

FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO Y GRAFENO CON POLÍMEROS MEDIANTE QUÍMICA *CLICK*

Marta Castelaín, Horacio J. Salavagione*, Gerardo Martínez

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid. España.
Correo electrónico: horacio@ictp.csic.es

Recibido: Julio 2011; Aceptado: Agosto 2011

RESUMEN

La química *click* ha tenido un considerable impacto en muchas de las áreas de la química moderna, destacando entre ellas la investigación de polímeros. El control de la funcionalización de polímeros es esencial pues los grupos funcionales pueden usarse en la post-funcionalización de polímeros obtenidos por técnicas avanzadas de polimerización, creación de uniones supramoleculares, conjugación de macromoléculas o adsorción sobre superficies poliméricas. Los nanotubos de carbono y el grafeno se han injertado en polímeros mediante reacciones *click*. Su empleo se ha extendido exponencialmente en numerosas aplicaciones dentro de diversos campos científicos incluyendo la síntesis orgánica, la biología molecular y la fabricación de nuevos materiales.

Palabras clave: Química “Click”, polímeros, nanotubos, grafeno.

ABSTRACT

Click chemistry has had a dramatic and diverse impact in many areas of modern chemistry, standing out polymer research. The control over polymer functionalities (side groups or terminal chains) is essential, since functional groups can be used for performing further modifications such as the post-functionalization of preformed polymers through advanced polymerization techniques, creation of supramolecular linkages, conjugation of macromolecules or adsorption of polymers on surfaces. Carbon nanotubes and graphene were covalently functionalized with polymers using click chemistry. Its use has been spread exponentially in numerous applications within a variety of scientific fields including organic synthesis, molecular biology, and synthesis of new functional materials.

Keywords: “Click” chemistry, polymers, nanotubes, graphene.

Introducción

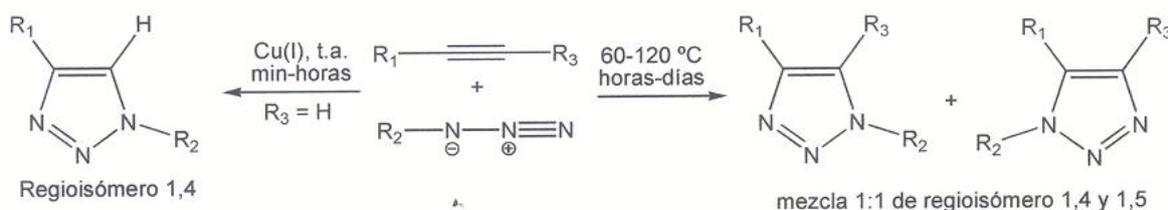
Durante los últimos años se vienen produciendo importantes avances en la química orgánica como consecuencia de la combinación de técnicas de control estructural a nivel molecular y criterios de diseño, lo que permite obtener polímeros con estructura bien definida, así como materiales nanoestructurados. Una de las estrategias a seguir tiene como objetivo el desarrollo de macromoléculas complejas para obtener materiales con nuevas funciones y propiedades. Es un hecho que pequeños cambios estructurales dan lugar a efectos drásticos en las propiedades de los polímeros. Por lo tanto, mediante el diseño molecular de polímeros y la explotación de los nuevos conceptos de química orgánica, se dispone de un camino eficaz en la búsqueda de materiales con aplicaciones prometedoras.

Los desarrollos más profundos en química de polímeros están basados en esta creciente

sinergia entre la química orgánica avanzada y la síntesis de polímeros. En este sentido la apuesta de muchas de las aplicaciones que se hacen desde la nanotecnología se basa en la extensión de la síntesis de la química orgánica a su aplicación a escala nanométrica, como ya ocurre en el diseño de nano-dispositivos. Existe además un interés creciente en estudiar aspectos fundamentales de la física de los polímeros que requiere un exacto nivel de control sobre la estructura de una molécula polimérica y que igualmente está asociado al éxito de esta estrategia.

El concepto de la química “click” (CC) fue acuñado por *Sharpless y col.* en 2001, para definir una metodología de síntesis que permitiera la obtención de estructuras complejas, a través de la unión de enlaces carbono-heteroátomo, partiendo de una serie de moléculas más pequeñas mediante un número determinado de reacciones eficaces [1]. En general, una reacción se considera estrictamente de tipo “click” si reúne las siguientes características: a) facilidad experimental; b) compatible a una amplia variedad de grupos funcionales y condiciones de reacción; c) altamente selectiva y de carácter regioespecífico; d) alta economía atómica; e) insensible al oxígeno y al agua; y f) aislamiento y purificación del producto final sencilla, sin necesidad de una purificación cromatográfica.

Entre las muchas reacciones que cumplen estos requisitos, el proceso de cicloadición 1,3-dipolar entre azidas y alquinos se ha establecido como uno de los arquetipos de la química “click”. Esta reacción fue descrita por primera vez por *Huisgen* en 1960 y constituye la ruta más eficaz para sintetizar 1,2,3 – triazoles bajo condiciones de reflujo en disolventes como tolueno o tetracloruro de carbono y tiempos de reacción entre 12 y 60 horas. Bajo estas condiciones térmicas se forman los dos posibles regioisómeros (1,4 y 1,5) en una proporción equimolecular [2]. Recientemente, se ha descubierto que este proceso está catalizado por cobre (I), el cual no sólo aumenta la velocidad de reacción hasta 107 veces, sino que da lugar a una absoluta regioselectividad con la formación exclusiva del regioisómero 1,4 (Esquema 1). Por el contrario, la síntesis regioselectiva de triazoles 1,5-disustituidos se lleva a cabo a reflujo y con rutenio como catalizador [3, 4].



Esquema 1. Cicloadición 1,3-dipolar de azidas y alquinos

A modo de ejemplo citamos algunas revisiones donde el lector podrá verificar el impacto

que la CC ha tenido en los últimos años en diversos campos de aplicación [5-9].

2. Introducción de funcionalidades terminales azida y alquino en polímeros. Durante la última década se han desarrollado distintas técnicas de polimerización radical controlada (CRP) que han demostrado ser eficaces en la síntesis de polímeros funcionales, obteniendo polímeros con distribuciones muy estrechas, tamaños controlados y arquitecturas complejas. Cabe destacar la polimerización radical de transferencia de átomo (ATRP) [10, 11], la polimerización mediada por nitroxidos (NMP) [12] y la polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) [13]. Debido al mecanismo de la CRP, los polímeros obtenidos por tales técnicas tienen en sus finales de cadena especies inactivas o durmientes bien definidas (un halógeno en ATRP, una alcoxiamina en NMP y un ditioéster en RAFT), los cuales pueden transformarse en diversos grupos funcionales después de la polimerización. La ATRP puede ser probablemente la técnica más práctica, pues el haluro terminal puede usarse para sustituciones nucleofílicas o reacciones de eliminación [14].

Por otra parte, como ya se ha señalado, la CC y en particular la cicloadición azida-alquino catalizada con cobre (I) es un nuevo medio de síntesis en la química de polímeros y, en general, en la ciencia de materiales. El éxito para obtener estas arquitecturas dentro del polímero proviene, en parte, de la posibilidad de introducir los grupos azida y alquino en predeterminadas posiciones de los bloques macromoleculares y es consecuencia de la combinación del control de la funcionalización de los finales de cadena de ATRP y de la eficacia de la CC [15]. Un ejemplo lo tenemos en el caso del polietilenglicol (PEG) donde se consigue la conversión del grupo hidroxilo terminal en un grupo azida o alquino. La funcionalización con azida se puede producir tratando el grupo hidroxilo con piridina y cloruro del tosilo (TsCl) dando lugar al alcohol activado con grupo tosilo fácilmente sustituible y la posterior reacción con azida sódica (NaN_3). El alquino se introduce en PEG mediante la esterificación con el ácido pentinoico en presencia de clorhidrato de (3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida (EDCI) y 4-(dimetilamino) piridina (DMAP) [16].

El ejemplo más utilizado para poner de manifiesto la eficacia de la CC en polímeros es utilizar el bromuro terminal del poliestireno (PS), después de la reacción ATRP, con azida sódica para una vez transformado en grupo azida final obtener, mediante CC, posteriores polímeros funcionalizados con grupos ω -hidroxilo, ω -carboxilo y ω -metil-vinilo [17] o bien, intercambiarlo cuantitativamente por un grupo azida por tratamiento con azidotrimetilsilano (Me_3SiN_3) y fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) [15, 16].

Los campos de aplicación de la CC, dentro del área de materiales poliméricos, son muy variados, permitiendo obtener con facilidad nuevas arquitecturas macromoleculares como sistemas

bio-conjugados, macromoléculas dendríticas e hiper-ramificadas, copolímeros de bloque, polímeros en forma de estrella, redes poliméricas entrecruzadas, etc. existiendo interesantes revisiones al respecto [18–23]. Destacamos dos ejemplos en los que se pone de manifiesto la versatilidad del método para obtener superficies modificadas. En primer lugar, *Chaikof y col.* obtuvieron una forma particularmente novedosa de inmovilizar carbohidratos y proteínas sobre superficies sólidas [24]. Teniendo en cuenta que existen pocos caminos fiables de inmovilizar biomoléculas en superficies manteniendo su actividad, el éxito en este sentido supone disponer de una técnica con potenciales aplicaciones en el desarrollo de *microarrays*, microesferas y chips biosensores. Los autores consiguieron incorporar el grupo triazol, formado mediante CC, como grupo intermedio en el sustrato funcionalizado con grupos alquino. Finalmente, el compuesto se hizo reaccionar con diferentes compuestos modificados con azidas y con distintas capacidades para reconocimiento molecular.

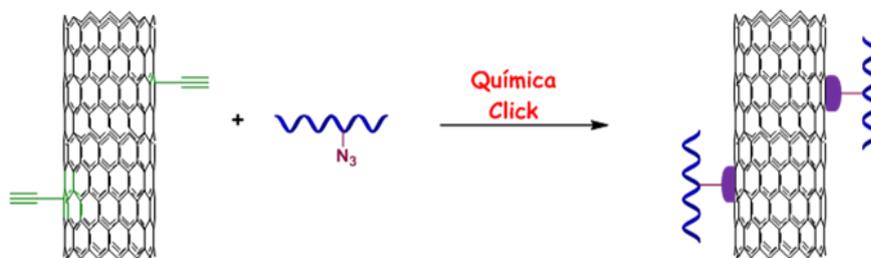
Otro ejemplo de aplicación de la reacción *click* en polímeros es el que *Voit y col.* llevaron a cabo mediante la modificación superficial de un terpolímero con grupos alquino y glicidilo, a través de la reacción *click* con azida [25]. Para ello recubrieron un sustrato de silicio con el terpolímero sintetizado mediante NMP y posteriormente efectuaron la reacción entre los grupos alquino de la superficie y los grupos azida, a través de una reacción heterogénea. La película del compuesto final presentaba propiedades químicas y físicas diferentes al compuesto de partida, mientras su morfología y topografía se mantenían.

3. Reacciones "click" en nanotubos de carbono. La CC se viene aplicando con gran interés en el campo de la nanotecnología. Por otra parte, los nanotubos del carbono (CNTs) presentan grandes posibilidades para su uso en ingeniería debido a su alta resistencia y tenacidad, buenas características físicas y propiedades eléctricas únicas. Su empleo tiene aplicación en sondas de exploración, fuentes de emisión de campo, actuadores, dispositivos nanoelectrónicos, almacenamiento de hidrógeno y en nanocompuestos. Se considera que la obtención de nanocompuestos potenciará las propiedades físicas de los CNTs.

Uno de los requisitos para utilizar estos compuestos es su purificación en medio ácido, con lo que además de su purificación se consigue la funcionalización de los mismos. La presencia de grupos carboxílicos en las paredes laterales de los CNTs suele utilizarse posteriormente para la incorporación covalente de grupos orgánicos y de cadenas poliméricas, mejorando notablemente su solubilidad.

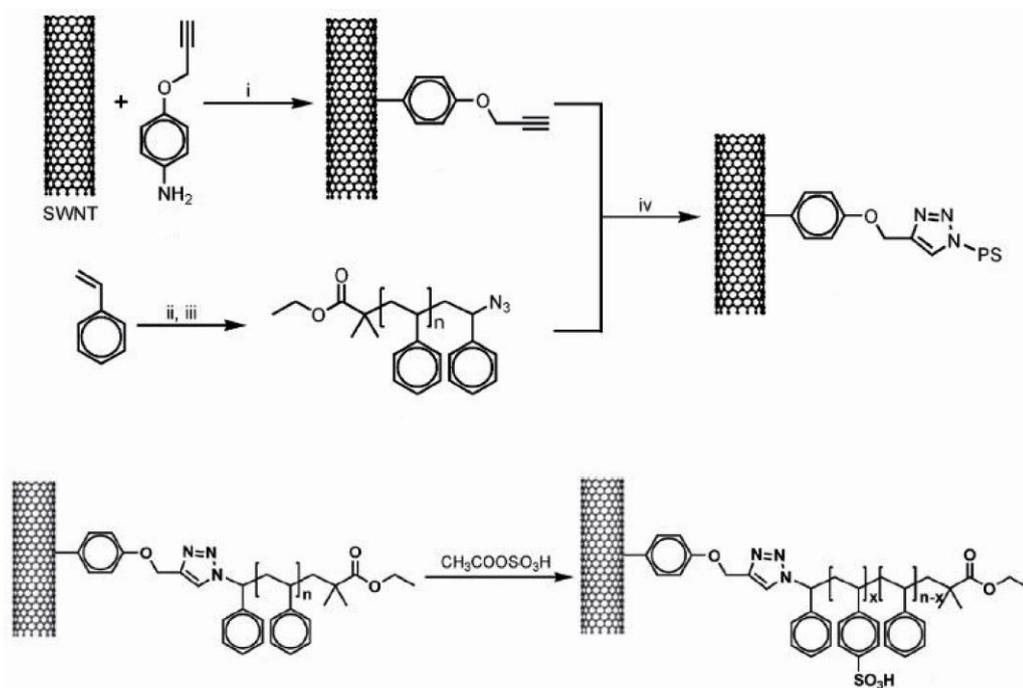
La combinación de CC y CRP puede ser un método ideal para la introducción de una amplia variedad de moléculas en la superficie de CNTs [26, 27] (Esquema 2). Aplicando estos sistemas se

puede funcionalizar fácilmente CNTs con moléculas adecuadas con incidencia en los tres sectores de la nanotecnología: nano-electrónica, nanobiotecnología y nanomateriales.



Esquema 2. Esquema de reacción *click* sobre nanotubos de carbono.

Una aplicación de la cicloadición *Huisgen* a la funcionalización de nanotubos de pared única (SWNT) con poliestireno (PS) fue llevada a cabo por *Andronov y col.* [28]. Funcionalizaron covalentemente SWNT con grupos alquino que reaccionaron con PS con grupos azida terminales mediante reacción de cicloadición *Huisgen* catalizada con cobre (I). La reacción es extremadamente eficaz dando lugar a una densidad de injerto de una cadena por cada 200-700 CNTs, lo que significa un material con ~ 45% de polímero. La solubilidad del mismo es excelente en disolventes como tetrahidrofurano (THF), cloroformo y diclorometano. Posteriormente, estos mismo autores y a partir de esta misma reacción, consiguieron sulfonar la cadena de PS obteniendo su solubilidad en agua. El producto final es soluble en un intervalo de pH = 3 – 13 [29] (véase el esquema 3).

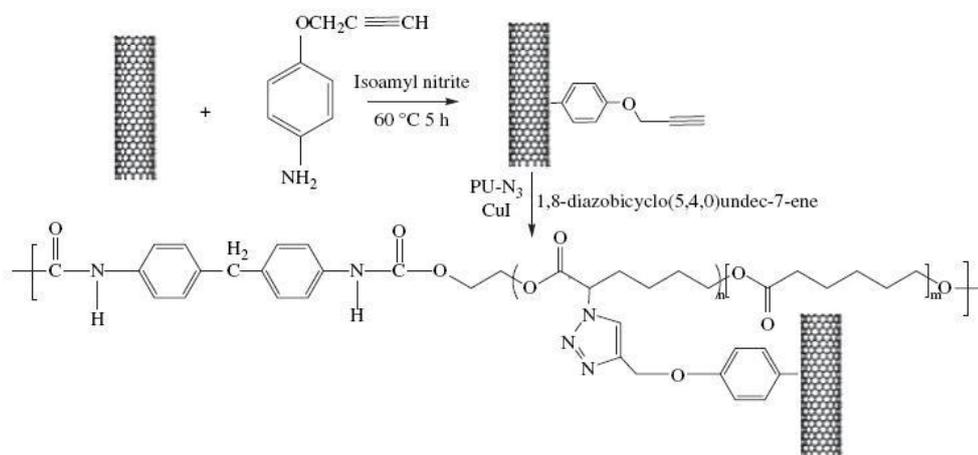


Esquema 3. Funcionalización de SWNT con PS [28, 29].

Por otra parte, Gao y col. [30, 31] han puesto de manifiesto la gran versatilidad que existe al utilizar conjuntamente la polimerización ATR y las reacciones *click* de cicloadición 1,3-dipolar de Huisgen y han presentado una nueva estrategia para modificar superficies con varias clases de polímeros mediante la combinación de reacciones “*grafting to*” y “*grafting from*”. En primer lugar funcionalizan CNTs con grupos alquino y posteriormente a través de reacción *click* y ATRP, injertan un macroiniciador, poli(3-azido-2-(bromo-2-metilpropanoiloxi) metacrilato de propilo), que posee grupos bromo para provocar el *grafting to* y el *grafting from* de un nuevo monómero [30].

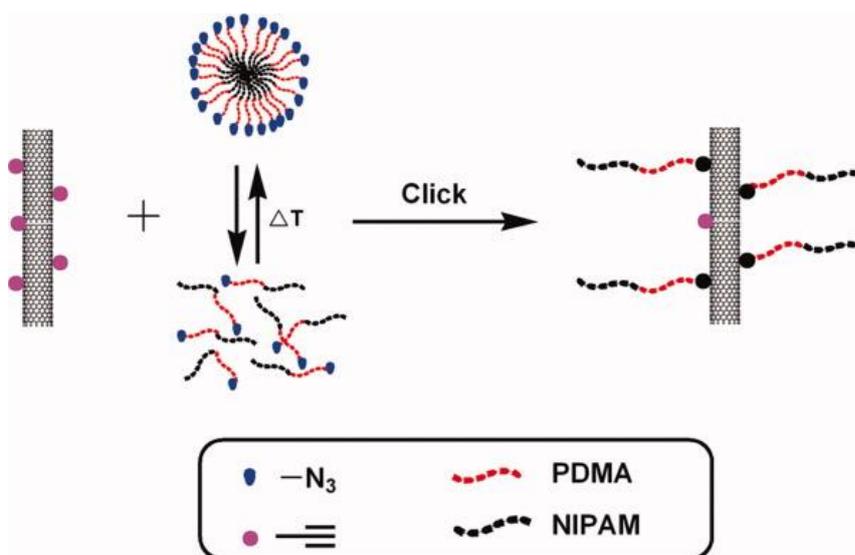
Posteriormente, estos autores sintetizaron poli(metacrilato de 2-azidoetilo) y poli(metacrilato de propargilo) mediante ATRP y polimerización RAFT. A continuación, estas dos clases de polímeros fueron alternativamente sometidos a CC sobre la superficie de nanotubos de pared múltiple (MWNT) covalentemente modificados con grupos alquino mediante deposición capa por capa. Finalmente, reaccionaron rodamina B con funcionalización azida y PS terminado con grupos alquilo sobre los polímeros anteriores, dando lugar a CNTs fluorescentes y PS tipo peine con CNTs, respectivamente [31]. Este tipo de trabajo pone en evidencia que los grupos azida residuales sobre las superficies poliméricas permiten proseguir las reacciones *click* con moléculas funcionales.

Otro polímero con el que se han conseguido nanocompuestos utilizando reacción *click* es el poliuretano. Cho y col. [32] sintetizaron poliuretano injertado en SWNT previamente decorados con grupos alquino. Para ello, obtienen primeramente poli(ϵ -caprolactona) diol por apertura de ciclo y después de introducir grupos azida, condensan los extremos diol para obtener el correspondiente poliuretano. A continuación lo hacen reaccionar con los SWNT funcionalizados. El resultado es una excelente dispersión de los nanotubos, un injerto cuantitativo y alto contenido de grupos funcionales (Esquema 4).



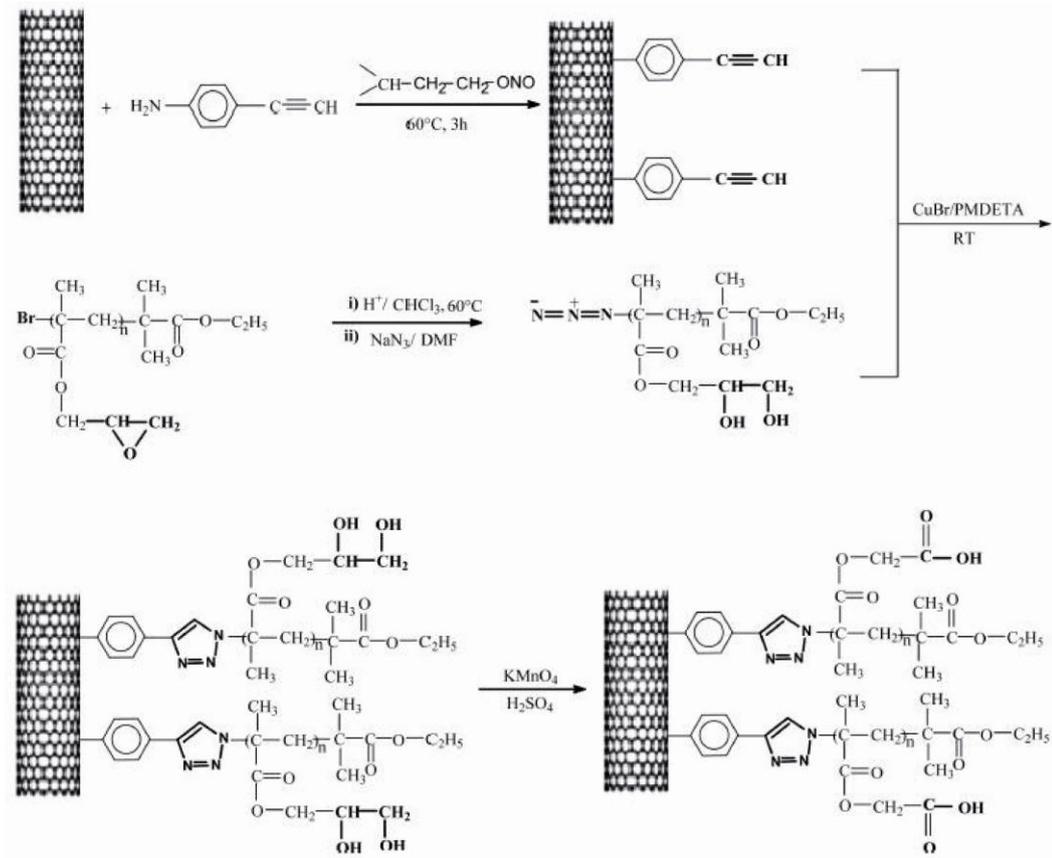
Esquema 4. Preparación de poliuretano-g-SWNT [32].

La funcionalización covalente de MWNT decorados con grupos alquino y el copolímero dibloque poli(*N,N*-dimetilacrilamida–poli(*N*-isopropilacrilamida) (PDMA–PNIPA) se llevó a cabo por *Li y col.* [33] mediante la cicloadición *Huisgen* (Esquema 5). Se indica que esta reacción podría simultáneamente aumentar el tamaño molecular y la densidad de enlace de los polímeros injertados cuando se emplean micelas de PDMA-PNIPA en el sistema de acoplamiento. Mediante ensayos de análisis térmico diferencial (TGA) el material obtenido consiste en un 45% de polímero y buen grado de solubilidad, permaneciendo soluble al menos tres meses.



Esquema 5. *Click* entre MWNTs y micelas de PDMA-PNIPA [33].

El metacrilato de glicidilo (GMA) se polimerizó mediante ATRP y los grupos epoxi se hidrolizaron en medio ácido para obtener grupos glicerol. Los átomos de bromo finales de la cadena polimérica se sometieron a ataque nucleofílico con azida sódica. Previamente los MWNT se funcionalizaron con grupos alquino usando sales de diazonio. Finalmente, se procedió a la reacción *click* entre el polimetacrilato de glicidilo (PGMA) modificado con grupos azida y los nanotubos funcionalizados [34]. El estudio de los compuestos resultantes confirma la sinergia existente de los compuestos de diazonio obtenidos con ATRP y la química *click*, dando lugar a la unión covalente de nanotubos funcionalizados con polímero. Los nanotubos con un contenido del 67% en polímero se oxidaron para transformar los grupos glicerol en grupos carboxílicos, que sirvieran de plataforma para conseguir nanopartículas de paladio con efecto catalítico en la reacción de Suzuki mediante el uso de organoboranos (Esquema 6).



Esquema 6. Reacción *click* de PGMA sintetizado por ATRP y CNTs [34].

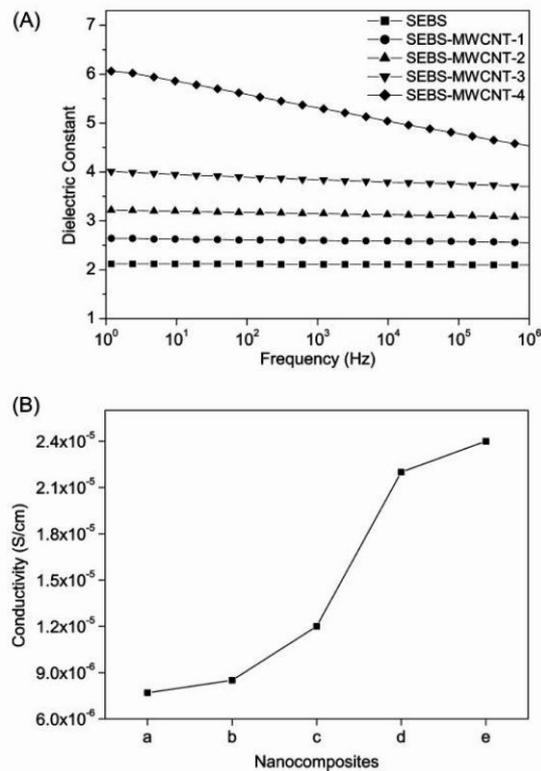
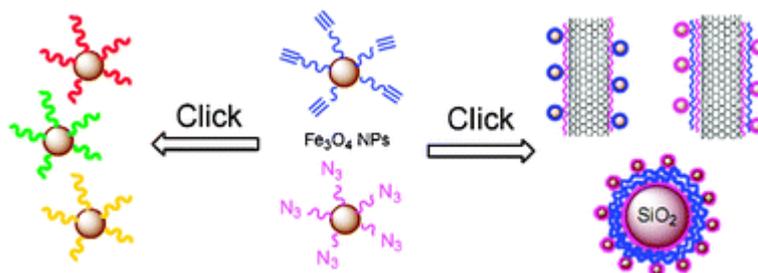


Figura 1. A) Constantes dieléctricas, y B) conductividad eléctrica de nanocompuestos de SEBS (reproducido con permiso de ACS [35]).

Chao y col. [35] funcionalizaron MWNT con el copolímero tribloque PS-*b*-(etileno-co-butadieno)-*b*-PS (SEBS) con reacción *click*. Obtuvieron distintas composiciones a partir de la reacción entre SEBS que contenía grupos azida en las unidades de estireno con MWNTs decorados con grupos alquino. Los nanotubos funcionalizados se caracterizaron por FTIR, Raman, espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM) demostrándose la eficacia de la unión de los MWNTs con las cadenas de SEBS, lo que da lugar a muy buena dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica, así como a una mejora considerable de las propiedades mecánicas y altas constantes dieléctricas, así como mejoras en la estabilidad térmica (Figura 1).

Recientemente se han injertado CNTs en poli- ϵ -caprolactona (PCL) siguiendo dos tipos de estrategias. Lee y col. [36] injertaron MWNT en PCL mediante polimerización por apertura de anillo iniciada superficialmente y posterior reacción *click*. Para ello, funcionalizaron los MWNT con la incorporación de grupos hidroxilo que utilizaron como coiniciador en la polimerización de ϵ -caprolactona o α -cloro- ϵ -caprolactona. Los grupos halógeno se transformaron en azida mediante la reacción con azida sódica. Finalmente, tuvo lugar la reacción *click* entre distintos alquinos y las azidas mediante la cicloadición 1,3-dipolar de Huisgen catalizada con cobre (I). Por su parte, Cho y col. [37] copolimerizaron α -cloro- ϵ -caprolactona con ϵ -caprolactona previamente y una vez incorporado el grupo azida, lo hicieron reaccionar con los MWNT funcionalizados con grupos alquino mediante la misma reacción *click*.

Finalmente, Gao y col. obtuvieron nanohíbridos con propiedades magnéticas, a partir de nanopartículas magnéticas, y nanomateriales con recubrimiento polimérico mediante CC [38]. Los nanohíbridos se prepararon a partir de nanopartículas de Fe_3O_4 y de MWNT recubiertos con polímero. Los autores prepararon nanopartículas de Fe_3O_4 de tamaño controlado y, posteriormente las funcionalizaron con grupos azida y grupo alquino (véase el esquema 7). Por otra parte, los



Esquema 7. Modificación *click* de superficies de nanopartículas magnéticas [38].

MWNT se modificaron con PEG finalizado tanto con grupos azida como con grupos alquino. Se

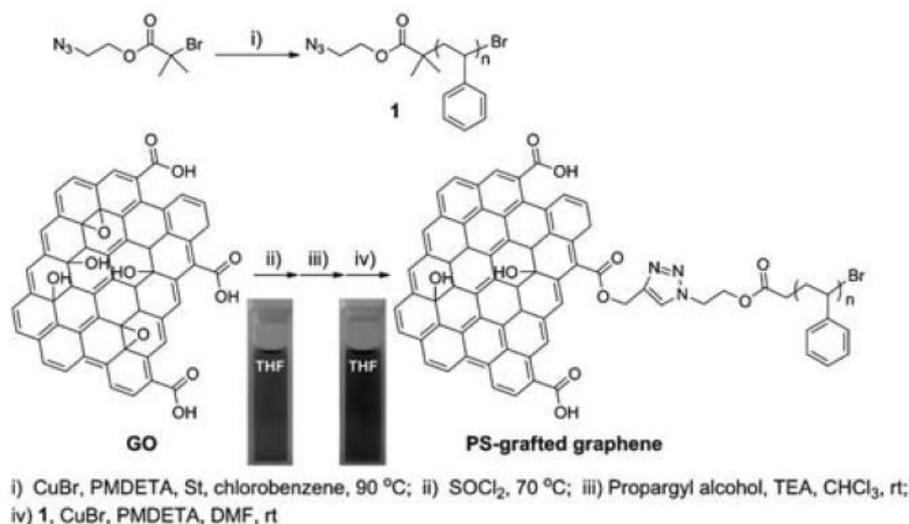
demuestra que es indispensable la presencia de la matriz polimérica entre las capas para la eficacia de la reacción *click* con las nanopartículas rígidas.

4. Reacciones *click* en grafeno. El óxido de grafito (GO) presenta una interesante química de intercalación y su exfoliación representa un método atractivo para conseguir grafeno funcionalizado como nanomaterial de carbono en dos dimensiones (2D) y preparar una amplia variedad de nanocompuestos poliméricos.

Como ya hemos señalado para el caso de los CNTs, la combinación de CC y técnicas de ATRP ofrecen un sistema de gran versatilidad para la funcionalización covalente de nanocompuestos a partir de grafeno y componentes poliméricos bien definidos. En el momento de escribir este trabajo de revisión existen pocas referencias bibliográficas sobre la incorporación de grafeno en sistemas poliméricos mediante CC, aunque se espera un aumento espectacular de los mismos en los próximos años.

En un trabajo pionero, *Wu y col.* [39] aplicaron la CC a la inmovilización del PS obtenido por ATRP sobre láminas de grafeno. El PS terminado con grupos azida reacciona con las láminas de grafeno modificadas previamente con grupos alquino (Esquema 8). El resultado es un producto que se dispersa muy bien y queda exfoliado en disolventes orgánicos comunes.

Recientemente *Tu y col.* han conseguido la funcionalización del GO modificado con grupo azida con PS finalizado con grupos alquino, mediante la cicloadición *Huisgen* [3 + 2] catalizada con cobre (I) [40]. El material obtenido es soluble en disolventes como THF, di-



Esquema 8. Esquema de injerto de PS monodisperso en láminas de grafeno [39].

dimetilformamida y cloroformo. El análisis de microscopía de fuerza atómica (AFM) confirma la dispersión de monocapas de polímero injertado en GO en disolución. Asimismo, experimentos de

rayos X indican que el espaciado entre las láminas del GO es mayor a medida que aumenta el peso molecular de los bloques de PS intercalados dentro del nanocompuesto PS/GO (Figura 2).

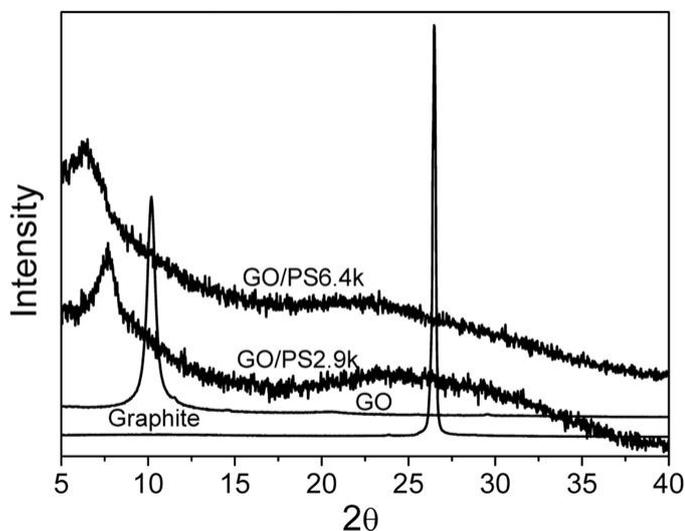
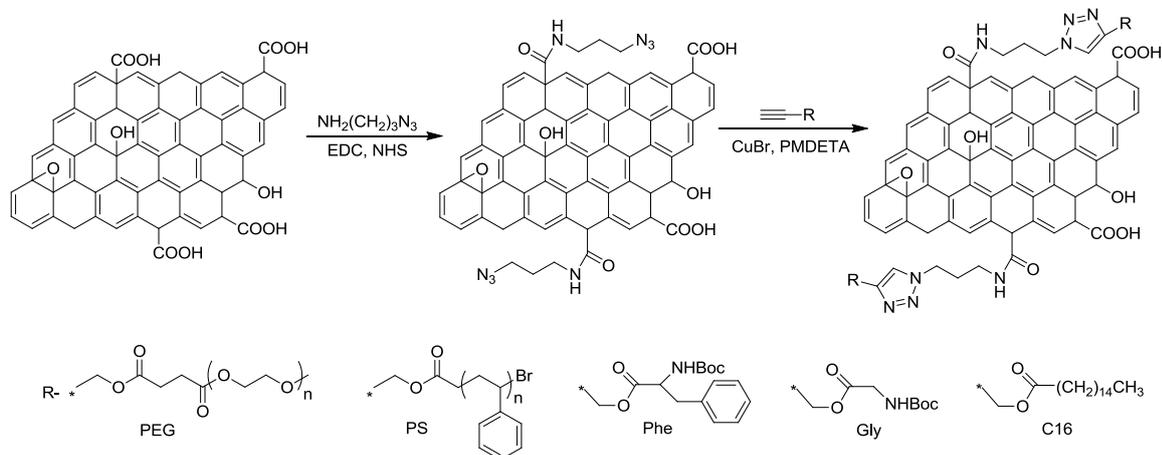


Figura 2. Difracción de Rayos X de GO/PS, grafito y GO (reproducido con permiso de Elsevier [40]).

Gao y col. [41] obtuvieron alto grado de funcionalización de GO mediante reacción *click* con PEG de diferentes pesos moleculares, PS y aminoácidos (Esquema 9). Se consigue un sistema fácil para obtener GO con polímeros y biomoléculas. El estudio de la morfología que presenta el compuesto obtenido mediante TEM, es similar al de un papel arrugado, mientras que por AFM se observa buena exfoliación con un espesor de la lámina de 1 nm y unas dimensiones laterales de 1 μm (Figura 3).

Por otra parte, Li y col. [42] prepararon láminas de grafeno covalentemente unidas al polímero termo-reversible poli (iso *N*-isopropilacrilamida (PNIPAM) a través de CC (PNIPAM-GS) (Esquema 10). Estas láminas injertadas están constituidas por un 50% de



Esquema 9. Funcionalización de GO con PEG, PS y aminoácidos mediante química *click* [41].

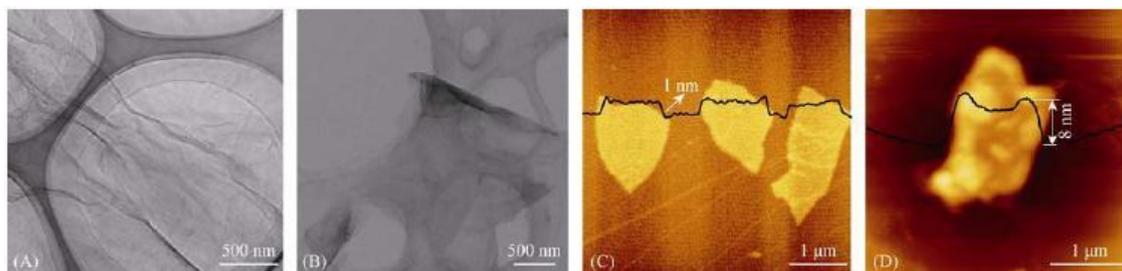
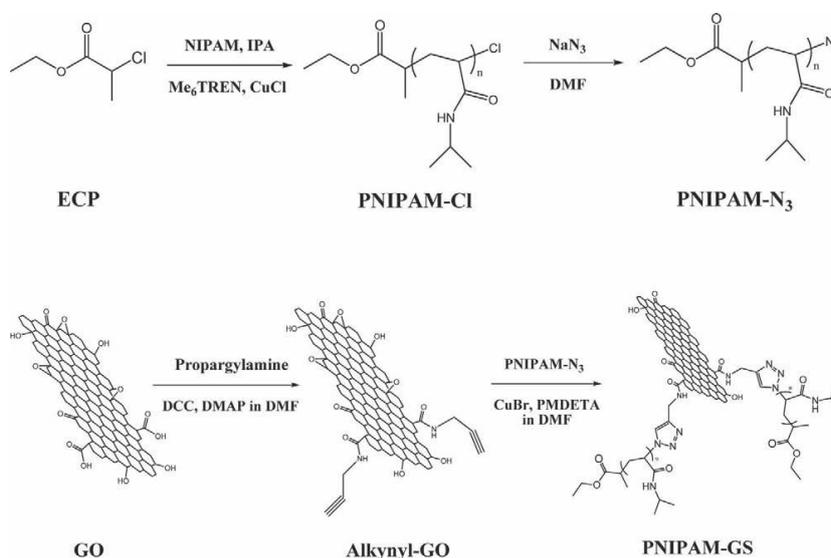


Figura 3. Imagen TEM de GO y GO-PEG y AFM de GO y GO-PEG (reproducido con permiso de Nano-Micro Lett. [41]).

polímero, lo que proporciona buena solubilidad y estabilidad en disoluciones fisiológicas. Por esta razón, a través de interacciones hidrofóbicas π - π entre PNIPAM-GS y los anillos aromáticos de la camptotecina (CPT), un medicamento citotóxico con propiedades antiproliferativas sobre varios tipos de tumores malignos, permite obtener una capacidad de carga del orden del 15,6 % en peso (0,185 g de CPT por gramo de PNIPM-GS). Como consecuencia de la ausencia de toxicidad del PNIPAM-GS, este compuesto resulta un vehículo eficaz para la liberación de fármacos anticancerosos.

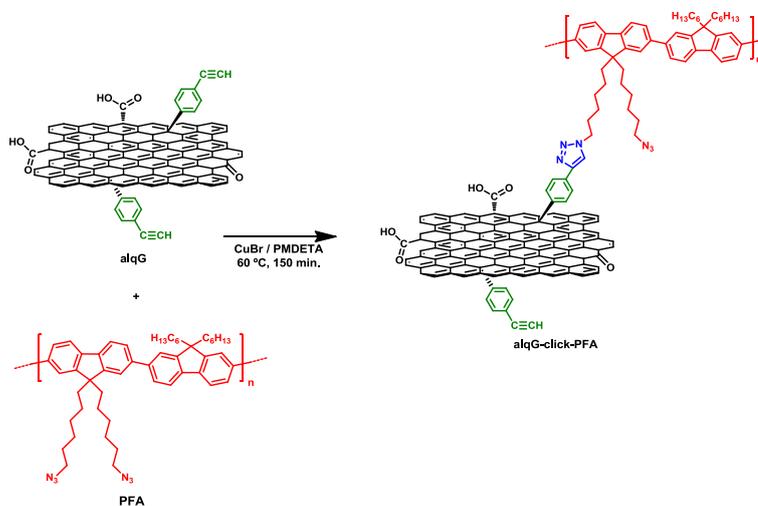


Esquema 10. Síntesis de PNIPAM-GS [42].

Como consecuencia de las potenciales aplicaciones de los polímeros conjugados en la industria electrónica y de las particulares características en cuanto a movilidad electrónica del grafeno, se ha iniciado el desarrollo de sistemas compuestos de grafeno y polímeros conjugados. En

este sentido el primer trabajo consiste en el injerto de láminas de grafeno en un derivado de polifluoreno (poli[(9,9-dihexilfluoreno)-co-*alt*-(9,9-bis-(6-azidohexil) fluoreno)], PFA) [43] (véase el esquema 11). Los espectros de absorción/emisión del compuesto obtenido dependen del medio de disolución, de forma que cuando el disolvente es *o*-diclorobenceno el espectro UV-Visible y el espectro de fluorescencia no se ve afectado por la presencia del grafeno, mientras que si el disolvente es DMF el espectro UV-visible sufre un desplazamiento de alrededor de 50 nm y el espectro de emisión del polímero retiene solo el 10% de la intensidad. El resultado se explica admitiendo que el sistema adopta diferentes estructuras dependiendo del entorno en el que se encuentre.

Finalmente, *Strano y col.* acaban de publicar una nueva funcionalización de grafeno a través de la CC. Los grupos alquino se introdujeron en las láminas de grafeno mediante la reacción con 4-propargiloxibencenodiazonio tetrafluoroborato. A continuación, se injertaron cadenas de PEG con grupos azida y carboxílicos terminales mediante la reacción de cicloadición adición azida-alquino [44]. A través de este método los autores consiguen dispersiones acuosas de grafeno sin tratamientos oxidativos y sin necesidad de recurrir a tensioactivos.



Esquema 11. Esquema de acoplamiento *click* de grafeno y PFA [43].

5. Perspectivas y retos de la química "click". Es innegable que, en principio, muchos de los materiales preparados con CC pueden sintetizarse mediante sistemas de reacción convencionales, aunque siguiendo rutas de síntesis mucho más complicadas y de purificación tediosa. Por ejemplo, la obtención de macromoléculas de tipo dendrítico, de carácter prácticamente monodisperso, se lograron sintetizar antes de que *Sharless y Fokin* dieran a conocer el uso de la cicloadición azida-alquino catalizada con cobre para preparan tales estructuras. De forma similar ocurre con la

obtención de copolímeros de bloque, cuya síntesis por acoplamiento extremo-extremo de dos homopolímeros se conoce hace muchos años. Sin embargo, la especificidad de la CC ha contribuido, indiscutiblemente, a su rápida utilización en el campo de los polímeros. En consecuencia, no existe duda de que el desarrollo de la estrategia *click* continuará facilitando la síntesis de macromoléculas funcionales con un control estructural sin precedentes.

La facilidad para funcionalizar tanto CNTs como grafeno mediante la incorporación de matrices poliméricas permitirá conseguir muy buenas dispersiones de las nanopartículas, mejorando la adhesión de las interfases y el control morfológico de los nanocompuestos obtenidos.

En cuanto a las potenciales mejoras de las propiedades de los materiales conseguidos cabe destacar el refuerzo estructural por parte de la inclusión de las nanopartículas en las matrices poliméricas, lo que conllevará la mejora importante de propiedades físicas, en especial, las propiedades mecánicas, así como las propiedades de transporte y conductividades eléctrica y térmica.

Finalmente, las altas conductividades, tanto de los CNTs y del grafeno, así como la relación de aspecto, principalmente del grafeno, dará lugar a la posibilidad de utilizar estos materiales como sensores de gases, pH, presión y temperatura; como electrodos y supercapacitadores; células solares; transistores de efecto campo; películas conductoras basadas en nanotubos usadas para almacenar energía y en pantallas táctiles.

Agradecimientos. Se agradece al MICINN (MAT2009-09335) la financiación concedida. H.J.S. agradece al MICINN un contrato *Ramón y Cajal* y M.C agradece al CSIC una beca JAE-predoc.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Kolb HC, Finn MG, Sharpless KB, *Angew. Chem. Int.*, **40**, 2004 (2001)
- 2) Himo F, Lovell T, Hilgraf R, Rostovtsev VV, Noodleman L, Sharpless B, Fokin VV, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 210 (2005).
- 3) Chan TR, Hilgraf R, Sharpless KB, Fokin VV, *Org. Lett.*, **17**, 2853 (2004).
- 4) Rostovtsev VV, Green LG, Fokin VV, Sharpless KB, *Angew. Chem. Int.*, **41**, 2596 (2002)
- 5) Kolb HC, Sharpless KB, *Drug Discover Today*, **8**, 1128 (2003)
- 6) Breinbauer R, Köhn M, *ChemBioChem*, **4**, 1147 (2003)
- 7) Bock VD, Hiemstra H, van Maarseveen JH, *Eur. J. Org.*, **1**, 51 (2006)
- 8) Sharpless KB, Manetsch R, *Expert Opin. Drug. Disc.*, **1**, 525 (2006)
- 9) Moses JE, Moorhouse AD, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1249 (2007)
- 10) Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M, *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001)
- 11) Matyjaszewski K, Xia J, *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001)

- 12) Hawker CJ, Bosman AW, Harth E, *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001)
- 13) Chiefari J, Rizzardo E, *Handbook of Radical Polymerization*, Matyjaszewski K, Davis TP, Eds., Wiley Interscience, Hoboken 2002, p. 621
- 14) Coessens V, Pintauer T, Matyjaszewski K, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 337 (2001).
- 15) Matyjaszewski K, Nakagawa Y, Gaynor SG, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 1057 (1997)
- 16) Opsteen JA, van Hest JCM, *Chem. Commun.*, 57 (2005).
- 17) Lutz JF, Börner HG, Weichenhan K, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 514 (2005)
- 18) Opsteen JA, van Hest JCM, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **45**, 2913 (2007)
- 19) Moses JE, Moorhouse AD, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1249 (2007)
- 20) Fournier D, Hoogenboom R, Schubert US, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1369 (2007)
- 21) Binder WH, Sachsenhofer R, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 952 (2008)
- 22) Sahoo NG, Rana S, Cho JW, Li L, Chan SH, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 837 (2010) y referencias citadas.
- 23) Sumerlin BS, Voght AP, *Macromolecules*, **43**, 1 (2010)
- 24) Sun XL, Stabler CL, Cazalis CS, Chaikof EL, *Bioconjugate Chem.*, **17**, 52 (2006)
- 25) Fleischmann S, Hinrichs K, Oertel U, Reichelt S, Eichhorn KJ, Voit B, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 1177 (2008)
- 26) Kumar I, Rana S, Rode CV, Cho JW, *J. Nanosci. Nanotech.*, **8**, 3351 (2008)
- 27) Campidelli S, Ballesteros B, Filoramo A, Diaz DD, Torre G, Torres T, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1503 (2008)
- 28) Li H, Cheng F, Duft AM, Adronov A, *J. Amer. Chem. Soc.*, **127**, 14518 (2005)
- 29) Li H, Adronov A, *Carbon*, **45**, 984 (2007)
- 30) Zhang Y, He H, Gao C, *Macromolecules*, **41**, 9581 (2008)
- 31) Zhang Y, He H, Gao C, Wu J, *Langmuir*, **25**, 5814 (2009)
- 32) Rana S, Cho JW, Kumar I, *J. Nanosci. Nanotech.*, **10**, 5700 (2010)
- 33) Liu J, Nie Z, Gao Y, Adronov A, Li H, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **46**, 7187 (2008)
- 34) Chergui SM, Ledebt A, Mammeri F, Herbst F, Carbonnier B, Romdhane HB, Delamar M, Chehimi MM, *Langmuir*, **26**, 16115 (2010)
- 35) Yadav SK, Mahapatra SS, Cho JW, Lee JY, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 11395 (2010)
- 36) Lee RS, Chen WH, Lin JH, *Polymer*, **52**, 2180 (2011)
- 37) Rana S, Yoo HJ, Cho JW, Chun BC, Park JS, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 31 (2011)
- 38) He H, Zhang Y, Gao C, Wu J, *Chem. Commun.*, 1655 (2009)
- 39) Sun S, Cao Y, Feng J, Wu P, *J. Mater. Chem.* **20**, 5605 (2010)
- 40) Yang X, Ma L, Wang S, Li Y, Tu Y, Zhu X, *Polymer*, **52**, 3046 (2011)
- 41) Kou L, He H, Gao C, *Nano-Micro Lett.*, **2**, 177 (2010)
- 42) Pan Y, Bao H, Sahoo NG, Wu T, Li L, *Adv. Funct. Mater.*, en prensa (2011)
- 43) Castelaín M, Martínez G, Merino P, Martín-Lago JA, Segura JL, Ellis G, Salavagione HJ, enviado a publicar (2011)
- 44) Jin Z, McNicholas TP, Shih CJ, Wang QH, Paulus GLC, Hilmer AJ, Shimizu S, Strano MS, *Chem. Mater.*, en prensa (2011)