

文章编号:1000-5013(2015)06-0677-06

doi:10.11830/ISSN.1000-5013.2015.06.0677

碳纳米材料的无铜点击功能化

熊兴泉, 徐林建

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 碳纳米管、富勒烯、石墨烯等碳纳米材料在水和有机溶剂中的溶解性不理想,导致在一定程度上限制了进一步的应用.文中综述了近几年无铜催化的点击反应,如 Diels-Alder 反应、巯基-烯点击反应等对碳纳米材料的化学修饰,并对其发展和应用前景进行了展望.

关键词: 碳纳米材料; 功能化; Diels-Alder 反应; 巯基-烯点击反应

中图分类号: O 643.2

文献标志码: A

随着科技的进步和生活水平的提高,纳米科学和纳米技术越来越受到人们的广泛关注.纳米材料被广泛应用在催化剂、汽车、能源、生物医学、环境和药物释放等方面^[1].纳米结构的材料由于尺寸小、比表面积大,在磁学性能、光学性能、电学性能和热学性能等方面具有一些优异和独特的性能^[2].碳纳米管(CNTs)、富勒烯、石墨烯和碳量子点等碳基纳米材料由于其特殊的结构、小尺寸的效应、量子与表面的效应等,成为生物传感器、超级电容器、燃料电池、药物输送等领域的研究热点^[3-4].尽管这些碳纳米材料具有高的机械强度、良好的导电性能及优秀的导热性能,但它们低溶解性(在常用溶剂中)、不好的润湿性和很差的分散性限制了其应用.因此,采用 Diels-Alder 环加成反应、巯基-烯等无铜催化的点击反应对这些材料进行改性与功能化是纳米材料科研工作者研究的重点内容.本文综述了无铜催化的点击反应,展望了其发展和应用的前景.

1 CNTs 的改性

CNTs 自 1991 年出现之后就成为了纳米科技领域的热点^[5].由于其优良的性能被广泛应用于纳米器件和纳米生物技术等方面. CNTs 通过用聚合物进行杂化改性,使其在制备高性能的材料方面展现出明显的价值,通常引进 CNTs 可以高效改善聚合物的机械和热学性能,同时,也可以增加它的电导率和热导率.在二甲基乙酰胺(DMAc)溶剂中,马来酰亚胺修饰的聚酰胺(PAMI)和 MWCNTs 进行 Diels-Alder 反应,制备了 PAMI-MWCNTs 杂化材料,如图 1 所示. Liu 等^[6]在 50 °C 条件下,将呋喃甲醇和 N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺分别溶解在多壁碳纳米管(MWCNTs)、二甲基亚砜(DMSO)溶剂中,通过 Diels-Alder 反应,制备了呋喃修饰的多壁碳纳米管(MWCNT-FA)和马来酰亚胺改性的 MWCNTs(MWCNT-NHMI).

2011 年, Liu 等^[7]用 N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺(NHMI)和二(3-呋喃甲基-3,4-二氢-1,3-苯并恶

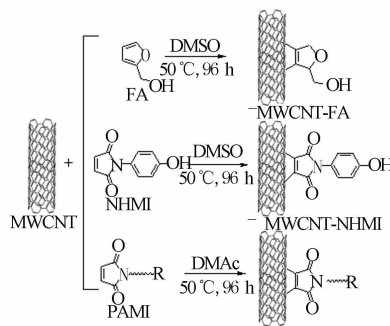


图 1 FA, NHMI 和 PAMI 对 MWCNTs 进行功能化

Fig. 1 Functionalization of MWCNTs with FA, NHMI and PAMI

收稿日期: 2015-07-03

通信作者: 熊兴泉(1980-),男,副教授,博士,主要从事高分子材料的合成、性能的研究. E-mail: xxqluli@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21004024);福建省自然科学基金资助项目(2011J01046);福建省高校新世纪优秀人才支持计划(2012FJ-NCET-ZR03);福建省高校杰出青年科研人才培养计划(11FJPY02);华侨大学青年教师科研提升计划项目(ZQN-YX103)

噁基)异丙烷(BPA-FBz),通过 Diels-Alder 点击反应,对 PVDF/MWCNTs 复合材料进行了修饰,对复合材料进行热处理诱发进行 retro-D-A 反应,得到去功能化的复合材料.研究表明:热处理过程中产生复合材料电导率增加和逾渗阈下降,并且它的机械性能不受影响.

2012 年,Liu 等^[8]在 80 °C 下,将二(3-呋喃甲基-3,4-二氢-1,3-苯并恶噁基)异丙烷(BPA-FBz)和 MWCNTs 溶解在二甲基甲酰胺(DMF)中,进行 Diels-Alder 点击反应 120 h,得到苯并恶噁功能化的 MWCNTs(MWCNTs-FBz).然后,在 80 °C 下,将 BPA-FBz、双马来酰亚胺(BMI)和 MWCNTs 溶解在 DMF 中,通过 Diels-Alder 点击反应 120 h,制备聚苯并恶噁/MWCNTs 复合材料(MWCNTs-PFBz).结果显示:该纳米复合材料具有高的电导率(大约 $7 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)和好的机械强度.

Liu 等^[9]通过 Diels-Alder 点击反应制备导电和磁性的聚乳酸/MWCNTs ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA}/\text{MWCNTs}$)纳米复合材料和静电纺丝纳米纤维.结果表明:质量分数为 0.3%的 mCNT-PLA 纳米纤维其杨氏模量和断裂伸长率分别为 25 MPa 和 150%,相比于杨氏模量和断裂伸长率分别为 9 MPa 和 12%的纯 PLA 静电纺丝得到的纤维,mCNT-PLA 的存在不仅可以增强,也可以增韧 PLA 基静电纺丝的纤维.

Sui 等^[10]在 CuBr/PMDETA 的催化下,利用 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)功能化的碳纳米管(MWCNT-TEMPO)和溴化聚苯乙烯(PS-Br)进行原子转移氮氧自由基偶联反应(ATNRC),合成了聚苯乙烯接枝的多壁碳纳米管(PS-g-MWCNTs).研究显示:合成的 PS-g-MWCNTs 改善了 MWCNTs 在溶剂中的可分散性,如二氯甲烷、四氢呋喃和甲苯等溶剂.

Paris 等^[11]用呋喃功能化的荧光聚苯乙烯,通过 Diels-Alder 反应,对 MWCNTs 进行修饰,得到了荧光聚苯乙烯修饰的 MWCNTs(相比于传统方法,该方法不用对 MWCNTs 管进行预处理,还可以控制聚合物接枝链的结构).

Guńko 等^[12]分别用 3,6-二(3,5-二甲基 1-吡唑)-四噁(dmptz)和 3,6-二氨基四噁(datz)对单壁碳纳米管(SWCNTs)进行修饰,它们在乙醇溶剂中进行四噁-烯之间的 Diels-Alder 反应,得到了四噁/SWCNTs 纳米复合材料.四噁功能化的 SWCNTs 电子特性发生了改变,这些重要的发现可以应用在未来纳米技术领域.

Barner-Kowollik 等^[13]在环境温度下或 80 °C 下,利用一步的 Diels-Alder 反应,合成了环戊二烯封端的聚甲基苯丙烯酸甲酯功能化的 SWCNTs.其中,室温下 SWCNTs 上的接枝密度为 $0.064 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,而 80 °C 下为 $0.086 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.该合成方法为改性碳纳米管来制备高分子纳米复合材料领域开创了一个简便和富有创新性的策略.

Hadjichristidis 等^[14]通过 Diels-Alder 反应,用钛醇盐对退火处理过的 MWCNTs 和 SWCNTs 进行功能化,得到纳米管表面接有钛醇盐的催化剂.它可以作为表面引发钛调控的配位聚合的催化剂,用来催化 L-丙交酯、 ϵ -己内酯和 n-异氰酸己酯发生配位聚合.

Hadjichristidis 等^[15]用 4-羟乙基苯并环丁烯(BCB-EO)和苯并环丁烯乙基-溴代异丁酯(BCB-EBIB)通过 Diels-Alder 反应,对退火处理过的 MWCNTs 进行修饰,得到接有两种不同前驱体引发剂的 MWCNTs.该引发剂用一步法引发内酯的 ROP 聚合和苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯的 ATRP 聚合.

Hadjichristidis 等^[16]通过 Diels-Alder 反应,制备了 BCB-EO 功能化的 MWCNTs 大分子引发剂,用它来引发 ϵ -己内酯和环氧乙烷.然后,分别进行开环聚合和活性阴离子聚合制备,得到了可生物降解和生物相容性的纳米材料.实验还研究了它的动力学结晶行为,结果表明:它的成核和结晶动力学受到 MWCNTs 与聚合物之间共价键的强烈影响.

2010 年,Hadjichristidis 等^[17]利用 BCB-EO 和 BCB-PE 为原料,通过 Diels-Alder 反应,合成了 BCB-EO 和 BCB-PE 功能化的 MWCNTs.研究表明:实验制备出的 MWNT-g-(BCB-EO)BBBnBBB 可以引发 ϵ -己内酯开环聚合,接着与 2-溴异丁酰溴反应生成 ATRP 的大分子引发剂可以引发苯乙烯发生 ATRP 聚合.MWNT-g-(BCB-PE)BBBnBBB 和仲丁基锂反应得到的引发剂可以引发环氧乙烷发生阴离子聚合,接着与 2-溴异丁酰溴反应得到大分子引发剂,可以引发苯乙烯发生 ATRP 聚合.这种合成方法可以控制纳米管上接枝成分,并且可以拓展其接枝嵌段共聚物的多样性.

Hong 等^[18]用 1-氨基蒽,通过 Diels-Alder 环加成反应和 ATRP 聚合,对 SWCNTs 进行改性.该方法可以用来有效分离半导体特性的 s-SWCNTs 和金属特性的 m-SWCNTs.实验表明:s-SWCNTs 和

1-氨基蒽发生 Diels-Alder 环加成反应比 m-SWCNTs 和 1-氨基蒽的加成反应的反应活性要高.

2014 年,Zhang 等^[19]用溴代乙丁酰溴功能化的呋喃,通过 Diels-Alder 环加成反应,对 SWCNTs 进行功能化,制备出具有 ATRP 引发点的功能性 SWCNTs. 然后,再与双键功能化的聚硅烷进行 ATRP 聚合,制备出核壳结构的功能性 SWCNTs. 结果表明:这种材料具有高的介电常数和低的介电损耗.

除了通过 Diels-Alder 环加成反应功能化的 CNTs 用于光电等材料的研究外,也有通过 Diels-Alder 环加成反应功能化的 CNTs 用于骨头组织工程方面的初步研究,研究探讨了该材料的体外与体内生物相容性与生物降解性,并取得不错效果^[20]. 到目前为止,采用 Diels-Alder 环加成和 ATNRC 等反应已经实现对 CNTs 的有效改性,并赋予其许多新的功能.

2 石墨烯的改性

自 2004 年,石墨烯从石墨中剥离出来以后,就已经成为了科技工作者关注的焦点. 石墨烯是由 sp^2 杂化碳原子构成的二维片层,它具有优秀的机械、电和热等独特的性能,吸引了人们的广泛关注,使得其在许多领域都具有潜在应用价值.

Yang 等^[21]用 TEMPO 改性的石墨烯和溴化聚苯乙烯,通过 ATNRC 制备了聚苯乙烯改性的石墨烯(Graphene-g-PS). 该方法制备的 Graphene-g-PS 改善了石墨烯在甲苯、甲醇和氯仿等有机溶剂中的分散性,可以拓宽石墨烯的应用领域.

Huang 等^[22]利用 ATNRC 制备了聚异丙基丙烯酰胺改性的石墨烯片层(GS-PNIPAM). GS-PNIPAM 由于其具有亲水性的 PNIPAM 片段,它在各种溶剂中都有很好的分散性,包括极性和非极性无机溶剂,甚至是水. 有趣的是在 37 ℃ 左右,GS-PNIPAM 在水中的分散性具有温度响应性行为,主要是由于它具有热响应性的 PNIPAM 链存在.

Haddon 等^[23]以四氰乙烯(TCNE)和马来酸酐(MA)为亲双烯体,以 9-甲基蒽(9-MeA)和 2,3-甲氧基-1,3-丁二烯(DMBD)为双烯体,以石墨烯为双烯体和亲双烯体,分别通过 Diels-Alder 反应,制备了以石墨烯为基质的纳米材料. 该方法可以用来构建可逆能带结构的石墨烯,并且可以提高石墨烯的电导率,是一种非常简和高效的方法,也为石墨烯后接枝改性提供了一个平台.

Weng 等^[24]利用还原石墨烯和环戊二烯基封端的聚乙二醇,通过一步 Diels-Alder 点击反应合成了环戊二烯基封端的聚乙二醇功能化的石墨烯,如图 2 所示. 结果表明:实验制得的纳米材料在各种溶剂中的分散性都得到了良好的改善;另外,热重分析(TGA)揭示了在周围环境温度和 80 ℃ 下,它的接枝率分别为 16.7%和 21.8%.

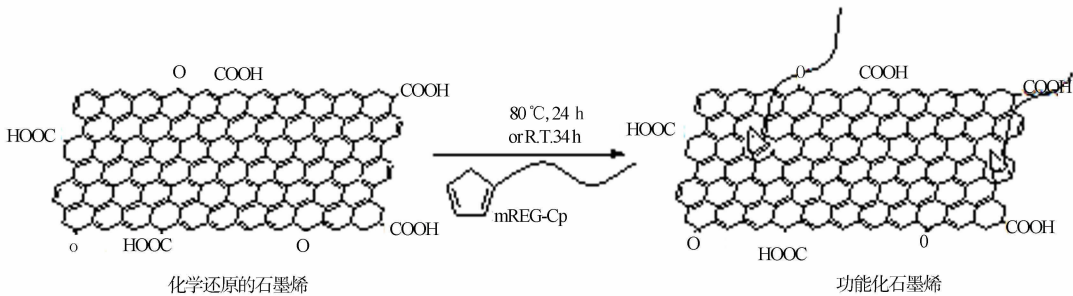


图 2 聚乙二醇功能化的石墨烯

Fig. 2 Functionalization of graphene with PEG

2014 年,Seo 等^[25]首次以新鲜石墨、马来酸酐或马来酰亚胺为原料,在无溶剂以及氩气保护的条件下加热,进行 Diels-Alder 环加成反应,可以制备出功能化的石墨烯纳米片层. 研究表明,该方法为批量化生产纳米片层结构的石墨烯提供了有效的途径.

3 富勒烯的改性

1985 年,富勒烯相比于其他碳结构材料,由于其独特的物理和化学性质,被广泛应用于电子设备、

催化材料和超纤维等方面.

Bassani 等^[26]用富勒烯(C_{60})在末端修饰的硅烷上,通过 Diels-Alder 环加成反应,在室温下,甲苯溶液中反应 48 h,直接制备了单层富勒烯材料.该方法制备的富勒烯单层在构建有机场效应晶体管 (OFET)装置和传感器方面引起了科技工作者的广泛兴趣.

Yagci 等^[27]在 70 °C 条件下,用 ω -巯基功能化的聚苯乙烯(PS-SH)和富勒烯以 AIBN 为引发剂,通过巯基-烯点击反应,进行一步加成合成了富勒烯封端的聚苯乙烯,如图 3 所示.这种用单加成聚合物-富勒烯这类纳米材料的合成方法所需反应时间短,且在温和条件下反应就可以进行.

Peyghan 等^[28]用 2,3-二甲基丁二烯(DMB),通过 Diels-Alder 点击反应,对 C_{60} 进行了修饰.实验结果表明: C_{60} 的 HOMO-LUMO 能隙反应后发生了轻微改变,同时,相比于 C_{60} ,改性后的 C_{60} 面场导致电子发射势垒较小.改性后的 C_{60} 在构建纳米器件方面有潜在的应用价值.

Barner-Kowollik 等^[29]在环境温度下,用环戊二烯基封端的聚乙二醇和 C_{60} ,通过 Diels-Alder 点击反应进行 5 min,以及在 80 °C 下,用蒽基封端的聚乙二醇和 C_{60} ,进行 Diels-Alder 反应 1.5 h,最后,得到聚乙二醇改性的 C_{60} ,如图 4 所示.实验结果表明:改性后的 C_{60} 在溶剂中的分散性的都很好的改善.

Jones 等^[30]用连续流法,将甲苯磺酰肼和 C_{60} 通过 Diels-Alder 点击反应,合成富勒烯的衍生物.实验制备的 C_{60} 的衍生物可以作为基于 C_{60} 的电子接受体材料,可以用在有机光电应用等领域.相对于传统的间歇法,该方法所需的时间更短,且产率更高.

Takaguchi 等^[31]用 Diels-Alder 反应在 C_{60} 上接枝了糖类树枝状分子.有趣的是,通过 Diels-Alder 环加成反应,可以得到一对光学纯的非对映异构体.该反应合成的糖类树枝状分子富勒烯衍生物在药学方面有很大的应有价值.

4 金刚石的改性

金刚石上每个碳原子都以 sp^3 杂化轨道存在,并与另外 4 个碳原子通过共价键键接成正四面体,它长久以来一直被认为是一种惰性的材料,它的应用主要集中在其显著的光学特性和大的机械阻力方面.然而,最近几年金刚石作为化学气相沉积增长膜或者纳米粒子在许多领域都有巨大的应用潜力.

Krueger 等^[32]研究了退火的纳米金刚石(亲双烯体)和邻二溴甲苯衍生物原位产生的邻醌二甲烷双烯体,通过 Diels-Alder 点击反应,合成了接有芳香有机部分的纳米金刚石,接着在芳香环上进行改性,得到了功能性的纳米金刚石材料.实验制备的功能化的纳米金刚石材料具有类似分子行为和可控的表面等性能.

最近,Krueger 等^[33]用热退火的纳米金刚石、邻二溴甲苯原位产生的邻醌二甲烷双烯体以及烯烃修饰的糖类,通过 Diels-Alder 反应和巯基-烯双点击反应,制备了糖类修饰的纳米金刚石.实验制备的糖类修饰的纳米金刚石可以高效探测和去除致病菌.

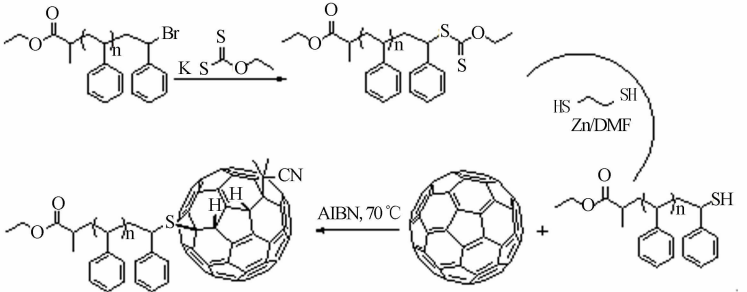


图 3 富勒烯封端的聚苯乙烯的合成

Fig. 3 Synthesis of C_{60} end-capped polystyrene

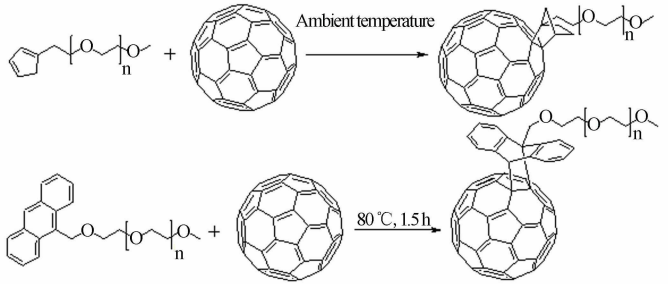


图 4 两种不同功能化的聚乙二醇修饰富勒烯

Fig. 4 Modification of C_{60} with two different functional PEG

5 结束语

碳纳米材料拥有许多独特优异的物理、化学性能,在众多领域内有着广泛的应用.但是,由于碳纳米材料在水和有机溶剂中的溶解性不理想,因此,在一定程度上限制了碳纳米材料的进一步应用.为克服这些缺陷,对碳纳米材料进行化学改性显得尤为重要.基于此,综述无铜催化的点击反应,如 Diels-Alder 反应、巯基-烯点击反应等对碳纳米材料的化学修饰.这些无铜催化的点击反应在碳纳米材料化学修饰中,既简单灵活方便,产率又较高,为碳纳米材料的进一步研究与应用提供了新的方法.

参考文献:

- [1] ODOM T W, PILENI M P. Nanoskiving: A new method to produce arrays of nanostructures[J]. *Acc Chem Res*, 2008, 41(12):1565-1851.
- [2] SMYTHE E J, DICKEY M D, WHITESIDES G M, et al. A technique to transfer metallic nanoscale patterns to small and non-planar surfaces[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(1):59-65.
- [3] YOON H, JANG J. Conducting-polymer nanomaterials for high-performance sensor applications: Issues and challenges[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(10):1567-1576.
- [4] WU Xiaomeng, HE Xiaohua, ZHONG Liang, et al. Water-soluble dendritic-linear triblock copolymer-modified magnetic nanoparticles: Preparation, characterization and drug release properties[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(35):13611-13620.
- [5] IIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(7):56-58.
- [6] CHANG C M, LIU Yingling. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with furan and maleimide compounds through diels-alder cycloaddition[J]. *Carbon*, 2009, 47(13):3041-3049.
- [7] CHANG C M, LIU Yingling. Electrical conductivity enhancement of polymer/multiwalled carbon nanotube (MWCNT) composites by thermally-induced defunctionalization of MWCNTs[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(7):2204-2208.
- [8] WANG Y H, CHANG C M, LIU Yingling. Benzoxazine-functionalized multi-walled carbon nanotubes for preparation of electrically-conductive polybenzoxazines[J]. *Polymer*, 2012, 53(1):106-112.
- [9] LI H Y, CHANG C M, HSU K Y, et al. Poly(lactide)-functionalized and Fe_3O_4 nanoparticle-decorated multiwalled carbon nanotubes for preparation of electrically-conductive and magnetic poly(lactide) films and electrospun nanofibers[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(11):4855-4860.
- [10] SUI Kunyan, YANG Chunja, et al. A novel route for well-defined polystyrene-grafted multiwalled carbon nanotubes via the radical coupling reaction[J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, 114(3):1914-1920.
- [11] BERNAL M M, LIRAS M, VERDEJO R, et al. Modification of carbon nanotubes with well-controlled fluorescent styrene-based polymers using the Diels-Alder reaction[J]. *Polymer*, 2011, 52(25):5739-5745.
- [12] HAYDEN H, GUNKO Y K, PEROVA T, et al. Investigation of tetrazine functionalised single walled carbon nanotubes[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2009, 38(6):253-256.
- [13] ZYDZIAK N, HUBNER C, BRUNS M, et al. One-step functionalization of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) with cyclopentadienyl-capped macromolecules via Diels-Alder chemistry[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(9):3374-3380.
- [14] PRIFTIS D, PETZETAKIS N, SAKELLARIOU G, et al. Surface-initiated titanium-mediated coordination polymerization from catalyst-functionalized single and multiwalled carbon nanotubes[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(9):3340-3346.
- [15] PRIFTIS D, SAKELLARIOU G, BASKARAN D, et al. Polymer grafted Janus multi-walled carbon nanotubes[J]. *Soft Matter*, 2009, 5(21):4272-4278.
- [16] PRIFTIS D, SAKELLARIOU G, HADJICHRISTIDIS N, et al. Surface modification of multiwalled carbon nanotubes with biocompatible polymers via ring opening and living anionic surface initiated polymerization kinetics and crystallization behavior[J]. *J Polym Sci:Part A*, 2009, 47(17):4379-4390.
- [17] PRIFTIS D, SAKELLARIOU G, MAYS J M, et al. Novel diblock copolymer-grafted multiwalled carbon nanotubes via a combination of living and controlled/living surface polymerizations[J]. *J Polym Sci*, 2010, 48(5):1104-1112.
- [18] SUN Jiaotong, ZHAO Luyang, HONG Chunyan, et al. Selective Diels-Alder cycloaddition on semiconducting single

- walled carbon nanotubes for potential separation application[J]. Chem Commun, 2011, 47: 10704-10706.
- [19] ZHANG Wenjing, ZHOU Zhen, LI Qifang, et al. Controlled dielectric properties of polymer composites from coating multiwalled carbon nanotubes with octa-acrylate silsesquioxane through Diels Alder cycloaddition and atom transfer radical polymerization[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(16): 6699-6707.
- [20] MATA D, AMARAL M, FERNANDES A J S, et al. Diels-Alder functionalized carbon nanotubes for bone tissue engineering: *In vitro/in vivo* biocompatibility and biodegradability[J]. Nanoscale, 2015, 7(20): 9238-9251.
- [21] 陈小乙, 石远琳, 杨东, 等. 原原子转移氮氧自由基偶合反应制备聚苯乙烯改性的石墨烯[J]. 化学学报, 2012, 70(7): 817-821
- [22] DENG Yan, LI Yongjun, DAI Jing, et al. An efficient way to functionalize graphene sheets with presynthesized polymer via ATNRC chemistry[J]. J Polym Sci: Part A, 2011, 49 (7): 1582-1590.
- [23] SARKAR S, BEKYAROVA E, NIYOGI S, et al. Diels-alder chemistry of graphite and graphene: Graphene as diene and dienophile[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(10): 3324-3327.
- [24] YUAN Jinchun, CHEN Guohua, WENG Wengui, et al. One-step functionalization of graphene with cyclopentadienyl-capped macromolecules via Diels-Alder “click” chemistry[J]. J Mater Chem, 2012, 22(16): 7929-7936.
- [25] SEO J M, BAEK J B. A solvent-free Diels-Alder reaction of graphite into functionalized graphene nanosheets[J]. Chem Commun, 2014, 50(79): 14651-14653.
- [26] RAY D, BELIN C, HUI F, et al. Direct formation of fullerene monolayers using $[4+2]$ Diels-Alder cycloaddition [J]. Chem Commun, 2011, 47(9): 2547-2549.
- [27] ISKIN B, YILMAZ G, YAGCI Y. Mono-addition synthesis of polystyrene-fullerene (C_{60}) conjugates by thiol-ene chemistry[J]. Chem Eur J, 2012, 18(33): 10254-10257.
- [28] BEHESHTIAN J, PEYGHAN A A, BAGHERI Z. Functionalization of $[60]$ fullerene with butadienes: A DFT study[J]. Appl Surf Sci, 2012, 258(22): 8980-8984.
- [29] NEBHAN L, BARNER-KOWOLLIK C. Functionalization of fullerenes with cyclopentadienyl and anthracenyl capped polymeric building blocks via Diels-Alder chemistry[J]. Macromol Rapid Commun, 2010, 31(14): 1298-1305.
- [30] SEYLER H, WALLACE W H, WONG W W H, et al. Continuous flow synthesis of fullerene derivatives[J]. J Org Chem, 2011, 76(9): 3551-3556.
- [31] TAKAHASHI N, TAJIMA T, TSUGAWA N, et al. Optically pure fullerodendron formed by diastereoselective Diels-Alder reaction[J]. Tetrahedron, 2010, 66(39): 7787-7793.
- [32] JARRE G, LIANG Y J, BETZ P, et al. Playing the surface game-Diels-Alder reactions on diamond nanoparticles [J]. Chem Commun, 2011, 47(1): 544-546.
- [33] HARTMANN M, BETZ P, SUN Y C, et al. Saccharide-modified nanodiamond conjugates for the efficient detection and removal of pathogenic bacteria [J]. Chem Eur J, 2012, 18(21): 6485-6492.

Copper-Free Click Modification of Carbon Nanomaterials

XIONG Xingquan, XU Linjian

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The poor solubility in water and organic solvents of carbon nanomaterials, such as carbon nanotubes, fullerene and graphene, limits its further application in part. In this paper, the application of the copper-free click reaction (such as Diels-Alder reaction and thiol-ene click reaction) on the functionalization of the carbon nanomaterials is reviewed. In addition, the trend of its development is also discussed.

Keywords: carbon nanomaterials; functionalization; Diels-Alder reaction; thiol-ene click reaction

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 熊兴泉)