



HIGHLIGHTS TECNOLOGIE INNOVATIVE

a cura di Pierfausto Seneci - Dipartimento di Chimica organica - Università di Milano

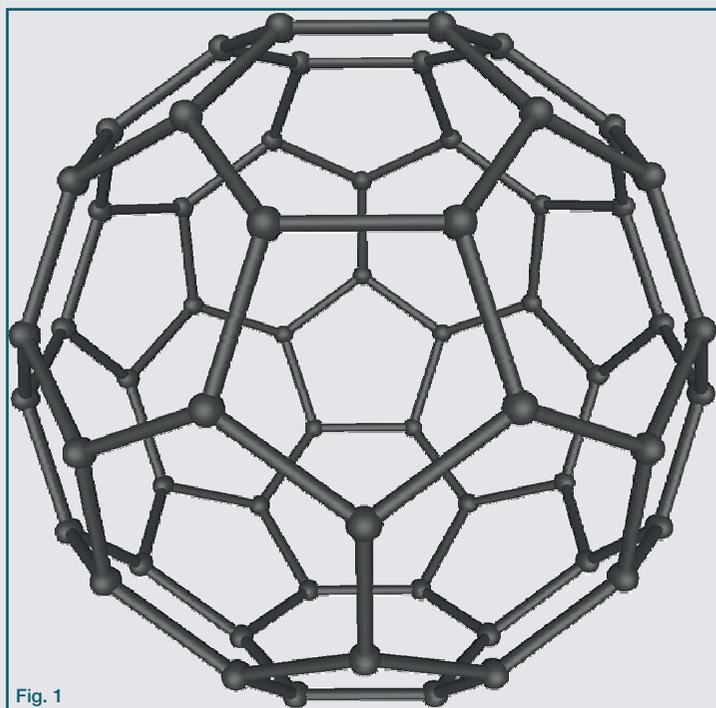


Fig. 1

Nel riflettere su un argomento da proporvi per questa struttura - non preoccupatevi, o meglio, preoccupatevi: ne ho almeno 5 pronti da sfruttare nei prossimi mesi... - mi sono imbattuto in un commento di A. Hirsch intitolato "The era of carbon allotropes" (*Nature Materials*, 2010, **9**, 868). Collegandolo alla recentissima attribuzione del Nobel per la fisica agli scopritori del grafene, ho deciso di occuparmi delle tre forme allotropiche del carbonio, la cui scoperta e sfruttamento scientifico-applicativo attraversa gli ultimi 25 anni: i fullereni, i nanotubi di carbonio e il più recente grafene.

Nel 1985 un gruppo di scienziati mise alla prova una teoria sulla formazione di lunghe sequenze di atomi di carbonio in condizioni che mimassero l'intorno chimico di stelle rosse ricche in carbonio, ed osservarono per la prima volta degli agglomerati - *clusters* - di 60 o 70 atomi di carbonio (H.W. Kroto *et al.*, *Nature*, 1985, **318**, 162). Pur senza poterne dimostrare la struttura, ipotizzarono correttamente la forma del fullerene C_{60} (Fig. 1) contenente 20 esagoni e 12 pentagoni, e lo chiamarono *buckminsterfullerene* dall'architetto R. Buckminster Fuller, che nel 1967 aveva disegnato un edificio a struttura simile per l'Expo a Montreal. Di fullereni o di *buckyballs* molto si è parlato da allora in poi, troncandone il nome per renderlo più semplice; all'inizio degli anni Novanta la loro produzione su larga scala è divenuta fattibile, e lavori applicativi hanno affiancato lavori di ricerca di base. I tre principali artefici della scoperta sono stati insigniti del Nobel per la Chimica nel 1996.

A 25 anni dalla scoperta originale, i fullereni sono stati "soppiantati" dalle nuove forme allotropiche di cui parleremo; "surfando" nella letteratura degli ultimi 12 mesi ho pur sempre trovato circa 2.000 articoli. Vi segna-

lo l'uso di nanoparticelle di metallo-fullerene, con del gadolinio incapsulato nella "palla" di carbonio, per risensibilizzare le cellule tumorali all'agente chemioterapico cisplatino (X.-J. Liang *et al.*, *PNAS*, 2010, **107**, 7449); la capacità di fullereni funzionalizzati di penetrare all'interno di cellule endoteliali danneggiate per prevenirne la morte cellulare agendo da scavenger di radicali liberi, curando disfunzioni dove la barriera ematoencefalica sia danneggiata (F. Lao *et al.*, *ACS NANO*, 2009, **3**, 3358); e una elucidazione del meccanismo attraverso cui i fullereni idrosolubili sono tossici per gli organismi vegetali (Q. Liu *et al.*, *ACS NANO*, 2010, **4**, 5743). Segnalo anche una review (R. Partha, J.L. Conyers, *Int. J. Nanomed.*, 2009, **4**, 261) dove sono discusse le potenziali applicazioni di nanomateriali basati sui fullereni.

Nel 1991 un ricercatore giapponese osservò una preparazione di fullereni al microscopio elettronico ed identificò strutture "deformate" che da sferiche divenivano cilindriche (S. Iijima, *Nature*, 1991, **354**, 56). La struttura molecolare, come per i fullereni, consiste di atomi di carbonio legati in maniera covalente ad altri tre atomi; invece di creare una sfera, si può ottenere un cilindro di varie dimensioni, costituito da un solo strato - *Single-Walled carbon NanoTubes*, SWNT - o da vari strati - *Multi-Walled carbon NanoTubes*, MWNT - di carbonio. Gli SWNT hanno ricevuto maggiore attenzione, hanno diametri di circa 1 nm e possono arrivare in lunghezza fino al micron; sono anche detti *buckytubes* per la loro similarità strutturale con i fullereni. Sin da metà degli anni Novanta, quando si rese disponibile la sintesi di grandi quantità di SWNT a costi ragionevoli, divenne opinione comune che i nanotubi fossero nanomateriali ancor più promettenti dei fullereni. Ad oggi nessun Nobel è stato attribuito ai loro scopritori: la colpa è anche del grafene, come vedremo di seguito.

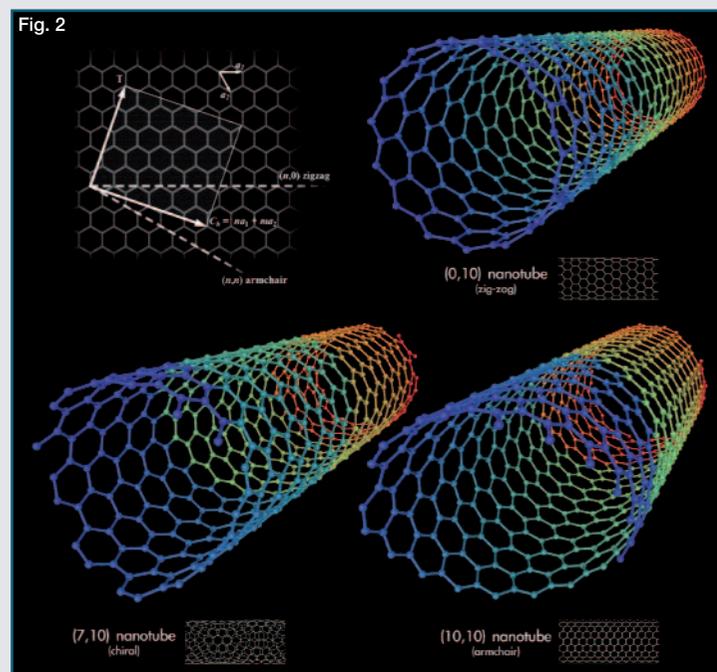


Fig. 2

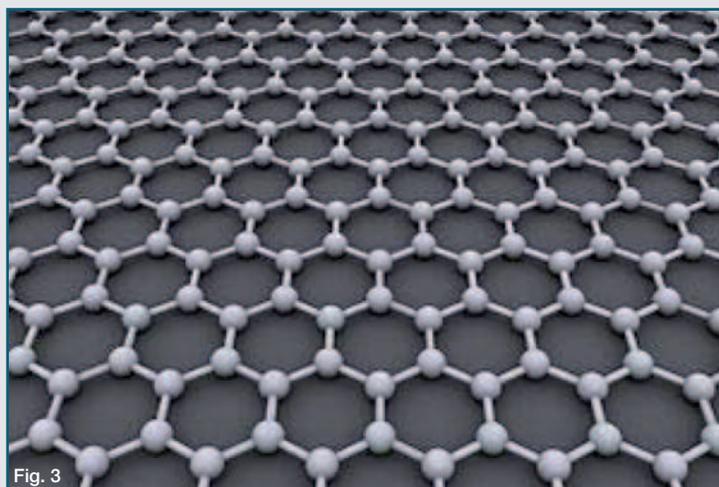


Fig. 3

Esistono vari tipi di nanotubi (Fig. 2): *armchair*, con varie file di esagoni carboniosi parallele all'asse dei nanotubi stessi, *zigzag*, con file perpendicolari allo stesso asse, e *chiral*, dove esiste un elemento a spirale di dissimmetria generale nel nanotubo. Sarebbe lungo parlare delle loro proprietà eccezionali: 100 volte più duri, 5 volte meno facili da piegare e 4 volte più leggeri di un foglio di acciaio delle stesse dimensioni; pronti a riassumere la struttura iniziale come molle dopo una deformazione; simili a metalli - *armchair* - o a semiconduttori - *zigzag* e *chiral* - a seconda della struttura; accessibili in grandi quantità con metodi che permettono di determinarne la struttura e le caratteristiche. La review di Hirsch rivende come la funzionalizzazione chimica dei nanotubi sia molto meno studiata rispetto ai fullereni; c'è consenso su una loro maggiore utilità e versatilità, dimostrata dall'enorme numero di lavori su di essi.

Nel solo 2010 vi sono più di 5.000 lavori sui nanotubi, a dimostrare una maggior popolarità attuale rispetto ai fullereni. Fra le 200 reviews ne citerai una incentrata sulla fabbricazione, sulle proprietà e sulle applicazioni come nuovi materiali (L. Hu *et al.*, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 5790), una sulle modifiche chimiche ad oggi conosciute (N. Karousis, N. Tagmatarchis, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 5366) e una sulle potenziali applicazioni farmaceutiche e diagnostiche (Y. Zhang *et al.*, *Drug Discov. Today*, 2010, **15**, 428). Fra la moltitudine di lavori, mi hanno colpito trattazioni legate alla sintesi usando le microonde (W. Lin *et al.*, *ACS NANO*, 2010, **4**, 1716), all'uso dell'NMR per monitorare la purificazione e la composizione (R. Marega *et al.*, *ACS NANO*, 2010, **4**, 2051), e ad applicazioni biomediche aventi a che fare con l'*imaging* (H. Jin *et al.*, *ACS NANO*, 2009, **3**, 149), con il *drug delivery* (S.Y. Hong *et al.*, *Nat. Materials*, 2010, **9**, 485 e J.P. Ryman-Rasmussen *et al.*, *Nat. Nano.*, 2009, **4**, 747), l'oncologia (R. Li *et al.*, *ACS NANO*, 2009, **3**, 1399), il CNS (H. Jin *et al.*, *Nat. Nano.*, 2009, **4**, 126), l'antibatterico (S. Liu *et al.*, *ACS NANO*, 2009, **3**, 3891 e P.G. Luo, *et al.*, *ACS NANO*, 2009, **3**, 3909) e le cellule staminali (S. Liu *et al.*, *ACS NANO*, 2010, **4**, 2185).

Finiamo con l'*enfant prodige* grafene. La sua scoperta (K. Novoselov, A. Geim, *Science*, 2004, **306**, 666) è recentissima, eppure ha già fruttato il

Nobel 2010 per la Fisica ai due ricercatori. Questi sottilissimi *layers*-fogli carboniosi dello spessore di un atomo (Fig. 3) sono stati ottenuti "semplicemente" pelando dei monostrati di grafite con del nastro adesivo; seppur la ricerca sugli usi ed applicazioni del grafene come tale o modificato sia allo stato embrionale, questo materiale è ritenuto una panacea per l'energia, l'elettronica, la medicina e moltissimo altro.

Al proposito, il *Nobel laureate* Geim ha giustificato il premio in un'intervista a *Nature* dell'ottobre 2010: "If the prize had been given for bringing graphene to the attention of the community, then it would have been unfair to take it away from carbon nanotubes. But it was given for graphene's properties, and I think carbon nanotubes did not deliver that range of properties. Everyone knows that - in terms of physics, not applications - carbon nanotubes were not as successful as graphene" (<http://www.nature.com/news/2010/101007/full/news.2010.525.html>).

Un premio alle potenzialità, e alle proprietà che preludono ad applicazioni non ancora sviluppate: il materiale noto più sottile e resistente, più flessibile e più versatile. In termini pratici, un'altra citazione dall'intervista: "Two or three months ago, I was in South Korea, and I was shown a graphene roadmap, compiled by Samsung. On this roadmap were approximately 50 dots, corresponding to particular applications. One of the closest applications with a reasonable market value was a flexible touch screen. Samsung expects something within two to three years". Riparlamone fra qualche anno...

In termini numerici, ho trovato circa 4.000 lavori e 100 reviews sul grafene nel 2010: poco meno dei nanotubi, il che è notevole se si pensa alla giovane vita del "nostro". Fra le ultime ve ne segnalo una sulla sintesi (D. Wei, Y. Liu, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3225), una sulle proprietà ed applicazioni elettrochimiche (D. Chen *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 3157) ed una su sensori e biosensori elettrochimici a base di grafene (Y. Shao *et al.*, *Electroanalysis*, 2010, **22**, 1027). Fra i lavori ho scelto un processo preparativo (Y. Wang *et al.*, *ACS NANO*, 2010, **4**, 6146), un metodo per la "cura" di fogli di grafene aventi dei difetti strutturali (S. Karoui *et al.*, *ACS NANO*, 2010, **4**, 6114), l'uso di materiali a base di grafene per l'incapsulazione di nanoparticelle metalliche (S. Yang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 8408), per celle solari (J.D. Roy-Mayhew *et al.*, *ACS NANO*, 2010, **4**, 6203) o come condensatori elettrici ad alta capacità (J.R. Miller *et al.*, *Science*, 2010, **329**, 1637).

Per finire, un'ultima review per me significativa (T.N. Hoheisel *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 6496). Qui ho compreso le diverse dimensionalità - sempre che la parola esista... - di questi C-allotropi: lo zero-dimensionale fullerene, il mono-dimensionale nanotubo e il bi-dimensionale grafene. Qui ho letto di *nanodiamonds*, *nanofibers*, *fullerite*, delle loro caratteristiche e dei metodi di preparazione a partire da semplici precursori e con metodi accettabili; vi lascio alla lettura, che conferma come i nanomateriali carboniosi e i derivati da loro ottenibili per modifica chimica siano fra i materiali più promettenti per le future meraviglie che ci attendono.