

# Получение аминогрупп на поверхности УНТ с помощью Z-Gly-OH и формальдегида без использования растворителя

А.С. Горшкова<sup>1</sup>, М.В. Горшков<sup>1</sup>, В.С. Павельев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское шоссе 34а, Самара, Россия, 443086

## Аннотация

Данная работа представляет собой модификацию метода получения аминогрупп на поверхности УНТ с использованием Z-Gly-OH в отсутствие растворителя. В частности, предлагается использовать раствор формальдегида, что увеличит площадь соприкосновения функционализирующих веществ с поверхностью углеродных нанотрубок и, таким образом, уменьшит сложность выполнения функционализации. Дополнительными преимуществами данного метода являются отсутствие разрушения кристаллической решетки в процессе функционализации и возможность проведения реакции в отсутствие специального оборудования.

## Ключевые слова

Углеродные нанотрубки, ковалентная функционализация, 1,3-диполярное циклоприсоединение, амидирование

## 1. Введение

Получение аминогрупп на поверхности углеродных нанотрубок (УНТ) является актуальной задачей в области химии полимеров, при создании сенсоров качественного состава вещества, а также устройств электроники и фотоники. Особо остро стоит необходимость в создании безотходных методов функционализации УНТ, после которых не требуется дальнейшая очистка получаемого сырья от растворителя и катализатора.

В данной работе описывается модификация реакции с Z-Gly-OH без использования растворителя с использованием формальдегида. Так, использование раствора формальдегида избавляет от необходимости контроля равномерности покрытия функционализирующих веществ (в случае присутствия молекул параформальдегида с большой молекулярной массой), приводит к увеличению количества аминогрупп на поверхности нанотрубок, а также предотвращает появление непрореагировавших остатков продуктов реакции, которые впоследствии сложно удалить.

## 2. Описание эксперимента

Для эксперимента были взяты одностенные углеродные нанотрубки 95% фирмы Timesnano с длиной 5-30 мкм и диаметром 1-2 нм, аминокислота N –бензилоксикарбонилглицин (Z-Gly-OH) 98+% фирмы Alfa Aesar и параформальдегид 95% фирмы Loba Chemie Pvt. Ltd.

Далее был подготовлен раствор формальдегида. Для этого параформальдегид (30 мг) был помещен в этанол и выдержан при температуре 80-100°C в течение 10 часов с использованием обратного холодильника ввиду образования в ходе реакции полуацетала формальдегида.

Затем в раствор были помещены аминокислота Z-Gly-OH (5 мг) и углеродные нанотрубки (5 мг). При подготовке раствора к функционализации этанол был медленно выпарен. Функционализация проводилась при температуре 230°C в течение 3 часов. Далее нанотрубки были профильтрованы и высушены.

Исследования полученных углеродных нанотрубок проводились на ИК – спектрометре Nicolet iS50 с использованием приставки ATR.

### 3. Результаты

На поверхности УНТ были сформированы химические группы, имеющие структуру, аналогичную бензилкарбонату и пирролидину. Был проанализирован спектр функционализированных УНТ на наличие колебаний, свидетельствующих о наличии данных функциональных групп (Рисунок 1).

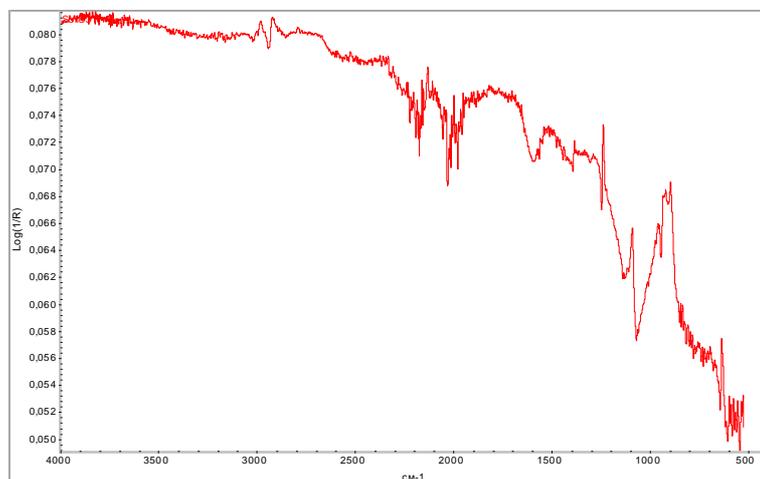


Рисунок 1: ИК-спектр функционализированных УНТ

Колебания в области  $3300\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии N-H<sub>2</sub> группы. Пик  $2900\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям углерода в состоянии  $sp^3$  и  $sp^2$  гибридизации. В области  $2000\text{ см}^{-1}$  находится пик, соответствующий колебанию группы C=O. Пик  $1600\text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям N-H<sub>2</sub> группы. В области  $1200\text{ см}^{-1}$  наблюдаются деформационные колебания групп C-O-C и N-H.

### 4. Заключение

В результате работы были получены углеродные нанотрубки, функционализированные аминогруппами. Выходное количество функционализированных нанотрубок зависит преимущественно от распределения функционализирующих веществ в объеме сухой смеси, а также пропорции исходных реагентов. Был сделан вывод, что на результат функционализации значительно влияет размер молекул параформальдегида, таким образом, в случае крупных молекул необходимо дополнительно получать формальдегид (или полуацеталь формальдегида, как в рассмотренном случае). Результаты, представленные в данной работе, можно использовать в химии полимеров для получения прочных эластичных пленок, как чувствительный слой сенсоров инфракрасного излучения, а также как чувствительный элемент газовых сенсоров с селективностью к газам NO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>.

### 5. Литература

- [1] Conceicao Paiva, M. Controlled Functionalization of Carbon Nanotubes by a Solvent-free Multicomponent Approach / M. Conceicao Paiva, F. Simon, R.M. Novais, T. Ferreira, M.F. Proenca, W. Xu // *AcsNANO*. – 2010. – Vol. 4(12). – P. 7379-7386.
- [2] Araujo, R.F. Functionalization of Carbon Nanofibers by 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions and Its Effect on Composite Properties / R.F. Araujo, M.C. Paiva, M.F. Proenca, C.J.R. Silva // *Compos. Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 67. – P. 806-810.
- [3] Paiva, M.C. Organic Functionalization of Carbon Nanofibers for Composite Applications / M.C. Paiva, R.M. Novais, R.F. Araujo, K.K. Pederson, M.F. Proenca, C.J.R. Silva, C.M. Costa, S. Lanceros-Mendez // *Polym. Composite*. – 2010. – Vol. 31. – P. 369- 376.