

Questo mese vorrei occuparmi di un particolare argomento di interesse applicativo in varie discipline, e cioè dei cosiddetti “carbon nanotubes”, o CNTs. Sin dalla loro scoperta negli anni Sessanta, e particolarmente negli ultimi anni, questi nanomateriali composti da uno (single walled NTs, SWNTs) o più strati (multi-walled NTs, MWNTs) sono stati ampiamente studiati per le loro proprietà elettroniche, meccaniche e strutturali e per le loro potenziali applicazioni nanotecnologiche.

I CNTs richiedono la funzionalizzazione della loro struttura grafica cilindrica, sia per attribuire loro interessanti proprietà applicative (ad esempio, coniugazione con biomolecole per applicazioni diagnostiche e farmaceutiche), sia più semplicemente per migliorarne le proprietà chimico fisiche. Mentre infatti i CNTs non funzionalizzati sono praticamente insolubili in qualsiasi solvente, un'appropriata funzionalizzazione covalente delle pareti (f-CNTs), oppure un'interazione non covalente esterna (assorbimento, wrapping) del nanotubo cilindrico, oppure il riempimento della cavità interna del nanotubo stesso (filling) possono renderlo compatibile con una o più classi di solventi.

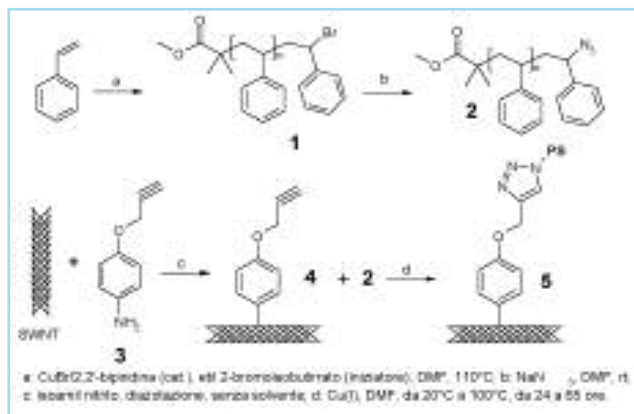
Una review recente (D. Tasis *et al.*, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 1105) descrive con dovizia di particolari la chimica dei CNTs, rispetto alla formazione di derivati covalenti e non-covalenti. Fra i derivati più interessanti vi sono quelli che supportano sulla parete esterna dei CNTs strutture polimeriche, la cui natura prevarrà poi nel definire le caratteristiche del materiale risultante: ad esempio, CNTs funzionalizzati con polistirene diverranno solubili in solventi lipofili e resteranno insolubili in solventi per cui il polistirene non ha affinità.

La connessione fra il nanotubo e il polimero può avvenire usando il metodo “grafting in”, cioè facendo reagire catene polimeriche preformate sul CNT; oppure il “grafting from”, dove il nanotubo viene funzionalizzato con precursori del polimero, e poi la polimerizzazione avviene sulla superficie del nanotubo stesso. Nel primo caso, si può ovviamente controllare con attenzione la struttura e il peso del polimero, ma si rischia una bassa funzionalizzazione del nanotubo per ingombro sterico, e spesso si devono adottare condizioni piuttosto forti per l'ancoraggio del polimero sul CNT; nel secondo caso il loading sul nanotubo è maggiore, ma la possibilità di controllare il peso del polimero formato, e di evitare reazioni radicaliche secondarie, è molto inferiore.

In un lavoro recente (H. Li *et al.*, *JACS*, 2005, **127**, 14518) è stato

introdotto l'uso della ben nota “click chemistry” di Sharpless come trasformazione per connettere il nanotubo al polimero. Lo schema di reazione adottato è riportato in Figura.

Il metodo, che appartiene alla classe “grafting in”, prevede la preparazione di polistirene bromo-funzionalizzato **1**, poi convertito in azido-sostituito **2**, usando metodologie classiche. Come secondo partner di reazione, CNTs non funzionalizzati vengono prima fatti reagire tramite diazotazione e coupling con *p*-amminofenil propargiletere **3**, e il CNT **4** contenente funzioni alchiliche viene poi condensato in condizioni relativamente blande con il polistirene **2** a dare un coniugato CNT-PS **5** unito da linker “click” (Figura). Il coniugato **5** diviene estremamente solubile in solventi come cloruro di metilene, cloroformio e THF (il CNT propargilico **4**, per confronto, è del tutto insolubile in THF); la sua stabilità è elevata, sia come solido che in soluzione; e le sue caratteristiche strutturali sono adatte all'utilizzo in varie aree applicative. A questo proposito, gli autori stanno lavorando ad altri coniugati fra CNTs e polimeri, o piccole molecole, usando la “click chemistry”.



Sono stati pubblicati altri lavori sull'argomento. Ad esempio, nanotubi a base di nitrato di boro (BNNT) (C. Zhi *et al.*, *JACS*, 2005, **127**, 17144) sono interessanti per il loro migliore profilo di stabilità (inerti a reazioni chimiche) e per la migliore capacità di immobilizzare proteine sulla loro superficie (nell'articolo, la ferritina); tutto ciò, insieme alla maggiore riproducibilità delle proprietà elettriche dei BNNTs li rende potenzial-

mente molto utili come nanobiosensori.

Le applicazioni farmaceutiche e biomediche dei nanotubi sono già svariate e per una review biotecnologia generale citerei C.R. Martin, P. Kohli, *Nat. Rev. Drug Discov.*, 2003, **2**, 29 ed un'altra che si occupa più specificamente dell'uso di CNTs come veicolanti specifici di peptici, oligonucleotidi e farmaci (A. Bianco *et al.*, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2005, **9**, 674): quest'ultima applicazione è sicuramente fra le più interessanti e già parzialmente validate.

Per finire a chi interessasse la chimica delle molecole inorganiche ed organiche una volta incapsulate all'interno di un CNT, consiglio rispettivamente J. Sloan *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 1054 e A.N. Khlobystov *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 901. Quest'ultima review fornisce anche un'interessante descrizione delle potenzialità di CNTs come nanoreattori per reazioni di sintesi organica fra molecole incapsulate al loro interno.