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) system (Riber LDM-32), which had an analysis chamber equipped with an ion pump, an electron-energy analyzer (Mac-3) and a dual anode X-ray source. XPS data were collected using the Al  $K\alpha$  line at 1486.6 eV. The high resolution

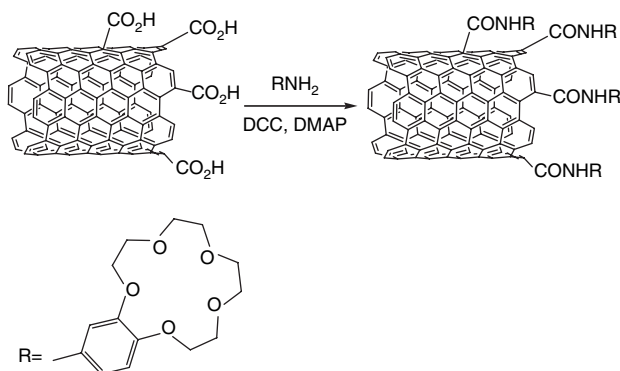


Fig. 2. Sketch showing the amidation of the oxidized carbon nanotubes.

XPS scans were completed at 0.2 eV energy steps and 1 eV resolution, while the surveys at 1 eV steps and 3 eV resolution.

The MWCNT-amide product was further imaged with an AFM (NanoWizard-II BioAFM, JPK Instruments AG, Berlin-Germany) operating in dynamic mode. The AFM scan was made using a silicon probe (ARROW™, NanoWorld, Neuchâtel-Switzerland) with Al coating on the detector side, no coating on the tip side, a tip radius of <10 nm, a nominal spring constant of 42 N/m and a nominal resonance frequency of 285 kHz. MWCNT-amides were deposited onto a clean glass microscope cover slip by drop casting the MWCNT-amide suspension and left to adhere for 60 min. Sample was then washed with distilled water and blow-dried under a flow of nitrogen. An optically clear region was chosen for the scanning analysis. The image was collected at a line scan rate of 1 Hz in ambient conditions. The AFM free oscillation amplitude was 40 nm, with set point of 80% of this free oscillation amplitude.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

In Figure 3, a TEM micrograph of the prepared MWCNTs shows the typical structure of MWCNTs, as reported in previous works.<sup>20–23</sup> With the aim of assembling the crown-ether on the nanotubes, the oxidation of the MWCNT was performed, obtaining surface carboxylic groups (see Fig. 2). Subsequently, these carboxylic groups were functionalized by the amidation reaction with 4-aminobenzo-15-crown-5 ether, yielding the MWCNT-amide (see Fig. 3). In the FT-IR spectrum of the MWCNT-COOH shown in Figure 4(a), four main absorption bands are marked. The band at 1735  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to the carbonyl group; whereas the bands at 3433, 3581 and 3608  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to hydroxyl groups in the carboxylic acid. The FT-IR spectrum belonging to the product of the reaction between the MWCNT-COOH and the 4-aminobenzo-15-crown-5 ether is shown in Figure 4(b).

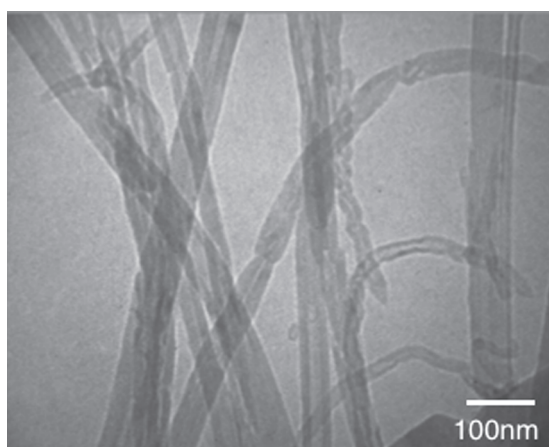


Fig. 3. TEM image of MWCNTs obtained by spray pyrolysis.

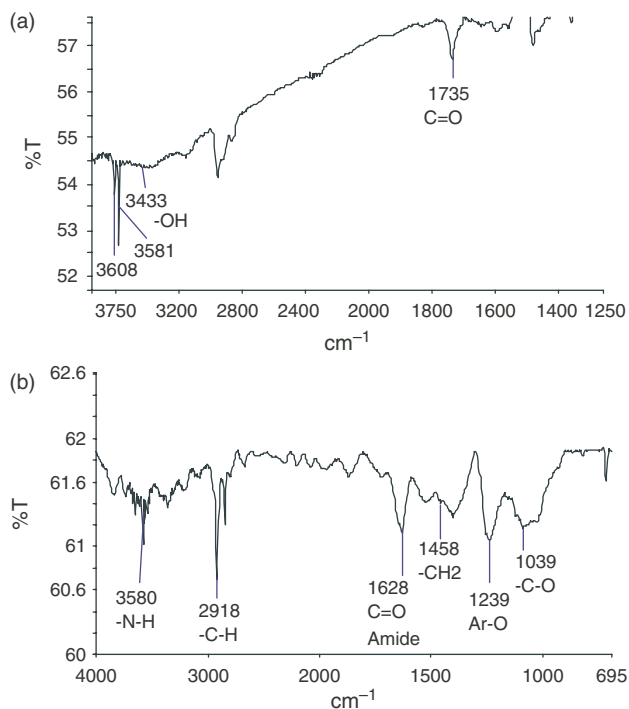


Fig. 4. FT-IR spectra: (a) MWCNT-COOH, (b) MWCNT-amide.

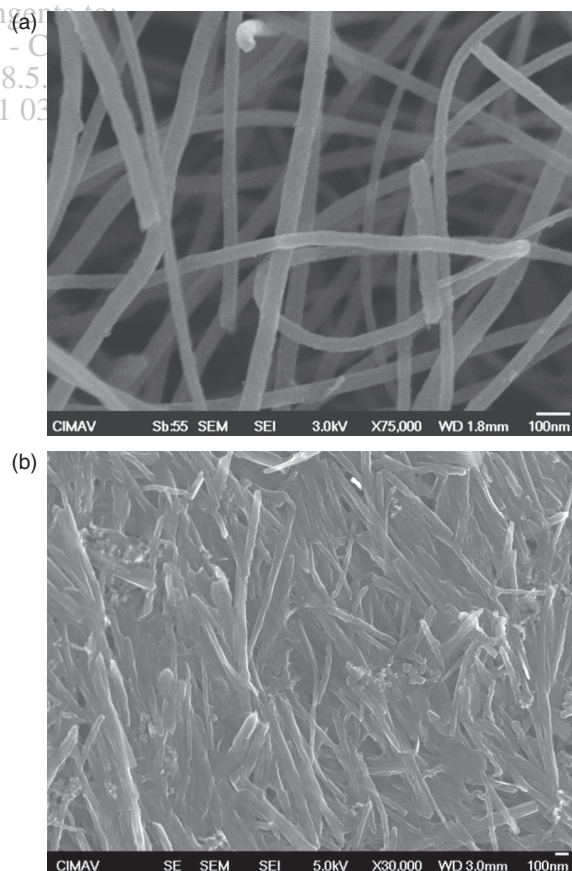


Fig. 5. SEM micrographs of the synthesized nanotubes: (a) MWCNT, (b) MWCNT-COOH.

In this spectrum six new bands are observed; the bands at 3580 and 1628  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to the N–H and C=O bonds of the amide group, respectively. The bands at 1039, 1239, 1458 and 2918  $\text{cm}^{-1}$  belonging to C–O stretch, Ar–O asymmetric stretch,  $\text{CH}_2$  bending and  $\text{sp}^3$  C–H stretch, respectively, are associated with the crown-ether.

The morphology of as prepared MWCNT can be compared to MWCNT-COOH by means of SEM micrographs shown in Figures 5(a) and (b), respectively. The irregular branched look of the MWNT-COOH in Figure 5(b) suggests strong interaction between nanotubes. These possibly strong hydrogen bond interactions are due to the presence of the carboxylic groups (COOH) on the nanotubes surface. Similar micrographs were reported by Feng et al.<sup>24</sup> The XPS spectrum of the MWCNTs in Figure 6(b) shows that the nitric acid washing process has resulted in oxidation to some degree.

The Figure 6(a) compares the C1s XPS spectra of the as prepared MWCNT with that of MWCNT-amide. A shift of the main peak to higher binding energies was clearly observed, denoting changes on the functionalized surface of the nanotubes. Figure 6(b) also shows the spectrum of the as prepared MWCNT. The spectrum is composed of a main peak with a shoulder at its high binding energy

side and a long tail. It is known that carbon nanotubes present several energy loss peaks like those due to the  $\pi$  plasmons, ranging from about 3 to 6.5 eV. Those losses translate in wide satellite peaks in the C XPS peak, contributing to the high binding energy tail structure.<sup>25</sup> The energy positions and intensities of those loss peaks depend on each particular nanotube's properties.<sup>26</sup> In our case, since we do not have the energy loss information in order to make a more accurate deconvolution of the spectrum, the peaks that are presented may be of less precision; nevertheless, it is possible to extract valuable information. The band is deconvoluted in 4 peaks, one of which is a strong slightly asymmetric peak calibrated to (A) 284.4 eV and is assigned to the graphitic carbon of the MWCNTs. The other three peaks at (B) 285.8, (C) 287.0 and (D) 289.1 eV are assigned to carbon with increasing grade of oxidation: –CO–, –C=O– and –COO– functional groups, respectively.<sup>9,27,28</sup> These carboxylic groups on the surface are the result of the purification process with  $\text{HNO}_3$  of the nanotubes after its synthesis by spray pyrolysis. Those –COOH groups help the functionalization of the CNT's. However, a more aggressive oxidation treatment as is the mixture of  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  3:1 and sonication increases the formation of –COOH groups<sup>18,29</sup> which in turn further

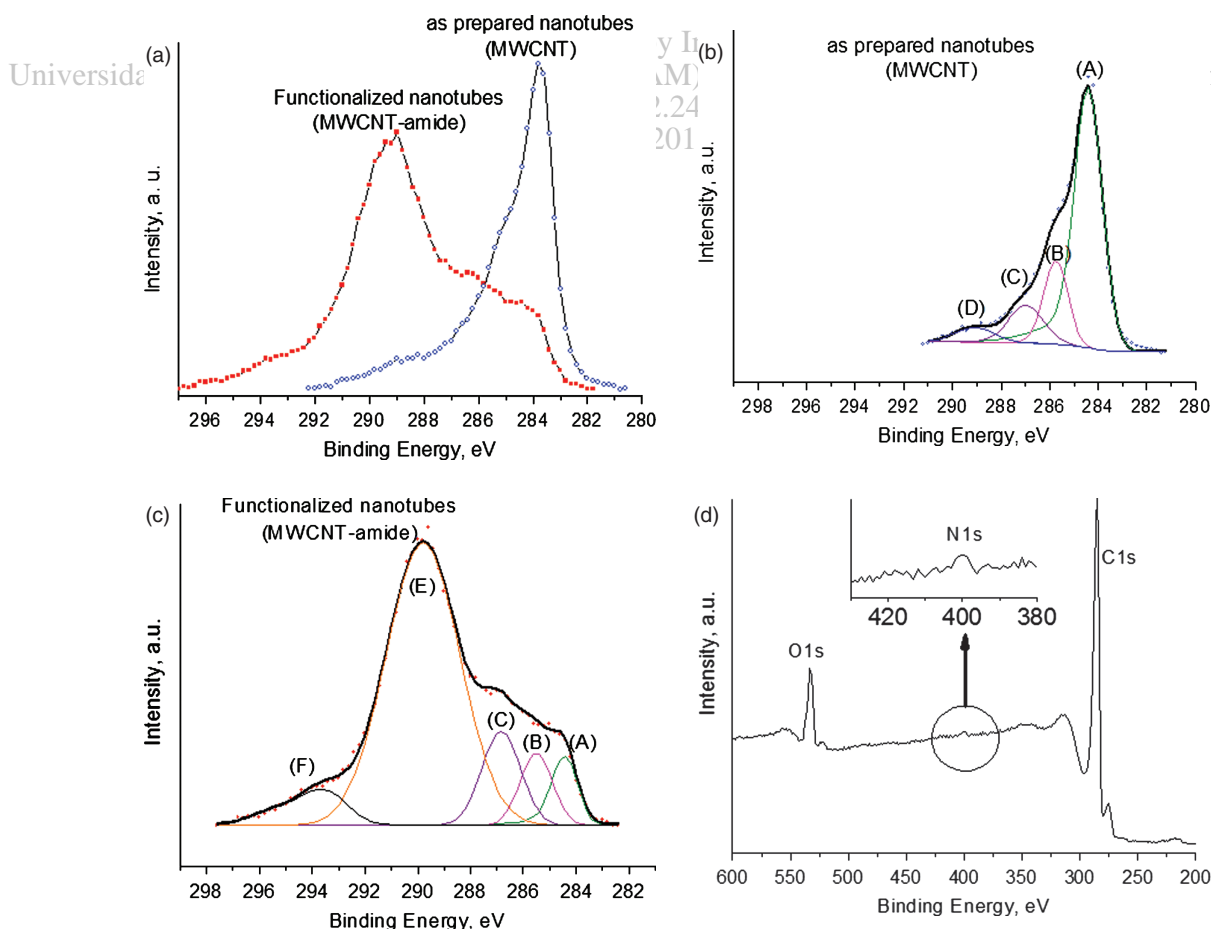


Fig. 6. XPS spectra of: (a) as prepared MWCNT and MWCNT-amide, (b) as prepared MWCNT, (c) MWCNT-amide, (d) survey of MWCNT-amide.

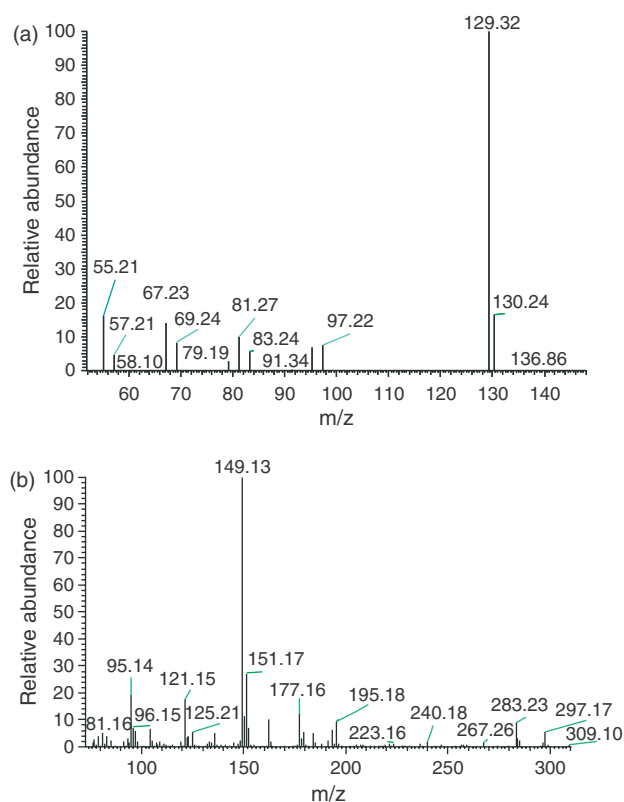


Fig. 7. Mass spectra of: (a) as prepared MWCNT, (b) MWCNT-amide.

helps the functionalization of the CNTs. Figure 6(c) shows the C1s spectrum for the MWCNT-amide that is obtained after functionalization of the MWCNT-COOH with the crown-ether precursor. The shape of this spectrum, with a dominant peak around 289.8 eV, is clearly different than the spectrum of the untreated sample, revealing the effects of the treatment. The deconvolution of this spectrum is not straightforward; the chemical shifts for C–N and C–O are similar.<sup>30</sup> We propose a contribution of several peaks already found in the MWCNT spectrum at (A) 284.4, (B) 285.5 and (C) 286.8 eV. The main peak (E) at 289.8 eV has a FWHM of  $\sim 3.2$  eV which is at least 1.3 eV wider than the other peaks. We propose that this peak is formed by contributions of signals from the crown and amide type carbons,<sup>30</sup> which were produced by the amidation reaction, and a small contribution of the remaining surface –COO– groups.<sup>31–33</sup> In the case of the wide peak (F) centered around 294 eV, we suggest that the major contribution for this peak comes from energy losses, mainly from the (E) peak, rather than different carbon species' XPS bands. In general, we draw attention to the fact that the main carbon signal in the MWCNT-amide spectrum comes from carbon species different than those found in the as prepared MWCNTs, clearly indicated by its  $\sim 5$  eV higher binding energy; a region where amide groups on carbon nanotubes have previously been reported.<sup>31</sup> Figure 6(d)

shows the survey XPS spectrum for the same functionalized sample. The band of N1s at 400 eV is observed,

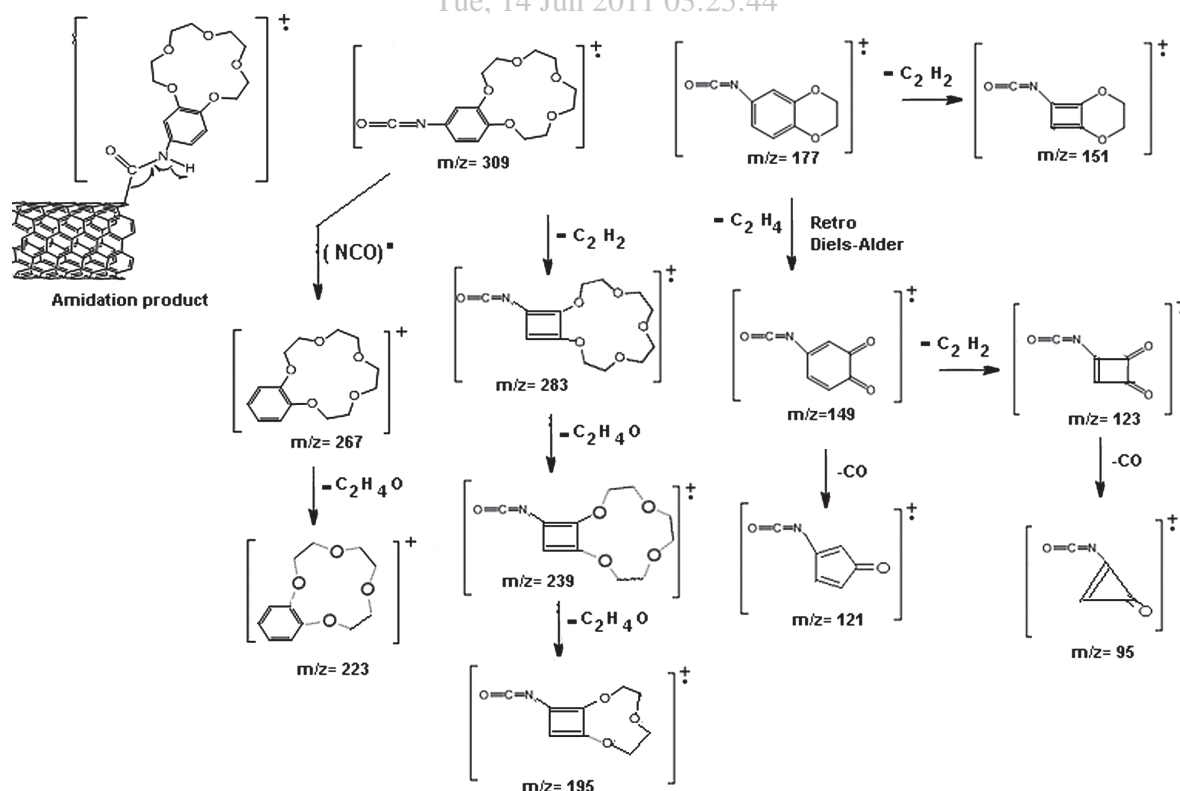


Fig. 8. Ionic fragments observed in the mass spectrum of MWCNT-amide.

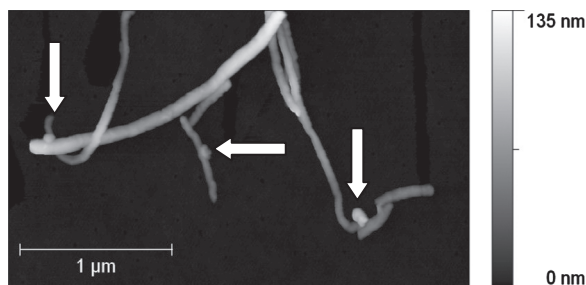


Fig. 9. AFM image of MWCNT-amide.

which supports our fore mentioned proposal. Figures 7(a and b) show the mass spectra of the as prepared MWCNT and MWCNT-amide, respectively. In the mass spectrum corresponding to the amidation product (Fig. 7(b)), ions having  $m/z$  ratio of 309, 283, 267, 195, 177, 151, 149, 121 and 95 among others were observed; these ionic fragments were not found in the corresponding mass spectrum for the MWCNT (Fig. 7(a)). In particular, in the light of the formation of the main fragment at  $m/z = 149$  belonging to the MWCNT-amide product (Fig. 8), we propose that this fragment occurs via an initial acyl rupture, in the union of the carbonyl group of the amide with the nanotube, followed by loss of one hydrogen atom, producing a stable isocyanate ion at  $m/z = 309$  (Fig. 8). This isocyanate ion is fragmented according to the common fragmentation pattern observed for crown-ethers in the mass spectrometry, losing consecutively three  $C_2H_4O$  fragments and producing the radical cation at  $m/z = 177$ , which undergoes a typical retro Diels-Alder fragmentation extruding neutral ethylene  $C_2H_4$  to produce the ion at  $m/z = 149$ . The proposed mass fragmentation pattern for the amidation product is in close agreement with those reported for other benzo-crown ethers.<sup>34–36</sup> A detailed description of the mass fragmentation process for the amidation product is proposed in Figure 8. These results further support our FTIR and XPS interpretation.

The Figure 9 shows an AFM height image (height scale on the right color bar) of  $3 \mu\text{m} \times 1.7 \mu\text{m}$  area on the glass surface accommodating scattered and bundled MWCNTs of various diameter. In the image three bulky bead like clusters (marked with arrows) corresponding to 4-amidobenzo-15-crown-5 ether dotting the MWCNT surfaces can be seen. Similar AFM image for single wall carbon nanotubes functionalized with 2-aminomethyl-18-crown-6 ether is reported by Kahn et al.<sup>33</sup> This evidence further supports that the molecular assembly of the 4-aminobenzo-15-crown-5 ether with the MWCNT-COOH has produced the MWCNT-4-amidobenzo-15-crown-5 ether.

#### 4. CONCLUSIONS

In this work the synthesis of the MWCNT-amide using mild reaction conditions was accomplished. The

functionalization was evidenced by the FTIR, XPS and AFM measurements, where the expected amide functional groups were found. Since the mass spectra of the as prepared nanotubes MWCNT, as well as the functionalized MWCNT-amide, showed characteristic fragments, specifically those corresponding to the 4-amidobenzo-15-crown-5, we conclude that mass spectrometry is a valuable analytical tool that can aid in the determination of the carbon nanotubes functionalization, specifically in the case of the amidation of oxidized carbon nanotubes by amino crown ethers.

**Acknowledgments:** We thank the participation of the technicians: I. Gradilla, W. Antúnez, J. Díaz and C. Ornelas. Thanks to A. Susarrey and Marco Lazzarino for the AFM image. This work was supported by the Universidad Autónoma de Baja California (UABC) 3864, PAPIIT IN102509-3, PAPIIT IN114209, CONACyT 83275 and European Commission-FP6 (BINASP) - SSA 011936. We thank LINAN-IPICyT for access to TEM facilities and Laboratorio NacionaI de Nanotecnología, located at CIMAV México for let use the facilities.

#### References and Notes

1. K. Balasubramanian and M. Burghard, *Small* 1, 180 (2005).
2. S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* 35, 1105 (2002).
3. Y. Sun, K. Fu, Y. Lin, and W. Huang, *Acc. Chem. Res.* 35, 1096 (2002).
4. W. Huang, Y. Lin, S. Taylor, J. Gaillard, A. M. Rao, and Y. Sun, *Nano Lett.* 2, 231 (2002).
5. A. Merkoçi, M. Pumera, X. Llopis, B. Pérez, M. Del Valle, and S. Alegret, *Trends in Analytical Chemistry* 24, 826 (2005).
6. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, *Science* 287, 622 (2000).
7. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 7017 (1967).
8. R. M. Izatt, K. Pawlak, and J. S. Bradshaw, *Chem. Rev.* 91, 1721 (1991).
9. J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, and M. Meyyappan, *Nano Lett.* 3, 929 (2003).
10. A. Merkoçi, M. Pumera, X. Llopis, B. Pérez, M. Del Valle, and S. Alegret, *Trends in Analytical Chemistry* 24, 826 (2005).
11. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, and M. Prato, *Chem. Rev.* 106, 1105 (2006).
12. H. Xia, Q. Wang, and G. Qiu, *Chem. Mater.* 15, 3879 (2003).
13. Y. Xing, L. Li, C. C. Chusuei, and R. V. Hull, *Langmuir* 21, 4185 (2005).
14. A. Koshio, M. Yudasaka, M. Zhang, and S. Iijima, *Nano Lett.* 1, 361 (2001).
15. A. M. Valenzuela Muñoz, Y. Verde, M. Miki Yoshida, and G. Alonso Nuñez, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8, 12 (2008).
16. A. Aguilar-Elguézabal, W. Antúnez, G. Alonso, F. P. Delgado, F. Espinosa, M. Miki-Yoshida, *Diam. Relat. Mater.* 15, 1329 (2006).
17. M. Su, B. Zheng, and J. Liu, *Chem. Phys. Lett.* 322–5, 321 (2000).
18. Y. L. Zeng, Y. F. Huang, J. H. Jiang, X. B. Zhang, C.-R. Tang, G. L. Shen, and R. Q. Yu, *Electrochem. Commun.* 9, 185 (2007).
19. D. Chávez, A. Ochoa, D. Madrigal, M. Castillo, K. Espinoza, T. González, E. Vélez, J. Meléndez, J. D. García, and I. A. Rivero, *J. Comb. Chem.* 5, 149 (2003).
20. J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, S. Jiménez-Sandoval, and M. Avalos-Borja, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8, 6509 (2008).

21. W. Antúnez-Flores, A. M. Valenzuela-Muñiz, P. Amézaga-Madrid, G. Alonso-Núñez, Y. Verde, R. Martínez-Sánchez, and M. Miki-Yoshida, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 6451 (2008).
22. M. Valenzuela-Muñiz, Y. Verde, M. Miki-Yoshida, and G. Alonso-Núñez, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 6456 (2008).
23. D. H. Galván, A. Aguilar-Esguezabal, and G. Alonso, *Opt. Mater.* **29**, 140 (2006).
24. L. Feng, H. Li, F. Li, Z. Shi, and Z. Gu, *Carbon* **41**, 2385 (2003).
25. G. Soto, *Mater. Lett.* **49**, 352 (2001).
26. R. Kuzuo, M. Terauchi, and M. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1484 (1992).
27. S. Suzuki, Y. Watanabe, T. Ogino, S. Heun, L. Gregoratti, A. Barinov, B. Kaulich, M. Kiskinova, W. Zhu, C. Bower, and O. Zhou, *Phys. Rev. B* **66**, 035414 (2002).
28. H. Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W. R. Salaneck, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, and R. H. Friend, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8116 (1999).
29. F. Avilés, J. V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado, *Carbon* **47**, 2970 (2009).
30. A. Felten, C. Bittencourt, J. J. Pireaux, G. Van Lier, and J. C. Charlier, *J. Appl. Phys.* **98**, 074308 (2005).
31. B. Ruelle, A. Felten, J. Ghijsen, W. Drube, R. L. Johnson, D. Liang, R. Erni, G. Van Tendeloo, S. Peeterbroeck, P. Dubois, T. Godfroid, M. Hecq, and C. Bittencourt, *Micron* **40**, 85 (2009).
32. B. Ruelle, S. Peeterbroeck, R. Gouttebaron, T. Godfroid, F. Monteverde, J. P. Dauchot, M. Alexandre, M. Hecq, and P. Dubois, *J. Mater. Chem.* **17**, 157 (2007).
33. M. Kahn, S. Banerjee, and S. Wong, *Nano Lett.* **2–11**, 1215 (2002).
34. J. C. Lockhart, *Org. Mass Spectrom.* **17**, 584 (1982).
35. H. Gleispach and H. J. Leis, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.* **24**, 163 (1996).
36. K. B. Reiche, I. Starke, E. Kleinpeter, H. J. Holdt, K. Pihlaja, P. Oksman, and V. Ovcharenko, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **13**, 449 (1999).

Received: 30 November 2009. Accepted: 8 April 2010.

Delivered by Ingenta to:  
Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) - Central Información Científica y Humanística  
IP : 132.248.5.2  
Tue, 14 Jun 2011 03:25:44

## Side-Wall Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with *t*-Butyl Diazoacetate

Eduardo Rogel-Hernández,<sup>1,2,\*</sup> Gabriel Alonso-Nuñez,<sup>2</sup> Juan P. Camarena,<sup>1,2</sup> Heriberto Espinoza-Gómez,<sup>1</sup> Gerardo Aguirre,<sup>3</sup> Francisco Paraguay-Delgado<sup>4</sup> and Ratnasamy Somanathan<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Calzada Universidad 14418, Parque Industrial Internacional, C. P. 22390, Tijuana, B.C. México. E-mail: eduardorogel60@uabc.edu.mx

<sup>2</sup> Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Km 107 Carretera Tijuana-Ensenada, C. P. 22860, Ensenada, B.C. México.

<sup>3</sup> Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Industrial s/n, Mesa de Otay, C. P. 22500, Tijuana, B.C. México.

<sup>4</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, C.P. 31109, Chihuahua, Chih. México.

Received June 14, 2010; accepted October 6, 2010

**Abstract.** The covalent functionalization of multiwall carbon nanotubes (MWCNT) and its characterization techniques are reported. MWCNT were functionalized with tert-butyl diazoacetate to give methano-bridged ester group. Functionalized carbon nanotube by ester and its hydrolyzed carboxylic acid were characterized by high resolution electron microscope techniques, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) to study the shape a structure and fast Fourier transform infrared (FT-IR) to evaluate types of binding.

**Keywords:** functionalization, multi-walled carbon nanotubes, ester-Multi-walled carbon nanotubes, methano-bridged ester.

**Resumen.** Se reporta un método de funcionalización covalente para nanotubos de carbono de multicapas y su respectiva caracterización de la superficie. Los nanotubos de carbono con un puente de metano y grupos éster es funcionalizado con diazoacetato de *tert*-butilo. El material funcionalizado se caracterizó por técnicas de microscopía electrónica de alta resolución en sus modalidades de barrido y transmisión, también se uso espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier para evaluar los enlaces generados.

**Palabras clave:** funcionalización, nanotubos de carbono de multipared, nanotubos de pared Multiple-éster, éster-puente de metano.

### Introduction

Since carbon nanotubes (CNTs) was discovery in 1991 by Iijima [1], start great attention to study nanomaterials in recent years start engage different fields due to their great potential in most of the new applications opening new areas for industry innovation. As we know CNTs shows an important group of nanoscale materials because of their unique structural, mechanical, and electronic properties. Several applications of single walled (SWCNTs) and multiwalled (MWCNTs) have been investigated, including their useful in areas of the materials as membranes [2], nanosensors [3], biosensors [4], batteries [5] and electronic devices [6]. Recently exploration of the biological and medical applications of CNTs has become a rapidly expanding field of research. In particular, the uses of CNTs as carriers of biologically active molecules are study, such as drug delivery [7]. Chemically functionalized CNTs have shown promise in tumor targeted accumulation in mice and exhibited biocompatibility, excretion and little toxicity [8]. Hence, there is a demand for side wall derivatives CNTs, to which become biologically active molecules and it can be covalently attached.

Most of the functionalization reactions reported in the literature are based on the esterification and amidation of nanotube-bound with carboxylic acid group [9-11]. One of the major milestones in the emerging area of nanotube chemistry was the development of an oxidation process for CNTs involving ex-

tensive ultrasonic treatment in a mixture of concentrated nitric and sulfuric acid. Such drastic conditions lead to the opening of the tube caps as well as the formation of holes in the sidewalls, followed by an oxidative etching along the walls. The final products are fragments of nanotubes and this process generate without control abundance functional groups [12]. Holzinger et al. [13] reported the sidewall functionalization of SWCNTs by cycloaddition of nitrenes to produce alcoxycarbonylaziridino-SWCNTs at 160°C. Based on the wealth chemistry of carboxylic acid group, the functionalized carbon nanotubos containing carboxylic acid groups can thus extended nanotubos chemistry, and maybe promising to prepare for example the mixing compatibility with polymers [14].

The aim of this work was to develop a mild condition to functionalize a MWCNT along sidewall of carbon nanotubes adhered with carboxylic acid groups. Carboxylic acid can react with many chemicals compounds, such as alcohols, amines, isocyanates and other biologically active molecules with different sizes.

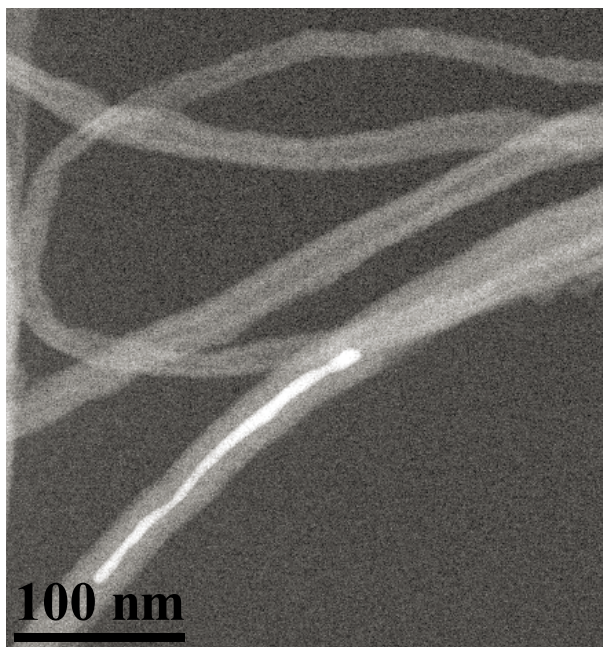
### Results and discussion

Methano-bridged [60] fullerenes are a class of the mostly extensively studied fullerene derivatives because of their synthetic availability while maintaining the characteristic properties of [60] fullerene. Isaacs et al. [15] developed a simple method to syn-

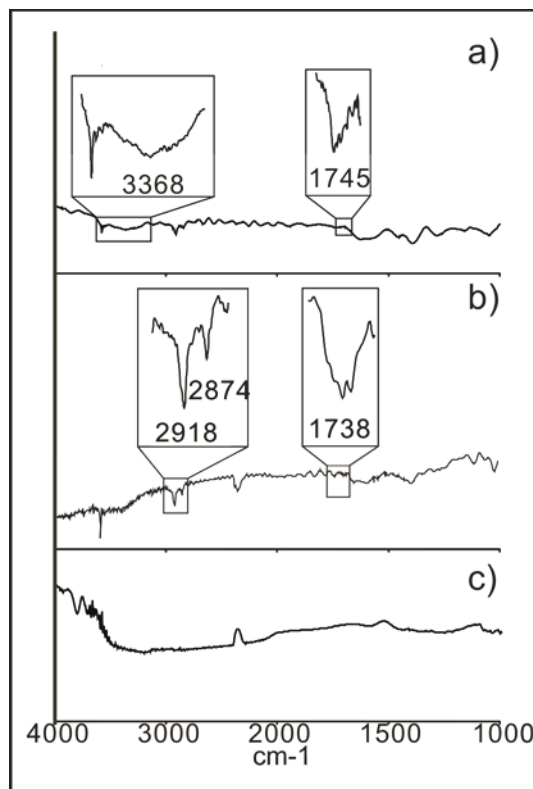
thesize methano-bridged fullerenes by reaction with alkyl diazoacetates. Using the same technique we derivatized CNTs using tert-butyl diazoacetate to give methano acetate bridged with CNT.

Figure 1 shows the TEM micrograph as MWCNT were prepared by spray pyrolysis technique, it can be notice the side wall is clear, these types of CNTs was used for functionalized purpose. The number of walls changes among them between 50 and 70 layers.

Figures 2a, 2b and 2c show FT-IR spectra from, cleavage of protecting group of the methano bridged, methano bridged ester, and as grown MWNT, respectively. The FT-IR spectra confirm that MWNT reacted chemically with t-butyl diazoacetate after reflux process. Figure 2c shows signal peaks from pristine as grown MWNTs, this spectra shows clearly the comparison among the functionalized nanotubes at different stages. For the MWNT-ester (Figure 2b), three main peaks were observed. The peak at  $1738\text{ cm}^{-1}$  corresponds to carbonyl stretching COOtBu; then the others two peaks, at  $2874$  and  $2918\text{ cm}^{-1}$ , indicates  $\text{sp}^3$  carbon-hydrogen stretching. In the case of MWCNT-COOH (Figure 2a), can be notice evidently two signals, one of them a broad absorption at  $3368\text{ cm}^{-1}$  indicates OH stretching frequency of COOH and at  $1745\text{ cm}^{-1}$  indicates carbonyl stretching in COOH. Morphology of functionalized CNTs was studied by electron microscopy techniques in scanning and transmission mode shows generally the tubular structure of carbon nanotubes, it is well retained after functionalization, showing the method is a mild condition. Figure 3 shows SEM images at low and high magnification respectively, it can be observe the CNTs do not suffer damage after the functionalization process, Figure 3a shows a typical morphology of CNTs, they remains uniform, at higher magnification Figure 3b, the image shows a few conglomeration on the surface which was adhered on



**Fig. 1.** TEM image from MWCNTs as obtained by spray pyrolysis technique.

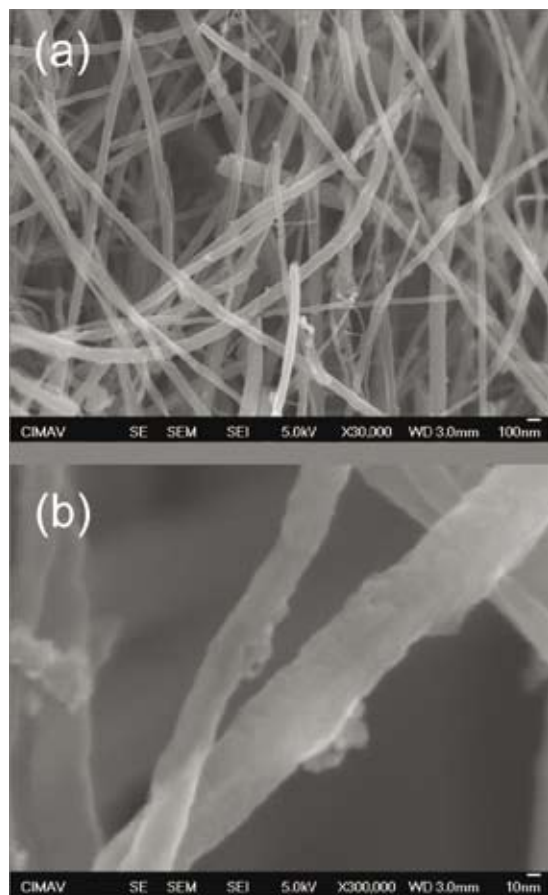


**Fig. 2.** FT-IR spectra of functionalized MWCNT: (a) nanotube-CHCOOH (b) nanotube-CHCOO-t-Bu and (c) pristine CNTs.

the carbon nanotube. Figure 4a shows TEM micrographs there are a small particles affix on the surface of CNTs, they were clearly identified in the dark field image mode as show in the Figure 4b this image was acquired with High Angle Annular Dark Field (HAADF) detector, these are a conglomerate of particles and the diameter size are around 40 nm in average; the conglomerate particles can be notice clearly on the Figure 4c, each particle is less than 5 nm. This micrograph shows the iron in the middle of the tube, it is coming from the ferrocene catalyst used for CNTS synthesis [16]. The Figure 4d shows selected area electron diffraction, it can be notice symmetrical intensity spots and rings. The near close to the center symmetric spots belongs to  $3.4\text{ \AA}$  interplanar distance (IP), then the first ring belong to  $2.05\text{ \AA}$  IP, then the next symmetric spots belongs to  $1.7\text{ \AA}$  IP and second ring belongs to  $1.16\text{ \AA}$  IP, these values belongs to carbon graphite. Finally the Figure 4e shows high resolution image of MWCNT, it can be notice de distance between layers, this image shows internal radio of the 10 nm and external radio of 50 nm. At the same image we can see the CNT layers are in good condition, they are not suffering damage by this way functionalization process.

## Conclusions

We have described the functionalization of multi-wall carbon nanotubes with tert-butyl diazoacetate and subsequent cleavage of the ester group. The carbon nanotubes functionalized were



**Fig. 3.** SEM Micrographs of MWCNT functionalized by ester (a) low magnification, (b) high magnification. They show material adhered on the CNTs.

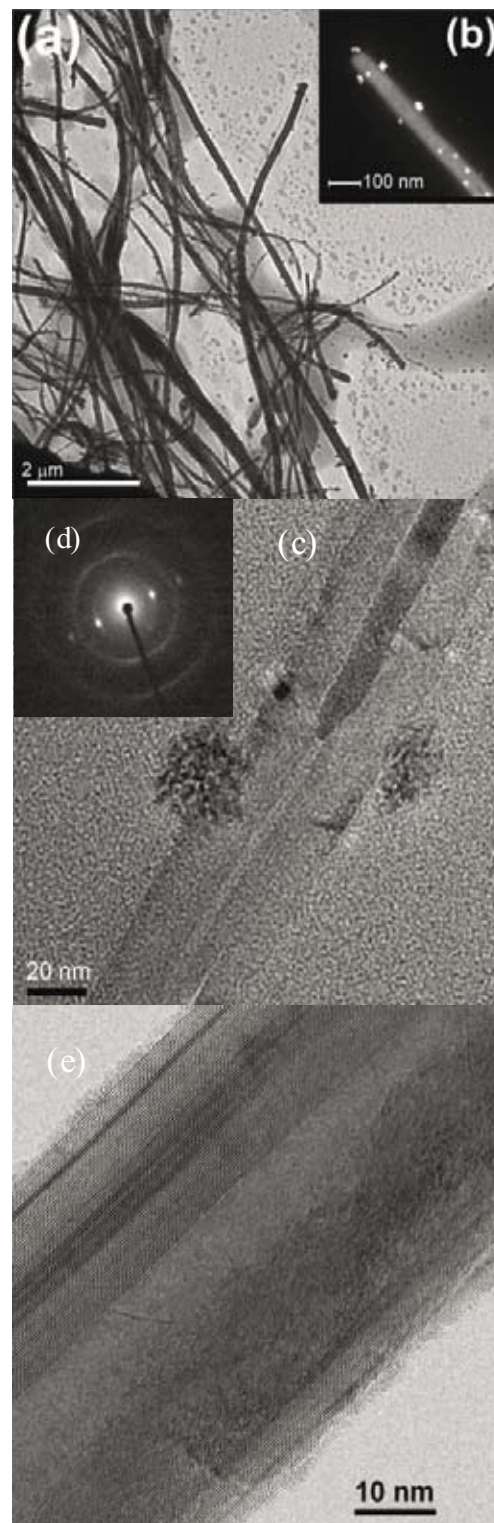
fully characterized by a combination of Analytical technical. HRTEM and HRSEM show the presence of ester group a long of the carbon nanotubes. The FT-IR spectroscopy reveals the presence of ester group and the carboxylic acid, which is assumed the assembly of carbon nanotubes. We have demonstrated this reactive is a good method to functionalize carbon nanatubes with chemical and biological compounds.

### Experimental

Ferrocene (Sigma-Aldrich, 98%) and *tert*-butyl diazoacetate (Sigma-Aldrich) were used without further purification. Solvents were purified by standard methods. Boron Tribromide (Aldrich) solution was prepared in dichloromethane (1 M). Infrared spectra were recorded with NaCl disks on a Perkin-Elmer Spectrum One spectrophotometer, Transmission Electron micrographs were obtained using a JEOL 2010F analytical TEM microscope operated at 200kV and JEOL JSM7401F SEM with cold cathode field emission gun.

### Preparation of multi walled carbon nanotubes

MWCNTs were synthesized by spray pyrolysis technique using toluene/ferrocene mixture in a heated Vycor tube as it was de-



**Fig. 4.** TEM Micrographs of functionalized MWCNT by ester: (a) low magnification (b) HAADF, (c) high magnification, (d) diffraction pattern and (e), high resolution TEM.

scribed by Alonso Núñez et al. [17], dimension of the tube are 9 mm diameter and 230 mm length connected to a pneumatic system acting as solution atomizer. The tube was heated by a cylindrical furnace (Thermolyne 1200) with a high precision

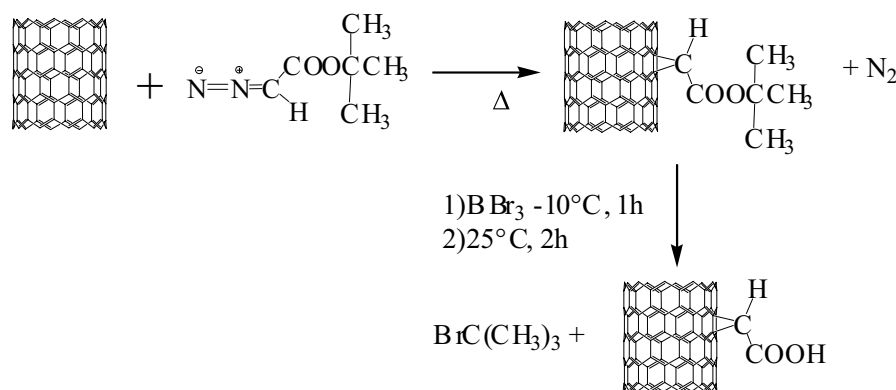


Fig. 5. Synthesis of MWCNT-ester and cleavage of the ester group.

temperature controller ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). A mixture of 25 mL of toluene (Aldrich, 99.8%) and 1.0 g of ferrocene was fed for 15 min into the tube using argon (Praxair, 99.99%) as carrier gas after the temperature had stabilized at  $900^\circ\text{C}$ . The flow rate was regulated by a mass flow controller to be  $83.3\text{ cm}^3/\text{s}$ . The black film of MWCNTs were formed at the inside surface of the Vycor tube, it was removed mechanically by scraping and observed by electron microscopes. For TEM the specimens were prepared by dispersing the carbon film in acetone and sonicated it for 2 min. Then a drop of the suspension was put onto a Cu grid coated with a holey carbon film and allowed to dry in air; the TEM micrograph is show in the Figure 1.

### Functionalization of carbon nanotubes

It was carried out following a methodology similar to that established by Isaacs *et al.* [15] (Figure 5). In a typical experiment, 10 mg of MWCNTs were dispersed in toluene (previously purified under NaH). This suspension was sonicated for 3 min and then it was added with *tert*-butyl diazoacetate (50  $\mu\text{L}$ ), the reaction mixture was place to reflux for 24 h. The reaction mixture was filtered and washed with toluene and drying over vacuum. The structural change resulting material was characterized by electron microscopy and spectroscopy FT-IR techniques.

### Cleavage of protecting groups

The cleavage of protecting groups of the methano-bridged MWNT was carried out following a methodology similar to reported by Arthur M. Felix [18] (Figure 5). In a typical procedure, a MWCNT-ester (9 mg) was added in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and dispersed it by sonication (3 min) then it was cooled at  $-10^\circ\text{C}$  and 5 mL of 1M  $\text{BBr}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added dropwise with constant stirring. After that, it was remaining at  $-10^\circ\text{C}$  for 1 h more and then the temperature was increase up to  $25^\circ\text{C}$  and it remaining for 24 h. The reaction was finished by careful dropwise addition of water. The product was filtered and washed with water and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and the material was dry under vacuum. The resulting changes in the CNTs were characterized by spectroscopy FT-IR.

### Acknowledgements

We are gratefully thanks to the academic technicians W. Antunez and C. Ornelas from the Laboratorio Nacional de Nanotecnología located at CIMAV, Chihuahua, México, E. Flores from CNyN. Thanks to the Universidad Autónoma de Baja California (UABC) for financial support under the project 3864 and Project PAPIT-DGAPA IN102509-3.

### References

- Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
- Hinds, B.J.; Chopra, N.; Rantell, T.; Andrews, R.; Gavalas, V.; Bachas, L.G. *Science* **2004**, *303*, 62-65.
- Goldoni, A.; Larciprete, R.; Petaccia, L.; Lizzit, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11329-11333.
- Wang, J.; Musamech, M.; Lin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2408-2409.
- Che, G.; Lakschmi, B.B.; Fisher, E.R.; Martin, C.R. *Nature* **1998**, *393*, 346-349.
- Liang, W.; Bockrath, M.; Bozovic, D.; Hafner, J.H.; Tinkham, M.; Park, H. *Nature* **2001**, *411*, 665-669.
- Blanco, A.; Kostarelos, K.; Prato, M. *Curr. Opin. Chem. Bio.* **2005**, *9*, 674-679.
- Liu, Z.; Chen, K.; Davis, C.; Sherlock, S.; Cao, Q.; Chen, X.; Dai, H. *Cancer Res.* **2008**, *68*, 6652-6660.
- Wong, S.S.; Woolly, A.T.; Joselevich, E.; Cheung, C.L.; Lieber, C.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8557-8558.
- Coleman, K.S.; Bailey, S.R.; Fogden, S.; Green, M.L.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8722-8723.
- Zhao, C.; Ji, L.; Liu, H.; Hu, G.; Zhang, G.; Zhang, S.; Yang, M.; Yang, Z. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 4394-4398.
- Zhang, J.; Zou, H.; Qing, Q.; Yang, Y.; Li, Q.; Liu, Z.; Guo, X.; Du, Z. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3712-3718.
- Holzinger, M.; Vostrowsky, O.; Hirsch, A.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Weiss, R.; Jellen, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4002-4005.
- Hill, D.E.; Lin, Y.; Rao, A.M.; Allard, L.F.; Sun, Y.P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9466-9471.
- Isaacs, L.; Wehring, A.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1231-1250.
- Lara-Romero, J.; Alonso-Núñez, G.; Jiménez-Sandoval, S.; Avalos-Borja, M. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 6509-6512.
- Alonso-Núñez, G.; Lara-Romero, J.; Paraguay-Delgado, F.; Sanchez-Castañeda, M.; Jiménez-Sandoval, S. *J. Exp. Nanosci.* **2010**, *5*, 52-60.
- Felix, A. M. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1427-1429.