



Centro de Investigación en Química Aplicada

T E S I S

**SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO Y SU FUNCIONALIZACIÓN
CON CADENAS ALQUÍLICAS VÍA QUÍMICA Y CON UN
POLÍMERO CONJUGADO VÍA MICROONDAS**

Presentada por:

Denisse Azeneth Sánchez Ramírez

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesores:

Dr. Ronald F. Ziolo

Dr. Eduardo M. Arias Marín

Saltillo, Coahuila

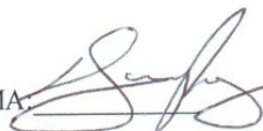
Julio 11, 2014.

TESIS CON CARÁCTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: DENISSE AZENETH SÁNCHEZ RAMÍREZ

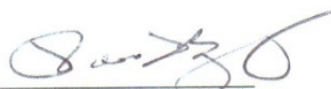
FIRMA:



TÍTULO: Síntesis de óxido de grafeno y su funcionalización con cadenas alquílicas vía química y con un polímero conjugado vía microondas.

ASESORES: DR. RONALD F. ZIOLO

FIRMA:



DR. EDUARDO ARIAS MARÍN

FIRMA:



El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a Julio 11, 2014.



Sello de la Institución

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
ORGANISMO PÚBLICO DESCENTRALIZADO

DIRECCIÓN DE POSGRADO

Saltillo, Coahuila a 11 de Agosto de 2014

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **DENISSE AZENETH SÁNCHEZ RAMÍREZ** titulado "*Síntesis de óxido de grafeno y su funcionalización con cadenas alquílicas vía química y con un polímero conjugado vía microondas*" el cual fue presentado el día **11 de Julio de 2014**, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES

Dra. Ma. Lydia Berlanga Duarte
Presidente

Dr. Carlos Alberto Gallardo Vega
Secretario

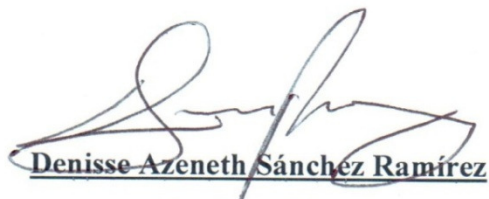
Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera
Vocal

Blvd. Enrique Reyna No. 140
Saltillo, Coah. México 25253
Tel. (844) 438-9830
Fax (844) 438-9839
www.ciqa.mx

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la parte de Análisis y Discusión de Resultados de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el periodo que se asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis , será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila, a Julio 11, 2014.



Denisse Azeneth Sánchez Ramírez

Nombre y Firma

*Dedicada con todo mi amor y cariño para ti,
por todo tu apoyo incondicional,
mi único y gran amor:
Edgar.*

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme llegar a la culminación de esta gran etapa de aprendizaje y conocimiento profesional.

A mis padres, Martha Ramírez Guajardo y José Francisco Sánchez Martínez, por su apoyo durante estos años de estudio en los cuales siempre han estado a mi lado.

A mis hermanos, Aldo y Óscar, porque son los mejores hermanos que Dios y la vida me pudieron haber regalado, y por su ayuda técnica en la escritura de mi documento.

A Edgar porque desde que lo conocí ha llenado mis días de alegrías dibujando siempre una sonrisa sobre todo en los momentos más difíciles, y quién me ha enseñado el verdadero sentido y significado de la palabra amor ¡Te amo mucho “mimoy”!

A mis amigos, a quiénes conocí durante mi estancia en el CIQA y que elegí para complementar mi vida, con ellos tengo grandes y bellos recuerdos que jamás olvidaré: Marlene, Pedro, Joaquín (“Joako”), Juan José y Ricardo (“Richie”).

A mis compañeros de maestría, la Generación 2011 – 2013, por los buenos momentos que pasamos juntos tanto dentro como fuera del centro de investigación.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada, especialmente al departamento de Materiales Avanzados y a todo su personal, por las facilidades otorgadas para la realización de esta tesis.

Al Dr. Ronald Ziolo por creer en mí y por la confianza que me brindó para llevar a cabo este proyecto.

Al Dr. Eduardo Arias Marín por su invaluable dedicación y valiosa asesoría para la elaboración de esta tesis.

A la Dra. Ivana Moggio por su gran apoyo y ayuda para la caracterización y análisis por espectroscopia de fluorescencia, Uv- visible y Raman.

A la M.C. Gabriela Padrón Gamboa por su gran ayuda así como por todas las facilidades otorgadas que hicieron que mi trabajo dentro del laboratorio se concretará en tiempo y forma.

A la L.C.Q. Marlene Rodríguez Rodríguez por toda su ayuda y soporte técnico brindado para la obtención del polímero, y su apoyo para la obtención de los resultados de RMN.

A la Dra. Raquel Ledezma Rodríguez por toda su ayuda y soporte técnico brindado durante mi estancia dentro del laboratorio para el logro de la obtención del GO.

A la M.C. Layza Arizmendi Galaviz por su apoyo para la obtención de los resultados de difracción de rayos X.

Al Dr. Pablo González Morones por su apoyo y soporte técnico para el uso y manejo del equipo de microondas.

A todo el personal que labora en el Laboratorio Central, especialmente a la M.C. María de Lourdes Guillén Cisneros, por la asistencia técnica brindada para la caracterización por espectroscopia infrarroja.

A mis evaluadores: la Dra. María Lydia Berlanga Duarte, la Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera y el Dr. Carlos Alberto Gallardo Vega, por su dedicación y tiempo para la revisión de este documento, por todos sus comentarios y consejos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de este trabajo a través del proyecto 98513-R, y al proyecto interno CIQA 6165.

Sinceramente,

¡Gracias!

Contenido

Índice de Figuras	iv
Índice de Esquemas	vii
Índice de Tablas	viii
Lista de Acrónimos	ix
<i>RESUMEN</i>	xi
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. <i>Polímeros Semiconductores</i>	3
2.1.1. Polímeros Conjugados.....	5
2.1.2. Oligómeros Arilenitileno.....	8
2.2. <i>Grafeno</i>	10
2.2.1. Introducción	10
2.2.2. Historia y descubrimiento.....	11
2.2.3. Propiedades Físicas y Químicas.....	11
2.2.4. Síntesis.....	15
2.2.4.1. Métodos Químicos para la Obtención de Grafeno	15
2.2.4.1.1. Método de Oxidación de Hummers	16
2.2.5. Caracterización.....	19
2.2.5.1. Difracción de Rayos X.....	19
2.2.5.2. Espectroscopia Infrarroja	20
2.2.5.3. Espectroscopia Raman.....	20
2.2.6. Funcionalización del grafeno	21
2.2.6.1. Modificación Covalente del Grafeno	23
2.3. <i>Reacciones Químicas Asistidas por Microondas</i>	26
2.3.1. Introducción	26
2.3.2. Interacción onda-materia	28
2.3.2.1. Espectro Electromagnético.....	28
2.3.2.2. Energía	29
2.3.2.3. Proceso de Calentamiento Inducido por Microondas.....	30

2.3.2.4.	Incremento de la Velocidad de Reacción Inducido por Microondas.....	34
2.3.2.5.	Naturaleza del Efecto Microondas.....	35
2.3.3.	Reacciones en Disolución y en Ausencia de Disolvente.....	37
2.3.4.	Variables a considerar en los Procesos Asistidos por Microondas	38
2.3.4.1.	Reacciones Bajo Presión o a Presión Atmosférica.....	38
2.3.4.2.	Elección de un Disolvente.....	39
2.3.4.3.	Temperatura, Tiempo y Potencia.....	40
3.	Hipótesis.....	42
4.	Objetivos.....	42
4.1.	<i>Objetivo General</i>	42
4.2.	<i>Objetivos Específicos</i>	42
5.	Justificación	44
6.	Desarrollo Experimental.....	45
6.1.	<i>Reactivos y Solventes</i>	45
6.2.	<i>Equipos.....</i>	45
6.3.	<i>Síntesis de bis(colesteril)malonato</i>	46
6.4.	<i>Síntesis de (9-nonanol) 2,5-dibromobenzoato.....</i>	47
6.5.	<i>Síntesis de (9-nonanol) [2,5-bis(trimetilsilil) etilen] benzoato</i>	48
6.6.	<i>Síntesis de (9-nonanol) 2,5-dietinilbenzoato.....</i>	49
6.7.	<i>Síntesis del poli[(2,2'-bitiofeno-alt-(9- nonanol) benzoato etinileno).....</i>	50
6.8.	<i>Reacción de Oxidación del Grafito (GO)</i>	51
6.9.	<i>Reacción de Ciclopropanación del GO con el bis(colesteril) malonato</i>	53
6.10.	<i>Funcionalización del Óxido de Grafeno</i>	54
6.11.	<i>Procedimiento General para las Reacciones de Esterificación y Amidación del GO</i>	54
6.12.	<i>Funcionalización del GO con el poli[(2,2'-bitiofeno-alt-(9- nonanol) benzoato etinileno], vía Química (I).</i>	56
6.13.	<i>Funcionalización del GO con el poli[(2,2'-bitiofeno-alt-(9- nonanol) benzoato etinileno], vía microondas (II).</i>	57
7.	Análisis y Discusión de Resultados	59
7.1.	<i>Síntesis de bis(colesteril) malonato</i>	59

7.1.1.	Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H -RMN) y de carbono (^{13}C -RMN).	59
7.2.	<i>Síntesis de (9-nonanol) 2,5- dietinilbenzoato</i>	62
7.2.1.	Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	66
7.2.2.	Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H -RMN) y de carbono (^{13}C -RMN).	67
7.3.	<i>Síntesis del polímero poli[(2,2'-bitiofeno-alt-benzoato de 9-nonanol) etinileno]</i> 70	
7.3.1.	Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H -RMN)	71
7.3.2.	Espectroscopia Infrarroja (FTIR) y Espectroscopia Raman.....	72
7.3.3.	Cromatografía de Exclusión de Tamaño (SEC).....	74
7.3.4.	Propiedades Ópticas: Ultravioleta-Visible (Uv-Vis) y Fluorescencia (FL)	74
7.3.	<i>Síntesis del Óxido de Grafeno (GO)</i>	77
7.3.7.	Difracción de Rayos X de Ángulos Amplios (WAXD)	77
7.3.8.	Espectroscopia Infrarroja (ATR-FTIR).....	78
7.4.	<i>Funcionalización Química del Óxido de Grafeno con Moléculas Alquílicas</i>	79
7.4.7.	Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	81
7.4.8.	Difracción de Rayos X de Ángulos Amplios (WAXD)	82
7.4.9.	Espectroscopia Raman.....	86
7.4.10.	Espectroscopia de Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	87
7.5.	<i>Funcionalización Química del Óxido de Grafeno con el Copolímero Conjugado</i> 97	
7.5.7.	Espectroscopia Raman.....	98
7.5.8.	Propiedades Ópticas: Ultravioleta-Visible (Uv-Vis).....	100
7.5.9.	Espectroscopia de Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	103
8.	Conclusiones	108
9.	Referencias	111

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura del poliacetileno.	4
Figura 2. Figura de bandas electrónicas en sólidos a 0 K. Estructura de bandas de electrones: en metales como el cobre (a), en metales como el magnesio (b), en los aislantes (c), en semiconductores (d).	4
Figura 3. Estructuras de polímeros conjugados, poli(p- fenilvinilidenos) (PFVs), poli(p- ariletinilenos) (PAEs), poli(p-fenilenos) (PPFs).....	6
Figura 4. Poli(ariletinilenos) sintetizados por Le Moigne.	8
Figura 5. Estructura del poli[(2,2'-bitiofeno-alt-(9-nonanol)benzoato etinileno].	9
Figura 6. Esquematización de las áreas de aplicación del grafeno.....	10
Figura 7. Distintas formas que puede adoptar el grafeno: Fullerenos (0D), nanotubos de carbono (1D) y grafito (3D)'.	12
Figura 8. Red hexagonal del grafeno.	13
Figura 9. Modificación química del grafito mediante el método de Hummers.	16
Figura 10. Inserción de grupos epóxidos, hidroxilos y carboxilos a la superficie de la hoja de grafeno.....	17
Figura 11. Funcionalización del GO propuesta por Bourlinos y colaboradores.	23
Figura 12. Funcionalización del GO propuesta por Stankovich y colaboradores.	24
Figura 13. Funcionalización del GO propuesta por Liu y colaboradores.	25
Figura 14. Funcionalización del GO propuesta por Melucci y colaboradores.....	26
Figura 15. Espectro electromagnético.....	28
Figura 16. Onda electromagnética.	29
Figura 17. Interacción dipolar con el campo eléctrico aplicado.....	31
Figura 18. Conducción iónica.....	31
Figura 19. Transferencia del calor desde las paredes al interior del recipiente.....	34
Figura 20. Interacción de las microondas con materiales conductores, aislantes y dieléctricos.	39
Figura 21. Estructura del bis(colesteril)malonato y su espectro de protón y de carbono 13 de RMN, mostrando las señales resonantes más características.	60
Figura 22. Espectro de Infrarrojo de (9-nonanol) 2,5 dietinilbenzoato(9-nonanol) y del 2,5-dibromobenzoato mostrando las principales señales de vibración.	67
Figura 23. Estructura del (9-nonanol) 2,5-dibromobenzoato y su correspondiente espectro de ¹ H y ¹³ C de RMN en CDCl ₃ , mostrando las señales resonantes más características.....	68
Figura 24. Estructura del (9-nonanol) [2,5-bis(trimetilsilil) etinilen] benzoato y su correspondiente espectro de ¹ H en CDCl ₃	69
Figura 25. Estructura del (9-nonanol) 2,5 dietinilbenzoato y su correspondiente espectro de ¹ H en CDCl ₃	70
Figura 26. Estructura del poli [(2,2'-bitiofeno-alt-benzoato de 9-nonanol) etinileno] y su correspondiente espectro de ¹ H en CDCl ₃ (7.25 ppm).....	72

Figura 27. Espectros de IR del (a) copolímero y (b) del monómero (9-nonanol) 2,5-dietinilbenzoato y de Raman del (c) copolímero.....	73
Figura 28. Cromatograma SEC en THF del copolímero y sus correspondientes valores.....	74
Figura 29. Espectro de absorbancia y de fluorescencia del copolímero, cuya estructura molecular se describe en su forma aromática (HOMO) y quinoide (LUMO). Datos determinados del análisis de las propiedades ópticas en DMF.	75
Figura 30. Difractograma del grafito virgen (negro) y del óxido de grafeno (rojo, GO).	78
Figura 31. ATR-FTIR correspondientes al grafito y al óxido de grafeno (GO mostrando las principales bandas).....	79
Figura 32. Espectros FTIR obtenidos mediante pastilla de KBr a 100 scans para el GO y 200 scans para el GO-octilamida, GO-aminohexilamida, GO-bis(colesteril)malonato (izquierda). Espectros ATR-FTIR obtenidos para el GO, GO-butanoato, GO-(9-nonanoato) 2,5-dibromobenzoato (derecha).	81
Figura 33. Espectros FTIR obtenidos mediante pastilla de KBr para el GO y el GO-aminohexilamida.....	82
Figura 34. Difractogramas de las diferentes funcionalizaciones del GO y su representación esquemática de su funcionalización. El color de los patrones de difracción de abajo hacia arriba indican: negro (GO), rojo (GO-Octilamida), azul (GO-aminohexilamida), naranja (GO-butanoato), verde (GO-bis(colesteril)malonato), vino (GO-(9nonanoato)2,5-dibromobenzoato).	83
Figura 35. Estructuras moleculares de reactivos y GO-funcionalizado. Distancias determinadas a partir de las energías mínimas conformacionales calculadas por Spartan4.1. Para el GO se consideró solo unos cuantos anillos bencénicos con la finalidad de disminuir los tiempos de cómputo.	84
Figura 36. Región de vibración de las bandas D y G en el espectro Raman de los GO modificados con diferentes compuestos. La figura insertada corresponde a la del óxido de grafeno como referencia.	87
Figura 37. Espectro general XPS correspondiente para la muestra de GO.....	88
Figura 38. Espectros del átomo de carbono en el GO y GO-butanoato.....	89
Figura 39. Espectros del átomo de oxígeno en el GO y GO-butanoato.....	90
Figura 40. Espectros del átomo de carbono en el GO y GO-octilamida.....	90
Figura 41. Espectros del átomo de oxígeno en el GO y GO-octilamida.....	91
Figura 42. Espectros del átomo de nitrógeno en el GO y GO-octilamida.	91
Figura 43. Espectros del átomo de carbono en el GO y GO-aminohexilamida.	92
Figura 44. Espectros del átomo de oxígeno en el GO y GO-aminohexilamida.	93
Figura 45. Espectros del átomo de nitrógeno en el GO y GO-aminohexilamida.....	93
Figura 46. Espectros del átomo de carbono y oxígeno en el GO y GO-bis(colesteril)malonato.....	94
Figura 47. Espectros del átomo de nitrógeno en el GO y GO-bis(colesteril) malonato.....	95
Figura 48. Espectros para los átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno en el GO y GO-(9-nonanoato)-2,5-dibromobenzoato.....	96

Figura 49. Espectros Raman del copolímero solo y después de ser funcionalizado con el GO mediante los métodos que se indican en la figura. 99

Figura 50. Espectros UV-Vis de grafeno modificado con octilamina (GO) y de GO-copolímero funcionalizado por los métodos descritos en cada curva..... 101

Figura 51. Espectros generales XPS para el copolímero y los compósitos GO-copolímero. 103

Figura 52. Espectros de los átomos de carbono y oxígeno en el copolímero. 104

Figura 53. Espectros de los átomos de carbono y oxígeno en el GO y en el compósito obtenido por microondas sin catalizadores. 105

Figura 54. Espectros de los átomos de carbono y oxígeno en el GO y en el compósito obtenido por microondas con catalizadores. 106

Figura 55. Espectros de los átomos de carbono y oxígeno en el GO y en el compósito obtenido por el método químico con catalizadores. 107

Índice de Esquemas

Esquema 1. Reacción de esterificación entre colesterol y ácido malónico.....	466
Esquema 2. Reacción de esterificación entre ácido 2,5- dibromobenzoico y 9-bromononanol.	47
Esquema 3. Reacción de acoplamiento entre (9-nonanol) 2,5-dibromobenzoato y etniltrimetilsilano.....	48
Esquema 4. Reacción de desprotección de los grupos trimetilsilil.....	49
Esquema 5. Reacción de polimerización.	50
Esquema 6. Reacción de oxidación de grafito por el método de Hummers.....	51
Esquema 7. Reacción de ciclopropanación entre óxido de grafito y colesterol.	53
Esquema 8. Estructuras propuestas de las reacciones de amidación y esterificación.....	54
Esquema 9. Reacción de funcionalización del GO con el polímero vía química.....	566
Esquema 10. Reacción de funcionalización del GO con el polímero vía microondas con catalizadores.	57
Esquema 11. Reacción de funcionalización del GO con el polímero vía microondas sin catalizadores.	5858
Esquema 12. Reacción de ciclopropanación entre óxido de grafito y colesterol.	5959
Esquema 13. Mecanismo de reacción para la obtención de ésteres o amidas.....	62
Esquema 14. Ruta de síntesis para obtener el monómero (9).	63
Esquema 15. Mecanismo de reacción para la esterificación del ácido benzoico con el alcohol.	644
Esquema 16. Mecanismo general para el acoplamiento entre un halogenuro de arilo y un acetileno terminal.....	65
Esquema 17. Mecanismo de reacción para la hidrólisis del trimetilsilil.....	66
Esquema 18. Reacción de polimerización.....	711
Esquema 19. Reacciones de esterificación, amidación y ciclopropanación sobre el GO.....	800
Esquema 20. Funcionalización del GO con el copolímero sintetizado en este trabajo, vía química y vía microondas.....	97

Índice de Tablas

Tabla 1. Valores de conductividad eléctrica para algunos materiales.	3
Tabla 2. Propiedades del grafeno, CNTs, acero y polímeros ⁵⁵	14
Tabla 3. Energías asociadas con los enlaces químicos, el movimiento browniano y el fotón de microondas.	30
Tabla 4. Constantes dieléctricas y valores de pérdidas tangenciales para algunos solventes empleados en síntesis orgánica.	33
Tabla 5. Cantidades de reactivos empleadas en cada uno de los experimentos.	55
Tabla 6. Parámetros estructurales de los diferentes materiales, determinados a partir de los difractogramas de rayos X en polvos de la Figura 35. <i>L</i> es la distancia teórica de extremo a extremo de la molécula químicamente unida al GO y determinada por Spartan4.1.	85
Tabla 7. Composición química de las muestras GO y GO-compósitos.	88
Tabla 8. Propiedades ópticas de los diferentes materiales determinados en DMF.	102
Tabla 9. Composición química de las muestras GO y GO-copolímero.	104

Lista de Acrónimos

HHBW_{emis} : Ancho de banda a media altura.

GO: Óxido de grafeno.

GO-polímero: compósito formado entre el GO y el polímero.

UV-Vis: Espectroscopia ultravioleta-visible

OLED: Diodos orgánicos emisores de luz.

PFVs: poli(fenilvinilidenos).

PAEs: poli(arilenetinilenos).

PPFs: poli(*p*-fenilenos).

PTs: poliotiofenos.

RGO: Óxido de grafeno reducido.

AFM: Microscopía de fuerza atómica.

CNTs: Nanotubos de carbono.

XRD: Difracción de rayos X.

FTIR: Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier.

RMN: Resonancia magnética nuclear.

RMN ¹³C: Resonancia Magnética Nuclear de carbono.

RMN ¹H: Resonancia Magnética Nuclear de protón.

XPS: Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

GPC: Cromatografía de permeación en gel.

DCC: diciclohexilcarboxilimina.

DMAP: dimetilaminopiridina.

DMF: *N,N*-dimetilformamida.

HPLC: Cromatografía Líquida de Alta Eficacia.

DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeca-7-eno.

NEt₃: Trietilamina.

THF: Tetrahidrofurano.

DPTS: Sal 4-(dimetilamino)-piridina-4- toluenosulfonato.

4-PPy: 4-pirrolidinopiridina.

DHU: dicitclohexilurea (N-acilurea).

Mw: Peso molecular promedio.

PS: poliestireno.

Mn: Peso molecular promedio en número.

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital.

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

ATR-FTIR: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada.

Å: Armstong.

eV: electrón-voltios.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación de tesis de maestría se realizó la síntesis de un copolímero de tipo tiofenileneitileno mediante la reacción de acoplamiento de Sonogashira. Las propiedades ópticas estudiadas por UV- visible mostraron una banda intensa de absorción en el rango de 300 a 420 nm debido a transición $\pi-\pi^$. El espectro obtenido por fluorescencia presentó un máximo de emisión a 488 nm y el valor de $HHBW_{emis}$ (ancho de banda a media altura, por sus siglas en inglés) fue de 63 nm lo que significa que en el estado excitado la geometría es más plana (forma quinoidea) que en el estado basal (forma aromática). Así mismo se presenta en este trabajo la obtención de óxido de grafito mediante el procedimiento de Hummers modificado, los resultados que se obtuvieron por difracción de rayos X mostraron un solo pico de difracción en 13.88° en la escala 2θ , el cual coincide con el reportado en la literatura, y que corresponde a una distancia d igual a 3.4 \AA . El espectro de infrarrojo mostró las principales bandas atribuidas a los diferentes grupos funcionales presentes después de la oxidación del grafito como son las vibraciones C-C-, O-H y de ácido carboxílico. Posteriormente y aprovechando estos grupos funcionales, el GO se sometió a distintas reacciones tales como: esterificación, amidación y ciclopropanación; empleando diferentes moléculas orgánicas con el objeto de funcionalizar las hojas de grafeno e incrementar el espacio laminar entre las mismas, y además para mejorar la dispersión del compuesto obtenido en diferentes solventes. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X de éstas funcionalizaciones mostraron un desplazamiento del pico de difracción correspondiente al GO, así como una diferencia en la distancia d calculada mediante la ley de Bragg. Finalmente, en este trabajo se obtuvo un compuesto GO-polímero, sintetizado tanto por síntesis química como por síntesis asistida mediante radiación microondas. Los resultados obtenidos por UV-Vis mostraron la presencia de una banda ancha correspondiente a la absorción del polímero y que se extiende hasta los 800 nm debido a la presencia del óxido de grafeno; se propuso el hecho de que en los compósitos el copolímero actúa como donador de electrones mientras que la hoja de óxido de grafeno actúa como aceptor de electrones y de esta manera se puede realizar la transferencia de carga entre ambos materiales para su aplicación futura en diversos dispositivos optoelectrónicos. Es de resaltar el hecho que con el método asistido por microondas, no solo se obtiene la funcionalización del GO-polímero en tiempos muy cortos, sino que además los productos son muy puros y con un alto grado de funcionalización.*

1. Introducción

A los polímeros conjugados, se les denomina “*cables moleculares*” ya que poseen características estructurales y propiedades de transporte de cargas, lo que los hace idóneos para diversas aplicaciones tecnológicas y novedosas como son los diodos orgánicos emisores de luz (OLED), celdas fotovoltaicas, transistores, pantallas flexibles, etc. Dentro de este grupo de materiales destacan los *polímeros fenilenevinílicos*, los cuales además de presentar excelentes propiedades optoelectrónicas, su ruta de síntesis permite formar estructuras combinando una amplia variedad de arilos para obtener copolímeros con diversas propiedades optoelectrónicas, así por ejemplo el empleo de *tiofenos*, se obtienen copolímeros con propiedades fotovoltaicas intrínsecas. En la primera parte de este trabajo de investigación se describe la ruta de síntesis de un monómero con terminación acetilénica, del cual posteriormente se obtuvo un copolímero del tipo *fenilenevinílico* mediante la reacción de *Sonogashira*. Sin embargo y debido a que su solubilidad fue baja, se introdujo una cadena alifática con terminación alcohol (-OH), de forma a que disminuyera la formación de agregados moleculares a causa de las interacciones intermoleculares debidas al solapamiento de los orbitales π del esqueleto conjugado. Así, además de mejorar su solubilidad en solventes orgánicos, posteriormente se pudo llevar a cabo reacciones de esterificación con el óxido de grafeno, para obtener compuestos donde el polímero es el material donador de electrones y el GO el aceptor de electrones, creando un material con alta movilidad de cargas, requisito indispensable para el desarrollo de celdas fotovoltaicas.

Desde el año 2004, cuando los investigadores Andre Geim y Konstantin Novoselov lograron aislar del grafito “hojas” sencillas de grafeno, dentro de la comunidad científica alrededor del mundo se han incrementado las investigaciones y publicaciones acerca de los métodos de oxidación del grafito, del análisis de sus propiedades y de la gran gama de aplicaciones de este material en las distintas áreas tanto de la ciencia como de la tecnología. Los métodos para su obtención a partir del grafito, que es la materia prima además de que se encuentra disponible en forma abundante y es barata, en las técnicas para incrementar el espacio entre las *hojas de grafeno*, debido a que las propiedades excepcionales de este material están asociadas al *grafeno monocapa*, y en las diferentes maneras de funcionalizar las hojas de grafeno con distintos tipos de moléculas. Por lo que la segunda parte de esta tesis se

centra en la obtención de óxido de grafito mediante el *método químico de Hummers*, el cual ha sido ampliamente utilizado, ya que permite obtener óxido de grafito a gran escala en comparación con otros métodos. Además de exfoliar el grafito mediante este método, el uso de agentes oxidantes fuertes, como son el ácido sulfúrico, el permanganato de potasio y el peróxido de hidrógeno, se logra la introducción de distintos grupos funcionales con oxígeno, como son grupos epoxi, hidróxilo y ácido carboxilo, los cuales pueden ser aprovechados para llevar a cabo distintos tipos de reacción sobre las hojas de óxido de grafeno. En particular, en esta investigación se desarrollaron las reacciones de *esterificación* y *amidación* sobre los grupos hidroxilo y ácido carboxilo en el óxido de grafeno utilizando compuestos comerciales de diferente longitud de cadena y distintos grupos funcionales (1-butanol, 1-octilamina, y 1,6-hexildiamina), y una *reacción de cicloadición* sobre los enlaces C=C de la parte basal del óxido de grafeno empleando una molécula sintetizada y detallada también en este trabajo *bis(colesterol) malonato*; molécula que contiene grupos colesterol que le pueden conferir propiedades de cristal líquido, sin embargo esto último no es objeto de investigación en este trabajo. Todas estas reacciones antes mencionadas se llevaron a cabo con el fin de incrementar el espacio entre las hojas de grafeno para posteriormente estos compósitos usarlos en otros tipos de reacciones y además para mejorar la dispersión del óxido de grafeno en distintos solventes. Finalmente, la última parte de este proyecto se enfoca en la funcionalización del óxido de grafeno con el copolímero obtenido en la primera parte mediante la reacción de esterificación entre los grupos –OH de la cadena alifática en el copolímero con los grupos carboxilo en el óxido de grafeno, tal reacción se llevó a cabo mediante un *método químico* empleando catalizadores y además se propone una ruta de *síntesis química asistida por microondas* debido a que ésta técnica ha tomado gran auge entre la comunidad científica ya que permite mejoras en cuanto a la *energía de activación*, *velocidad* y *tiempo de reacción* en comparación con los *métodos* de calentamiento *convencionales*, tanto así que reacciones que antes tomaban días o semanas con la *radiación microonda* pueden llevarse a cabo en horas o inclusive en minutos.

Así, combinando las propiedades inherentes tanto del copolímero con las del óxido de grafeno se pueden obtener materiales con características y propiedades mejoradas, y aplicaciones novedosas.

2. Antecedentes

2.1. Polímeros Semiconductores

Los polímeros son pobres conductores de la electricidad, debido a que no tienen un gran número de electrones libres que puedan participar en el proceso de conducción¹, razón por la cual son considerados como aislantes eléctricos. Es por esto, que una de sus grandes aplicaciones es el recubrimiento de cables de cobre para la corriente eléctrica. Sin embargo, hay algunos polímeros que presentan conductividad eléctrica, pero en comparación con los metales ésta característica es muy baja (ver Tabla 1), por lo que se les denomina de forma apropiada *polímeros semiconductores*.

Tabla 1. Valores de conductividad eléctrica para algunos materiales.

Material	Conductividad eléctrica $[(\Omega\cdot m)^{-1}]$
Grafito	$3 \times 10^4 - 2 \times 10^6$
<i>Metales</i>	
Plata	6.8×10^7
Cobre	6.0×10^7
Oro	4.3×10^7
Aluminio	3.8×10^7
Fierro	1.0×10^7
Platino	0.94×10^7
<i>Polímeros</i>	
Fenol-formaldehído	10^{-9}
Polimetilmetacrilato	$<10^{-12}$
Nylon 6,6	$10^{-12} - 10^{-13}$
Poliestireno	$<10^{-14}$
Polietileno	$10^{-15} - 10^{-17}$
Politetrafluoroetileno (TEFLÓN)	$<10^{-17}$

Este fenómeno ha sido observado en alrededor de una docena de polímeros, incluyendo poliacetileno, poliparafenileno, polipirrol y polianilina.

Este tipo de macromoléculas contienen sistemas alternados de *enlaces sencillos, dobles, triples y/o unidades aromáticas* a lo largo de la cadena polimérica, característica que permite

llamarlos *polímeros conjugados*. Por ejemplo, la estructura del poliacetileno en la Figura 1 da la alternancia de enlaces sencillos y dobles:

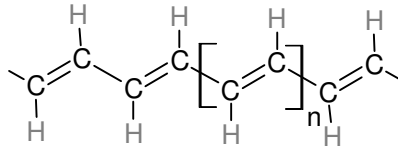


Figura 1. Estructura del poliacetileno.

En estos sistemas conjugados, los electrones de valencia asociados a los enlaces dobles y sencillos alternados de la cadena están *deslocalizados*, es decir, son compartidos entre los átomos de la cadena principal del polímero – de forma similar en que los electrones en una banda parcialmente llena de un metal son compartidos por los núcleos de los iones. La estructura de bandas de un polímero conductor (ver Figura 2) está conformada por una banda de valencia llena separada por una banda de conducción vacía mediante una brecha energética “gap”. Estos polímeros se hacen conductores cuando se dopan con impurezas apropiadas tales como AsF_5 , SbF_5 o yodo.

De la misma manera que en los semiconductores inorgánicos, estos polímeros pueden ser de tipo n (donde dominan los electrones libres) o bien de tipo p (en los que dominan los huecos) según cual sea la naturaleza del dopante. Sin embargo, a diferencia de los semiconductores, los átomos o moléculas dopantes no sustituyen o reemplazan a ninguno de los átomos del polímero.

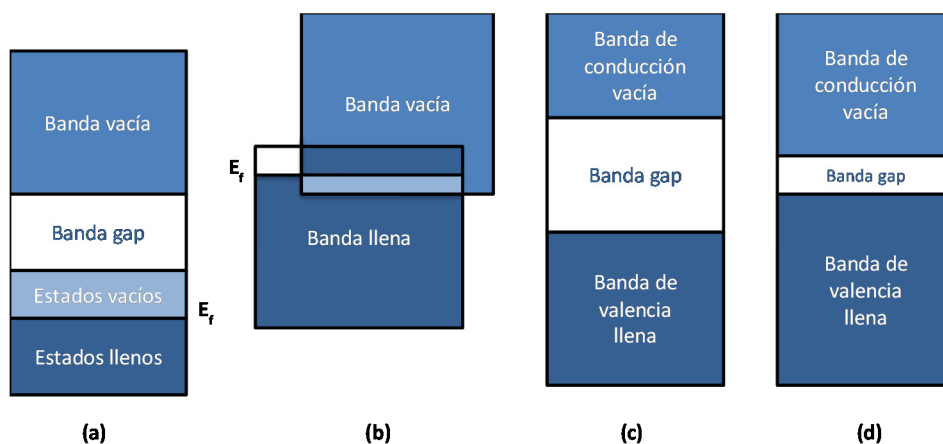


Figura 2. Figura de bandas electrónicas en sólidos a 0 K. Estructura de bandas de electrones: en metales como el cobre (a), en metales como el magnesio (b), en los aislantes (c), en semiconductores (d).²

2.1.1. Polímeros Conjugados

El poliacetileno fue el primer *sistema policonjugado* que el equipo de trabajo del profesor Shirakawa estudió inicialmente. En 1974 prepararon, accidentalmente, una película de acetileno con aspecto y brillo metálico, utilizando un catalizador (una mezcla de trietilaluminio y tetrabutóxido de titanio) de Ziegler-Natta (Premios Nobel de Química en 1966). Sin embargo, a pesar de su brillo metálico, este material no era conductor (se obtuvieron conductividades de $1.7 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ para el de color cobre y $4.4 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ para el de color plateado).

Años más tarde, en 1977 Shirakawa, MacDiarmid y Heeger descubrieron que exponiendo una película de poliacetileno a la acción de vapores de cloro, bromo, yodo, pentafluoruro de arsénico o sodio, la conductividad eléctrica crecía más de doce órdenes de magnitud, produciéndose una transición de semiconductor a metal^{3,4}. Este tratamiento químico fue denominado como “*dopado*”, por analogía al proceso de dopado de los semiconductores inorgánicos. Así pues, la forma conductora del poliacetileno se denomina *poliacetileno dopado* y presenta un valor de conductividad eléctrica de 10^3 Scm^{-1} . Este valor, semejante al de algunos metales, era muy superior al mostrado por cualquier otro polímero conocido. Tras el proceso de dopado, la conductividad se produce a lo largo de la cadena, transformando el poliacetileno en un buen conductor de la electricidad.

Estas propiedades de los polímeros conjugados han sido utilizadas para la preparación de una gran variedad de dispositivos ópticos y electrónicos. Así, la mayor parte de los fenómenos ópticos conocidos en los semiconductores inorgánicos convencionales, tales como fotoemisión, fotodetección, y fotocorriente, han sido también observados en los polímeros conductores.

En el año 2000 los profesores, Alan J. Heeger de la Universidad de Santa Bárbara en California, Alan G. MacDiarmid de la Universidad de Pensilvania en Filadelfia y Hideki Shirakawa de la Universidad de Tsukuba, recibieron el Premio Nobel de Química por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores⁵.

Retomando la descripción antes hecha, los *polímeros conjugados* están constituidos por cadenas carbonadas de enlaces sencillos (enlaces σ) y dobles (enlaces π) alternados. Los electrones π están deslocalizados y son fácilmente polarizables. Estas características juegan un

papel muy importante en las propiedades eléctricas y ópticas de los sistemas policonjugados. Además, la longitud de la conjugación, la fortaleza de las interacciones entre las diferentes cadenas, así como la compleja morfología de los polímeros, ejercen igualmente, una notable influencia en las propiedades físicas de estos *sistemas policonjugados*.

Estos materiales ofrecen alternativas viables a los materiales tradicionales en muchas aplicaciones debido a su diversidad, facilidad de fabricación y bajo costo, su uso en dispositivos “plásticos” está llegando a ser una realidad. Por otra parte, la posibilidad de controlar las propiedades ópticas y electrónicas de un dispositivo orgánico mediante la modificación de la estructura molecular permite que las modificaciones puedan hacerse antes de la fabricación, en función de la aplicación deseada. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, los polímeros en condiciones normales actúan como aislantes de la electricidad. Así que, para que los electrones se muevan a través de un polímero, es necesario alterar su naturaleza electrónica.

Entre las moléculas conjugadas de más relevancia tanto en el área tecnológica como científica, se encuentran los poli(fenilvinilidenos) (PFVs), poli(arilnetinilenos) (PAEs) y algunos poli(*p*-fenilenos) (PPFs)⁶, sus estructuras se muestran a continuación:

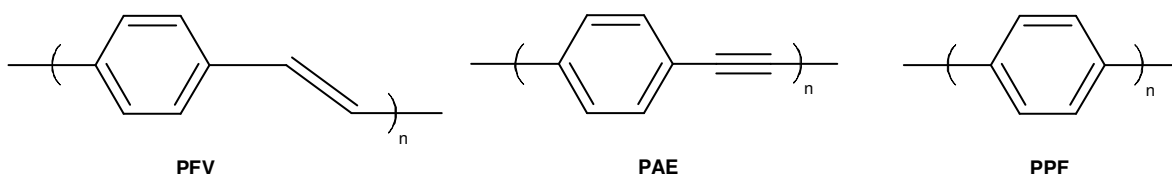


Figura 3. Estructuras de polímeros conjugados, poli(*p*- fenilvinilidenos) (PFVs), poli(*p*-arilnetinilenos) (PAEs), poli(*p*-fenilenos) (PPFs).

Los polímeros de estas tres familias presentan poca solubilidad, la cual disminuye conforme aumenta el tamaño de la cadena conjugada, debido a que existen interacciones intermoleculares por el solapamiento entre los orbitales π de los anillos aromáticos con los dobles y triples enlaces lo que forma agregados moleculares difíciles de fundir cuando el peso molecular es alto y teniendo como consecuencia una mala calidad morfológica y estructural.

Este problema se puede solucionar⁷ mediante la introducción de cadenas alifáticas en los anillos aromáticos y la sustitución de grupos funcionales que ayuden a disminuir las interacciones del polímero, por ejemplo: una cadena alquílica del tipo éter o éster incrementa

la solubilidad del polímero evitando el fenómeno de agregación debido a las interacciones electrónicas π - π . Se ha logrado sintetizar polímeros con segmentos flexibles en el esqueleto principal, a fin de procesarlos con mayor facilidad y eficiencia, además de mejorar la solubilidad tanto en solventes orgánicos como en soluciones acuosas.

Otra de las soluciones a este problema de solubilidad es utilizar *oligómeros* de tamaño controlado, ya que presentan ventajas respecto de sus polímeros homólogos:

1. Presentan polidispersidades menores a 1.05, mientras que los polímeros mayores a 2, por lo que desde el punto de vista electro-óptico⁸, son materiales más puros. El investigador Tour⁹ los nombró “*cables moleculares*” debido a sus excelentes propiedades de transporte de cargas eléctricas.
2. Tienen buena solubilidad, no forman agregados, por lo tanto son materiales fáciles de moldear¹⁰.
3. Pueden formar películas ya que sus interacciones intermoleculares son bastante fuertes.

Los *polímeros conjugados* presentan un comportamiento muy diferente al de los *polímeros convencionales*; estos últimos, como el polietileno (donde la cantidad de unidades monoméricas en una cadena suele ser de varios miles e incluso millones), la mayoría son solubles en disolventes orgánicos, procesables por fusión y muy tratables. Por otro lado, los *polímeros conjugados* están constituidos por unos pocos cientos de monómeros en la cadena, el carácter alternante de enlaces sencillos y dobles confiere una gran rigidez a la cadena, por lo que no son tan solubles, a menos que sean *funcionalizados* con grupos o cadenas laterales flexibles^{11,12} lo que facilita su solubilidad en solventes orgánicos, así como su procesabilidad a temperatura ambiente¹³, lo que hace posible obtener películas con gran calidad óptica las cuales se pueden fabricar fácilmente en una gran variedad de formas y que son útiles en aplicaciones y/o dispositivos novedosos¹⁴.

Así, la combinación de las propiedades electrónicas y ópticas de los semiconductores con la procesabilidad de los polímeros hace de los polímeros conjugados sistemas excepcionales¹⁵, con una enorme potencialidad para su uso en una amplia gama de aplicaciones. Además, la facilidad de procesado de los polímeros en comparación con los semiconductores inorgánicos convencionales ofrece la posibilidad de reducción de costos. Por lo que, los polímeros conjugados son excelentes candidatos para diversos dispositivos tales como OLEDs¹⁶, celdas fotovoltaicas¹⁷, transistores^{18,19} y en aplicaciones novedosas como las

pantallas flexibles. Estos dispositivos se pueden hacer mediante técnicas de bajo costo tales como *spin casting*, fotolitografía, impresión *ink jet*, impresión de pantalla, y micromoldeo sobre cualquier tipo de sustrato, incluyendo los flexibles.

2.1.2. Oligómeros Ariletinilenos

Los *oligómeros ariletinilenos* o *fenilenetilenos* sirven como modelos para sus homólogos superiores y son utilizados para la construcción de nanoarquitecturas^{9,20}. Investigadores han utilizado estructuras como los oligo (tiofenoetilenos)²¹, los oligofenilenos²², los oligo(arilvinilidenos)²³ y en los últimos años los oligo(ariletinilenos)²⁴. Los modelos de oligómeros conjugados brindan información específica a cerca de las propiedades en solución, electrónicas, ópticas, térmicas y morfológicas de sus polímeros homólogos.

Debido a que poseen una gran deslocalización de electrones π a lo largo de toda la cadena conjugada, que le proporciona rigidez y propiedades optoelectrónicas en el campo de la nanotecnología, los poli(ariletinilenos) han sido tema esencial de un creciente número de publicaciones²⁵. La metodología para preparar estos polímeros ha sido aplicada para sintetizar los oligómeros. Lakmikantham en 1983²⁶ reportó la primera síntesis de estos oligómeros, mediante el calentamiento de acetiluro cuproso con yodobenceno para obtener un producto con 10-12 unidades de ariletinilenos. Tour²⁷ sintetizó una serie de oligo(ariletinilenos) basada en métodos de síntesis controlada, que fueron descritas antes por Whiting²⁸ y después por Moore²⁹, y son modelos valiosos para la investigación de cómo las propiedades físicas dependen del tamaño molecular y la estructura química. Le Moigne³⁰, Wrighton³¹ y colaboradores describieron la síntesis, el ordenamiento de estructura y las propiedades de una serie de polímeros y oligómeros con grupos alcoxi y alquiléster con cadenas hidrocarbonadas de 10 y 12 átomos con una estructura general como la que se muestra en la Figura 4.

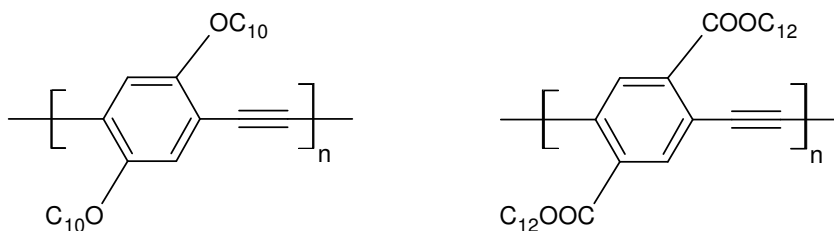


Figura 4. Poli(ariletinilenos) sintetizados por Le Moigne³⁰.

Se tienen reportados todo tipo de polímeros altamente polares, que poseen grupos sustituyentes como alquiléteres y alquilésteres³² en las unidades repetitivas, para observar su efecto *donador* y *atractor*, estos efectos modifican la transferencia de carga intramolecular en el segmento conjugado.

Es así que al sintetizar oligómeros de tipo ariletinilenos de tamaño controlado que contengan en su estructura un grupo *electrón-donador* y un grupo *electrón-aceptor* los hace ser excelentes materiales para la elaboración de nanopelículas así como su incorporación en celdas solares en trabajos futuros.

Se han realizado otros estudios con los poli(feniletinilenos) donde se emplean diversos grupos arilos como piridinas, carbazoles, tiofenos, antracenos con los triples enlaces, etc., formando copolímeros para observar su efecto electrónico en la molécula, los cuales imparten propiedades interesantes ya que algunos son ricos en electrones, mientras otros son deficientes. Esto permite modular la conjugación electrónica de la cadena⁴¹ para observar el efecto electrónico en la molécula.

En este trabajo se sintetizó un copolímero conformado por un monómero del tipo feniletinileno y un monómero comercial (5,5'-dibromo-2,2'-bitiofeno) mediante la reacción reportada de Sonogashira. Se busca combinar las excelentes propiedades optoelectrónicas de los poli(feniletinilenos) con las de los poli(tiofenos).

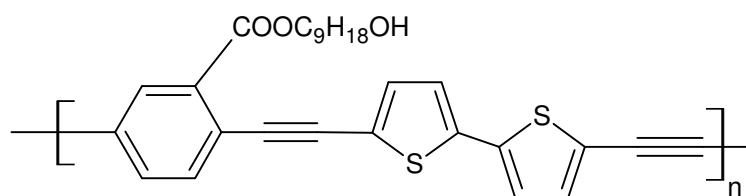


Figura 5. Estructura del poli[(2,2'-bitiofeno-alt-(9-nonanol)benzoato)etinileno].

En general los politiofenos (PTs) poseen excelente estabilidad térmica, solubilidad, procesabilidad y alta conductividad (cuando son dopados), y se consideran una clase importante dentro de los polímeros conjugados³³. Hasta ahora los PTs se han utilizado en una variedad de aplicaciones incluyendo: transistores³⁴, OLEDs³⁵, conductores eléctricos³⁴, sensores ambientales^{34, 36} y celdas solares³⁷.

2.2. Grafeno

2.2.1. Introducción

El grafeno es considerado como el material más delgado conocido hasta ahora, ha atraído enormemente la atención y el interés científico debido principalmente a sus propiedades físicas excepcionales, tales como alta conductividad electrónica, buena estabilidad térmica, excelente resistencia mecánica y transparencia óptica. Los materiales a base de grafeno como son el óxido de grafeno, el óxido de grafeno reducido (RGO, por su abreviación en inglés) y el grafito exfoliado se han producido de manera fiable a gran escala. Las propiedades prometedoras, junto con la facilidad de procesabilidad y funcionalización hacen del grafeno y sus derivados candidatos ideales para una amplia variedad de materiales funcionales así como también han sido explorados en una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas como son los dispositivos electrónicos y fotónicos, celdas solares y sensores³⁸.



Figura 6. Esquematización de las áreas de aplicación del grafeno.

2.2.2. Historia y descubrimiento

En el año de 1947, se estableció que el grafeno es la unidad básica estructural del grafito³⁹. Años más tarde, en 1960 se descubrió que se pueden obtener altas conductividades de compuestos intercalados de grafito en comparación con las del grafito original, la comunidad científica alrededor del mundo estaba entusiasmada con la obtención de estos resultados por dos principales razones; primero, se podía llegar a emplear como un conductor más barato y ligero que los conductores metálicos existentes; y segundo, a causa de esta alta conductividad crear aplicaciones futuras nunca antes imaginadas.

Fue hasta el año 2004 que Andre Geim y Konstantin Novoselov de la Universidad de Manchester lograron identificar y aislar del grafito capas simples de grafeno y otros cristales bidimensionales⁴⁰ mediante un experimento sencillo que consistió en dibujar sobre un papel con un trozo de grafito y al pegar un trozo de cinta adhesiva se adhiere a ésta el grafeno, el cual hasta ese entonces se consideraba inestable termodinámicamente e inexistente bajo condiciones ambientales^{41,42}. En el año 2010 Andre Geim y colaboradores fueron galardonados con el premio Nobel de Física debido a sus estudios sobre este nuevo material y el óxido de grafeno (GO), su precursor comercial.

2.2.3. Propiedades Físicas y Químicas

Se denomina grafeno a una monocapa de átomos de carbono con hibridación sp^2 ⁴³ dentro de una red hexagonal bidimensional (2D) en forma de panal de abeja (“*honeycomb*”)⁴⁴, la longitud de enlace carbono-carbono es de 0.142nm ^{45,46}, es considerado el “ladrillo de construcción” fundamental de los materiales de grafito en todas sus dimensiones, esto es, puede envolverse para obtener fullereno (0D), enrollarse en una dirección dada para producir nanotubos de carbono (1D), o bien, apilarse para dar la estructura conocida del grafito (3D)^{47,48}, estos son los llamados alótropos de carbono, ver Figura 7.

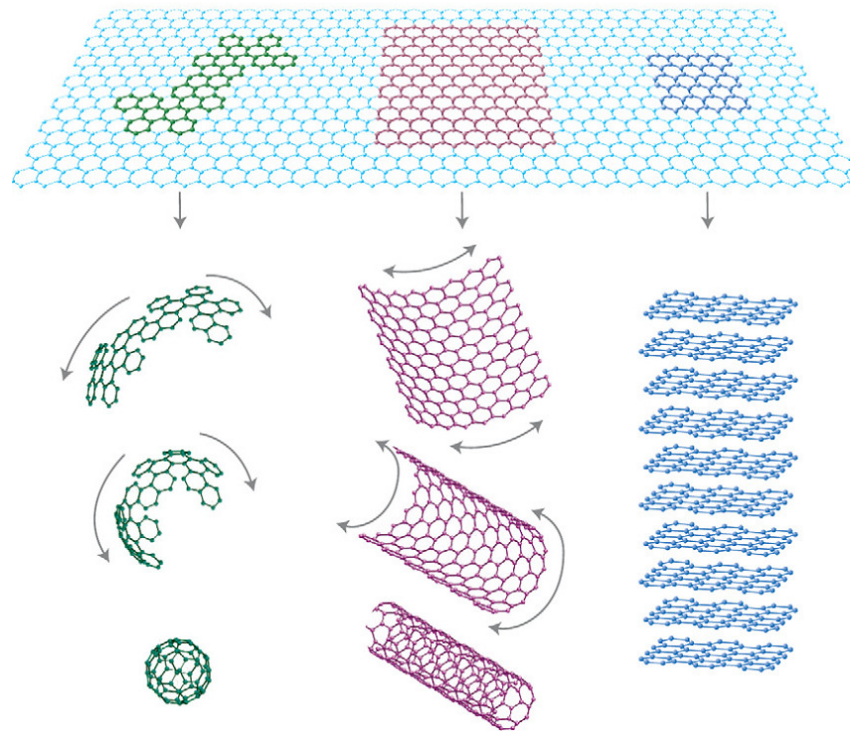


Figura 7. Distintas formas que puede adoptar el grafeno: Fullerenos (0D), nanotubos de carbono (1D) y grafito (3D)^{49,50}.

La red hexagonal del grafeno, consiste de dos subredes triangulares interpenetradas: los sitios de una subred (verdes) son los centros de los triángulos definidos por la otra subred (anaranjados). Por lo que la red tiene dos átomos de carbono, señalados como A y B, por celda unitaria, y es invariante bajo rotaciones de 120 ° alrededor de cualquier sitio de la red. Cada átomo tiene 1 orbital *s* y 3 orbitales *p*. El orbital *s* y dos orbitales *p* en el plano están unidos en una fuerte unión covalente y no contribuyen a su conductividad. El orbital *p* restante, orientado perpendicularmente al plano molecular, es impar respecto de la inversión en el plano y se hibridiza para formar enlaces π (valencia) y π^* (conducción).

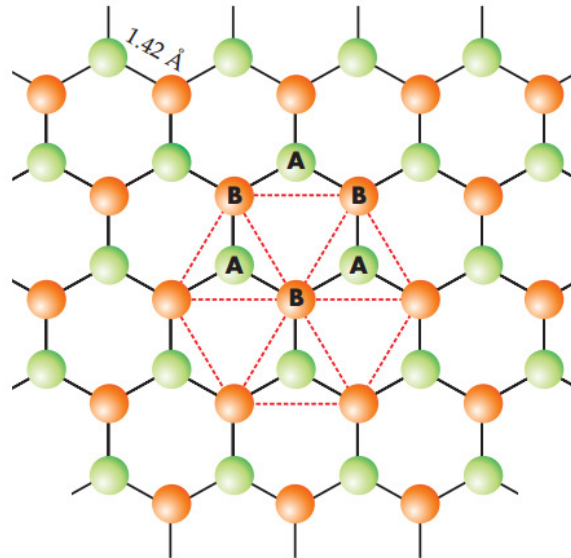


Figura 8. Red hexagonal del grafeno⁵¹.

Diferentes grupos de investigadores han medido el grosor de grafeno de 0.35 nm y 1.00 nm⁵². Novoselov *et al.* han determinado espesores de plaquetas de 1.00 a 1.60 nm⁴⁰. Gupta *et al.* han medido el espesor de la película de grafeno de una sola capa por AFM de 0.33 nm⁵³.

Entre las numerosas cualidades que posee el grafeno se encuentran las siguientes: alta conductividad térmica, propiedades mecánicas superiores y excelentes propiedades de transporte electrónico; las cuales han generado gran interés debido a su posible aplicación en una amplia gama de dispositivos que incluyen las futuras generaciones de dispositivos de alta velocidad y radiofrecuencia, circuitos electrónicos, sensores, y electrodos flexibles y transparentes para pantallas y celdas solares⁵⁴, dispositivos de almacenamiento de energía como supercapacitores y baterías de litio, entre otros.

En la Tabla 2 se comparan algunas de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas del grafeno con las de nanotubos de carbono (CNTs), acero, plástico, hule natural y fibras.

Tabla 2. Propiedades del grafeno, CNTs, acero y polímeros⁵⁵.

Materiales	Resistencia a la tensión	Conductividad térmica (W/mk) a temp. ambiente	Conductividad eléctrica (S/m)
Grafeno	130±10 GPa	(4.84±0.44) × 10 ³ a (5.30 ±0.48) ×10 ³	7200
Nanotubos de carbono (CNT)	60-150 GPa	3500	3000-4000
Acero nanoestructurado	1769 MPa	5-6	1.35 × 10 ⁶
HDPE	18-20 MPa	0.46-0.52	Aislante
Hule natural	20-30 MPa	0.13-0.142	Aislante
Fibras (Kevlar)	3620 MPa	0.04	Aislante

Su movilidad teórica de electrones/huecos alcanza hasta 200,000 cm²/Vs, más de dos veces que la mayor movilidad lograda por un semiconductor convencional. Se ha encontrado que absorbe una fracción importante de luz blanca incidente ($\alpha = 2.3\%$) debido a su estructura electrónica única.

La resistencia a la rotura del grafeno es 200 veces mayor que el acero, por lo que es considerado como el material más fuerte jamás probado⁵⁵.

El grafeno es de naturaleza aromática posee una altamente densa nube de electrones tanto por encima como por debajo del plano. La frontera de orbitales moleculares de las moléculas orgánicas pueden interactuar fácilmente con los electrones π del grafeno. Por lo tanto, la sustitución electrofílica del grafeno es mucho más fácil que la sustitución nucleófila. Las reacciones en la superficie del grafeno impiden su estructura plana. La destrucción de la estructura sp^2 conduce a la formación de defectos y a la pérdida de la conductividad eléctrica.

De acuerdo con Loh y colaboradores la reactividad química de las regiones geoméricamente tensas de la red de grafeno es mucho mayor en comparación con otras regiones, debido al desplazamiento más fácil de la densidad de electrones desde el plano superior del anillo; los bordes en zig-zag del grafeno muestran mayor reactividad química en comparación con los bordes en forma de silla debido a que la formación de sextetos aromáticos están perturbados en los bordes en zig-zag, conduciendo a inestabilidad termodinámica⁵⁵.

2.2.4. Síntesis

El grafeno (“multicapa” y “monocapa”) se ha obtenido principalmente por cuatro métodos diferentes^{56,57,58} reportados en la literatura. El primero es la *deposición química de vapor* (CVD, por sus siglas en inglés) y crecimiento epitaxial, como por ejemplo la descomposición del etileno sobre superficies de níquel^{59,60}, estos primeros esfuerzos (que iniciaron en 1970) fueron seguidos por un gran número de trabajos sobre el “grafito monocapa”⁶¹; el segundo, es la *exfoliación micromecánica del grafito*⁶¹, también conocido como el método de la “cinta adhesiva”⁶² o “método de desprendimiento”; el tercer método es el *crecimiento epitaxial* sobre superficies eléctricamente aislantes, tales como SiC⁶³; y el cuarto es la síntesis de óxido de grafeno y su reducción mediante *métodos químicos*, que involucra la exfoliación y oxidación del grafito, éste último de los más utilizados. Las primeras tres rutas son menos eficaces para la obtención de grafeno a gran escala aunque son los más compatibles con la fabricación de dispositivos electrónicos. Por lo que la cuarta ruta es la mejor para la fabricación de grafeno multicapa a gran escala⁶⁴. Existen además otros métodos⁶⁷ que también han sido estudiados como son la síntesis hidrotérmica, descompresión (“*unzipping*”) de nanotubos y deshidrogenación de compuestos poliaromáticos^{65,66}.

El principal obstáculo para obtener grafeno monocapa es vencer las fuerzas de Van der Waals entre las capas⁵⁷. Hasta la fecha, los esfuerzos químicos en la exfoliación de grafito se han enfocado principalmente en la intercalación, derivatización química, expansión térmica, oxidación-reducción, uso de tensoactivos⁶⁷, o alguna combinación de estos. El enfoque más común para la exfoliación de grafito es el uso de agentes oxidantes fuertes para producir óxido de grafeno (GO), material hidrófilo no conductor⁶⁸.

2.2.4.1. Métodos Químicos para la Obtención de Grafeno

En 1859 Brodie demostró por primera vez la síntesis de GO mediante la adición de una porción de clorato de potasio a una suspensión de grafito en ácido nítrico fumante⁶⁹. Años más tarde, Staudenmaier en 1898 mejoró este procedimiento mediante el uso de ácido sulfúrico concentrado, así como ácido nítrico fumante y añadiendo el clorato en varias alícuotas durante

el transcurso de la reacción, este cambio hizo que la producción de GO altamente oxidado en un solo recipiente de reacción mucho más práctica⁷⁰. Sesenta años después, en 1958, Hummers reportó el método más comúnmente utilizado en la actualidad: el grafito se oxida por tratamiento con KMnO_4 y NaNO_3 en ácido sulfúrico concentrado⁷¹.

Los tres métodos implican la oxidación de grafito en presencia de ácidos y oxidantes fuertes, así como también la generación de gases tóxicos como NO_2 , N_2O_4 y/o ClO_2 además de ser explosivas⁵⁷. El nivel de la oxidación varía dependiendo del método de síntesis empleado, las condiciones de reacción y el grafito precursor utilizado. Aunque una amplia investigación se ha hecho para revelar la estructura química de óxido de grafito, varios modelos aún están en debate en la literatura⁵⁹.

2.2.4.1.1. Método de Oxidación de Hummers

Este método se basa en el proceso de oxidación de Hummers. El óxido de grafito es preparado a partir del grafito natural, mediante el empleo de agentes oxidantes. En algunos casos, dependiendo de la naturaleza del grafito, es necesario emplear una reacción de pre-oxidación, este método propuesto por Kovtyukhova permite incrementar el espacio interlaminar de las “hojas” de grafito (exfoliación) con el fin de lograr una mayor oxidación sobre la superficie de grafeno⁷².

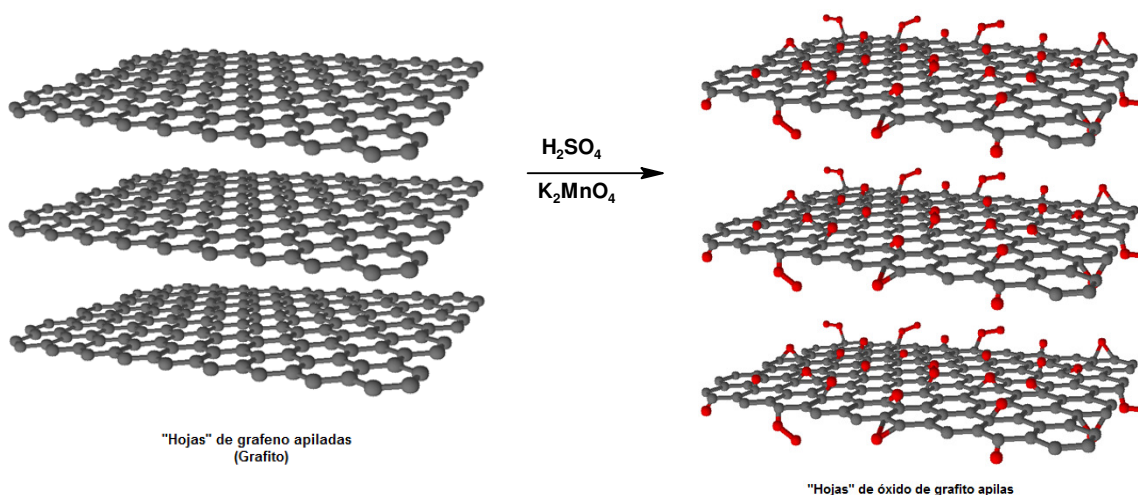


Figura 9. Modificación química del grafito mediante el método de Hummers.

Con el proceso de oxidación se permite la inclusión de grupos funcionales en las láminas de carbono, como grupos epóxidos e hidroxilos, y además en las orillas de las mismas, grupos carboxilos (ver Figura 10), lo que promueve la separación interlaminar. Posteriormente mediante procesos de exfoliación exhaustiva se logra la separación en láminas individuales de óxido de grafeno.

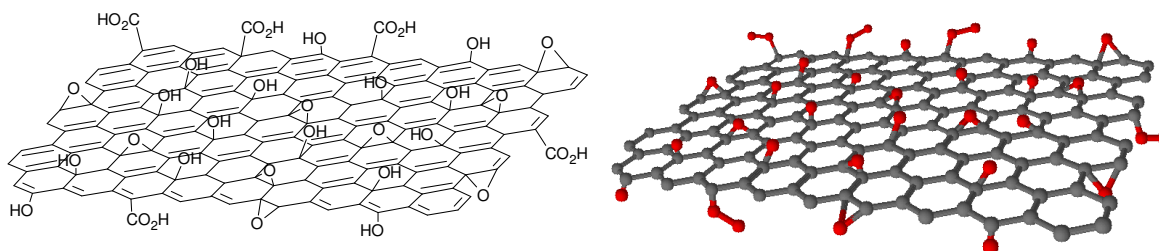


Figura 10. Inserción de grupos epóxidos, hidroxilos y carboxilos a la superficie de la hoja de grafeno.

La oxidación de la láminas produce un cambio en la estructura electrónica de los átomos de carbono de la red⁷³, esto es, un cambio de una configuración sp^2 a sp^3 , lo cual modifica el carácter hidrofóbico a hidrofílico y además permite el incremento del espacio interlaminar, dependiendo del contenido de humedad en la muestra, esto facilita la dispersión de las láminas de GO en medios acuosos⁷⁴ y producir una dispersión estable que consiste de “hojas” en capas individuales de óxido de grafeno. Es importante considerar que, aunque el óxido de grafito y el grafeno comparten propiedades químicas similares (es decir, grupos funcionales en la superficie), sus estructuras son diferentes. El óxido de grafeno, o simplemente grafeno, es un material monocapa producido por la exfoliación del óxido de grafito⁴⁵.

Una suspensión coloidal diluida de óxido de grafeno preparada mediante sonicación es clara, homogénea y estable por un tiempo indefinido. Las imágenes de AFM del óxido de grafeno exfoliadas mediante ultrasonido a concentraciones de 1 mg/mL en agua revelan la presencia de “hojas” con un espesor uniforme (~ 1 nm), la hoja de grafito es atómicamente plana con el espesor de Van der Waals de ~ 0.34 nm⁷⁵. Esto quiere decir que las hojas de óxido de grafeno son más gruesas debido tanto al desplazamiento de los átomos de carbono de hibridación sp^3 por encima y por debajo del plano original del grafeno, así como a la presencia átomos de oxígeno unidos covalentemente⁴⁵. Se logró un grado similar de exfoliación de GO

para otros solventes tales como *N,N*-dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) y etilenglicol⁷⁶.

Aunque la estructura exacta de GO es difícil de determinar⁵⁷, se ha hecho una amplia investigación para revelar la estructura química del óxido de grafito existen varios modelos en la literatura que aún están en debate⁵⁹, es claro que para el GO la red aromática anteriormente contigua del grafeno es interrumpida por grupos epóxidos, alcoholes, carbonilos cetónicos y grupos carboxílicos^{77,78,79}. Se han propuesto cuatro principales modelos⁸⁰ estructurales para el GO: el modelo de Hofmann⁸¹, el modelo de Reuss⁸², el modelo de Sholtzand Boehm⁸³ y el modelo de Lerf y Klinowski⁸⁴.

- Hofmann primero propuso que sólo grupos epoxi (-O-) estaban situados en la superficie. Aunque este modelo grupos epoxi, no puede proporcionar la información sobre otros grupos químicos incluyendo el hidrógeno.
- Reuss sugirió que las capas de carbono estaban arrugadas y consistían de ciclohexanos *trans* en forma de “silla”, fue el primero en representar el contenido de hidrógeno en el GO.
- El modelo de Reuss fue revisado por Scholz y Boehm, ellos propusieron que grupos cetónicos están presentes en el GO y las capas de carbono son ondulados.
- Lerf y Klinowski propusieron un nuevo modelo estructural basado en experimentos en RMN en estado sólido, en 1998, su modelo ha sido bien recibido. Ellos asumieron que grupos hidroxilo (-OH) y epoxi (-O-) están presentes en el GO y los grupos carboxilo (-COOH) se localizan en los bordes de las capas.

A pesar de la explicación sobre los grupo epoxi e hidroxilo, este modelo deja muchas preguntas sin respuesta. Primero, a pesar de que los grupos carboxilo están presentes en los bordes, los resultados de RMN no confirman la existencia de grupos carboxilo. Segundo, los grupos hidroxilo están localizados estrechamente entre sí, lo que causa inestabilidad eléctrica debido a su repulsión electrostática mutua.

Por estas razones, el modelo de Lerf necesita ser revisado, aunque Lerf y colaboradores modificaron su modelo con una explicación de la dinámica de los grupos químicos en el GO⁸².

El óxido de grafeno es eléctricamente aislante y contiene defectos irreversibles debido a la interrupción de la estructura electrónica conjugada del GO por estos grupos funcionales^{80,85}, por lo que la posterior *reducción* química del óxido de grafeno podría restaurar parcialmente su conductividad a valores de ordenes de magnitud inferior a la del grafeno prístino⁸⁶.

2.2.5. Caracterización

Las propiedades únicas del grafeno están asociadas con el grafeno monocapa⁵⁰. Se ha reportado que el grafeno bi o tricapa no presentan diferencias significativas en conductividad eléctrica o flexibilidad mecánica a la del grafeno monocapa, excepto la reducción de la transparencia óptica⁸⁷. Por lo que, la identificación de grafeno de una sola capa (“*single-layer graphene*”) a partir de un multicapa es un paso crucial para su futura aplicación.

Hay diferentes técnicas de caracterización para la identificación de grafeno, en la literatura se tienen los análisis reportados sobre las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia Raman, Ultravioleta-visible, microscopia de fuerza atómica, conductividad eléctrica.

En esta sección se detallan la caracterización ya reportada específicamente para las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia Raman e infrarroja, debido a que fueron las que se emplearon en este trabajo para el análisis del óxido de grafito (GO).

2.2.5.1. Difracción de Rayos X

Aunque no es una herramienta perfecta para la identificación de monocapas de grafeno, brinda información muy importante sobre el material. El patrón de difracción del grafito presenta un pico de reflexión basal (002) a $2\theta = 26.6^\circ$ ($d = 0.335$ nm). Después de la oxidación del grafito, los picos de reflexión (002) se desplazan hacia ángulos bajos a $2\theta = 11.2^\circ$ ($d = 0.79$ nm). Este incremento del *espaciamento* “*d*” se debe a la intercalación de moléculas de agua y a la generación de grupos funcionales con oxígeno en el espacio entre las capas del grafito. Cuando el óxido de grafito se exfolia completamente a una sola capa de GO, en el patrón de XRD se observa una línea recta con ningún pico de difracción. El patrón de

difracción del grafeno monocapa es igual al del óxido de grafito monocapa, lo que indica que la estructura periódica del grafito se ha eliminado y que ha sido exfoliado en “hojas” individuales⁸⁸.

2.2.5.2. Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja permite determinar los grupos funcionales que se encuentran en el óxido de grafeno.

En el espectro del óxido de grafeno se observa una banda de absorción fuerte a 3420 cm^{-1} y una banda amplia centrada alrededor de 3220 cm^{-1} debido a las vibraciones por estiramiento de los grupos C–OH y del agua, respectivamente; una banda a 1730 cm^{-1} asignada a la vibración por estiramiento del C=O de los grupos COOH situados en las orillas de las hojas de óxido grafeno. Las absorciones a 1365 , 1425 y 1615 cm^{-1} debidas a las deformaciones del enlace O–H en los grupos C–OH y del agua, respectivamente⁷³; las vibraciones del esqueleto de los anillos del grafito sin oxidar en 1600 cm^{-1} ⁸⁹, la banda a $1393\text{--}1365\text{ cm}^{-1}$ puede ser atribuida a los grupos C–OH terciarios⁹⁰, las vibraciones debidas al estiramiento de los grupos C–O–C se observa en 1250 cm^{-1} , finalmente el estiramiento de C–O a $1080 - 1060\text{ cm}^{-1}$.^{91,92}

2.2.5.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman proporciona una caracterización estructural del grafeno. Aunque no es una técnica topográfica es una forma útil de sondear el grosor de las hojas de óxido grafeno exfoliadas⁹³, ya que las características del grafito y del óxido de grafeno reflejan directamente los cambios en la estructura electrónica del apilamiento de las capas sucesivas^{94,95,96,97}. Las observaciones de cambios graduales en el espectro Raman permiten inferir el número de capas (hasta alcanzar la longitud de detección) en una forma de “*huella digital*”.

Las principales bandas características de los espectros Raman del grafito y grafeno son la banda G a $\sim 1584 \text{ cm}^{-1}$, la banda G' (2D) a $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$,⁹⁶ los cambios en las posiciones y alturas de éstas sirven para indicar el número de capas presentes; y una tercera, la banda a 1350 cm^{-1} se puede observar en muestras con una alta densidad de defectos.

La banda G está relacionada a la vibración de átomos de carbono con hibridación sp^2 en una red hexagonal de 2-D; su intensidad aumenta casi linealmente con el incremento en el número de hojas de grafeno⁹⁸ lo que significa que si tenemos grafeno monocapa la intensidad de esta banda será mucho menor que la del grafeno de bi-, tri-, o multicapa; la ubicación de ésta banda para el grafeno de una sola capa (*single-layer graphene*) es de $3\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$ mayor que la del grafito, mientras que su intensidad es aproximadamente la misma.

La banda G' (2D) presenta un cambio significativo tanto en la forma e intensidad a medida que se reduce el número de capas de grafeno. En el grafito esta banda se compone de dos picos, sus intensidades son más o menos $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{2}$ que de la banda G para los desplazamientos bajos y altos, respectivamente. Para el grafeno de una sola capa, esta banda es un único pico agudo a desplazamientos más bajos, con una intensidad de aproximadamente 4 veces mayor que la de la banda G.

2.2.6. Funcionalización del grafeno

Los grupos funcionales en el óxido de grafeno proporcionan sitios reactivos para una gran variedad de reacciones de modificación de superficie para desarrollar materiales de óxido de grafeno funcionalizado y/o materiales a base de grafeno. La *funcionalización* de la superficie del óxido de grafeno no sólo juega un papel importante en el control del comportamiento de la exfoliación del óxido de grafeno y la reducción de óxido de grafeno sino que también es la clave a diversas aplicaciones.

Existen principalmente dos tipos de funcionalización o modificación del grafeno, la primera es la *funcionalización no covalente*, que involucra la interacción física entre diversos compuestos y el grafeno, esto quiere decir que, utiliza las interacciones débiles (interacción π - π , interacciones Van der Waals, interacción electrostática) entre el óxido de grafeno y

moléculas específicas. La red sp^2 del óxido de grafeno ofrece interacciones π - π con polímeros conjugados y compuestos aromáticos que pueden estabilizar el óxido de grafeno reducido como resultado de la reducción química y producir materiales compuestos funcionales⁴⁵; y la segunda, es la *funcionalización covalente*, la cual se puede dar en las orillas de la lámina y/o en la superficie, es decir, los grupos funcionales de oxígeno sobre la superficie del óxido de grafeno, incluyendo los grupos de ácido carboxílico en el borde y grupos epoxi e hidroxilo en el plano basal pueden ser utilizados para cambiar la funcionalidad de la superficie del óxido de grafeno⁴⁵. Ésta última es empleada principalmente en la obtención de grafeno modificado a partir de óxido de grafeno y entre las reacciones que pueden llevarse a cabo se encuentran la sustitución nucleofílica, adición electrofílica, condensación y adición, y se detalla en la siguiente sección.

Después de la funcionalización se logra dispersar mejor el grafeno en diversos solventes orgánicos, lo cual dependerá del tipo de funcionalización que se tiene sobre la superficie de las “hojas” de grafeno, por ejemplo modificación mediante la amidación de los grupos carboxílicos, sustitución nucleofílica a los grupos epóxicos, y el acoplamiento de sales de diazonio, entre otras. La funcionalización y dispersión del grafeno son de gran importancia para sus aplicaciones⁸⁷.

La modificación superficial del grafeno es un paso fundamental para la dispersión del grafeno en una matriz polimérica. Como se mencionó anteriormente, para la obtención de grafeno modificado covalentemente se parte de óxido de grafeno, y al final o durante la modificación la conductividad eléctrica de los compósitos resultantes se puede incrementar mediante la reducción química del GO, debido a la restauración parcial de la red de grafito de los enlaces sp^2 ⁹⁹.

El grafeno y grafeno modificado químicamente son candidatos prometedores⁵⁹ para aplicaciones tales como materiales para almacenamiento de energía¹⁰⁰, materiales similares al papel^{101,102}, compósitos con polímero^{99,103} y dispositivos de cristal líquido¹⁰⁴.

2.2.6.1. Modificación Covalente del Grafeno

En la *funcionalización covalente*, los grupos funcionales de oxígeno sobre la superficie del óxido de grafeno: ácido carboxílico en el borde y epoxi e hidroxilo en el plano basal, se pueden utilizar para cambiar la funcionalidad de la superficie del óxido de grafeno. En la literatura se tienen reportados varios trabajos que se enfocan en la funcionalización covalente de las hojas de óxido de grafeno aprovechando los distintos grupos funcionales con oxígeno que se encuentran sobre el mismo, en los siguientes párrafos se mencionan algunos de éstos trabajos que sirvieron de base para nuestro trabajo de investigación.

Bourlinos y colaboradores usaron diferentes aminas primarias para la funcionalización del óxido de grafeno. Sus resultados obtenidos mediante difracción de rayos X demostraron que la distancia interlaminar del compuesto depende de la longitud de la cadena usada para la funcionalización.⁸⁶

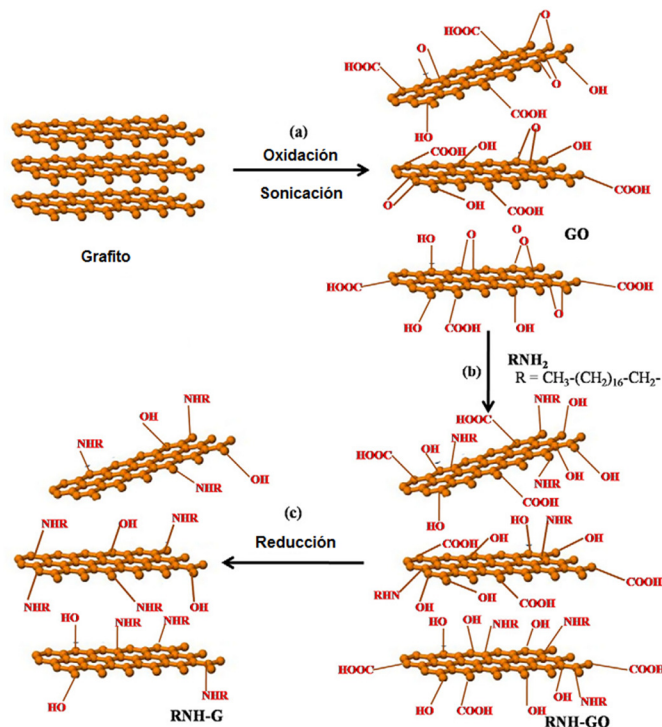


Figura 11. Funcionalización del GO propuesta por Bourlinos y colaboradores.

Stankovich^{89, 99} y colaboradores llevaron a cabo la funcionalización del GO mediante una reacción de condensación empleando compuestos de isocianato y usando DMF como solvente para dispersar el GO. Este tratamiento reduce la hidrofiliidad del óxido de grafeno mediante la formación de amidas y ésteres carbamatos a partir de los grupos carboxilo e hidroxilo presentes en el GO, respectivamente. En consecuencia, el óxido de grafeno modificado mediante isocianato forma fácilmente dispersiones estables en disolventes apróticos polares (DMF) dando hojas sencillas de grafeno completamente exfoliadas con un grosor de ~1 nm, lo que también facilita la mezcla de las hojas de GO con polímeros y así obtener nanocompuestos de polímero con grafeno. Por otra parte, el óxido de modificado en la suspensión puede ser reducido químicamente en presencia del polímero para reproducir la conductividad eléctrica en tales nanocompuestos.

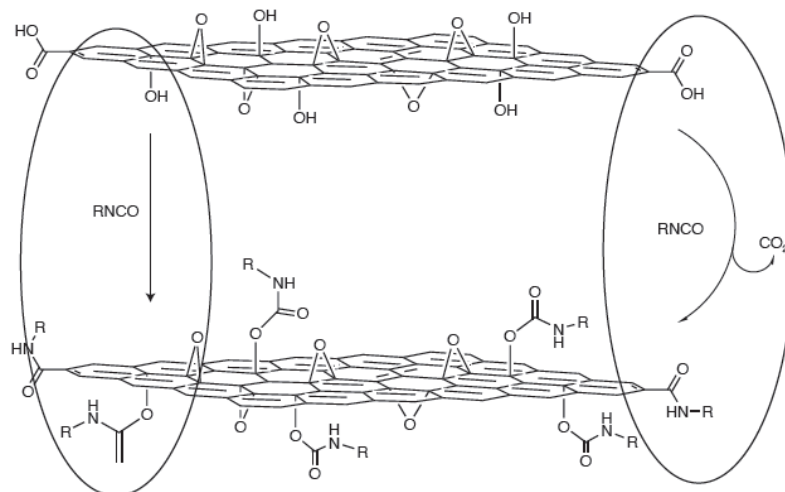


Figura 12. Funcionalización del GO propuesta por Stankovich y colaboradores¹⁰⁵.

Con el fin de utilizar los grupos ácido carboxílico del óxido de grafeno para anclar otras moléculas, estos se han activado mediante cloruro de tionilo (SOCl₂)^{106,107}, 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) – carbodiimida (EDC)¹⁰⁸, N, N-diciclohexilcarbodiimida (DCC), o 2 - (7-aza-1H-benzotriazol-1-il)-1,1,3,3-tetrametiluroniohexafluorofosfato (HATU)¹⁰⁹. La adición posterior de especies nucleófilas, tales como aminas o alcoholes, produce la formación de amidas o ésteres unidos covalentemente a los grupos funcionales en el óxido de grafeno. La

amina funcionalizada de óxido de grafeno resultante tiene diversas aplicaciones en optoelectrónica¹¹⁰, materiales de liberación de fármacos¹¹⁶, biodispositivos¹¹⁷ y compósitos con polímeros^{111,112}. La unión de grupos amina alifáticos hidrófobos sobre el óxido de grafeno hidrófilo mejora la dispersabilidad de óxido de grafeno modificado en disolventes orgánicos¹¹³. Los grupos amina y grupos hidroxilo en el plano basal del óxido de grafeno también se han utilizado para unir polímeros.

Como se mencionó anteriormente, los politiofenos y oligotiofenos son polímeros conjugados con uso potencial en diversas aplicaciones optoelectrónicas, como por ejemplo celdas solares, debido a la alta movilidad de carga que surge de la gran cantidad de electrones deslocalizados a lo largo de sus cadenas moleculares. Liu y colaboradores¹¹⁴ reportaron la funcionalización del GO empleando oligotiofenos con terminación amina mediante enlaces covalentes amida, sus resultados de FTIR mostraron la desaparición de la señal atribuida a los grupos carboxilo y la aparición de los enlaces amida, además observaron que el GO mantiene su carácter “óxido” después de la funcionalización en cuanto a la presencia de los grupos hidroxilo según lo confirmado por la banda de absorción a 3431 cm^{-1} en los espectros obtenidos antes y después de la funcionalización. Por otro lado, concluyeron que la fuerte interacción entre el GO y el oligotiofeno se demuestra mediante la casi completa extinción de la fluorescencia que se observó en el grafeno funcionalizado en comparación con el oligotiofeno puro.

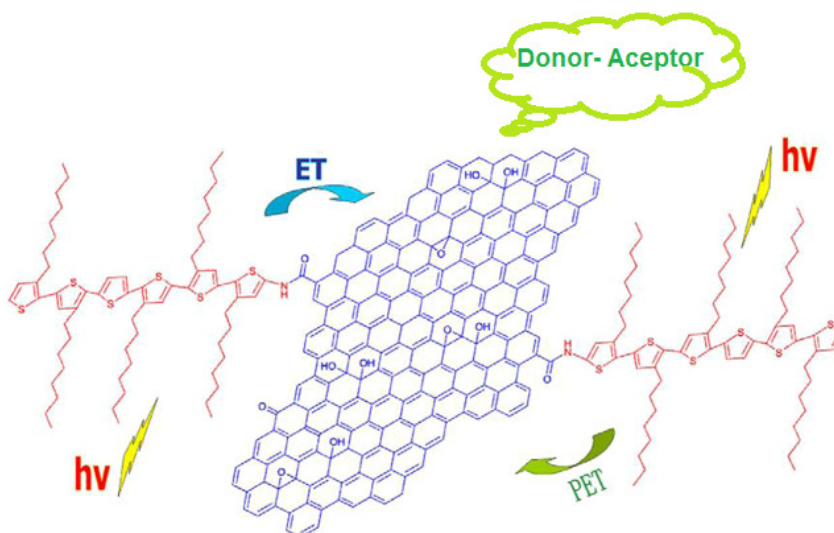


Figura 13. Funcionalización del GO propuesta por Liu y colaboradores.

Aparte de las reacciones de esterificación y de amidación clásicos, Melucci y colaboradores¹¹⁵ llevaron a cabo la modificación covalente del GO con oligotiofenos con terminación silano. La ventaja de esta reacción es que la unión covalente se completa en unos pocos minutos a través de la radiación de microondas, proporcionando de ese modo derivados GO solubles en agua, así como en solventes no polares.

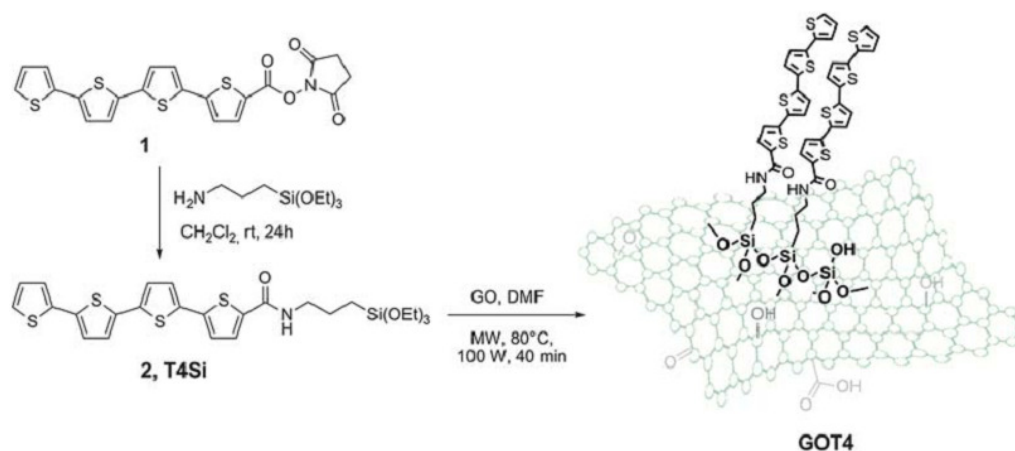


Figura 14. Funcionalización del GO propuesta por Melucci y colaboradores.

Por otro lado, los grupos epoxi se pueden utilizar para unir diferentes grupos funcionales a través de una reacción de apertura de anillo. Varios productos químicos con terminación amina tales como octadecilamina¹¹⁶, un líquido iónico bromuro de 1-(3-aminopropil)-3-metilimidazolio¹¹⁸ con un grupo terminal amina y 3-aminopropiltrietoxisilano (APTS) se han hecho reaccionar con grupos epoxi.

2.3. Reacciones Químicas Asistidas por Microondas

2.3.1. Introducción

La *tecnología de microondas* se ha venido implementando en química orgánica desde mediados de los años 80's. En la mayoría de las reacciones químicas orgánicas se utilizan equipos de calentamiento tradicional tales como baños de aceite, baños de arena, chaquetas de

calentamiento, etc., los cuales generan un calentamiento lento y no homogéneo que puede provocar la descomposición de los reactivos y/o productos¹¹⁷. El calentamiento por microondas se considera una tecnología altamente amigable con el ambiente ya que se puede evitar el uso de solventes, además de ser más efectiva que los métodos de calentamiento tradicionales debido a que se puede lograr un proceso de calentamiento más homogéneo, así como el incremento de la velocidad de reacción¹¹⁸.

Durante la Segunda Guerra Mundial se creó el primer dispositivo generador de radiación por microondas, *el magnetrón*, inventado por Randall y Booth en la Universidad de Birmingham. Dicho equipo se fabricó en grandes cantidades durante la guerra pues era una parte fundamental del transmisor del radar (**R**adio **D**etection **a**nd **R**anging) utilizado particularmente en las aeronaves y en las baterías antiaéreas. Fue gracias al uso del radar que los aviones ingleses ganaron en la batalla de Inglaterra, a pesar de estar en menor número¹¹⁹.

Dentro de la química orgánica asistida por microondas, Vanderhoff¹²⁰ en 1969 fue quien realizó el primer trabajo de aplicación de microondas en síntesis para la polimerización de monómeros vinílicos solubles en agua. Sin embargo, hasta 1986 aparecieron las primeras publicaciones en síntesis orgánica realizadas por R. Gedye¹²¹ y R. J. Giguere¹²², en las que describieron una serie de reacciones llevadas a cabo en pocos minutos utilizando cavidades selladas (elaboradas de vidrio o teflón) y empleando hornos domésticos. En dichos experimentos se apreció la fiabilidad del proceso, pero también las explosiones que tenían lugar a causa del rápido desarrollo de presiones altas en sistemas cerrados. Con el fin de prevenir estos inconvenientes se desarrollaron nuevos procedimientos más seguros. Años más tarde, en 1987 distintos investigadores en diferentes ciudades de Francia llevaron a cabo reacciones en recipientes abiertos y sin disolventes, en Caen (D. Villemin), Orsay (G. Bran y A. Loupy) y Rennes (J. Hamelin y F. Texier-Boulet).

Combinar procesos sin disolventes con el uso de la radiación microonda, ha sido un interesante y generalmente bien aceptado concepto dentro de la *Química Verde*¹²³ (“*green chemistry*”); ya que presenta una serie de ventajas, entre las que se encuentran el ser una técnica relativamente económica, eficaz y segura, y además de que se busca minimizar los residuos y con ello la contaminación que producen.

2.3.2. Interacción onda-materia

Una alternativa para el uso de calentamiento por conducción/convección convencional, es el *calentamiento por microondas* o calentamiento dieléctrico ya que se pueden aprovechar las propiedades que tienen algunos compuestos (líquidos o sólidos) para transformar la energía electromagnética en calor, este es un modo de conversión de energía “*in situ*” que resulta muy atractivo para aplicaciones en química y en procesamiento de materiales. El calentamiento por microondas ofrece un número de ventajas sobre el calentamiento convencional¹²⁴, tales como: calentamiento sin contacto (eludiendo la descomposición de las moléculas cerca de las paredes del recipiente de reacción), calentamiento rápido e instantáneo (resultando en un calentamiento uniforme de la mezcla de reacción), y calentamiento altamente específico (con la selectividad del material que emerge de la longitud de onda de irradiación de microondas que excita intrínsecamente la oscilación dipolar e induce la conducción iónica)^{125,126}.

Cuando el efecto que causa la temperatura en la velocidad de reacción es bien conocido, resulta fácil de explicar, el problema es más difícil en los efectos debidos a las ondas electromagnéticas.

2.3.2.1. Espectro Electromagnético

Dentro del espectro electromagnético, la radiación microonda se encuentra entre la radiación infrarroja y las ondas de radiofrecuencia, como se muestra en la Figura 15.

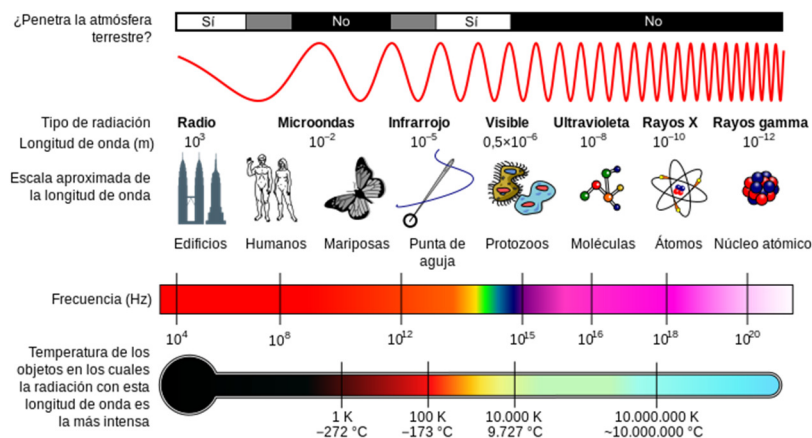


Figura 15. Espectro electromagnético.

Su longitud de onda está comprendida entre 1 mm y 1 m que corresponde a frecuencias entre 300 GHz y 300 MHz. La relación fundamental entre energía (E), frecuencia (ν) y longitud de onda (λ), viene dada por la Ecuación 1:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec. 1}$$

La radiación microonda, como cualquier radiación electromagnética, está formada por un campo eléctrico y un campo magnético, pero solo el campo eléctrico aporta la energía que provoca el calentamiento de las sustancias (ver Figura 16)¹²⁷.

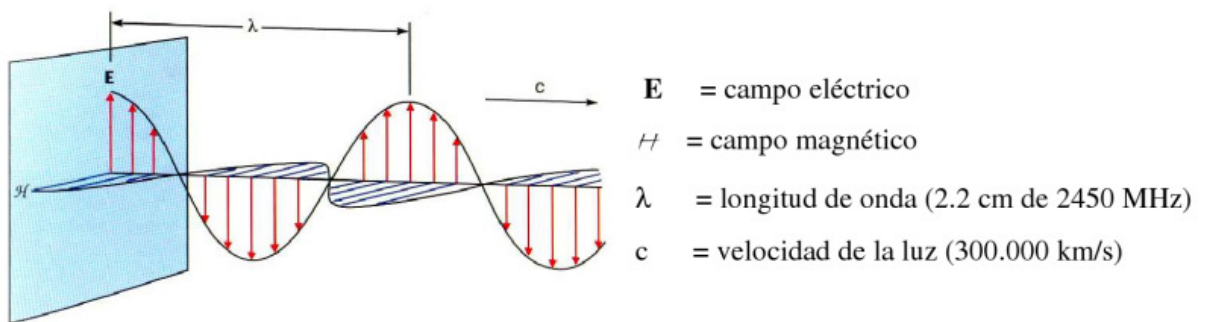


Figura 16. Onda electromagnética.

Con el fin de evitar interferencias con los dispositivos de telecomunicaciones en las aplicaciones de calentamiento se usan las bandas ISM (frecuencias industriales científicas y médicas), las cuales son 27.12 MHz, 915 MHz y 2.45 GHz, cuyas longitudes de onda son 11.05 m, 37.24 cm y 12.24 cm, respectivamente. Los hornos microondas y los sistemas de laboratorio generalmente utilizan una radiación con una frecuencia de 2450 MHz (2.45 GHz) (longitud de onda $\lambda = 0.122$ m)

2.3.2.2. Energía

Los fotones γ o X poseen energías que son capaces de producir la excitación de electrones internos; la radiación ultravioleta-visible se puede emplear para iniciar reacciones químicas (fotoquímica) puesto que excita los electrones de la capa de valencia; la radiación infrarroja

excita las vibraciones de los enlaces; la radiación microonda excita las rotaciones moleculares. En la Tabla 3 se hace una comparación de las energías asociadas con los enlaces químicos, el movimiento browniano y el fotón de microondas correspondientes a la frecuencia empleada en sistemas de calentamiento por microondas tales como los hornos industriales o caseros (2.45 GHz, 12.2 cm).

Tabla 3. Energías asociadas con los enlaces químicos, el movimiento browniano y el fotón de microondas.

Movimiento Browniano y energías de enlace					
	Movimiento browniano	Enlaces de hidrógeno	Enlaces covalentes	Enlaces iónicos	Microondas (2.45 GHz)
Energía (eV)	0.017 (200 K)	0.04 a 0.44	4.51 (C-H) 3.82 (C-C)	7.6	1.0×10^{-5}
Energía (kJ/mol)	1.64	3.8 a 42	435 (C-H) 368 (C-C)	730	0.00096

Analizando estos valores, la energía microonda no es lo suficientemente grande como para romper enlaces de hidrógeno, además es mucho más pequeña que la del movimiento Browniano, por lo que no puede inducir reacciones químicas. De acuerdo con este análisis, surge la siguiente duda ¿cómo influye la absorción directa de la energía microonda? Para contestar esta pregunta debemos considerar ciertos factores tales como: los efectos de la orientación en presencia de un campo eléctrico, la pérdida dieléctrica, la transferencia entre los estados rotacionales y vibratorios en fase condensada, y los efectos termodinámicos del campo eléctrico en el equilibrio químico.

2.3.2.3. Proceso de Calentamiento Inducido por Microondas

Existen dos mecanismos para describir la interacción o transferencia de energía que se produce entre los materiales y las microondas, estos son:

- **La interacción dipolar (o calentamiento dieléctrico).** Este mecanismo se produce en presencia de moléculas polares, las cuales tratarán de alinearse con el campo eléctrico aplicado por medio de la rotación, fricción y colisión de dichas moléculas, y por lo

tanto, resultando en la generación de calor¹²⁸. La habilidad para acoplarse por este mecanismo está relacionada con la polaridad de las moléculas y su habilidad para alinearse con el campo eléctrico. Además, la velocidad de calentamiento y la eficiencia de calentamiento por microondas dependen fuertemente de las propiedades dieléctricas y los tiempos de relajación de la mezcla de reacción, por lo que el uso de buenos solventes que absorben las microondas da lugar a un calentamiento muy rápido¹²⁹.

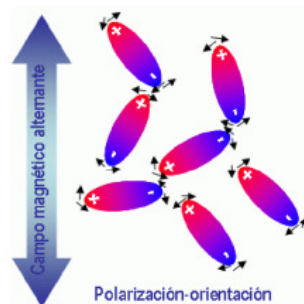


Figura 17. Interacción dipolar con el campo eléctrico aplicado.

- **La conducción iónica.** Este mecanismo tiene lugar si hay iones libres o especies iónicas presentes en la sustancia. El calor se genera mediante las pérdidas por fricción, resultado de la migración de iones disueltos cuando sobre ellos actúa un campo electromagnético. Dichas pérdidas dependen del tamaño, carga, conductividad de los iones disueltos e interacción de estos últimos con el disolvente. Otro factor que afecta es la temperatura de la sustancia, a mayor temperatura más eficiente será la transferencia de energía.

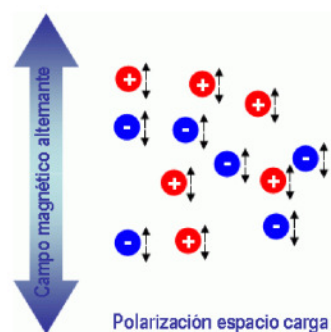


Figura 18. Conducción iónica.

Estos mecanismos que acabamos de describir requieren de un acoplamiento efectivo entre las componentes del material irradiado y el campo eléctrico de las microondas, y están influenciados por varios factores:

- Longitud de onda de la radiación
- Propiedades físicas de la sustancia
 - Constante dieléctrica
 - Polaridad
 - Temperatura
 - Viscosidad
 - Capacidad térmica
- Características del ion
 - Tamaño
 - Concentración
 - Carga
 - Movilidad

Los materiales poseen características que son medibles y se pueden emplear para estimar su comportamiento al ser sometidos a la radiación por microondas. Un parámetro que puede ser calculado es la *pérdida tangencial*, o factor de disipación, se obtiene del cociente entre el factor de pérdida (pérdida dieléctrica) y la constante dieléctrica, las cuales son propiedades cuantificables. La siguiente ecuación representa dicha relación:

$$\text{Tan } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Ec. 2}$$

donde:

ϵ'' = Pérdida dieléctrica

ϵ' = Constante dieléctrica

δ = Factor de disipación

El parámetro ϵ'' , es la medida en que un material puede absorber la energía electromagnética y representa la eficacia con la que el calor es generado por la radiación microonda; mientras que ϵ' nos permite estimar que tan fácil o difícil resulta polarizar un material.

Como ya explicamos anteriormente, al irradiar con microondas una molécula sufrirá proceso de rotación para alinearse con el campo aplicado, puesto que la frecuencia de radiación microonda es parecida a la frecuencia de rotación de la molécula. Por lo que, a una determinada frecuencia y temperatura, la energía electromagnética se convierte en energía calorífica. Esta relación viene dada por la Ecuación 2.

En la Tabla 4 se enlistan los valores de las constantes dieléctricas, las pérdidas tangenciales, así como los niveles de absorción de la radiación microonda para algunos de los solventes orgánicos más utilizados en síntesis orgánica.

Tabla 4. Constantes dieléctricas y valores de pérdidas tangenciales para algunos solventes empleados en síntesis orgánica¹³⁰.

Solvente	Constante dieléctrica (ϵ') ^a	Pérdida tangencial ($Tan \delta$) ^b	Nivel de absorción
Hexano	1.9		Bajo
Benceno	2.3		Bajo
CCl ₄	2.2		Bajo
Cloroformo	4.8		Bajo
Ácido acético	6.1	0.091	Bajo
Acetato de etilo	6.2	0.174	Bajo
THF	7.6	0.059	Bajo
CH ₂ Cl ₂	9.1	0.047	Bajo
Acetona	20.6	0.042	Medio
Etanol	24.6	0.054	Alto
Metanol	32.7	0.941	Alto
Acetonitrilo	36	0.659	Medio
DMF	36.7	0.062	Medio
DMSO	47	0.161	Alto
Ácido fórmico	58	0.722	Alto
Agua	80.4	0.123	Medio

^a Constante dieléctrica a temperatura ambiente y bajo la influencia de un campo eléctrico estático. ^b Valores determinados a 2.45 GHz y temperatura ambiente.

Así cuando se emplean disolventes es necesario tener en cuenta dos factores: *i*) el acoplamiento con las microondas y *ii*) la constante dieléctrica. Por lo que a la hora de elegir un disolvente para realizar una reacción hay que tener en cuenta si sufre calentamiento al irradiar con microondas.

2.3.2.4. Incremento de la Velocidad de Reacción Inducido por Microondas

De manera tradicional, dentro del laboratorio de síntesis química se emplean distintos instrumentos, como por ejemplo mantas de calentamiento, baños de aceite, baños de arena, etc., para proporcionar energía térmica a las moléculas en la mezcla de reacción. Mediante estas fuentes de calor externa el calor se transmite primero a las paredes del recipiente para luego llegar al disolvente y los reactivos (ver Figura 19). Por lo que resulta ser un método lento para transferir energía al sistema pues depende de la conductividad de los materiales que deber ser atravesados, además que la temperatura del recipiente siempre será mayor que el de la mezcla de reacción hasta que transcurra el tiempo suficiente para que el contenedor y la mezcla de reacción alcancen el equilibrio térmico. Aunado a estos inconvenientes, la conductividad térmica también dificulta el control de la temperatura en la reacción, teniendo que retirar las fuentes de calor se o incluso administrar frío para reducir la temperatura en el sistema.



Figura 19. Transferencia del calor desde las paredes al interior del recipiente.

Por otro lado, el calentamiento por microondas es un proceso muy diferente, aquí las microondas interactúan directamente con las moléculas que están presentes en la mezcla de reacción, lo que permite una rápida elevación de la temperatura. Este proceso no depende de la conductividad térmica de los materiales con los que está hecho el recipiente, teniendo como resultado un instantáneo y localizado calentamiento de cualquier sustancia que reaccione ante la polarización dipolar y/o la conducción iónica – que como ya explicamos anteriormente son los dos mecanismos fundamentales de transferencia energética por microondas. Además, el calentamiento por microondas ofrece la facilidad de controlar la reacción, que se describe

como “*encendido/apagado instantáneo*”, es decir, cuando la energía de microondas está apagada, el calor latente es todo lo que permanece en el medio de reacción.

2.3.2.5. Naturaleza del Efecto Microondas

El concepto de *efecto microondas* o *efecto específico de microondas* se emplea para referirse al efecto que provocan las microondas a parte del efecto térmico. El efecto térmico provoca las mayores velocidades de reacción cuando se calienta con microondas que cuando se calienta por medios convencionales^{131,132}.

Ahora bien, el *efecto microondas* se emplea cuando la utilización de la energía de microondas lleva a un resultado distinto al del calentamiento convencional, como son las diferentes selectividades o rendimientos mayores. Sin embargo, causa cierta controversia entre la comunidad científica, puesto que algunos autores demostraron que determinadas reacciones transcurren a la misma velocidad con ambos métodos de calentamiento^{133,134}.

En un inicio se empleaban hornos de microondas domésticos para acelerar reacciones, cabe mencionar que esto resultaba difícil ya que no se tenía control sobre la temperatura, después con el paso del tiempo y el desarrollo de la tecnología las mismas reacciones fueron analizadas en reactores de microondas, pudiéndose comprobar casos en donde la velocidad era la misma comparándola con el uso del calentamiento convencional. En éstos la diferencia de velocidad sería explicada por una medición inadecuada de la temperatura y de la presión. Otro ejemplo difícil de estudiar es la cinética en sistemas heterogéneos, como por ejemplo las reacciones sin disolvente, donde muchas veces los reactivos están soportados en una matriz inorgánica o son simplemente mezclados.

Para explicar la existencia e influencia de este efecto en la cinética de una reacción es preciso analizar la radiación microonda en la constante de velocidad (k). Según la Ley de Arrhenius:

$$K = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad \text{Ec. 3}$$

su valor depende de tres factores:

- **A.** Es la probabilidad de impactos moleculares. La eficacia de la colisión puede estar influenciada por la orientación de las moléculas polares involucradas en la reacción. Por tanto, las microondas afectan a este factor ya que influye en la frecuencia de la vibración de los átomos. De hecho, se han realizado estudios sobre si las microondas afectan a la orientación en la colisión de las moléculas y a la energía de activación, pero todavía no hay estudios concluyentes^{135,136}.
- **Temperatura (T).** La energía microonda afecta la temperatura, ya que un incremento instantáneo de ésta causa que las moléculas se muevan más rápidamente lo que provoca un mayor número de colisiones energéticamente favorables, por tanto es el factor más evidente por el que se observa un aumento de la velocidad. Además, una posible causa del aumento de la velocidad puede ser el supercalentamiento de los disolventes orgánicos, como por ejemplo el acetonitrilo (p.e. 82 °C) que cuando se calienta mediante microondas llega a 120 °C sin ebullición. Este hecho, podría llevar a aumentos de 10 a 50 veces en la velocidad de la reacción.
- **-E_a.** Por último, una disminución en la energía de activación favorecería la reacción. La entalpía y la entropía contribuyen a la energía de activación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

La magnitud del término $-T\Delta S$ disminuye en una reacción inducida por microondas respecto a una reacción con calentamiento convencional, ya que está más organizada como consecuencia de la polarización dipolar.

Para explicar este efecto recordemos que la interacción onda-materia se ve incrementada cuanto más polar sea la molécula¹³⁷. Por lo que, el efecto microondas se puede explicar para mecanismos polares, en los cuales la polaridad aumenta durante la reacción desde el *estado inicial* (reactivos) hacia el *estado de transición*¹³⁸.

2.3.3. Reacciones en Disolución y en Ausencia de Disolvente

Una de las principales preocupaciones de la química es el desarrollo de procesos y productos de forma segura, además de la preservación del medio ambiente^{139,140,141,142,143}. Por lo que el desarrollo de nuevos métodos y tecnologías para una “química verde” y sostenible han sido tópico de muchos trabajos de investigación¹⁴⁴. Por todo esto, es que desde sus inicios en 1986^{63,64}, el calentamiento por microondas dentro de la síntesis orgánica se considera un procedimiento muy interesante.

En un inicio las reacciones se llevaban a cabo en hornos de microondas domésticos y se colocaban en recipientes habituales de laboratorio. Se observó un aumento en las velocidades de reacción de hasta tres veces, pero esto se veía contrarrestado por la deformación de los envases, así como el riesgo de las explosiones originadas.

El primer reto en el uso de la radiación microonda fue mantener o aumentar los beneficios de la tecnología al mismo tiempo que se evitaban los riesgos. En diversos trabajos se estableció que el calentamiento por microondas era incompatible con el empleo de disolventes orgánicos y se investigó la posibilidad de no usar disolventes, usando matraces abiertos en hornos de microondas domésticos^{136,145,146,147}. Este procedimiento se extendió rápidamente, debido a que los equipos de microondas eran económicamente accesibles además del reto que suponía una amplia variedad de reacciones por explorar.

La síntesis química busca establecer condiciones de reacción reproducibles. Sin embargo, el calentamiento no homogéneo junto con las dificultades para medir la temperatura y un sistema de mezcla, en un inicio eran restricciones técnicas que limitaban la escala de la química por microondas en ausencia de disolvente. Además se observaba una baja reproducibilidad, debido probablemente a las diferencias de funcionamiento de los distintos hornos de microondas domésticos^{148,149,150}. Es por esto que, muchas de esas aplicaciones en ausencia de disolvente son procesos a escala de laboratorio. Pero, ello no impide que sigan siendo procesos interesantes y útiles.

Bose^{151,152,153,154} desarrolló un método alternativo llamado “*microwave induced organic reaction enhancement (MORE)*”, el cual emplea disolventes polares y de alto punto de

ebullición en recipientes abiertos utilizando hornos de microondas domésticos sin modificar. Dichos disolventes poseen propiedades dieléctricas adecuadas para un acoplamiento efectivo de la energía de microondas y se produce un rápido calentamiento a temperaturas, las cuales han de ser controladas para permanecer entre 20-30 °C por debajo de la temperatura de ebullición. Por otro lado, el empleo de disolventes polares de alto punto de ebullición, tales como dimetilsulfóxido, etilenglicol, *N*-metilmorfolina, *N*-*N*-dimetilformamida y 1,2-diclorobenceno, presentan las desventajas de la dificultad de reciclado y la separación de los productos líquidos.

2.3.4. Variables a considerar en los Procesos Asistidos por Microondas

Para desarrollar una reacción de síntesis eficaz utilizando microondas, es importante tener en cuenta una serie de consideraciones y variables, estas son: la presión, la elección del disolvente (en caso de realizarse en disolución), el tiempo de irradiación, la temperatura y la potencia.

2.3.4.1. Reacciones Bajo Presión o a Presión Atmosférica

Lo primero que hay que determinar es si la reacción se llevara a cabo bajo presión o abiertas a la atmósfera. Estas dos opciones presentan ventajas e inconvenientes.

El trabajar con presión es un entorno ideal para una gran cantidad de reacciones, ya que permite elevar la temperatura de los disolventes por encima de sus temperaturas de ebullición del orden de dos a cuatro veces (en el caso del diclorometano, p.e. 40 °C, su temperatura trabajando a presión se puede elevar hasta los 180 °C). De esta manera, se puede incrementar la velocidad del orden de 1000 veces. Además se puede realizar reacciones en atmósfera inerte. Sin embargo, un factor a tener en cuenta es la escala a la que se va a trabajar, ya que por lo general se llevan a cabo en recipientes de volumen pequeño, en los que se debe dejar espacio para contener los posibles vapores de reacción desprendidos.

En las reacciones que no requieran de temperaturas muy elevadas el método más cómodo es trabajar a presión atmosférica. Este tipo de reacciones a presión atmosférica, son adecuadas para síntesis a gran escala, y se puede utilizar cualquier tipo de recipiente, siempre y cuando sean transparentes a las microondas (ver Figura 20); además permiten el empleo de refrigerantes, embudos de adición, trampas Dean-stark, etc. Con este procedimiento el aumento de la velocidad de reacción no es tan importante como en las reacciones bajo presión, pero si se comparan con el calentamiento convencional se consiguen que las reacciones sean hasta 10 veces más rápidas. Una gran ventaja es la posibilidad de observar directamente la reacción mientras se produce.

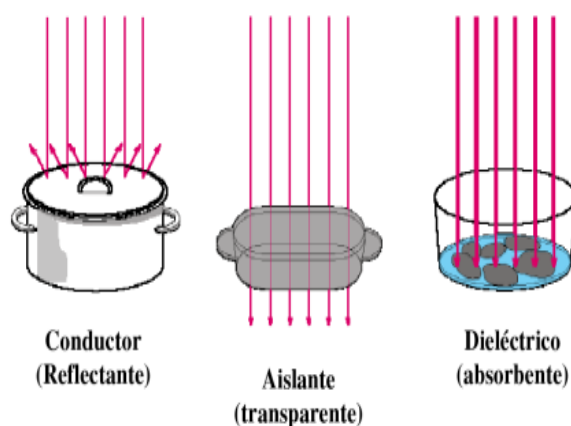


Figura 20. Interacción de las microondas con materiales conductores, aislantes y dieléctricos.

2.3.4.2. Elección de un Disolvente

Otra variable que hay que tomar en consideración para la realización de una reacción asistida por microondas es determinar la necesidad de usar disolvente. No usar disolventes en las reacciones con microondas es una opción que permite reacciones más respetuosas con el medio ambiente y, además reduce costes y tiempo. También el no usar disolventes permite la detección de posibles efectos microondas que de otra manera quedarían enmascarados por la interacción de las microondas con los disolventes polares.

Existen otras razones para no añadir disolventes como por ejemplo que los reactivos sean líquidos, o bien que aunque sean sólidos fundan fácilmente a temperaturas bajas. Otra

posibilidad es la de absorber los reactivos sobre un soporte sólido de tal manera que las reacciones se llevan a cabo en recipientes abiertos.

En los casos donde es indispensable usar un disolvente, hay que considerar para su elección la polaridad. Se utiliza un disolvente polar cuando los reactivos no absorben la radiación microonda. Cuanto mayor es la polaridad de un disolvente mayor es su capacidad para acoplarse con las microondas (ver Tabla 4), permitiendo un aumento más rápido de la temperatura interna.

Usar disolventes apolares (como: hexano, benceno, tolueno), que no se acoplan de manera efectiva con las microondas, evita una elevación excesiva de la temperatura del medio de reacción. Esto resulta interesante al trabajar con sustancias sensibles a temperaturas elevadas ya que estos disolventes disipan el calor que se produce cuando las microondas interactúan con los reactivos polares.

2.3.4.3. Temperatura, Tiempo y Potencia

Cuando ya se ha decidido el uso o no de disolvente, y de ser el caso cual se va a emplear, existen otras variables a tener en cuenta como son la temperatura, el tiempo de irradiación y la potencia.

- **Temperatura:** La mejor temperatura para empezar es 10 grados por debajo de la temperatura empleada en la reacción con calentamiento convencional. Para reacciones a presión atmosférica hay que considerar la presencia o ausencia de disolvente:
 - Al trabajar sin disolvente y con los reactivos absorbidos sobre un soporte sólido se puede empezar a trabajar a temperaturas alrededor de los 200 °C pero no se deben superar los 250 °C.
 - En presencia de un disolvente, es necesario determinar si se hará con sistema de reflujo o por debajo de la temperatura de ebullición. En condiciones de reflujo la temperatura indicada es aproximadamente 50° por encima de la temperatura de ebullición. Así, en reacciones con microondas a presión

atmosférica, los disolventes podrán alcanzar temperaturas del orden de 10 a 20 ° por encima de su punto de ebullición.

- A temperaturas inferiores a la temperatura de ebullición del disolvente, el procedimiento es el mismo que en el caso de realizar la reacción por el procedimiento de calentamiento convencional con una manta térmica.
- **Tiempo:** Se debe tener en cuenta el tipo de reacción para decidir el tiempo de irradiación. Para reacciones bajo presión un buen punto de partida es un intervalo de tiempo que vaya de los 5 a los 10 minutos ya sea que se realice la reacción en presencia o ausencia de disolvente. Este mismo intervalo de tiempo es aplicable para el caso de reacciones hechas sobre soporte sólido. Por otro lado, si la reacción se desarrolla a presión atmosférica existen referencias orientativas que relacionan tiempos de calentamiento convencional con tiempo en microondas, por ejemplo 4 h de calentamiento convencional son equiparables a 10 min de calentamiento con microondas.
- **Potencia de irradiación:** Esta es una de las variables más importantes cuando se trabaja con microondas. Resulta obvio que, trabajar a potencias bajas puede conducir a rendimientos no satisfactorios. Por otro lado, trabajar a la máxima potencia tampoco es siempre necesario, hay que tener en cuenta que los reactivos y catalizadores pueden provocar un elevado aumento de la eficacia de acoplamiento con las microondas, y por ende que las sustancias sensibles a la temperatura se degraden. Una opción favorable puede ser la selección de un valor de potencia de irradiación baja y una ampliación en el tiempo de exposición a las microondas.

Algunas reacciones requieren de programas de irradiación, en los que se desarrollan periodos de irradiación a distintas potencias buscando mejorar los rendimientos frente a un único calentamiento prolongado a una única potencia.

3. Hipótesis

Los grupos funcionales que se forman en el óxido de grafeno (GO) como son ácidos carboxílicos, hidroxilos y epóxidos después de la oxidación del grafito, son grupos reactivos a reacciones de esterificación, amidación y cicloadición. La funcionalización del GO incrementa el espacio interlamelar de las hojas ayudando a su dispersión en solventes. La difracción de rayos X, es una técnica de caracterización rápida que permite determinar la funcionalización del GO, ya que da el valor exacto de la abertura entre las láminas. La funcionalización del GO con polímeros conjugados es posible llevarla a cabo en menor tiempo cuando la reacción se realiza *vía* microondas.

4. Objetivos

4.1. Objetivo General

Obtener óxido de grafeno (GO) a partir de grafito por el método de Hummers y funcionalizarlo con cadenas alifáticas portadoras de diferentes grupos funcionales. Así mismo, sintetizar un polímero π -conjugado del tipo fenilnetileno optoelectrónicamente activo y portador de una cadena del tipo (9-nonanol) de forma que se puedan llevar a cabo reacciones de esterificación con los ácidos carboxílicos del GO mediante química en solución y química asistida por microondas.

4.2. Objetivos Específicos

Para cumplir con el objetivo general es necesario llevar a cabo una serie de objetivos particulares que involucran:

- Oxidar el grafito mediante el método de Hummers para obtener GO y llevar a cabo su funcionalización con cadenas alifáticas de diferente longitud de cadena y diversos grupos funcionales como: 1-octilamina, 1,6-hexildiamina, 1-butanol, (9-nonanol) 2,5-

dibromo benzoato y bis(colesteril) malonato y efectuar reacciones de esterificación, amidación y de ciclopropanación sobre el GO.

- Caracterizar por XPS, DRX, espectroscopia Raman y FTIR el grafeno funcionalizado.
- Sintetizar el copolímero π -conjugado poli [(2,2'-bitiofeno-*alt*-(9-nonanol) benzoato etinileno] mediante la reacción de Sonogashira por condensación cruzada entre el 5,5'-dibromo-2,2'-bitiofeno (9-nonanol) y el 2,5 dietinilbenzoato.
- Caracterizar química, fisicoquímica y espectroscópicamente el copolímero por ^1H , ^{13}C RMN, UV-Vis, Fluorescencia y GPC.
- Llevar a cabo la funcionalización del GO por una reacción de condensación catalizada por los agentes deshidratantes DCC/DMAP entre los grupos ácidos del GO y el hidroxilo del 9-nonanol del copolímero. Comparar dos métodos de síntesis para llevar a cabo la esterificación entre el GO con el copolímero conjugado: 1) vía química y 2) radiación microondas.

5. Justificación

Los polímeros conjugados presentan propiedades y características muy diferentes a las de los polímeros convencionales, ya que se pueden diseñar de acuerdo a las características necesarias para su aplicación final las cuales van desde los diodos emisores de luz (LED) hasta dispositivos de alta tecnología optoelectrónica. Dentro de éstos, los polímeros del tipo feniletinileno han sido objeto de gran cantidad de experimentos y publicaciones científicas en los últimos años. Debido a que el grafito es un material que se encuentra de forma abundante en la naturaleza desde la antigüedad se ha empleado en diversas aplicaciones debido a sus propiedades excepcionales. Brodie fue el primero en realizar la oxidación del grafito. Sin embargo, el método de Hummers ha resultado ser el más apropiado para obtener óxido de grafito en grandes cantidades y con alto grado de oxidación. La tecnología microondas ha sido empleada en los últimos años para aplicar temperatura de manera homogénea a las reacciones químicas observándose mejoras en la velocidad de reacción.

Por todo lo antes mencionado, en este trabajo de tesis se diseñó y sintetizó un polímero del tipo feniletinileno los cuales han sido ampliamente estudiados en el CIQA por el grupo de investigación del Dr. Eduardo Arias debido a la flexibilidad de las rutas sintéticas pues permite la manipulación de sus propiedades ópticas mediante la modificación de la estructura química del polímero conjugado. Se trabajó en conjunto con el grupo de investigación del Dr. Ronald Ziolo que en los últimos cinco años ha investigado ampliamente los métodos de oxidación del grafito y así como sus aplicaciones en los distintos campos de aplicación de los polímeros, por lo que parte de este trabajo se centró en la obtención de óxido de grafito para la obtención de grafeno y su posterior funcionalización con diferentes moléculas orgánicas para diseñar un material compuesto que nos permitiera mejorar las propiedades de ambos materiales precursores, y finalmente, la obtención de un material compósito de polímero/grafeno con propiedades interesantes donde la técnica de microondas permitiera mejorar los tiempos y velocidad de reacción.

6. Desarrollo Experimental

6.1. Reactivos y Solventes

Los reactivos comerciales y solventes fueron adquiridos de la compañía Sigma-Aldrich, y otros solventes de J.T. Baker, algunos solventes se emplearon sin purificación previa adicional pero otros sí requirieron de un tratamiento especial antes de ser utilizados. El grafito fue comprado de Sigma-Aldrich, polvo, <45 μ , $\geq 99.99\%$, LOT MKBFO554V.

6.2. Equipos

Previo a toda caracterización, los compósitos se sonificaron por 5 minutos en baño de ultrasonido Branson para garantizar la dispersión.

Los espectros Raman se obtuvieron en un equipo microRaman confocal Horiba Xplora con objetivo de 10X, las muestras se estudiaron en polvo o película delgada en porta objetos de microscopio. Para el polímero se usó un nanoLED de 785 nm (100 mW) mientras que el grafeno y los compósitos se excitaron con nanoLED de 532 nm (25 mW).

Los espectros UV-Vis se analizaron en DMF y se obtuvieron en un espectrofotómetro Agilent o Shimadzu 2401PC, mientras que los de emisión en un espectro fluorímetro Perkin Elmer LS50B. La brecha energética E_g se obtuvo convirtiendo en (eV) la longitud de onda de intercepción entre el eje X y la tangente trazada al punto del espectro de absorbancia de 0.1 de Densidad Óptica (D.O.). El rendimiento cuántico ϕ se obtuvo aplicando la fórmula¹⁵⁵:

$$\phi = \frac{A_{est} F_m}{A_m F_{est}} \left(\frac{n_m}{n_{est}} \right)^2$$

Donde A_{est} y A_m son las absorbancia a la longitud de onda de excitación para el estándar y la muestra, respectivamente. F_{est} y F_m son las áreas bajo la curva de emisión del estándar y de la muestra y $n_{m,est}$ es el índice de refracción del solvente de la muestra (DMF) y del estándar (H_2SO_4 0.1 M). Se utilizó un baño de recirculación de agua a 25.0 ± 0.3 °C para evitar efectos de temperatura en la determinación.

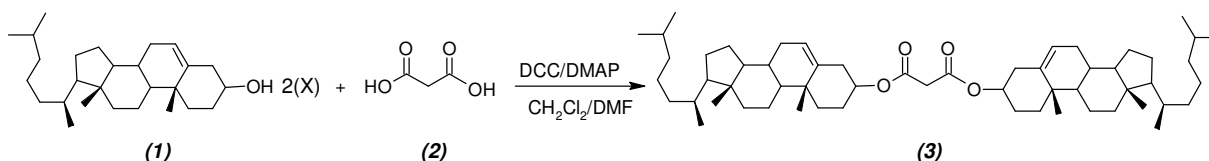
Se analizaron tres soluciones, partiendo de una solución de copolímero (1 mg/50 mL) y de aquí se fueron haciendo varias diluciones a diferentes absorbancias, menor de 0.1. Para las muestras la longitud de onda de excitación fue 384 nm mientras que para el sulfato de quinina

fue 310 nm, ya que a esta longitud de onda esta reportado su rendimiento cuántico (0.54)¹⁵⁶. El valor de ϕ obtenido por cada solución fue promediado. Los anchos de banda a media altura, ya sea de absorción (HHBW_{abs}) y de emisión ($\text{HHBW}_{\text{emis}}$) se sacaron normalizando los espectros correspondientes y trazan una línea horizontal a la altura de 0.5 de absorbancia.

Los espectros XPS se llevaron a cabo en un espectrómetro marca SPECS Sage HR 100 con una fuente de rayos X no-monocromática (línea Magnesio $K\alpha$ energía de 1253.6 eV y una potencia de 250 W (calibrado usando la línea de Ag de $3d_{5/2}$ con un FWHM (full width at half maximum, por sus siglas en inglés) de 1.1 eV). Se uso un cañón de electrones para compensar la carga durante la adquisición de los datos. La resolución seleccionada para los espectros fue de 30 eV (Pass Energy) y 0.5 eV/step para el espectro general, y 15 eV (Pass Energy) y 0.15 eV/step para los espectros detallados de los diferentes elementos. Todas las mediciones se hicieron en una cámara de ultra alto vacío a una presión de $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Se utilizaron funciones de ajuste Gaussiana-Lorentziana (después de una corrección Shirley del background) donde fueron limitados el FWHM de todos los picos mientras que las posiciones y las áreas de los picos se dejaron libres.

El peso molecular del copolímero sintetizado se obtuvo empleando un equipo GPC Waters 150C, columna Styregel 10^3 , 10^5 y 10^6 Å. La detección fue por índice de Refracción y se emplearon para la curva de calibración estándares monodispersos de Poliestireno. Las condiciones de trabajo fueron: THF grado HPLC como fase móvil, velocidad de flujo de 1 mL/min a 45°C.

6.3. Síntesis de bis(colesterol)malonato

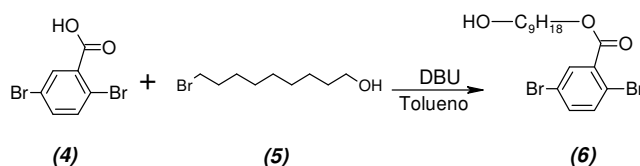


Esquema 1. Reacción de esterificación entre colesterol y ácido malónico.

En un matraz bola de 250 mL de dos bocas provisto con agitador magnético se pesaron 1.073 g de ácido malónico (2), y se disolvieron en 4 mL de DMF seca y previamente purgada

con nitrógeno. En una de las bocas del matraz se colocó una válvula para vacío con un globo con nitrógeno y en la otra un septum. En un vial de vidrio se pesaron 40 mg de DMAP y se disolvieron en 2 mL de CH₂Cl₂ anhidro (lavado y seco) y se inyectaron con una jeringa al matraz de reacción. Posteriormente, en un matraz bola de 100 mL se pesaron 4 gr de colesterol (**1**), se disolvieron en 20 mL de CH₂Cl₂ anhidro y mediante una cánula se transfirieron al matraz de reacción. La mezcla de reacción se agito hasta que se observó que los reactivos estuvieran completamente solubles. El matraz de reacción se colocó en un baño de hielo y bajo agitación constante se agregaron 2.34 gr de DCC disueltos en 50 mL de CH₂Cl₂ anhidro. Se mantuvo la mezcla reactiva en el baño de hielo por 25 minutos y después se retiró el baño de hielo y se dejó con agitación durante toda la noche. Transcurrido el tiempo, la mezcla de reacción se filtró para eliminar la urea y el filtrado se concentró a vacío. El producto en bruto se purificó por columna de cromatografía de silica, usando CH₂Cl₂ como fase móvil (r.f. de 0.8). Se obtuvieron 1.6 gramos de un sólido color blanco (**3**) (p.f. 170 °C) y un rendimiento de 18.39%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ ppm 0.7 (s, 12H, CH₃-C_{cuaternario}), 0.8 – 2.1 (m, 76H, 8 x CH₃, 20 x CH₂, 12 x CH), 2.30 (d, 4H, J = 7.2 Hz, CH₂-β-O-C=O), 3.31 (s, 2H, O=C-CH₂-C=O), 4.60 – 4.72 (m, 2H, CH-α-O-C=O), 5.36 (t, 2H, J= 6.5 Hz, CH=C_{colesterol}). RMN ¹³C (CDCl₃, 75MHz) δ ppm 11.91-12.00 (C32), 18.81- 19.44 (C25, C26, C27), 21.12 (C29), 22.61-22.96 (C23), 24.15 (C15, C20), 27.68-28.37 (C7, C16, C22), 31.95 (C12,C13), 36.01 (C8,C18,C19,C31), 36.51-37.98 (C9, C21), 39.70 (O=C-O-C-C), 42.20 (O=C-O-C-C), 50.08 (C30), 56.37 (C14, C17), 75.25 (C-α-O-C=O), 77.64 – 76.47 (t, CDCl₃) 122.97 (CH=C_{colesterol}), 139.45 (CH=C_{colesterol}), 166.19 (O=C-C-C=O).

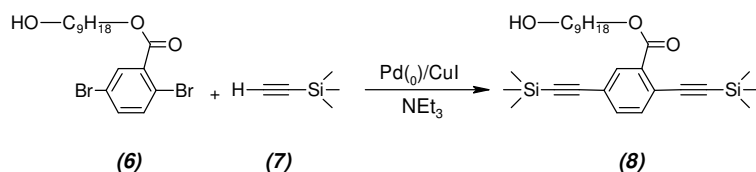
6.4. Síntesis de (9-nonanol) 2,5-dibromobenzoato



Esquema 2. Reacción de esterificación entre ácido 2,5- dibromobenzoico y 9-bromononanol.

En un matraz de dos bocas de fondo redondo de 250 mL, se pesaron 4 gramos de ácido 2,5-dibromobenzoico (**4**) y 3.2 gramos de 9-bromononanol (**5**). Posteriormente, se añadieron 80 mL de tolueno y 2.2 mL de DBU. La mezcla reactiva se calentó a 90 °C durante toda una noche. Una vez fría la mezcla, se filtró para eliminar la sal de amonio y el tolueno se concentró. El producto en bruto se purificó por columna de cromatografía de silica usando CH₂Cl₂:Metanol (100:2 mL) como fase móvil (r.f. de 0.3). Se obtuvieron 5.06 gramos de un sólido color blanco (**6**) (p.f. 43 °C) y un rendimiento de 83.87%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ ppm 1.27 – 1.46 (m, 10H, 5 x CH₂, parte alifática), 1.50 – 1.63 (m, 2H), 1.70 – 1.81 (m, 2H, -CH₂-α-CH₂-O-C=O), 3.60 – 3.64(m, 2H, -CH₂- α-OH), 3.65 (s, 1H, -OH), 4.32 (t, J= 6.7 Hz, 2H, -CH₂-β-O-C=O), 7.43 (s, J=8.5, 2.5 Hz, 1H), 7.50 (s, J=7.3, 1.7 Hz, 1H), 7.87 – 7.90 (s, 1H). RMN ¹³C (CDCl₃, 75MHz) δ ppm 25.78, 26.01, 28.57, 29.20, 29.39, 29.50 (CH₂-β-O-C=O), 32.78 (C-β-OH), 62.96 (C-α-OH), 66.30 (C-α-O-C=O), 77.67-76.71 (t, CDCl₃), 120.37 (C6), 121.06 (C3), 134.10 (C1, C2), 135.43 (C4), 135.76 (C5), 165.07 (O=C-O).

6.5. Síntesis de (9-nonanol) [2,5-bis(trimetilsilil) etilen] benzoato

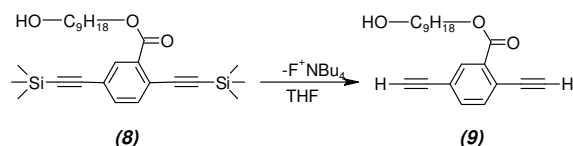


Esquema 3. Reacción de acoplamiento entre (9-nonanol) 2,5-dibromobenzoato y etiniltrimetilsilano.

En un matraz de dos bocas de fondo redondo de 250 mL, provisto con agitador magnético, una llave de vidrio con salida para manguera y un septum, se pesaron 1 gramo de (9-nonanol) 2,5-dibromobenzoato (**6**), 83.2 mg de dicloro bis(trifenilfosfina) paladio II y 8 mg de yoduro cuproso, y se liofilizaron durante una noche. Posteriormente, se agregan 50 ml de NEt₃ previamente destilada de NaOH, atmósfera de nitrógeno y desgasificada con ciclos de vacío-nitrógeno. La mezcla reactiva se calentó a 50°C para activar los catalizadores, posteriormente se añadió el etiniltrimetilsilano (**7**), y se dejó en agitación a 80 °C durante 18 horas bajo

atmósfera de nitrógeno. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se filtró la mezcla de reacción para eliminar las sales de amonio, las cuales se lavaron con hexano. Luego, el solvente se evaporó a vacío y el producto en bruto se purificó por columna de cromatografía de silica usando CH₂Cl₂:Metanol (100:2 mL) como fase móvil (r.f. de 0.3). Se obtuvieron 968 mg de un producto viscoso color café claro (**8**). Obteniéndose un 71.14 % de rendimiento. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ ppm: 0.24 (s, 18H, Si-(CH₃)₃), 1.29 (m, 10 H, 5 x CH₂), 1.52 (m, 2H, CH₂-β-OH), 1.74 (m, 2H, CH₂-β-O-C=O), 3.58 (t, 2H, J = 6.6 Hz, CH₂-α-OH), 4.29 (t, 2H, J = 6.9 Hz, CH₂-α-O-C=O), 7.47 (m, 2H, Ar-H-3,H-4), 7.94 (s, 1H, Ar-H-6). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ ppm: -0.08 (Si-CH₃), 25.75, 26.03, 28.66, 29.27, 29.43, 29.52 (CH₂-β-O-C=O), 32.85 (C-β-OH), 63.00 (C-α-OH), 65.69 (C-α-O-C=O), 97.47 (Si-C≡C), 101.86 (Si-C≡C), 103.05 (Si-C≡C), 103.57 (Si-C≡C), 123.06 (C5), 123.14 (C1), 132.81 (C3), 133.67 (C6), 134.34 (C2), 134.71 (C4), 165.75 (O=C-O).

6.6. Síntesis de (9-nonanol) 2,5-dietinilbenzoato

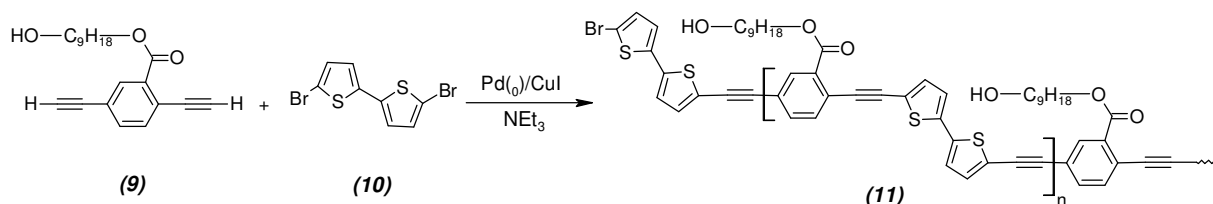


Esquema 4. Reacción de desprotección de los grupos trimetilsilil.

En un matraz de fondo redondo de 100 mL provisto de un agitador magnético, se pesaron 395.8 mg de (9-nonanol) [2,5-bis(trimetilsilil) etinilen]benzoato (**8**) y se agregaron 5 mL de THF para disolver el compuesto. Posteriormente, se añadieron 2 gotas de agua desionizada y mediante una jeringa se añadió 1 mL de fluoruro de tetrabutilamonio (1.0 M en THF). La reacción se agitó durante 10 segundos y luego se vertió en una columna empacada con silica gel seca (5 cm de altura). El producto se recuperó empleando THF como eluente, posteriormente se evaporó el solvente y se secó a vacío el producto. Se obtuvieron 560 mg de un producto de aspecto viscoso y de color café oscuro (**9**), con un rendimiento del 58 %. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ ppm: 1.30 (m, 10 H, 5 x CH₂), 1.55 (m, 2H, CH₂-β-OH), 1.75 (m,

2H, CH₂-β-O-C=O), 3.21 (s, 1H C≡CH), 3.47 (s, 1H C≡CH), 3.62 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz, CH₂-α-OH), 4.32 (t, 2H, *J* = 6.9 Hz, CH₂-α-O-C=O), 7.55 (m, 1H, Ar-H-3,4), 8.03 (s, 1H, Ar-H-6).

6.7. Síntesis del poli[(2,2'-bitiofeno-*alt*-(9- nonanol) benzoato etinileno

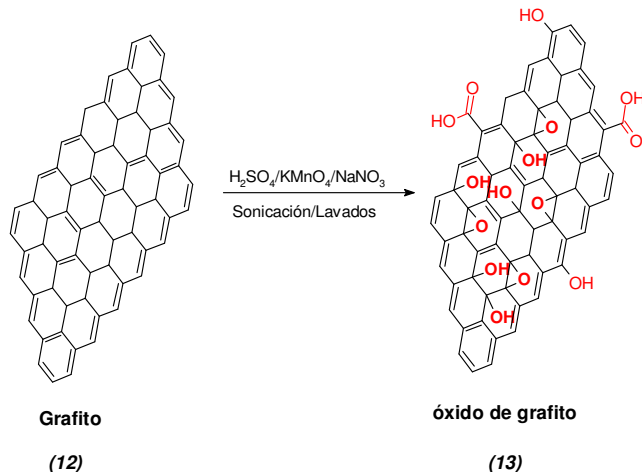


Esquema 5. Reacción de polimerización.

En un matraz de fondo redondo con dos bocas y de 250 mL, provisto con un agitador magnético, una llave de vidrio con salida para manguera y un tapón septum (matraz A), se pesaron 452 mg del reactivo 5,5'-dibromo-2,2'-bitiofeno (10), 50 mg de dicloro bis(trifenilfosfina) paladio II y 7 mg de yoduro cuproso. Por otro lado, en otro matraz de 250 mL de fondo redondo y dos bocas, provisto con agitador magnético, una llave de vidrio con salida para manguera y un tapón septum (matraz B), se pesaron 395.4 mg del compuesto acetilénico (9). Luego, ambos matraces se liofilizaron durante poco más de 3 horas. Mientras tanto, en otro matraz de dos bocas de fondo redondo de 250 mL, provisto con un agitador magnético, una llave de vidrio con salida para manguera y un tapón septum, purgado a vacío y llenado con nitrógeno (matraz C), se añadió la trietilamina (NEt₃) recién destilada y secada con KOH. Luego, se desgasificó mediante tres ciclos de vacío-nitrógeno; después, se transfirió vía cánula al matraz de reacción (matraz A), dejándose en agitación y calentamiento a 80 °C durante 30 minutos, esto para activar y disolver los catalizadores. Posteriormente, el matraz B, se retiró del liofilizador y se le colocó un globo inflado con nitrógeno y posteriormente se reemplazó la válvula por un septum. A este matraz se le añadieron 2 mL de NEt₃, para disolver el compuesto acetilénico. Transcurridos los 30 minutos, se transfirió vía cánula y bajo atmósfera de nitrógeno el compuesto acetilénico al matraz A y se mantuvo a 80 °C durante tres días bajo atmósfera inerte. Una vez enfriado la mezcla de reacción, el producto en bruto se filtró y las sales se lavaron con hexano. Los solventes se evaporaron a vacío al mínimo volumen, pero evitando la sequedad. El producto se precipitó en metanol conteniendo 20 mg

de dietilditiocarbamato de sodio para eliminar las trazas de catalizadores que pudieran haber quedado después de la reacción, seguida por dos precipitaciones en metanol puro. El producto en sólido es de color café oscuro (**II**) y se almacenó en CHCl_3 como una solución madre. Obteniéndose un 74% de rendimiento. RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ ppm 0.02 – 0.10 (m, grasa de silicón), 1.28 (m, 10H, 5 x CH_2 , $J=17.4$ Hz, parte alifática), 1.53 (s, 2H, CH_2 - β -OH). 1.82 (m, 2H, CH_2 - β -O-C=O), 3.61 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz, CH_2 - α -OH), 4.38 (t, 2H, $J = 6.9$ Hz, CH_2 - α -O-C=O), 6.94 – 7.21 (m, 4H, anillo tiofeno), 7.24 (CH_2Cl_2 residual), 7.59 (s, 2H, anillo aromático), 8.12 (s, 1H, anillo aromático).

6.8. Reacción de Oxidación del Grafito (GO)



Esquema 6. Reacción de oxidación de grafito por el método de Hummers.

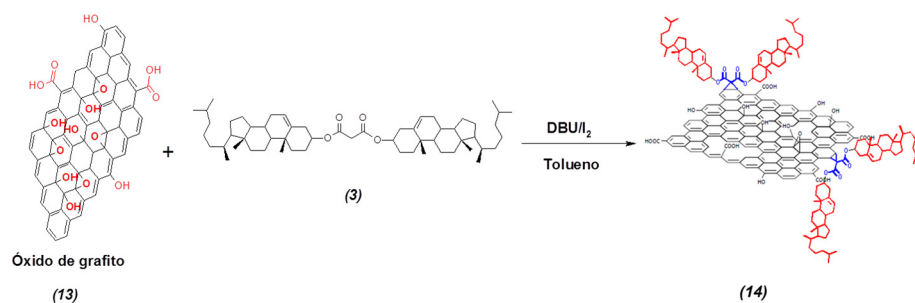
La pre-oxidación⁷³ del grafito se realiza con el objeto de exfoliarlo para incrementar el espacio entre las “hojas” apiladas de grafeno y así obtener una mayor funcionalización y/o oxidación de las mismas, el procedimiento se describe a continuación: En un vaso de precipitado de 250 mL, se pesaron directamente 5 gramos de grafito comercial (**12**), el vaso se colocó sobre una parrilla de agitación-calentamiento y se añadieron lentamente 15 mL de H_2SO_4 concentrado bajo agitación suave. Una vez que el grafito estuvo completamente disuelto, se inició el calentamiento de manera paulatina hasta llegar a 80 °C y se mantuvo así

por veinte minutos. Terminado este tiempo se apagó la agitación y el calentamiento, y se dejó reposar durante veinte minutos. Después, se agregó lentamente 2 gramos de persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$), agitándose hasta asumir su total disolución. Luego, se adicionaron poco a poco 2.5 gramos de pentóxido de fósforo (P_2O_5), se calentó hasta llegar a una temperatura de 80 °C, y se dejó así durante dos horas con agitación. Posteriormente, se dejó la reacción sin agitación y sin calentamiento durante toda una noche. Al día siguiente, se añadieron ~60 mL de agua desionizada y se agitó durante dos horas, después se filtró usando un embudo de vidrio sintetizado de 25-50 μm . El sólido retenido se volvió a dispersar en 200 mL de agua desionizada y luego se filtró, este proceso se repitió tres veces de la misma manera. Por último, el sólido se colocó en una caja Petri y se secó en una estufa a 80 °C durante tres días.

La *modificación del grafito* previamente oxidado se llevó a cabo mediante el método de Hummers⁷², en la literatura diversos autores han reportado que lo que se logra con esta reacción es funcionalizar las hojas de grafeno con distintos grupos funcionales tales como hidroxilos y epóxidos en la parte basal de la hoja, y ácidos carboxílicos en la periferia, los cuales juegan un papel importante en la dispersión del óxido de grafito en una amplia variedad de solventes orgánicos, así como en su posterior funcionalización¹⁵⁶. El grafito pre-oxidado se colocó en un vaso de precipitado de 250 mL, se pesaron y añadieron 2.5 gramos de nitrato de sodio ($NaNO_3$). El vaso de precipitado se colocó en un baño de hielo, se añadieron lentamente 115 mL de ácido sulfúrico concentrado al tiempo que se agitaba continuamente. Una vez que se tuvo la mezcla completamente homogénea, se adicionaron poco a poco 15 gramos de permanganato de potasio ($KMnO_4$), manteniendo la temperatura por debajo de los 5 °C. Al término de añadir éste último, se retiró el baño de hielo manteniendo la agitación, permitiendo que el $KMnO_4$ reaccionara. Transcurridos treinta minutos, se fueron agregando lentamente 700 mL de una mezcla de agua desionizada y peróxido de hidrógeno al 30% (9:1), y la solución se mantuvo en agitación durante tres días. Después, la solución se centrifugó durante 23 minutos a 12,000 rpm, el líquido sobrenadante con un pH igual a 1, se neutralizó, se desechó y el sólido se re-dispersó en 1 litro de agua desionizada manteniéndose así durante un día para luego volver a centrifugarlo bajo las mismas condiciones, y así se prosiguió a lavar el producto en repetidas ocasiones (aproximadamente 15 veces) hasta alcanzar un pH neutro. El sólido precipitado se vertió en un cristalizador y se calentó sobre una parrilla hasta evaporar el agua residual presente, luego se metió en un horno y se dejó secar durante 3 días, para

finalmente obtener una película flexible pero rígida y quebradiza de color café oscuro (**13**), se obtuvieron 5.5 gramos de óxido de grafito.

6.9. Reacción de Ciclopropanación del GO con el bis(colesterol) malonato



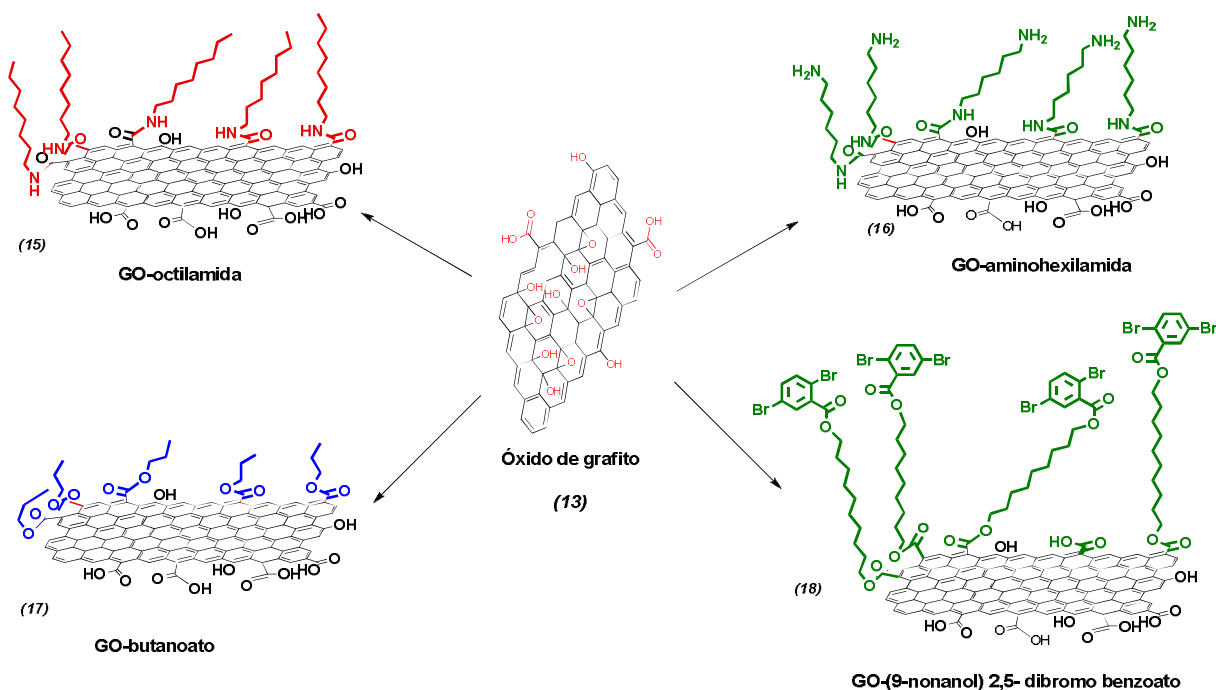
Esquema 7. Reacción de ciclopropanación entre óxido de grafito y colesterol.

En un matraz de 100 mL y de una boca provisto con un agitador magnético, se pesaron 70 mg de GO (**13**) y 70.3 mg de bis(colesterol) malonato (**3**), enseguida se adicionaron 3 mL de tolueno y se sónico la mezcla por veinte minutos. Mientras tanto, en un vial de vidrio se pesaron 20 mg de I₂ y se disolvieron en 1 mL de tolueno, el cual se añadió a la mezcla anterior y se dejó en agitación por 20 min. Finalmente, se adicionaron 24.82 µl de DBU y se mantuvo la mezcla de reacción agitando durante tres días. Al matraz se le agregaron 80 mL Etanol:H₂O (50:50), se agitó por 20 minutos, luego la dispersión se centrifugo por quince minutos a 3300 rpm. El sólido se dispersó en CH₂Cl₂ para precipitarlo en metanol (luego de varias pruebas de solubilidad en diversos solventes se encontró que si se puede formar una buena dispersión en diclorobenceno). El precipitado que se formó en el metanol, se recuperó por centrifugación durante quince minutos a 3300 rpm, y el proceso se repitió dos veces más en metanol y por último en acetona para finalmente secar el producto y obtener un polvo oscuro, se obtuvieron 18.6 mg de GO funcionalizado (**14**).

6.10. Funcionalización del Óxido de Grafeno

Existen principalmente dos técnicas para llevar a cabo la funcionalización del grafeno (GO), la modificación covalente y la no covalente; ambas son efectivas. En este trabajo se llevaron a cabo una serie de reacciones para funcionalizar las hojas de GO mediante la modificación covalente, aprovechando principalmente los *ácidos carboxílicos* en la periferia y los grupos *epoxi e hidroxilo* en el plano basal. Los *ácidos carboxilos* se aprovecharon para formar grupos funcionales del tipo amida o éster, para lo cual fue necesario el uso de agentes activantes como la *N-N*-diciclohexilcarbodiimida (DCC), el DPTS, la 4-PPy o la DMAP.

6.11. Procedimiento General para las Reacciones de Esterificación y Amidación del GO



Esquema 8. Estructuras propuestas de las reacciones de amidación y esterificación.

En todas las reacciones de modificación del GO se trabajó con relaciones en peso en base a la cantidad de GO. Para las reacciones de esterificación y amidación el procedimiento es como sigue: En un matraz bola de 100 mL se pesó el GO (13), se añadieron 20 mL de DMF anhidra. Después se sónico por treinta minutos para dispersar el GO en el medio de reacción.

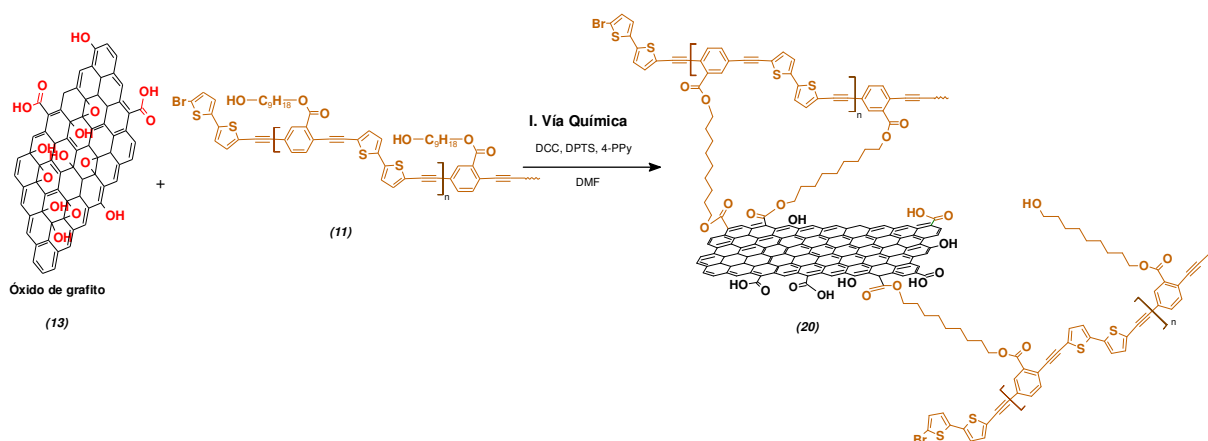
Posteriormente, se añadió el reactivo o el compuesto (amina o alcohol) empleado para la modificación del GO. Se colocó el matraz en una manta de calentamiento y se dejó así durante tres días con agitación contralando la temperatura a 150 °C. Transcurrido el tiempo, se adicionaron los catalizadores DCC, DPTS y 4-PPy y se mantuvo la mezcla reactiva durante tres días bajo las mismas condiciones. Una vez la mezcla enfriada, ésta se vertió en un vaso de precipitado de 250 mL, se añadieron de 30 mL de etanol, se agitó durante veinte minutos, después se centrifugó a 3300 rpm durante quince minutos. El sólido precipitado se volvió a re-dispersar en 30 mL de etanol, se centrifugó nuevamente, esto se hizo tres veces, y así se prosiguió igualmente con acetona. Finalmente el sólido se puso a secar hasta evaporar el solvente (**15**, **16**, **17**, **18**) (ver Tabla 5).

Las cantidades específicas en cada reacción, así como el GO funcionalizado, se resume en la siguiente tabla.

Tabla 5. Cantidades de reactivos empleadas en cada uno de los experimentos.

Amina/alcohol (gr)	GO (gr)	DCC (gr)	DPTS (gr)	4-PPy (gr)	GO funcionalizado (gr)
1.1701 gr de 1-Octilamina	0.2	0.2016	0.2023	0.043	0.2439 (15)
0.5226 gr de 1,6-hexildiamina	0.1	0.1036	0.1018	0.0093	0.076 (16)
0.1020 gr de 1-butanol	0.1	0.4175	0.2382	0.03998	0.1 (17)
0.4 gr de (9-nonanol)2,5- dibromo benzoato	0.4	0.2932	0.1673	0.028	0.3417 (18)

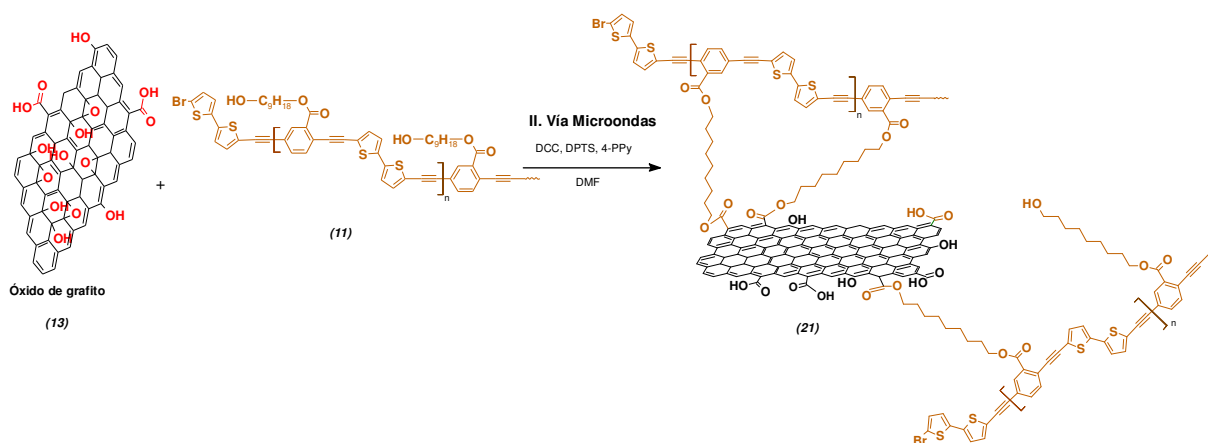
6.12. Funcionalización del GO con el poli[(2,2'-bitiofeno-alt-(9-nonanol) benzoato etinileno)], vía Química (I).



Esquema 9. Reacción de funcionalización del GO con el polímero vía química.

En un matraz de 100 mL de fondo redondo de una boca, provisto de un agitador magnético y un septum, se pesaron 23 mg de GO y 19.8 mg de copolímero conjugado. Posteriormente, se añadieron 25 mL de DMF y se puso a sonicar durante 30 minutos, para después añadir 22.8 mg de DCC, 20 mg de DPTS y 20 mg de 4-PPy, y nuevamente sonicar por 15 minutos. La reacción se mantuvo con agitación a 55 °C durante tres días. Luego, la mezcla de reacción se re-dispersó en aproximadamente 30 mL de etanol en un vaso de precipitado, se mantuvo con agitación a 700 rpm durante 20 minutos, posteriormente se centrifugó y el sólido precipitado nuevamente fue re-dispersado en etanol, este procedimiento se realizó tres veces. Finalmente, el sólido se re-dispersó en acetona, se centrifugó y se secó a vacío. Se obtuvieron 23.2 mg de GO-copolímero.

6.13. Funcionalización del GO con el poli[(2,2'-bitiofeno-alt-(9-nonanol) benzoato etinileno], vía microondas (II).

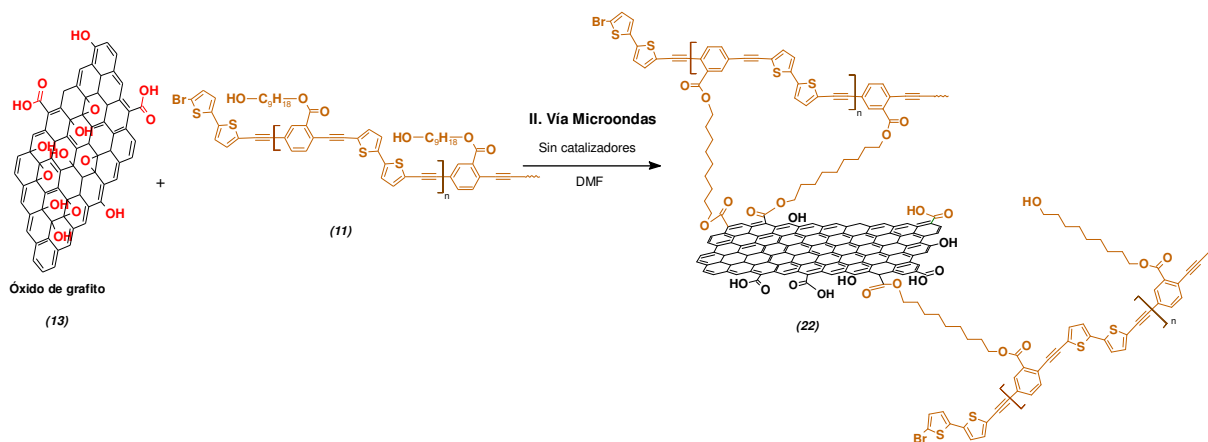


Esquema 10. Reacción de funcionalización del GO con el polímero vía microondas con catalizadores.

Se realizaron dos experimentos, uno empleando catalizadores y otro sin catalizadores. En un vial especial para microondas (cuarzo) de 30 mL, provisto con un agitador magnético y un tapón septum, se pesaron 22.3 mg de GO y se dispersaron en 10 mL de DMF empleando ultrasonido durante 30 minutos. Luego, se añadieron 21.9 mg del copolímero previamente sonicado durante 15 minutos y disuelto en 3 mL de DMF. Después, con 2 mL de DMF se disolvieron 23.8 mg de DCC, 20.8 mg de DPTS y 34.1 mg de 4-PPy y se añadieron al vial de reacción y se sonicó por 15 minutos. Se mantuvo el vial de reacción con agitación a 700 rpm durante una noche. Posteriormente, se introdujo al equipo de microondas bajo las siguientes condiciones de operación: temperatura de 150 °C, con una potencia constante de 300 Watts, agitación de 300 rpm durante 90 minutos. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se re-dispersó con etanol en un vaso de precipitado de 100 mL, se mantuvo con agitación durante 20 minutos, posteriormente se centrifugó y el sólido precipitado nuevamente fue re-dispersado en etanol, este procedimiento se realizó tres veces. Finalmente, el sólido se re-dispersó en acetona, se centrifugó y el sólido se secó. Se obtuvieron 24.2 mg de GO-copolímero.

En cuanto al otro experimento, en un vial de reacción especial para microondas (cuarzo) se pesaron 21.4 mg de GO, se añadieron 10 mL de DMF, y se puso a sonicar por 30 minutos.

Luego, se añadieron 23.3 mg del copolímero disuelto en 8 mL de DMF, se sonicó durante 15 minutos y luego se mantuvo en agitación durante toda la noche a 700 rpm. Transcurrido este tiempo, el vial se introdujo en el equipo de microondas trabajando a las mismas condiciones antes descritas. Después de la reacción, se siguió el mismo procedimiento para su purificación. Se obtuvieron 24.2 mg de GO-copolímero.



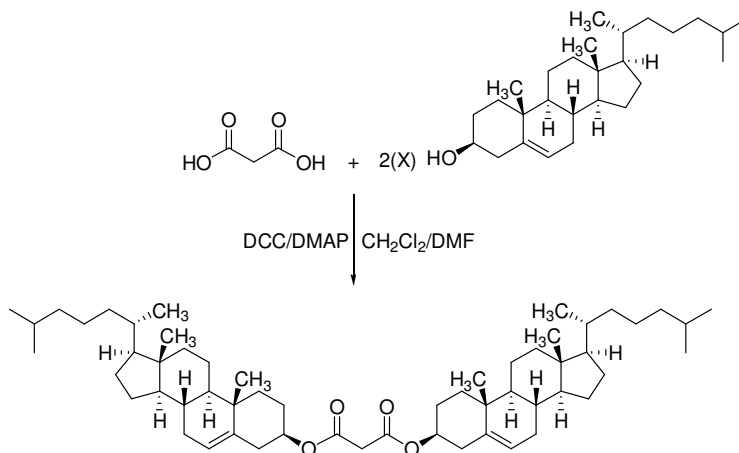
Esquema 11. Reacción de funcionalización del GO con el polímero vía microondas sin catalizadores.

7. Análisis y Discusión de Resultados

En este trabajo se realizaron las siguientes reacciones de funcionalización del GO: i) *esterificación*, ii) *amidación* y de iii) *ciclopropanación*. Tanto las reacciones de amidación como de esterificación se llevaron a cabo con cadenas alifáticas de diferente longitud a fin de comprobar mediante rayos X, la apertura de las láminas del GO. Además una reacción de esterificación con un polímero conjugado, así como una reacción de ciclopropanación.

7.1. Síntesis de bis(colesterol) malonato

La ruta de síntesis para obtener el bis(colesterol) malonato se describe en el Esquema 12 y consiste en la esterificación del ácido malónico con el colesterol llevada a cabo por la acción deshidratante de la diciclohexilcarboxilimina (DCC) y la dimetilaminopiridina (DMAP)¹⁵⁷.



Esquema 12. Reacción de ciclopropanación entre óxido de grafito y colesterol.

7.1.1. Resonancia Magnética Nuclear de protón (¹H-RMN) y de carbono (¹³C-RMN)

La resonancia magnética de protón del bis(colesterol)malonato, Figura 21, da desplazamientos químicos muy específicos que indican la estructura molecular esperada como son: los protones –CH₂– del malonato que se centran a 3.31 ppm, los protones alfa y beta a 4.6

y 2.30 ppm, también es de señalar el singulete de los protones vinílico a 5.36 ppm; aunque éstos no cambian con respecto a la materia prima. En lo que respecta al espectro de carbono, note las señales de los dos carbonilos C1 y C3, los cuales son químicamente iguales y resonan a 166 ppm, los carbonos de los vinilos C10-C41 y C11-C42 a 139.4 y 122.9 ppm, los alfa al colesterol C6 y C37 a 75.2 ppm, el carbono malónico a 42.2 ppm, el beta del colesterol a 39.7 ppm.

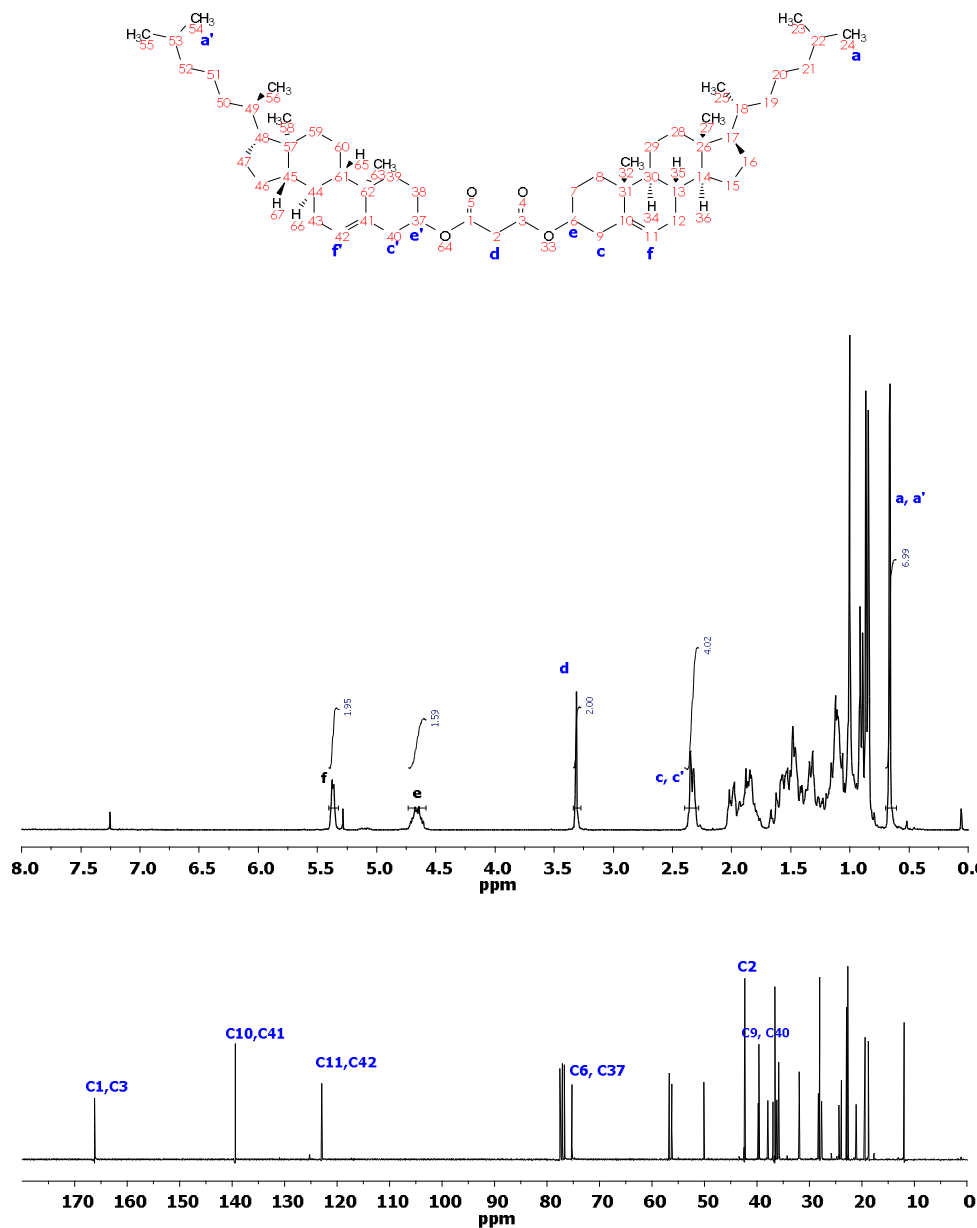
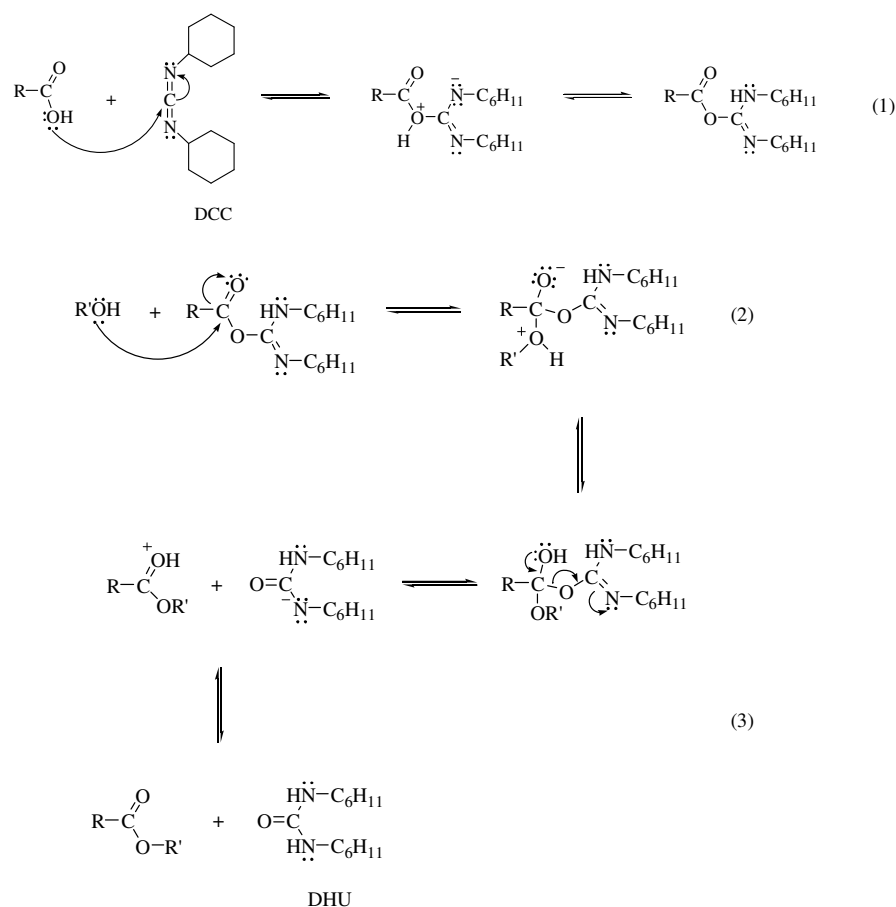


Figura 21. Estructura del bis(colesteril)malonato y su espectro de protón y de carbono 13 de RMN, mostrando las señales resonantes más características.

Para obtener ésteres o amidas a base de ácidos carboxílicos con alcoholes o aminas, se emplea un método que requiere de un agente deshidratante como la dicitclohexilcarboxilimina (DCC). Este método a pesar de ser muy utilizado, tiene sin embargo algunas desventajas con respecto al método propuesto con la utilización de una amidina por ejemplo, ya que presenta rendimientos variables además que siempre hay la formación indeseable de la N-acilurea (DHU), la cual es difícil de eliminar. Sin embargo, es práctica ya que se lleva a cabo en solventes dipolares como la DMF, la cual es la que dispersa al óxido de grafeno. La esterificación consiste en el ataque nucleofílico del alcohol/amina sobre el ácido carboxílico bajo el efecto deshidratante de la DCC, la cual es convertida en dicitclohexilurea (DHU). De acuerdo con el mecanismo de reacción, el ácido se convierte en una especie portadora de un buen grupo saliente, tal y como se describe en el¹⁵⁸ Esquema 13.

1. El ácido carboxílico se adiciona al átomo de carbono de la diimina produciendo un intermediario inestable. Este intermediario es un derivado que activa al ácido carboxílico y lo hace susceptible a un ataque nucleofílico.
2. Esta especie intermediaria sufre el ataque nucleofílico por parte del alcohol/amina, el cual en este caso es el colesterol, formándose un intermediario tetraédrico.
3. Un movimiento electrónico en la molécula permite la obtención del compuesto esterificado/amida, así mismo se lleva a cabo la eliminación de la dicitclohexilurea (DHU) considerada como subproducto de la reacción.

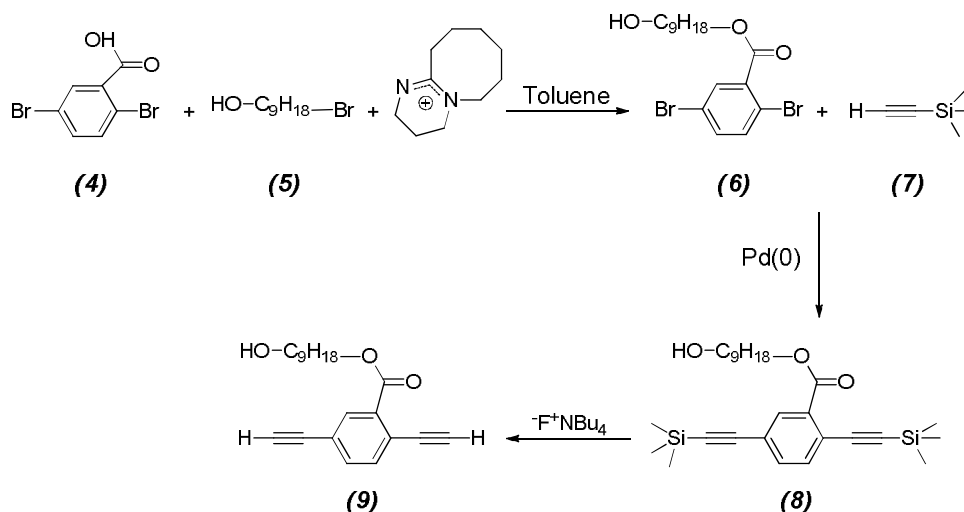


Esquema 13. Mecanismo de reacción para la obtención de ésteres o amidas.

7.2. Síntesis de (9-nonanol) 2,5- dietinilbenzoato

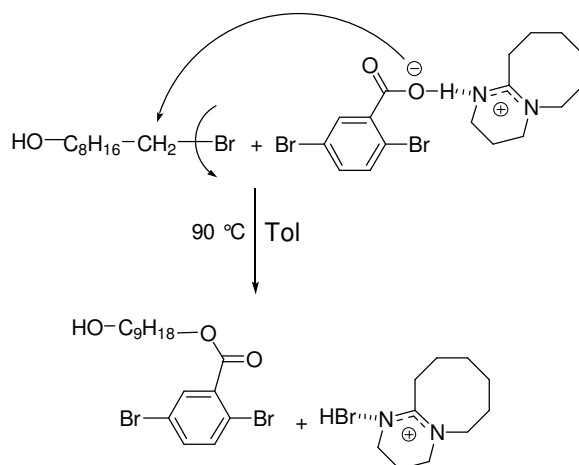
La ruta de síntesis para obtener el monómero **(9)** necesario para la síntesis de los polímeros se describe en el Esquema 14. En general, la ruta se puede resumir de la siguiente manera: Partiendo del ácido 2,5-dibromobenzoico **(4)** se lleva a cabo una esterificación con el 1-bromo-9-nonanol **(5)** por la acción de una amidina, en este caso se empleó la 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBN) en tolueno como solvente para obtener el (9-nonanol) 2,5-dibromobenzoato **(6)** con un rendimiento del 90 %. Posteriormente, a **(6)** se le acoplaron 2 equivalentes de trimetilsililacetileno (TMSA) **(7)** por la acción catalítica del paladio (0) mediante la reacción conocida como de Sonogashira, dando lugar al producto (9-nonanol) [2,5-bis(trimetilsilil)etinilen]benzoato **(8)** con un 82 % de rendimiento.

Finalmente, se obtuvo el monómero deseado, el (9-nonanol) 2,5-dietinilbenzoato (**9**) al desproteger los grupos acetilenos con fluoruro de tetrabutilamonio (FTBA) en un rendimiento del 70 %.



Esquema 14. Ruta de síntesis para obtener el monómero (**9**).

El *mecanismo de reacción* involucrado en los tres pasos de la reacción, se explica de la siguiente forma, empezando con la esterificación del ácido dibromobenzoico con el 9-bromo-1-nonanol en presencia de DBU. La amidina reacciona con el protón del ácido carboxílico formando un puente de hidrógeno, Esquema 15. Este puente juega un papel importante en la reactividad del ión carboxilato, ya que el catión de la amidina se encuentra deslocalizado, lo que permite al ion carboxilato aumentar su carácter nucleófilo. El ion carboxilato formado por la amidina ataca selectivamente al carbono del halogenuro de alquilo, formando tanto el éster, como la sal de la amidina. La sal se ve como un precipitado en el matraz de reacción. En general el mecanismo de reacción es del tipo SN_2 .

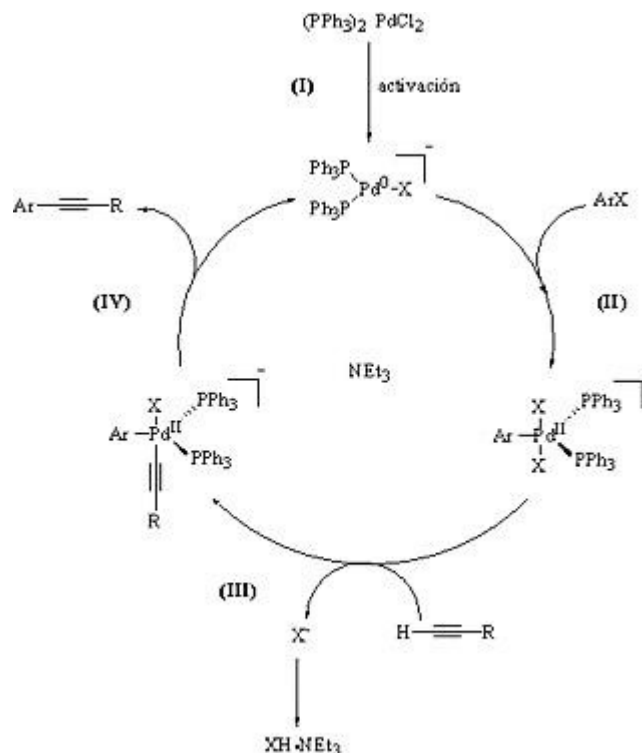


Esquema 15. Mecanismo de reacción para la esterificación del ácido benzoico con el alcohol.

El *segundo mecanismo* involucrado es el acoplamiento entre un protón acetilénico como el TMSA (7) y el (9-nonanol) 2,5-dibromobenzoato (6), esta es una reacción conocida como de Sonogashira (Esquema 4) y las diferentes etapas por las cuales se pasan durante el ciclo catalítico se explican a continuación y se aplica tanto para la síntesis del (9-nonanol) [2,5-bis(trimetilsilil) etinilen] benzoato (8) y el poli [(2,2'-bithiophene-*alt*-(9-nonanol) benzoato de etinileno] (11).

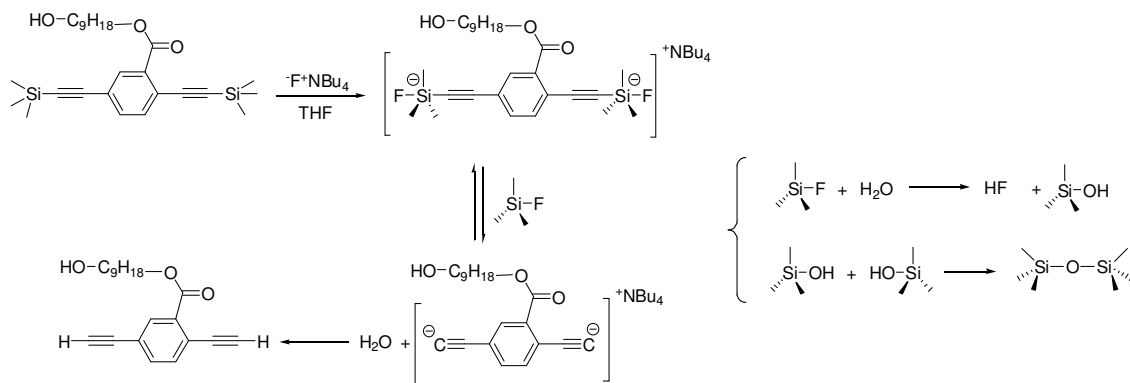
Las reacciones de acoplamiento entre un halogenuro de arilo y un acetileno terminal se llevan a cabo siguiendo un mecanismo de sustitución nucleofílica catalizada por paladio (0), el cual se puede resumir en cuatro etapas:

- I. Reducción del paladio (II) a paladio (0).
- II. Adición oxidativa del halogenuro de arilo sobre el paladio (0) formándose un complejo pentacoordinado.
- III. El complejo pentacoordinado reacciona con el nucleófilo formado a partir del compuesto acetilénico, para formar un nuevo complejo pentacoordinado.
- IV. Eliminación reductiva de los grupos arilo y acetiluro, llevándose a cabo el acoplamiento y regenerándose la especie de paladio cero valente.



Esquema 16. Mecanismo general para el acoplamiento entre un halogenuro de arilo y un acetileno terminal.

El *tercer mecanismo* corresponde a la desprotección del grupo acetileno mediante la hidrólisis del trimetilsilil (Esquema 5). En general estos grupos son muy lábiles a una gran variedad de ácidos y bases, sin embargo gracias a que el ion fluoruro tiene una gran afinidad por el átomo de silicio, su desprotección se lleva a cabo de forma selectiva a temperatura ambiente y muy rápidamente. En este trabajo, se empleó como agente desprotector el fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) en THF, en la desprotección del (9-nonanol) [2,5-bis(trimetilsilil) etinilen]benzoato (**8**) con el TBAF, primeramente se forma un fluorosilicato pentavalente, el cual es eliminado formando el fluoruro de trimetilsilil quedando los acetilenos con carga negativa, la cual se estabiliza con el butilamonio, Esquema 17. La presencia de agua tiene dos papeles, el de protonar y el de descomponer el fluoruro de tetrametilsilil formando el ácido fluorhídrico quien al mismo tiempo cataliza la desprotección de otra molécula sililada, regenerando el ciclo. Su carácter activo, permanece hasta agotar al reactante o bien por la adición de silica gel a la reacción.



Esquema 17. Mecanismo de reacción para la hidrólisis del trimetilsilil.

La estructura molecular de todos los productos de reacción en cada una de las etapas fue verificada por infrarrojo (IR), por resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-RMN}$) y de carbono ($^{13}\text{C-RMN}$).

7.2.1. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La Figura 22 muestra los espectros de infrarrojo del (9-nonanol) 2,5-dibromobenzoato y de su conversión a (9-nonanol) 2,5-dietinilbenzoato. Los dos espectros tienen en común las siguientes bandas: *i*) La de vibración (ν) del grupo $-\text{OH}$, la cual es característica por presentar una banda ancha a 3375 cm^{-1} , *ii*) la vibración simétrica y asimétrica ν $-\text{C-H}$ correspondiente tanto a los fenilos como a la cadena alquílica a 2854 y 2931 cm^{-1} respectivamente, *iii*) la vibración del grupo funcional ν $-\text{C=O}$ a 1730 cm^{-1} , *iv*) y la vibración ν O=C-O- y $-\text{C-O}$ del grupo éster a 1246 y 1284 cm^{-1} . En el espectro del 2,5-dibromobenzoato se puede distinguir la banda correspondiente a la vibración ν $-\text{C-Br}$ a 1027 cm^{-1} , la cual desaparece para dar lugar a las bandas correspondientes a las vibraciones del triple enlace como ν $-\text{C}\equiv\text{C-H}$ a 3294 cm^{-1} , ν $\text{Ph-C}\equiv\text{C}$ a 2104 cm^{-1} y la torsión δ $-\text{C}\equiv\text{C-H}$ a 644 cm^{-1} del 2,5-dietinilbenzoato, confirmando la presencia de grupos acetilenos terminales.

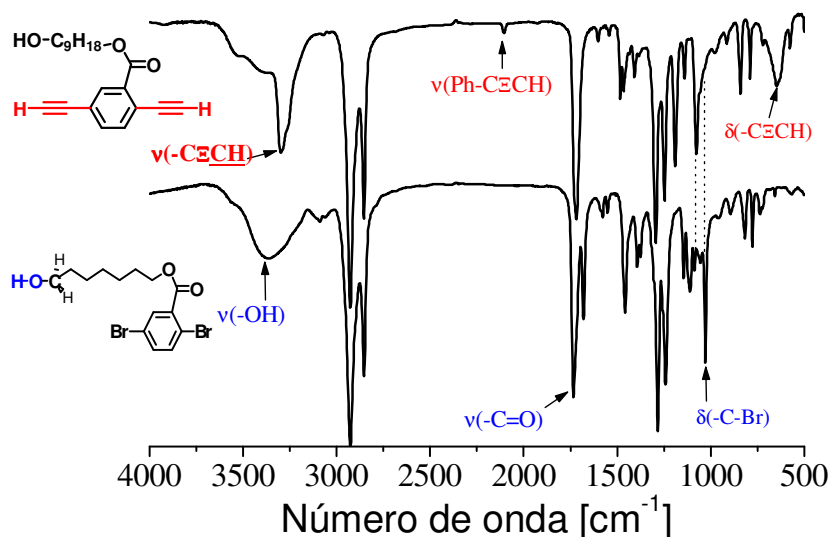


Figura 22. Espectro de Infrarrojo de (9-nonanol) 2,5 dietinilbenzoato(9-nonanol) y del 2,5-dibromobenzoato mostrando las principales señales de vibración.

7.2.2. Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H -RMN) y de carbono (^{13}C -RMN)

La caracterización por resonancia magnética nuclear permitió comprobar la estructura de los diferentes intermediarios de reacción, así por ejemplo la Figura 23 presenta los espectros de ^1H y ^{13}C que corresponden primeramente a la reacción de esterificación entre el ácido 2,5-dibromobenzoico y el 9-bromononanol para la obtención de (9-nonanol) 2,5-dibromobenzoato. En el espectro de protón se observan los principales desplazamientos químicos como a 1.38 ppm que corresponde a 10 hidrógenos de la cadena alifática (a), seguido de un multiplete a 1.56 ppm debido a la resonancia de los hidrógenos β al hidróxilo (b), mientras que a 1.77 ppm resonan los hidrógenos β al éster. Posteriormente aparece un triplete a 3.63 ppm donde se solapan las señales tanto de los hidrógenos α al grupo hidróxilo (d) como el protón del -OH (e) y a 4.32 ppm aparece el triplete de los hidrógenos α al éster (f). En lo que respecta a la región aromática, se puede ver a 7.47 ppm los hidrógenos del anillo aromático (g, h), mientras que a 7.88 ppm, se ve el hidrógeno en la posición 2 del anillo aromático (i).

Ahora, respecto al espectro de ^{13}C también se aprecian las principales señales cómo son las de los carbonos de 25.78–29.39 ppm de la cadena alifática (C9), en 29.50 ppm es la del carbono β al éster (C18), en 32.78 ppm la del carbono β al grupo hidróxilo (C12), en 62.96 ppm carbono α al grupo hidróxilo (C11), en 66.30 ppm carbono α al éster (C19), en 120.37 y 121.06 ppm carbonos aromáticos unidos al bromo (C6, C3), mientras que en 134.10 y 135.43 ppm están los carbonos aromáticos en posiciones 1 y 2 (C2,C1). En 135.43 y 135.80 ppm están los carbonos aromáticos en posiciones en 4 y 5 (C4, C5), y por último a 165.07 ppm es la señal debido al carbonilo (C9).

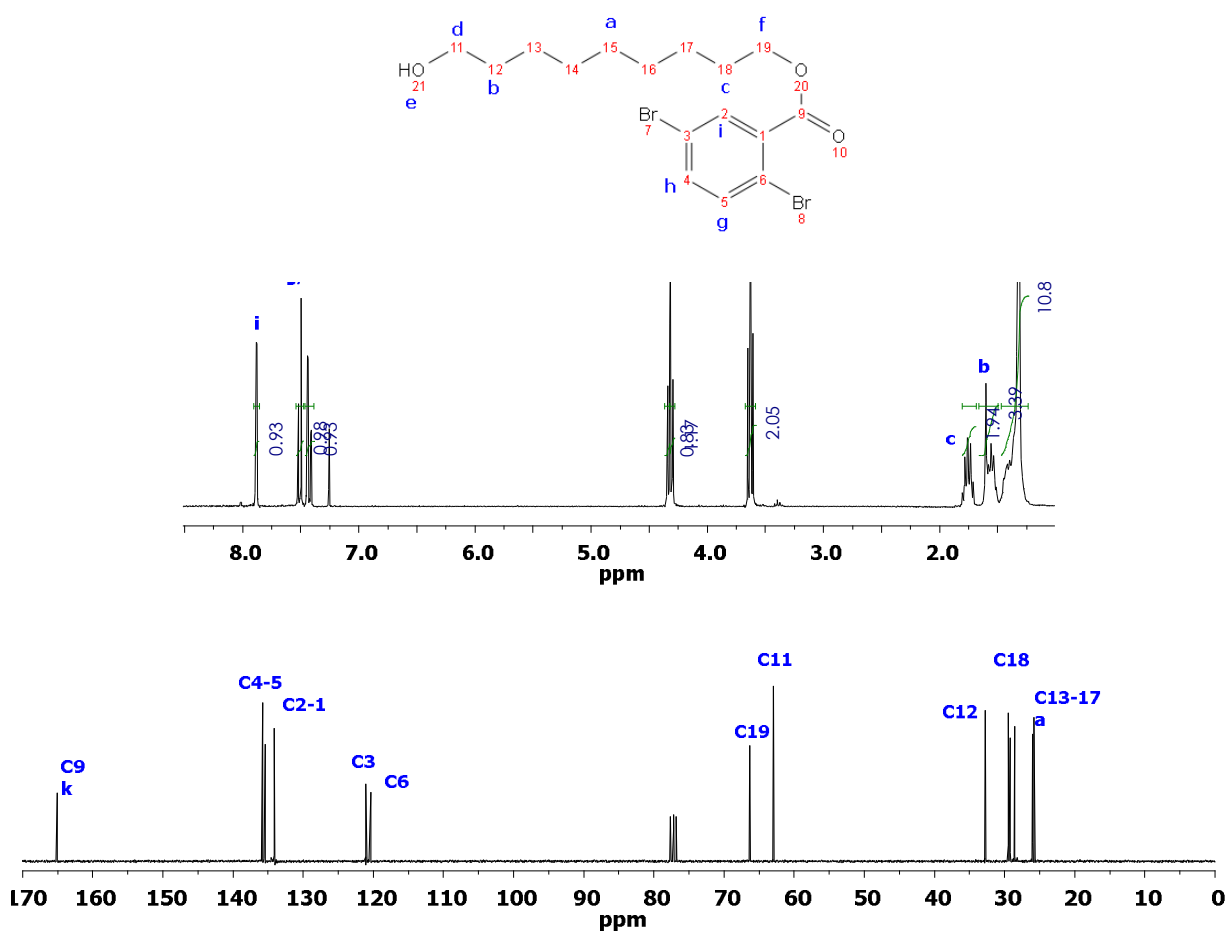


Figura 23. Estructura del (9-nonanol) 2,5-dibromobenzoato y su correspondiente espectro de ^1H y ^{13}C de RMN en CDCl_3 , mostrando las señales resonantes más características.

Siguiendo con la ruta de síntesis, después de la esterificación se llevó a cabo el acoplamiento de Sonogashira. La Figura 24 presenta el espectro de ^1H RMN, del producto con

terminación trimetilsililetinileno. En este espectro hay dos cambios sustanciales con respecto al espectro de la materia prima: *i*) la multiplicidad de los protones aromáticos en donde aparece un singulete a 7.94 ppm para el protón vecino al éster (*j*), mientras que los protones vecinos al triple enlace son ahora químicamente equivalentes generando un singulete a 7.47 ppm (*i, i'*) y *ii*) la aparición de los protones del trimetilsilil que resonan a 0.24 ppm (*a*). Los demás metilenos de la cadena presentan la misma multiplicidad y casi el mismo desplazamiento: a 1.29 ppm los metilenos de la cadena alifática (*b, b', c*), a 1.52 ppm los $-CH_2-$ β al grupo hidroxilo (*d*), a 1.74 ppm los protones β al grupo éster (*e*), a 3.58 ppm los protones α al grupo hidroxilo (*f*), así como y el hidrógeno del $-OH$ (*g*) y por último a 4.29 ppm los protones α al grupo éster (*h*).

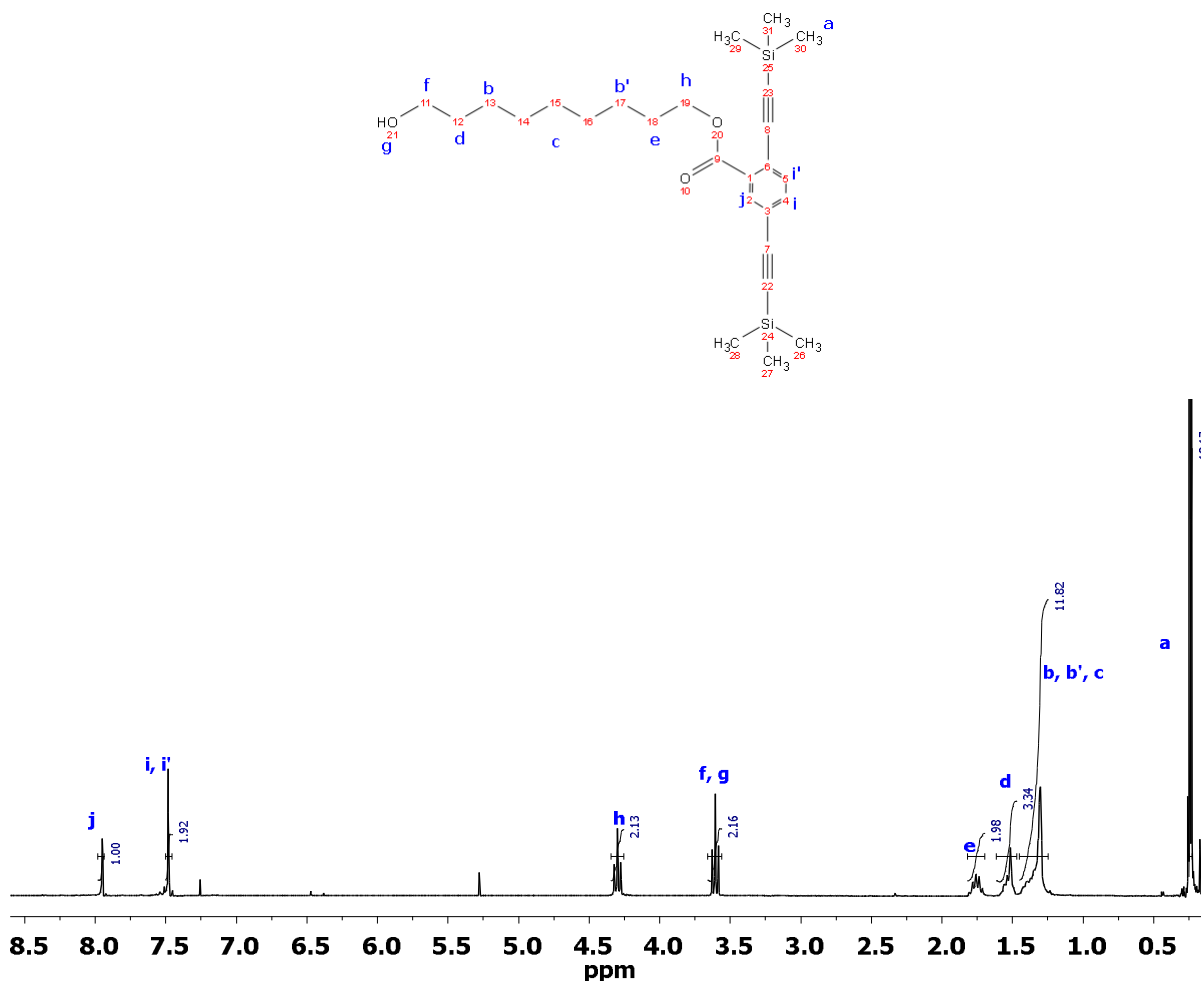


Figura 24. Estructura del (9-nonanol) [2,5-bis(trimetilsilil) etinilen] benzoato y su correspondiente espectro de ¹H en CDCl₃.

La última etapa de la ruta de síntesis es la desprotección de los grupos acetilenos mediante la hidrólisis del trimetilsilil. La Figura 25, presenta precisamente el espectro de ^1H RMN del (9-nonanol) 2,5-dietinilbenzoato. Se observan los siguientes desplazamientos químicos, en 0.08 ppm corresponde a contaminación por grasa de silicón, en 1.30 ppm hidrógenos de los metilenos de la cadena alifática (*b*), en 1.55 ppm los hidrógenos β al grupo hidroxilo (*c*), en 1.75 ppm los hidrógenos β al grupo éster (*d*), en 3.21 ppm los hidrógenos de la cadena alifática (*e*, *e'*), en 3.47 ppm hidrógeno del grupo hidroxilo (*g*), en 3.62 ppm los hidrógenos α al grupo hidroxilo (*f*), en 4.32 ppm los hidrógenos α al grupo éster (*h*), en 7.55 ppm hidrógenos aromáticos (*i*, *i'*), y en 8.03 ppm hidrógeno aromático (*j*).

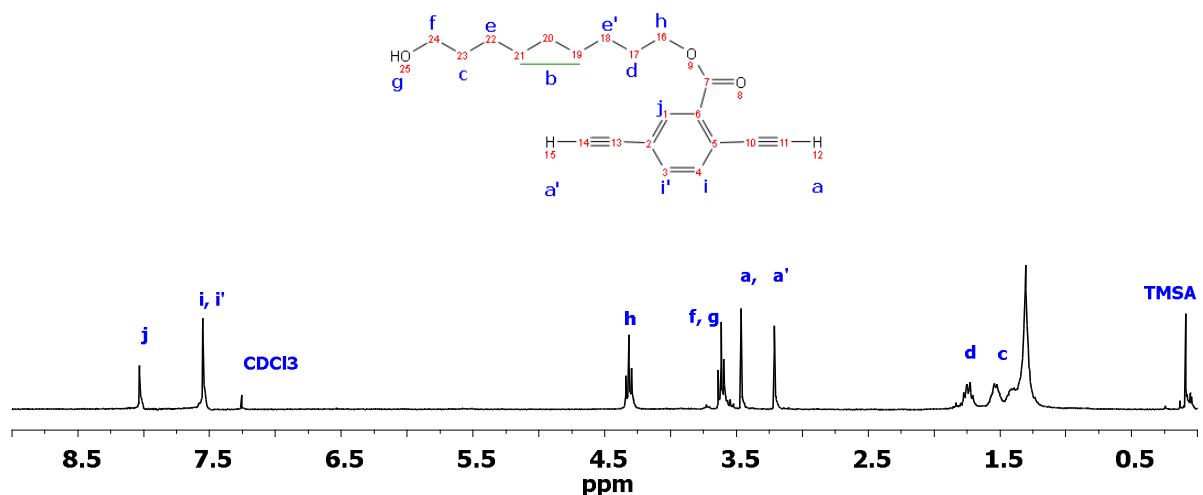
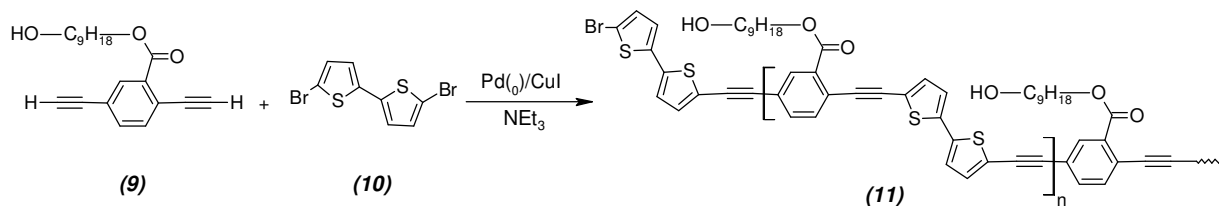


Figura 25. Estructura del (9-nonanol) 2,5 dietinilbenzoato y su correspondiente espectro de ^1H en CDCl_3 .

7.3. Síntesis del polímero poli[(2,2'-bitiofeno-alt-benzoato de 9-nonanol) etinileno]

Una vez confirmada la estructura de los productos de las diferentes etapas, se procedió a llevar a cabo la polimerización entre el (9-nonanol) 2,5-dietinilbenzoato (**9**) y el 5,5'-dibromo-2,2'-bitiofeno (**10**) mediante la reacción de Sonogashira, Esquema 18. En la polimerización se empleó únicamente trietilamina como solvente y base para sustraer el protón de los acetilenos. Se seleccionó el 5,5'-dibromo-2,2'-bitiofeno (**10**) como bromuro de arilo dado que los tiofenos son fuertes grupos donadores de electrones y además presentan propiedades fotovoltaicas intrínsecas.



Esquema 18. Reacción de polimerización.

Después de la polimerización, el proceso de purificación es una etapa que demanda mucho cuidado, ya que las diferentes propiedades fisicoquímicas de estos materiales dependen precisamente de su pureza. Sin embargo, también es conocido que son moléculas huéspedes principalmente de trazas de solventes. Dado que tanto las materias primas como los dímeros y algunos trímeros son solubles en metanol y no así las cadenas con más de cuatro unidades repetitivas, la purificación por precipitación en metanol es el proceso más comúnmente empleado.

7.3.1. Resonancia Magnética Nuclear de protón (¹H-RMN)

En la Figura 26 se muestra el espectro de ¹H RMN del producto de reacción: el poli [(2,2'-bitiopheno-alt-benzoato de 9-nonanol) etinileno] (**II**). En el espectro se pueden observar en la zona aromática señales amplias y poco definidas en cuanto a su multiplicidad debido a que tanto el tamaño de la molécula como su polidispersidad son normalmente grandes provocando el ensanchamiento de las señales. Sin embargo, se aprecian bien las dos señales del benzoato a 8.11 y 7.59 ppm, mientras que en la región que corresponde al tiofeno ésta es muy compleja debido a que hay un gran número de cadenas de diferente tamaño con terminación en bromo, aun así es posible determinar el factor de acoplamiento ($J = 6.96$ Hz) entre los protones 3 y 4 o de acuerdo a la estructura diseñada insertada en la Figura son protones correspondientes a los carbonos 42 y 41. Nuevamente, la ausencia de señales acetilénicas a 3.48 ppm indica que las terminaciones de cadena son en bromo. El resto de las cadenas alifáticas permanecen con el mismo desplazamiento pero más anchas: a 1.28 ppm son los protones de los metilenos de la cadena alifática, a 1.53 ppm los protones β al grupo

hidroxilo, a 1.82 ppm los protones β al grupo éster, a 3.61 ppm los protones α al grupo hidroxilo, mientras que a 4.38 ppm los protones α al grupo éster.

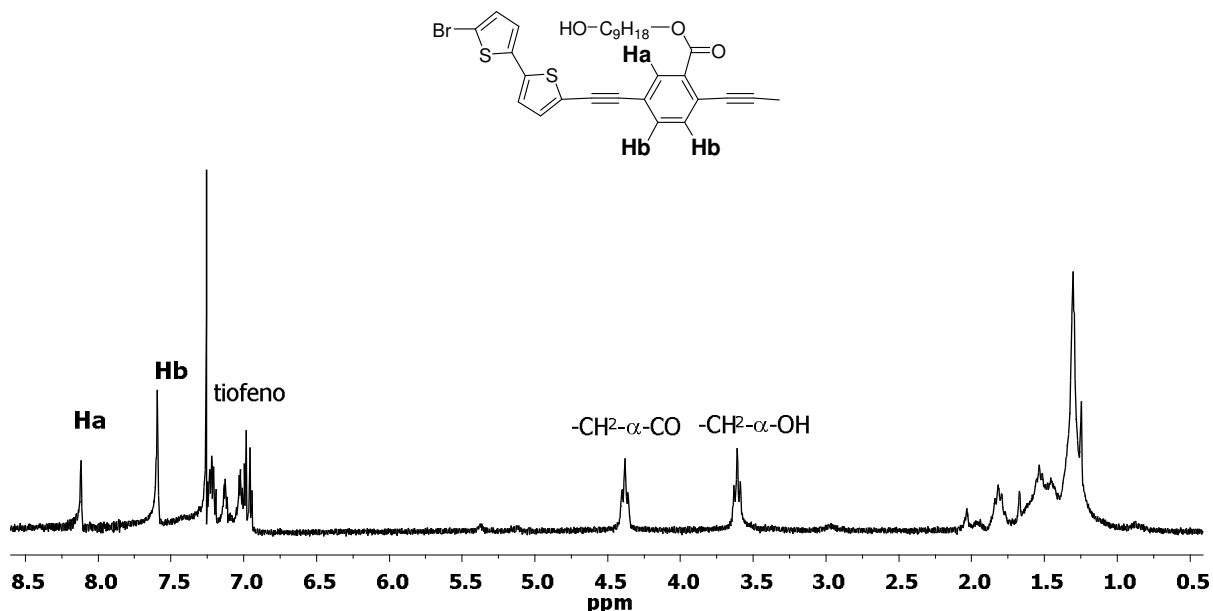


Figura 26. Estructura del poli [(2,2'-bitiopheno-alt-benzoato de 9-nonanol) etinileno] y su correspondiente espectro de ^1H en CDCl_3 (7.25 ppm).

7.3.2. Espectroscopia Infrarroja (FTIR) y Espectroscopia Raman

La Figura 27 muestra el espectro comparativo de IR del monómero y del copolímero. El monómero claramente muestra la banda intensa de vibración del enlace $\equiv\text{C-H}$ a 3296 cm^{-1} que como se espera desaparece para el copolímero. La región más interesante de observar es la relacionada con la vibración del enlace $-\text{C}\equiv\text{C}-$ como una banda muy débil para el monómero alrededor de 2106 cm^{-1} y ninguna señal para el copolímero, sin embargo éste presenta una banda débil a 2192 cm^{-1} . La presencia de esta banda se debe a que hay poca simetría en las cadenas del copolímero dando como respuesta una señal en IR, además se puede observar que hay una diferencia de 86 cm^{-1} con respecto al monómero, lo cual se debe a la mayor deslocalización de electrones como consecuencia de una mayor conjugación^{159,160}.

La espectroscopia Raman brinda información sobre las vibraciones de una molécula al igual que el IR pero a través de un proceso previo de excitación. Para esto es necesario que las vibraciones den lugar durante la excitación mediante un cambio en la polarizabilidad de la molécula, la cual corresponde al momento dipolar inducido por un campo eléctrico. En los equipos modernos, el campo eléctrico es generado por el láser de excitación. La intensidad de un pico Raman entonces depende de la intensidad de la polarizabilidad, la cual a su vez depende del momento dipolar de la molécula pero también de la intensidad del campo eléctrico. Siendo necesaria una excitación, entonces la respuesta Raman se acompaña siempre de la fluorescencia, que da lugar a una línea de base pronunciada en el espectro Raman. Por lo tanto es importante seleccionar adecuadamente la longitud de onda de excitación del láser y su potencia para incrementar la señal Raman y reducir la fluorescencia. La vibración $\text{-C}\equiv\text{C-}$ da como señal una banda bastante intensa en el espectro Raman a 2186 cm^{-1} , casi en la misma región del IR. La intensidad de esta señal se debe como respuesta de la hiperpolarisabilidad inducida por el láser del triple enlace. Del análisis de estos espectros se corrobora lo observado hasta ahora por RMN donde se discutió anteriormente que las cadenas del copolímero terminan con bromo y no con triples enlaces y que el polímero presenta una alta conjugación.

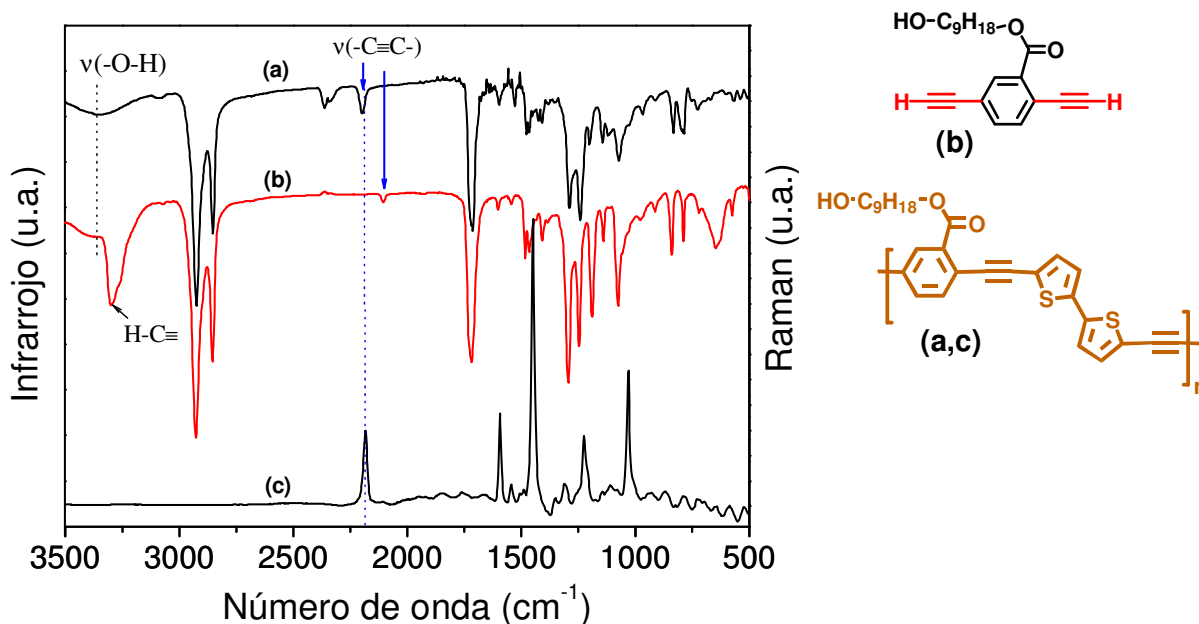


Figura 27. Espectros de IR del (a) copolímero y (b) del monómero (9-nonanol) 2,5-dietinilbenzoato y de Raman del (c) copolímero.

7.3.3. Cromatografía de Exclusión de Tamaño (SEC)

El proceso de purificación del polímero después de la polimerización requiere de una etapa que demanda mucho cuidado, ya que las diferentes propiedades fisicoquímicas del material dependen justamente de su pureza. Los catalizadores que llegan a quedar acomplejados en las cadenas rígidas y ricas en orbitales π son eliminados mediante precipitaciones sucesivas; primero con una solución de metanol conteniendo dietilditiocarbamato de sodio, para eliminar las trazas de catalizadores que pudieron quedar después de la reacción, seguida por dos precipitaciones en metanol puro. Por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) identificamos muy poca presencia de monómero residual, Figura 28, (Mw 894 D). Una vez purificado y caracterizado, el copolímeros se guardó en cloroformo y al abrigo de la luz a 5 °C. El peso molecular promedio empleando una curva de calibración de PS y detector de índice de refracción fue de 11,006 Daltons con un Mn de 4,904, una polidispersidad de 2.24 y 23.21 lo que corresponde a n unidades repetitivas.

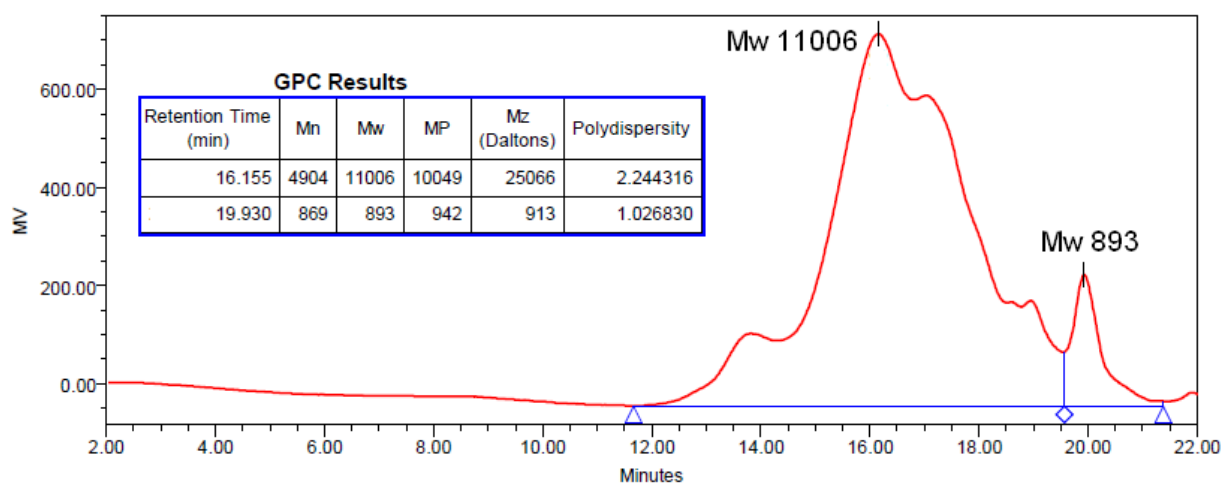


Figura 28. Cromatograma SEC en THF del copolímero y sus correspondientes valores.

7.3.4. Propiedades Ópticas: Ultravioleta-Visible (Uv-Vis) y Fluorescencia (FL)

En la Figura 29 se muestran los espectros de UV-vis y fluorescencia del copolímero así como todas sus propiedades ópticas. El espectro de absorción en DMF exhibe una intensa banda de absorción en el rango 300 a 420 nm (λ_{abs} máxima a 414 nm) debido a transiciones

electrónicas $\pi-\pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_1$), HOMO-LUMO de la cadena conjugada y con un desplazamiento de 30 nm hacia el rojo con respecto a otros benzoatoetilenos, debido principalmente a su copolimerización con el bi-tiofeno, el cual tiene un carácter *electron-donador*. En la literatura se reporta que los fenileneetilenos poseen rendimiento cuántico cercano a la unidad¹⁶¹. Tal argumento implica que la desactivación radiactiva es el único medio para la relajación de la molécula en el estado excitado.

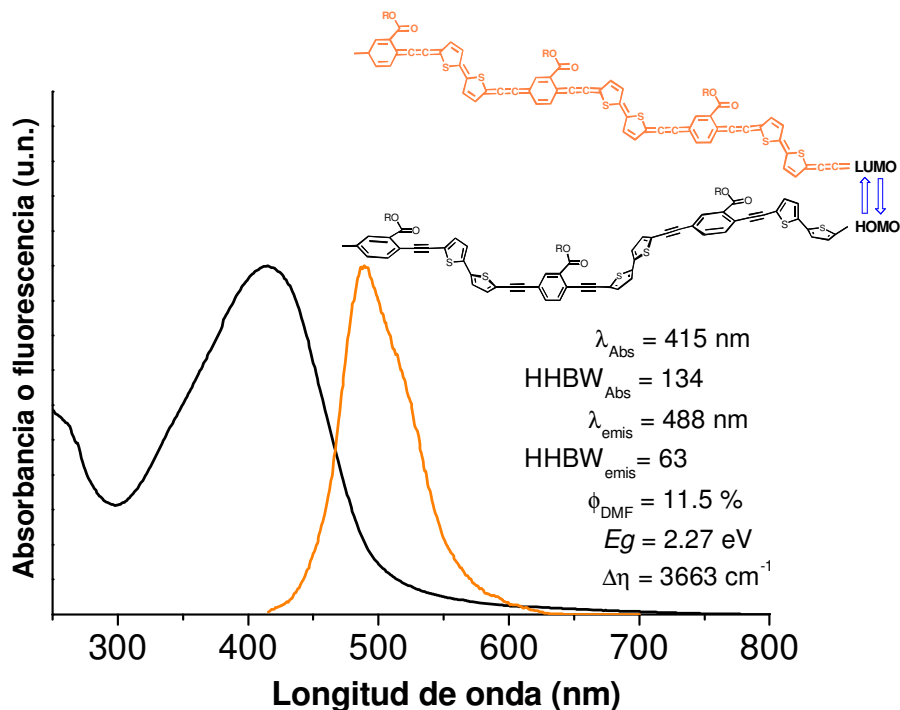


Figura 29. Espectro de absorbancia y de fluorescencia del copolímero, cuya estructura molecular se describe en su forma aromática (HOMO) y quinoide (LUMO). Datos determinados del análisis de las propiedades ópticas en DMF.

Los valores de rendimiento cuántico para el copolímero de ϕ_f de 1.11 % es menor que la unidad. Este resultado indica que procesos no radiactivos contribuyen a la desactivación del estado excitado. Sudeep y colaboradores¹⁶² reportan que mediante la técnica de fotólisis flash con láser es posible identificar otros procesos de desactivación para oligofenileneetilenos entre ellos, *cruce intersistema* (“*intersystem crossing*”), lo cual es muy probable que se de en este copolímero. Sin embargo hay que tomar en cuenta que hay una amplia variedad de grupos que pueden actuar como *inhibidores* (“*quenchers*”) de la fluorescencia. Un tipo importante de

quencher es debido a la presencia de átomos pesados tales como el yodo y bromo, ya que los compuestos halogenados actúan como *quenchers* colisionales. La presencia de estos halógenos genera un proceso de *cruzamiento intersistema* a un estado excitado triplete dando lugar a una disminución en el ϕ_f . Estos resultados ponen de manifiesto que el grupo terminal tiene una fuerte influencia en las propiedades ópticas del material, en el copolímero las cadenas terminan precisamente con bromo, tal y como se identificó por RMN y por FTIR (véase secciones 7.3.1 y 7.3.2).

El ancho de banda a media altura (HHBW del inglés Half Height Band Width) es de 134 nm, un poco mayor al rango de valores encontrados para otros polímeros del tipo benzoatoetinileno que es del orden de 111 nm¹⁶³. Esta anchura de banda, que incluso es mayor a la que exhiben oligómeros (rango entre 60-80 nm), es debida a la mayor número de rotación de los arilos en el estado electrónico fundamental, en este caso particular alrededor de los triples enlaces y del enlace sencillo entre los tiofenos, los cuales a su vez dan lugar a una amplia distribución de conformeros. Además, en los polímeros hay que considerar que hay una contribución “óptica” debido a los diferentes pesos moleculares (oligómeros) que los conforman. Por el contrario, el espectro de emisión (FL) presenta un máximo a 488 nm y el ancho medio de banda $HHBW_{emis}$ es de 63, es decir que en el estado excitado la geometría es más planar en forma quinoidea que en el estado basal en forma aromática.

En la literatura¹⁶⁴ se han reportado que los valores del desplazamiento de Stokes ($\Delta\eta$) para moléculas rígidas aromáticas del tipo arílicos es de $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$, para fenilvinilidenos de $\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ y para fenilnetinilenos de ($\sim 3310\text{ cm}^{-1}$). Estos valores reflejan el cambio conformacional de ser estructuras aromáticas a quinoideas después de la excitación y es un reflejo del grado de planarización que alcanzan. El valor encontrado para el copolímero, fue de 3663 cm^{-1} , el cual se encuentra entre los valores mayores reportados para moléculas rígidas, concluyéndose de esta forma que este copolímero experimenta un gran cambio conformacional en el estado excitado favoreciéndose una conformación planar muy estable, la cual se puede visualizar en el diseño de la misma Figura 30 insertada. En investigaciones teóricas¹⁶⁵ se ha confirmado que la barrera de energía rotacional de los anillos arenos a lo largo del eje molecular es más grande en el estado excitado y esto limita el número de conformeros (dando lugar a una única especie emisora, que es lo que se ha concluido con el

espectro de fluorescencia). Se espera que este polímero presente muy buenas propiedades fotovoltaicas, sin embargo no es un trabajo contemplado en este trabajo de tesis.

7.3. Síntesis del Óxido de Grafeno (GO)

En este trabajo, nos basamos en el método de Hummers para la modificación del grafito y cuyo procedimiento se describe en el punto 6.8 de la parte experimental. La clave para obtener GO reproducible y lo más puro posible en cada reacción, está en la última etapa de lavado, la cual consiste en dejar el GO en agua ultrapura en agitación el mayor tiempo posible y aún y cuando el pH del lavado sea neutro, hacer este proceso al menos dos o tres veces.

7.3.7. Difracción de Rayos X de Ángulos Amplios (WAXD)

El grado de exfoliación y oxidación del grafito se determina por análisis de difracción de rayos X de ángulos amplios (WAXD). En la Figura 30 se muestra el difractograma correspondiente al grafito con el típico pico (002) a $2\theta = 26.2^\circ$, correspondiéndole una distancia de $d = 3.40 \text{ \AA}$. La conversión de grafito a óxido de grafeno, el pico de difracción sufre un desplazamiento hacia 2θ de 13.88° , correspondiéndole ahora una distancia de $d = 6.41 \text{ \AA}$; lo que sugiere que muchos de los átomos de oxígenos están intercalados dentro de los espacios entre capas. Otra propiedad que demuestra la modificación del grafito es que el GO es altamente dispersable en agua debido precisamente a la aparición de los diferentes grupos que contienen oxígeno, lo cual le imparte ese carácter hidrofílico.

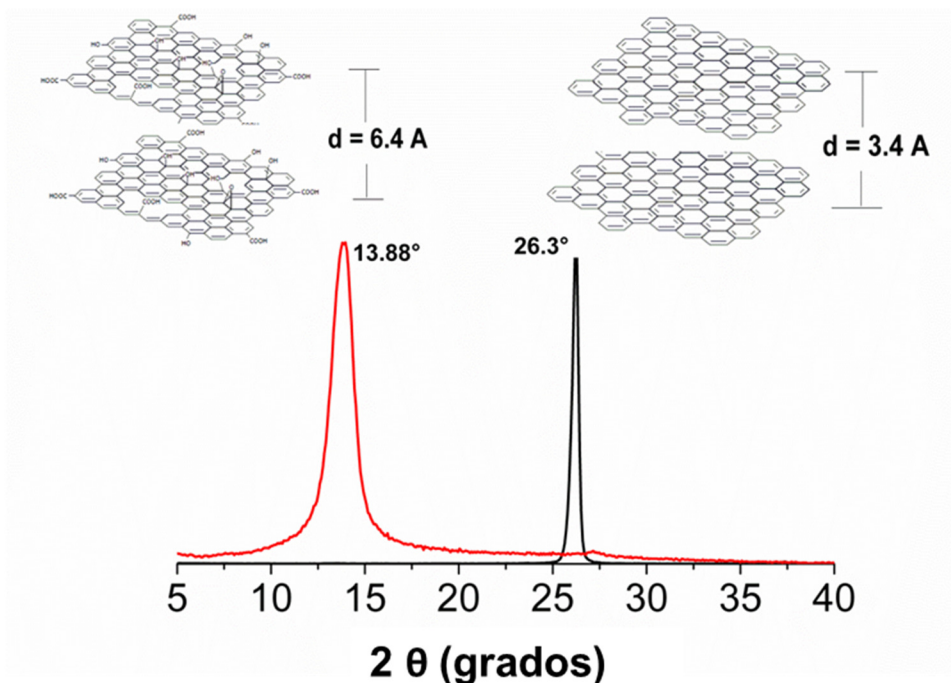


Figura 30. Difractograma del grafito virgen (negro) y del óxido de grafeno (rojo, GO).

7.3.8. Espectroscopia Infrarroja (ATR-FTIR)

En cuanto al espectro ATR-FTIR, Figura 31, dado que el GO contiene grupos epóxido, carboxilo e hidroxilo, se observan las bandas características de dichos grupos funcionales como son: la vibración del -OH tanto del ácido carboxílico como de los hidroxilos a $\nu\text{-OH}$ 3413.44 cm^{-1} , mientras que la vibración simétrica y asimétrica del -COOH está a 1726 y 1618 cm^{-1} , la vibración -O-C=O- se puede distinguir como una banda ancha a 1052 cm^{-1} y la vibración -C-O- de los diferentes grupos tanto epoxi, como del ácido carboxílico e hidróxi se ve una banda ancha a 1377 cm^{-1} . Las señales de estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C-H de los anillos bencénicos fuera del plano a 2934 y 2861 cm^{-1} , respectivamente¹⁶⁶, también se pueden observar.

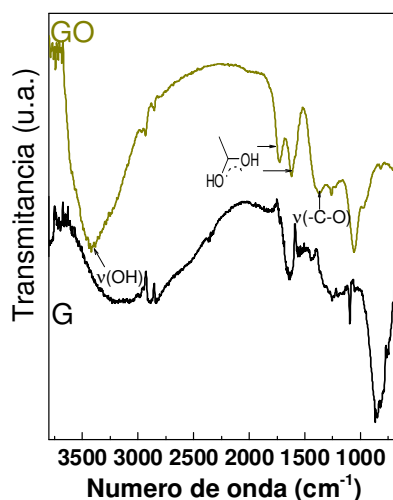
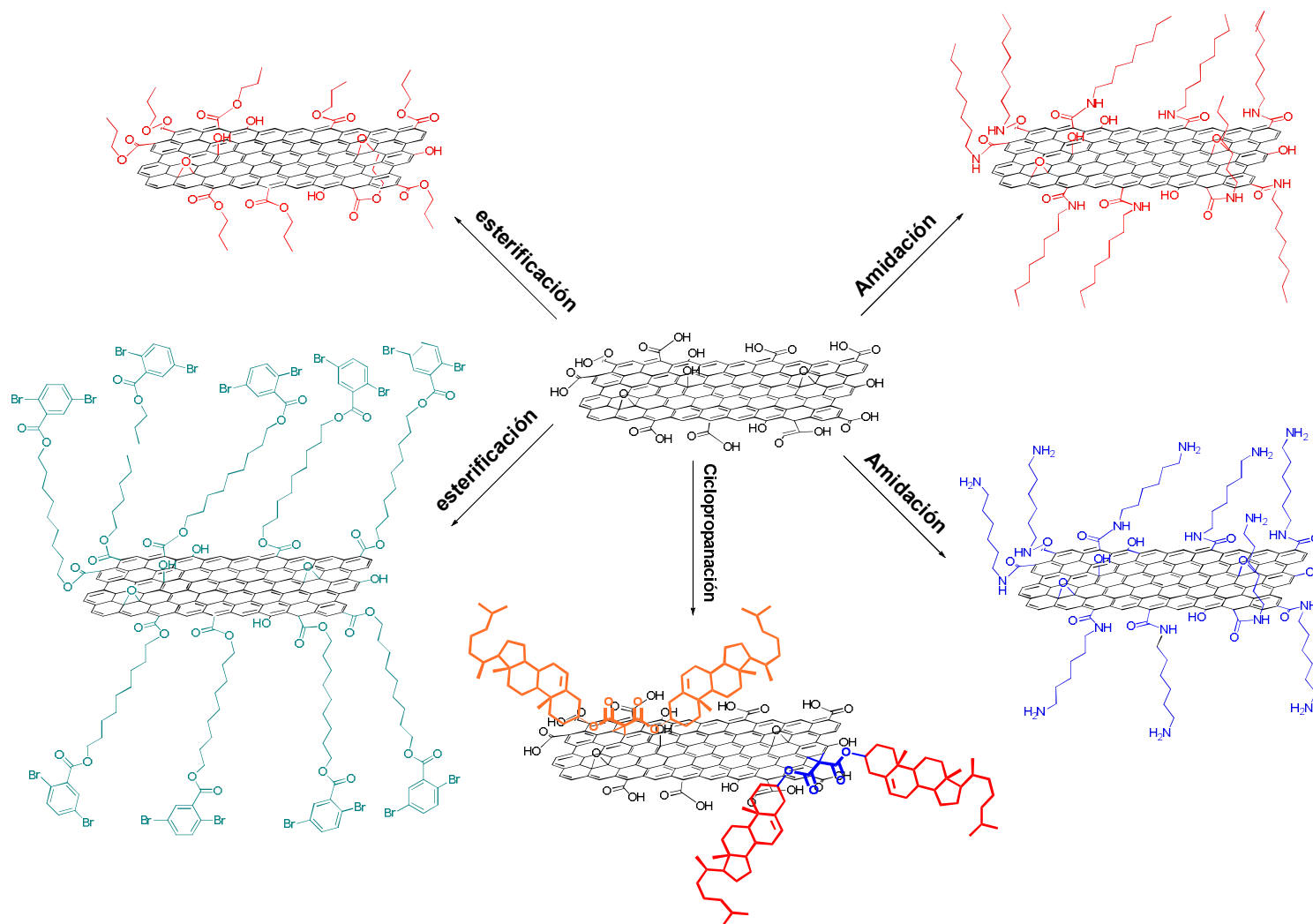


Figura 31. ATR-FTIR correspondientes al grafito y al óxido de grafeno (GO mostrando las principales bandas).

7.4. Funcionalización Química del Óxido de Grafeno con Moléculas Alquílicas

Se ha establecido que casi cualquier tipo de reacción se puede llevar a cabo sobre el GO para funcionalizarlo¹⁶⁷. Así que, en este trabajo queremos dejar sentadas las bases sobre las principales reacciones que se pueden llevar a cabo sobre el GO, referente a tiempos de reacción, solventes, estequiometrias, purificación del GO-funcionalizado, etc. Entre las reacciones que exploramos, Esquema 19, se encuentran: 1) esterificación con un alcohol de cadena corta (butanol) a fin de posteriormente realizar transesterificaciones con cadenas más largas, 2) esterificación con el (9-nonanol) 2,5-dibromo benzoato que permitan realizar otras reacciones (como de Sonogashira) “posteriormente” aprovechando los bromoarilos, 3) amidación con la 1-octilamina y 4) con la 1,6-dihexilamina, afín de que en la superficie del GO queden aminas primarias que puedan reaccionar con otros grupos, 5) una reacción de cicloadición sobre el GO, con el objetivo de dejar los grupos ácidos carboxílicos, hidroxí y epoxi reactivos para posteriores reacciones.



Esquema 19. Reacciones de esterificación, amidación y ciclopropanación sobre el GO.

7.4.7. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La Figura 32 muestra los espectros FTIR de los polvos obtenidos de las reacciones de funcionalización covalente del GO. De forma general se puede apreciar que después de la modificación las bandas características -OH , -COOH , y -C-O-C- presentes en el GO disminuyen o incluso en casos como el del GO-aminohexilamida ya no se observan. Resalta también el hecho que en todos los casos se puede observar la presencia de nuevos picos a 2920 y 2850 cm^{-1} debido a la vibración simétrica (s) y asimétrica (as) de los hidrógenos $\text{-CH}_2\text{-}$ de las cadenas alifáticas, mientras que su flexión (ω , $\text{-CH}_2\text{-}$) se manifiesta como una banda de baja intensidad a 738 cm^{-1} . Es de notarse que después de las esterificaciones sigue apareciendo la banda de vibración del -OH como una banda ancha y la vibración del enlace -C-O- como otra banda media ancha a 1057 cm^{-1} . Estas señales se deben a pesar de que los ácidos carboxílicos fueron transformados a ésteres, sin embargo aún hay tanto la presencia de grupos hidroxilo como epoxi en el GO.

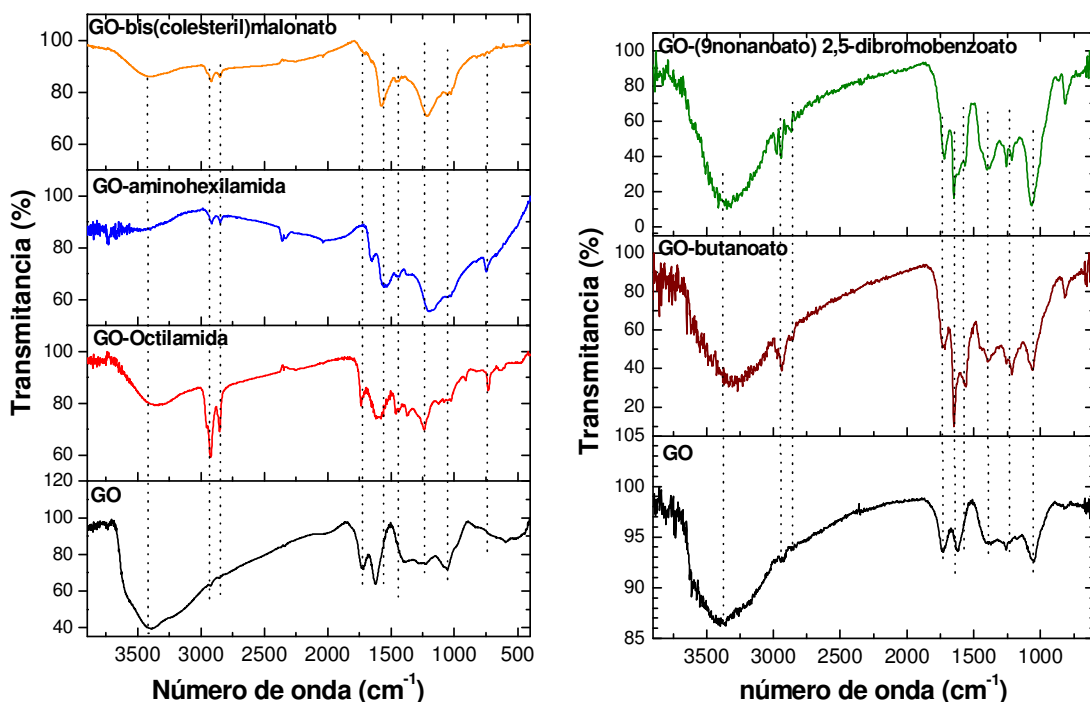


Figura 32. Espectros FTIR obtenidos mediante pastilla de KBr a 100 scans para el GO y 200 scans para el GO-octilamida, GO-aminohexilamida, GO-bis(colesteril)malonato (izquierda).

Espectros ATR-FTIR obtenidos para el GO, GO-butanoato, GO-(9-nonanoato) 2,5-dibromobenzoato (derecha).

Un caso particular es el GO-aminohexilamida, Figura 33, en este espectro se ven las dos bandas de las amidas: la amida I a 1654 cm^{-1} y la amida II a 1551 cm^{-1} y éstas están desplazadas con respecto a la señal del ácido carboxílico (GO), mientras que la vibración del enlace -C-N- se ve como una banda ancha a 1201 cm^{-1} . Para este caso en particular, la diamina no solo reaccionó con los ácidos carboxílicos formando las amidas, sino que también con los grupos epóxidos.

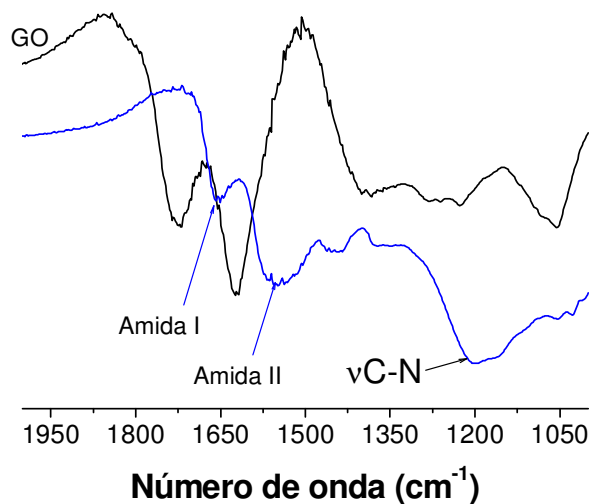


Figura 33. Espectros FTIR obtenidos mediante pastilla de KBr para el GO y el GO-aminohexilamida.

7.4.8. Difracción de Rayos X de Ángulos Amplios (WAXD)

Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la exfoliación y funcionalización del GO se hace más evidente cuando se lleva a cabo su caracterización por difracción de rayos X. A este respecto la Figura 34 presenta los patrones de difracción a temperatura ambiente para cada uno de los productos y las distancias interplanares calculadas para cada uno de los materiales. Resalta de todos los difractogramas que; i) en ningún caso hay la presencia del pico de difracción del GO que se sitúa a 2θ de 13.88° , ii) lo que significa que independientemente del grado de funcionalización del GO, en todos los casos las láminas están prácticamente separadas, iii) en la región de los ángulos grandes se ve la distribución de las cadenas alifáticas. En la Tabla 6 se resume los diferentes parámetros estructurales como es la distancia interplanar (d), la cual se calcula a partir del plano (001) con los valores 2θ y aplicando la ecuación de Bragg.

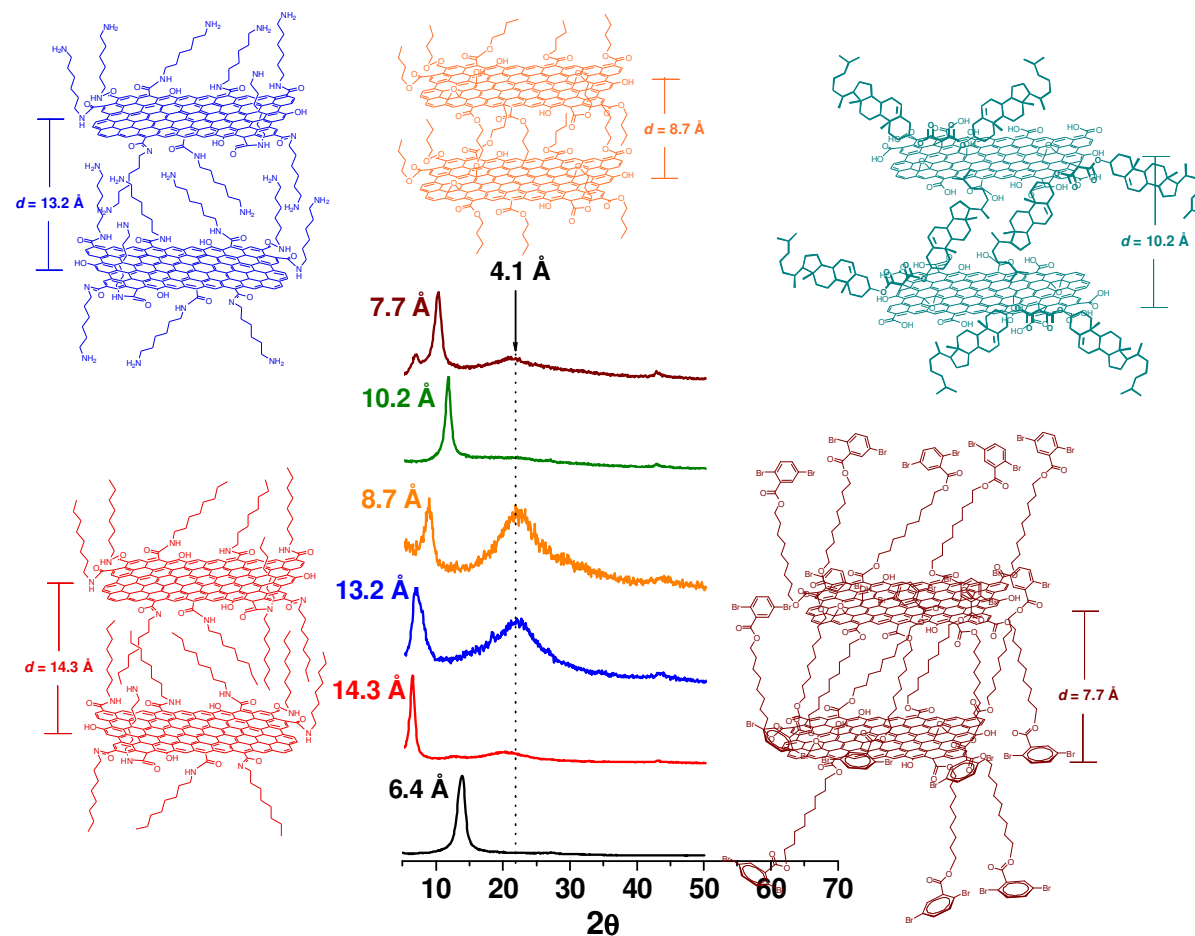


Figura 34. Difractogramas de las diferentes funcionalizaciones del GO y su representación esquemática de su funcionalización. El color de los patrones de difracción de abajo hacia arriba indican: negro (GO), rojo (GO-Octilamida), azul (GO-aminohexilamida), naranja (GO-butanoato), verde (GO-bis(colesteril)malonato), vino (GO-(9nonanoato)2,5-dibromobenzoato).

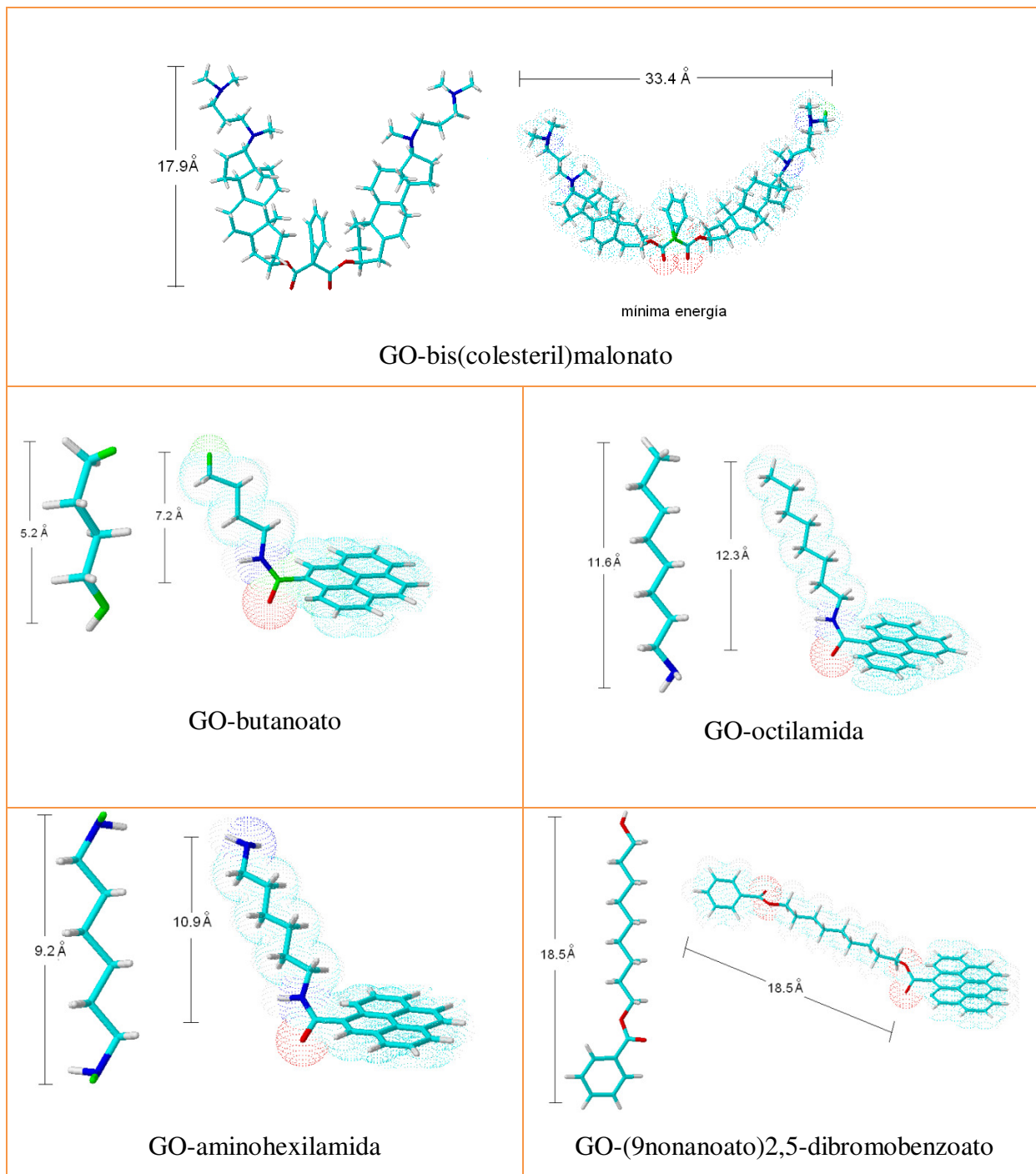


Figura 35. Estructuras moleculares de reactivos y GO-funcionalizado. Distancias determinadas a partir de las energías mínimas conformacionales calculadas por Spartan4.1. Para el GO se consideró solo unos cuantos anillos bencénicos con la finalidad de disminuir los tiempos de cómputo.

Tabla 6. Parámetros estructurales de los diferentes materiales, determinados a partir de los difractogramas de rayos X en polvos de la Figura 35. L es la distancia teórica de extremo a extremo de la molécula químicamente unida al GO y determinada por Spartan4.1.

Material	2θ (°)	d (Å)	L (Å)
GO	13.88	6.38	-
GO-octilamida	6.2	14.25	12.3
GO-aminohexilamida	6.68	13.23	10.9
GO-butanoato	10.12	8.74	7.2
GO-bis(colesteril)malonato	8.68	10.18	17.9
GO-(9nonanoato)2,5-dibromobenzoato	11.56	7.65	18.5

Partiendo del hecho que el grafito presenta una distancia de (d) 3.40 Å entre láminas, Figura 30, y de que esta distancia aumenta al intercalar los grupos carboxílicos, hidroxilo y epoxi entre las láminas (después de la oxidación; GO) a (d) 6.38 Å, entonces quiere decir que en realidad estos grupos se están acomodando de tal forma que han aumentado la separación de casi 3.0 Å a las láminas del GO con respecto a la del grafito. Sin embargo, no quiere decir que la longitud de estos grupos sea precisamente de los restantes 3.0 Å, ya que los grupos presentes en una lámina pueden interdigitarse con los grupos de otra lámina, o bien formar puentes de hidrógeno o simplemente sobreponerse unos sobre otros, lo cierto es que la periodicidad entre láminas es constante; de 6.38 Å y es homogénea ya que el pico de difracción es estrecho definiendo un solo plano (ver nuevamente Figura 30).

La molécula más pequeña con la que fue funcionalizado el GO es el 1-butanol. De acuerdo a la mínima energía conformacional encontrada por Spartan4.1, Figura 35, le corresponde una distancia de extremo a extremo de 5.2 Å. Sin embargo, después de la esterificación el pico de difracción muestra un solo pico con una distancia de 8.74 Å, mientras que la modelización da una distancia de 7.2 Å, es decir una diferencia de 1.5 Å. Lo que quiere decir que el acomodo entre cadenas alifáticas entre una lámina y otra tendrían que estar interdigitadas⁸⁸, de lo contrario la distancia debería de ser de 14.4 Å, tal y como se representa en la Figura 35 y que de hecho es el mismo caso para el GO-aminohexilamida y GO-octilamida. Sin embargo, tanto para el GO-(9nonanol) 2,5-dibromobenzoato como para el GO-bis(colesteril)malonato la

situación es particular. En sus formas más extendidas y antes de la esterificación o la ciclopropanación, las moléculas tienen una distancia de 18.5 y 17.9 Å, respectivamente. Después de sus funcionalizaciones con el GO, las distancias interplanares calculadas fue de 7.65, 10.18 Å, respectivamente. Uno esperaría que la separación entre láminas fuera mayor, sin embargo de la misma modelización se puede apreciar que: *i*) hay una inclinación apreciable tanto de la cadena del (9-nonanol) 2,5-dibromobenzoato, como del (colesteril)malonato, *ii*) recordar que hay interdigitación entre las cadenas de una lámina con las de otra, acortando la distancia, *iii*) que en el caso del (9-nonanol)2,5-dibromobenzoato, la terminación precisamente en grupo aromático es muy conocido que éste se ensambla planarmente en el grafeno debido a la fuerte interacción π - π disminuyendo aún más la distancia. Ahora bien, la funcionalización del GO con los compuestos con cadenas alifáticas presentan una banda de distribución amplia a grandes ángulos 2θ de 22.10°, correspondiéndoles una distancia promedio de 4.1 Å, lo cual es atribuible a la distancia entre cadenas alifáticas, sin embargo resalta el hecho que esta banda con el (9nonanoato)2,5-dibromobenzoato es muy poco intensa e incluso con el bis(colesteril)malonato desaparece. Lo anterior se puede explicar en base a que (9-nonanol) 2,5-dibromobenzoato como se explicó anteriormente, se interdigita, se inclina y además se ensambla supramolecularmente el fenilo con la superficie del GO, dejando finalmente una cadena con poca libertad de rotación, mientras que el bis(colesteril)malonato es un grupo muy rígido, además está muy inclinado, se interdigita quedando igualmente con poca libertad de rotación entre las láminas.

Finalmente, si bien no se sabe el grado de funcionalización del GO, sin embargo éste si se llevó a cabo, ya que las láminas se exfoliaron presentando una clara separación entre ellas. De hecho, la separación se puede controlar dependiendo de la longitud de cadena seleccionada, también se debe tener en cuenta que las cadenas con terminación con grupos aromáticos, estos tienden a autoensamblarse en la superficie de las láminas de GO.

7.4.9. Espectroscopia Raman

Esta técnica provee una caracterización de la estructura del grafito y del óxido de grafeno y de la modificación química de estos dos. La banda G a 1585 cm^{-1} está relacionada con

vibración de los carbonos sp^2 que se encuentran en una celda hexagonal en 2D, mientras que la banda D a 1336 cm^{-1} es característica de los defectos y desorden en las láminas del GO debido principalmente a la terminación en las orillas por diferentes grupos (carbonos con hibridación sp^3); típica de ver en el óxido de grafeno y en donde la relación I_D/I_G es cercana a 1, en nuestro caso esta relación es de 1.03. Si bien es difícil determinar el grado de funcionalización en los diferentes GO, lo que si podemos ver es que la banda D con respecto a la G es mayor debido a un mayor número de carbonos con hibridación sp^3 como consecuencia de las diferentes reacciones llevadas a cabo. Así la relación para I_D/I_G , calculados de la Figura 36, es la siguiente para: GO-octilamida 1.17, GO-aminohexilamida 1.16, GO-bis(colesteril) malonato 1.11.

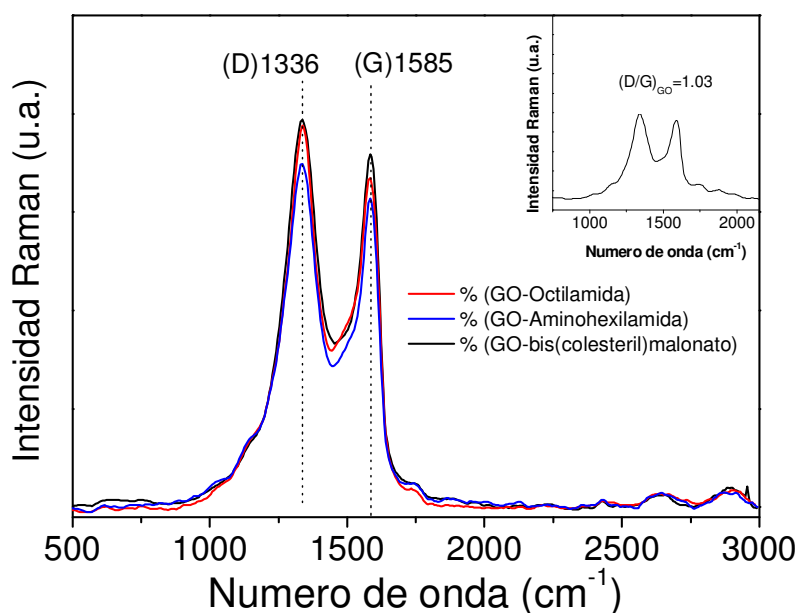


Figura 36. Región de vibración de las bandas D y G en el espectro Raman de los GO modificados con diferentes compuestos. La figura insertada corresponde a la del óxido de grafeno como referencia.

7.4.10. Espectroscopia de Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La Figura 37 corresponde al espectro general del análisis realizado al óxido de grafito, se pueden observar los picos fotoelectrónicos C_{1s} y O_{1s} , alrededor de 300 y 500 eV, respectivamente. Así también, se muestran las señales atribuidas a la emisión de los electrones

Auger O KLL y C KLL, en aproximadamente 750 y 1000 eV, producto de la relajación de los iones energéticos después de la fotoemisión.

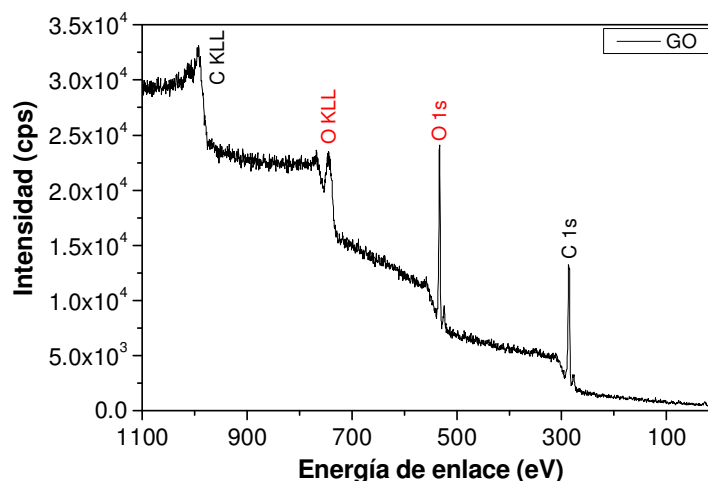


Figura 37. Espectro general XPS correspondiente para la muestra de GO.

El área bajo la curva de los picos fotoelectrónicos de carbono C_{1s}, oxígeno O_{1s} y nitrógeno N_{1s} (en 400 eV) corresponden a la fracción relativa de los componentes de la muestra, que se utilizan para cuantizar la composición elemental de la muestra. En la Tabla 7 se muestran los resultados de la cuantificación obtenidos para el óxido de grafito y los compósitos de óxido de grafito modificado.

Tabla 7. Composición química de las muestras GO y GO-compósitos.

Descripción	C	O	N	Br
GO	70.9	27.9	1.2	-
GO-butanoato	75.2	22.5	2.3	-
GO-octilamida	82.6	12.4	5.0	-
GO-aminohexilamida	79.2	12.1	8.7	-
GO-bis(colesteril) malonato	74.6	22.2	2.3	0.4
GO-(9nonanoato)2,5-dibromobenzoato	70.2	27.7	1.6	0.5

Los espectros de la señal del carbono de las muestras analizadas presentan distintos grados de oxidación, se muestran también las posiciones esperadas para los enlaces C–C y C–H, sp³ y sp² asignado a 284.5 – 285.0 eV, los enlaces C–OH, C–N y C–O–C alrededor de 286.5 eV, los

enlaces C=O y O=C-OH alrededor de 288.5 eV y los enlaces C-C=O y O=C=O (CO₂) alrededor de 291.0 – 292.0 eV^{168,169,170,171}. En los espectros para el oxígeno se muestran los enlaces de C=O y COOH a 531.2 eV, C-O y C-OH a 532.6 eV, y C-O-N alrededor de 535.0 eV. Para los espectros correspondientes al nitrógeno se muestran los enlaces C-N y C-N-H alrededor de 399.9 eV, N+-H en 401.3 eV y N-O a 403.0 eV.

En las Figuras 38 y 39 se presentan los espectros de los átomos de carbono y oxígeno en la muestra de GO y en el compuesto GO-butanoato, donde podemos observar que las señales atribuidas a los grupos C-O-C, C-OH y C=O-OH disminuyen y la señal en 285 eV se ensancha por la presencia de la cadena de cuatro carbonos.

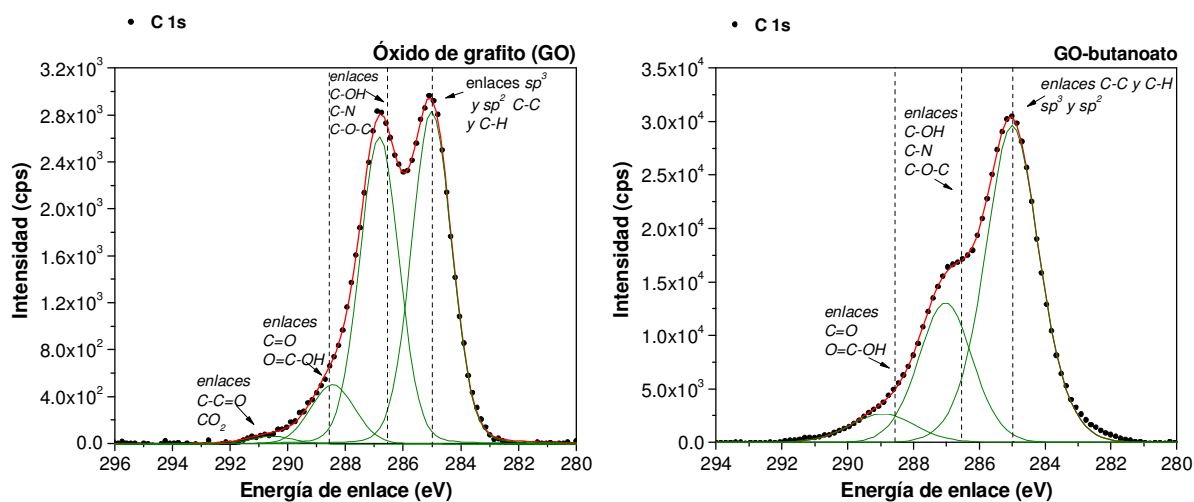


Figura 38. Espectros del átomo de carbono en el GO y GO-butanoato.

Por otro lado, en los espectros correspondientes al átomo de oxígeno podemos observar la presencia de la señal atribuida al enlace C=O en 531 eV.

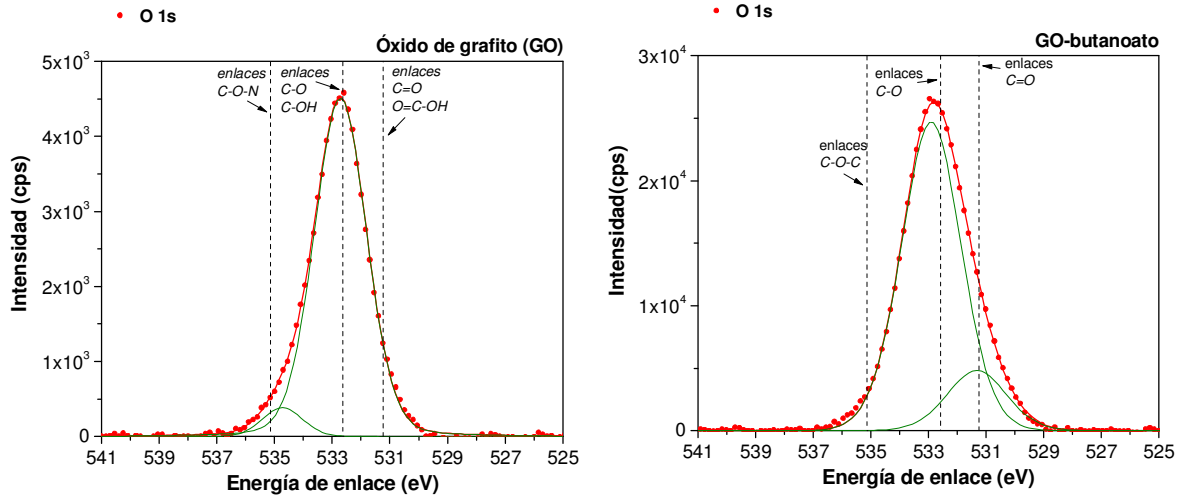


Figura 39. Espectros del átomo de oxígeno en el GO y GO-butanoato.

Comparando los espectros en alta resolución del carbono correspondientes a las muestras de GO y GO-octilamina en la Figura 40, podemos observar que la señal en 286.5 eV disminuye, esto nos indica que hay una disminución de los grupos funcionales C-OH y C-O-C, situados principalmente en la parte basal de la hoja de grafeno, esto también se puede comparar con los datos mostrados en la Tabla 7 donde se aprecia que la fracción de los átomos de C y N presentes incrementa y la de los átomos de oxígeno disminuye.

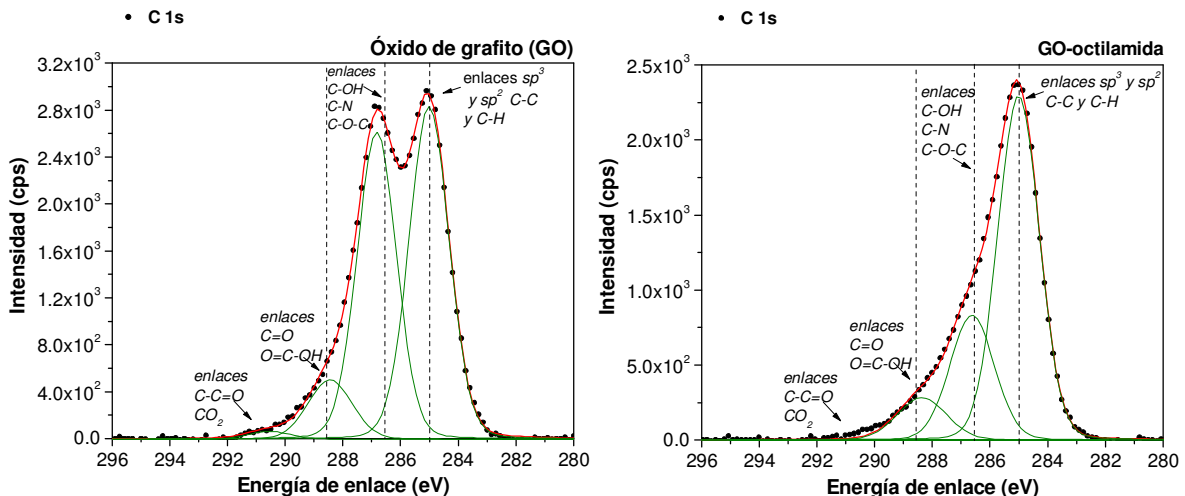


Figura 40. Espectros del átomo de carbono en el GO y GO-octilamina.

En los espectros del oxígeno se aprecia que hay un incremento en la señal de 535 eV la cual corresponde al enlace C-O-N, además se observa un ensanchamiento de la banda en 532.7 eV que puede deberse a la unión de la molécula de octilamina a los grupos funcionales hidroxilo y epoxi de las hojas de grafeno, ver Figura 41.

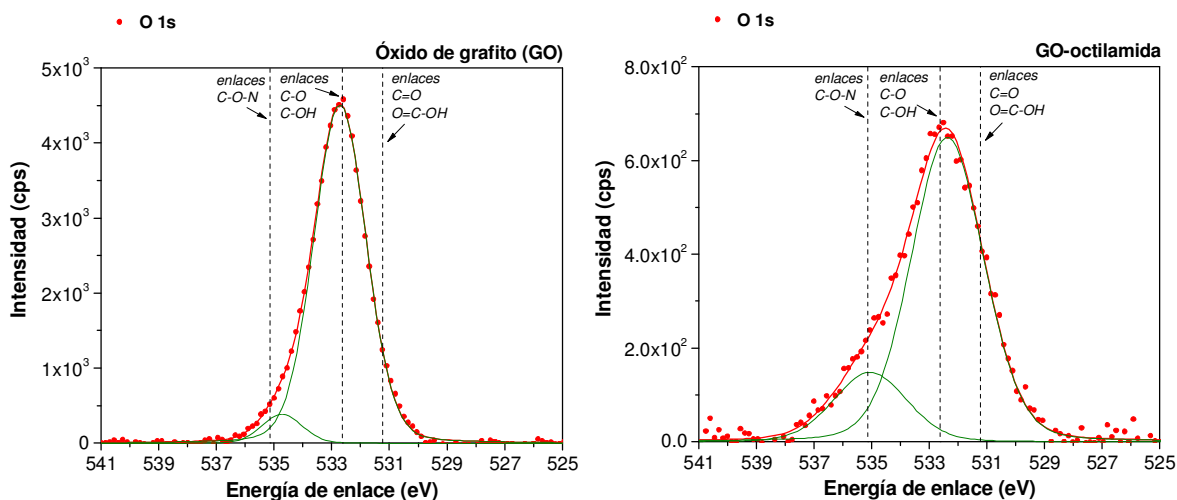


Figura 41. Espectros del átomo de oxígeno en el GO y GO-octilamida.

Finalmente, comparando los espectros de nitrógeno se puede observar una señal bien definida en 400 eV que puede atribuirse a la formación del enlace C-N, ver Figura 42.

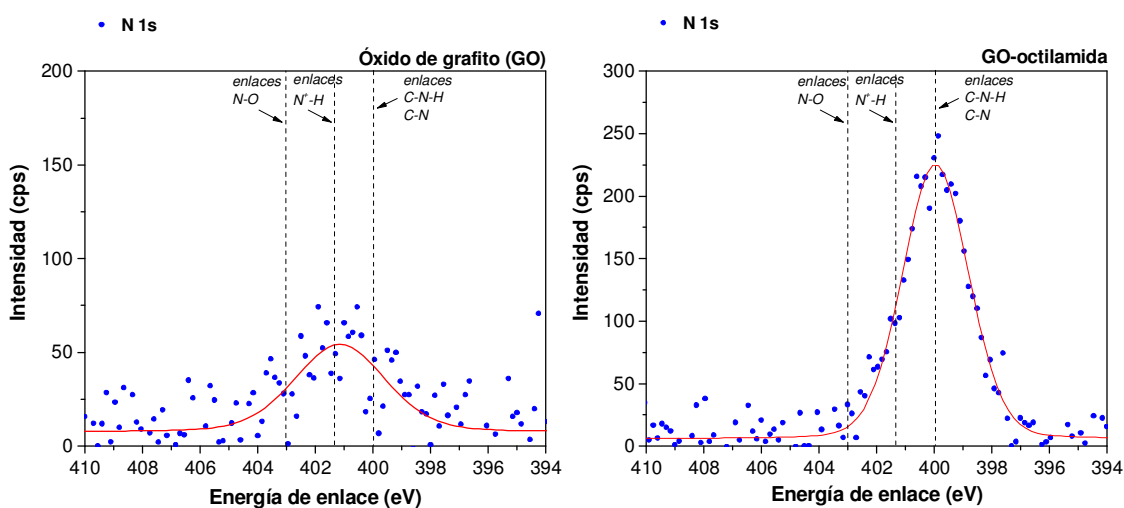


Figura 42. Espectros del átomo de nitrógeno en el GO y GO-octilamida.

Asimismo, los valores registrados en la Tabla 7 para las muestras del óxido de grafito y el compuesto GO-aminohexilamida nos indican que la fracción de átomos de carbono y nitrógeno aumenta mientras que la de oxígeno disminuye. En la Figura 43 se presenta el espectro para el átomo de carbono, las dos señales más intensas en el espectro de GO a 286.5 y 285eV que corresponden a los enlaces C-OH, C-O-C y, C-C y C-H, respectivamente, que disminuyen en el espectro de GO-aminohexilamida. En este caso, la señal en 286.5 eV en el compuesto no disminuye tanto en comparación con el compuesto de GO-octilamida puesto que tenemos más grupos amino presentes.

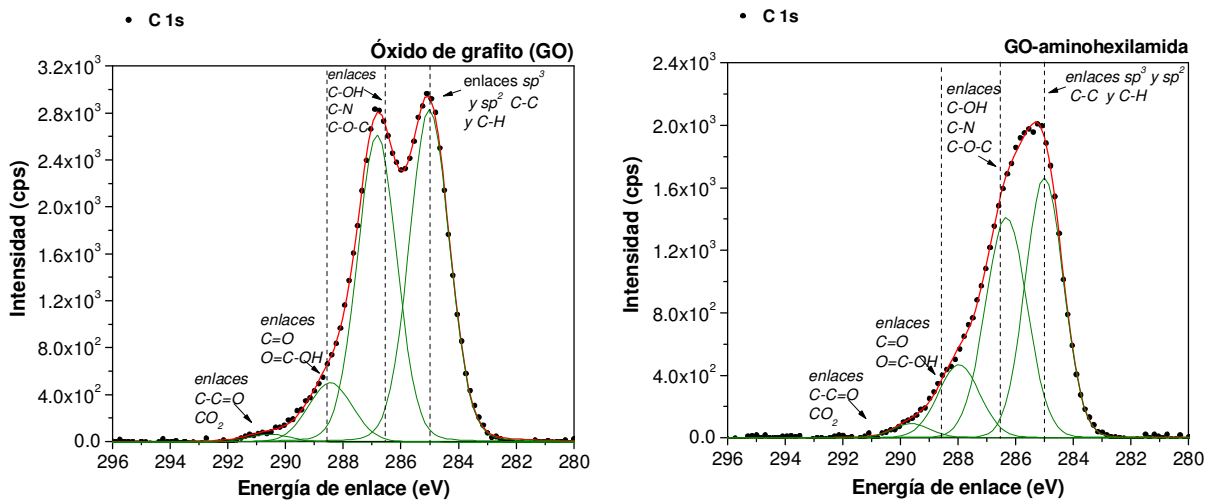


Figura 43. Espectros del átomo de carbono en el GO y GO-aminohexilamida.

Ahora bien, comparando los espectros para el oxígeno se aprecia que hay un incremento en la señal de 535 eV la cual corresponde al enlace C-O-N y que es de mayor intensidad comparada con la obtenida para el compuesto GO-octilamina discutido anteriormente, como se mencionó en el párrafo anterior, se debe a que hay mayor cantidad de grupos amino, ver Figura 44.

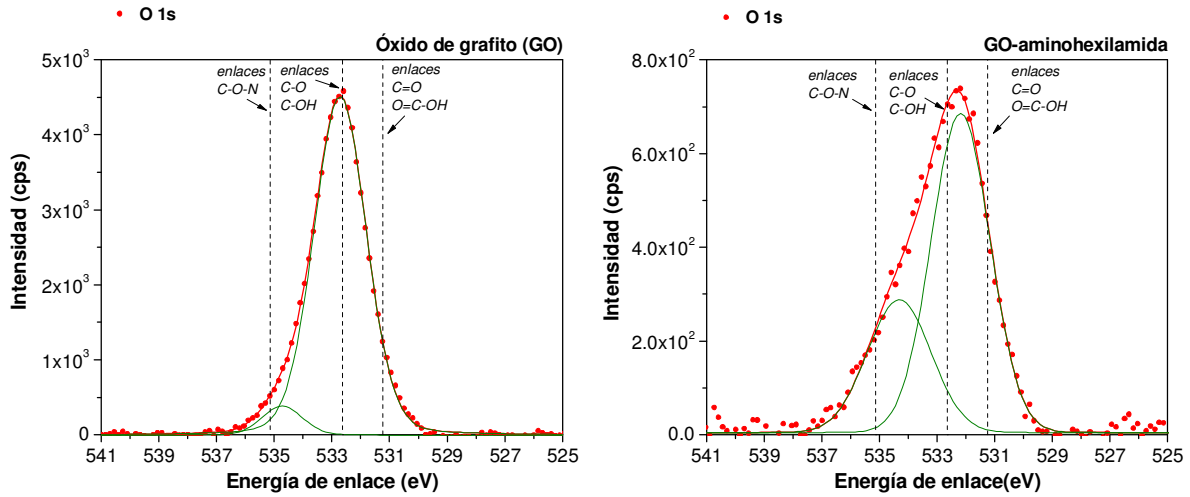


Figura 44. Espectros del átomo de oxígeno en el GO y GO-aminohexilamida.

Finalmente, comparando los espectros para el átomo de nitrógeno se puede observar una señal bien definida en 400 eV atribuida a la formación del enlace C-N, ver Figura 45.

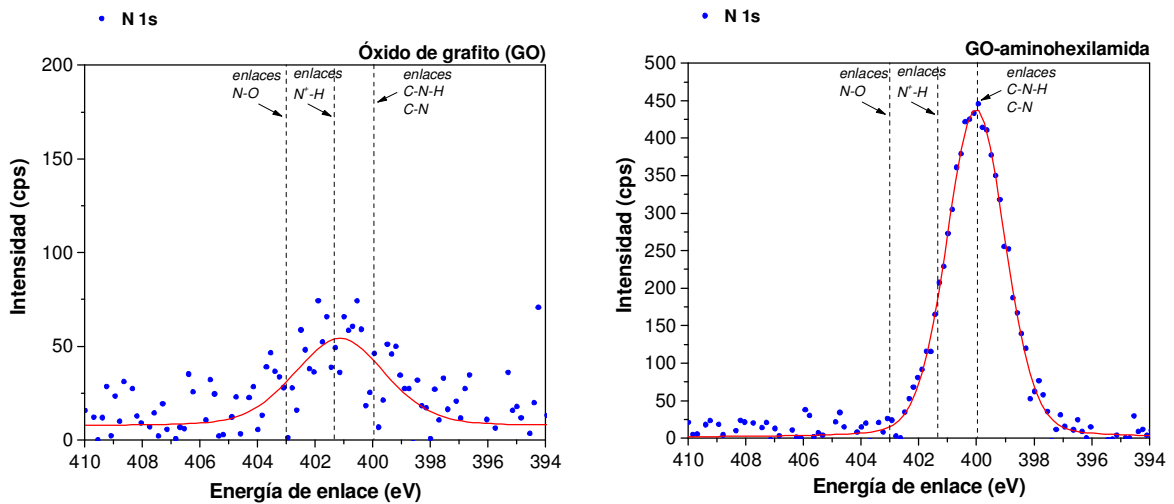


Figura 45. Espectros del átomo de nitrógeno en el GO y GO-aminohexilamida.

En la Figura 46 se presentan los espectros para el átomo de carbono de las muestras de GO y del compuesto GO-bis(colesterol) malonato, en el cual podemos observar la disminución de la señal en 286.5 eV atribuida a los enlaces C-OH y C-O-C, así como también el ensanchamiento de la señal en 285 eV debido a la presencia de la molécula con los grupos colesterol. Comparando los espectros de los átomos de oxígeno de la muestra de GO y GO-bis(colesterol) malonato, podemos observar que la señal en 535 eV, asignada a los enlaces C-O-C, presente en el espectro del GO no se aprecia en el espectro del compuesto, pero se tiene una señal en 531 eV que corresponde a enlaces C=O y O=C-OH, también podemos observar el ensanchamiento de la señal en 532.5 eV característica de los enlaces C-O y C-OH.

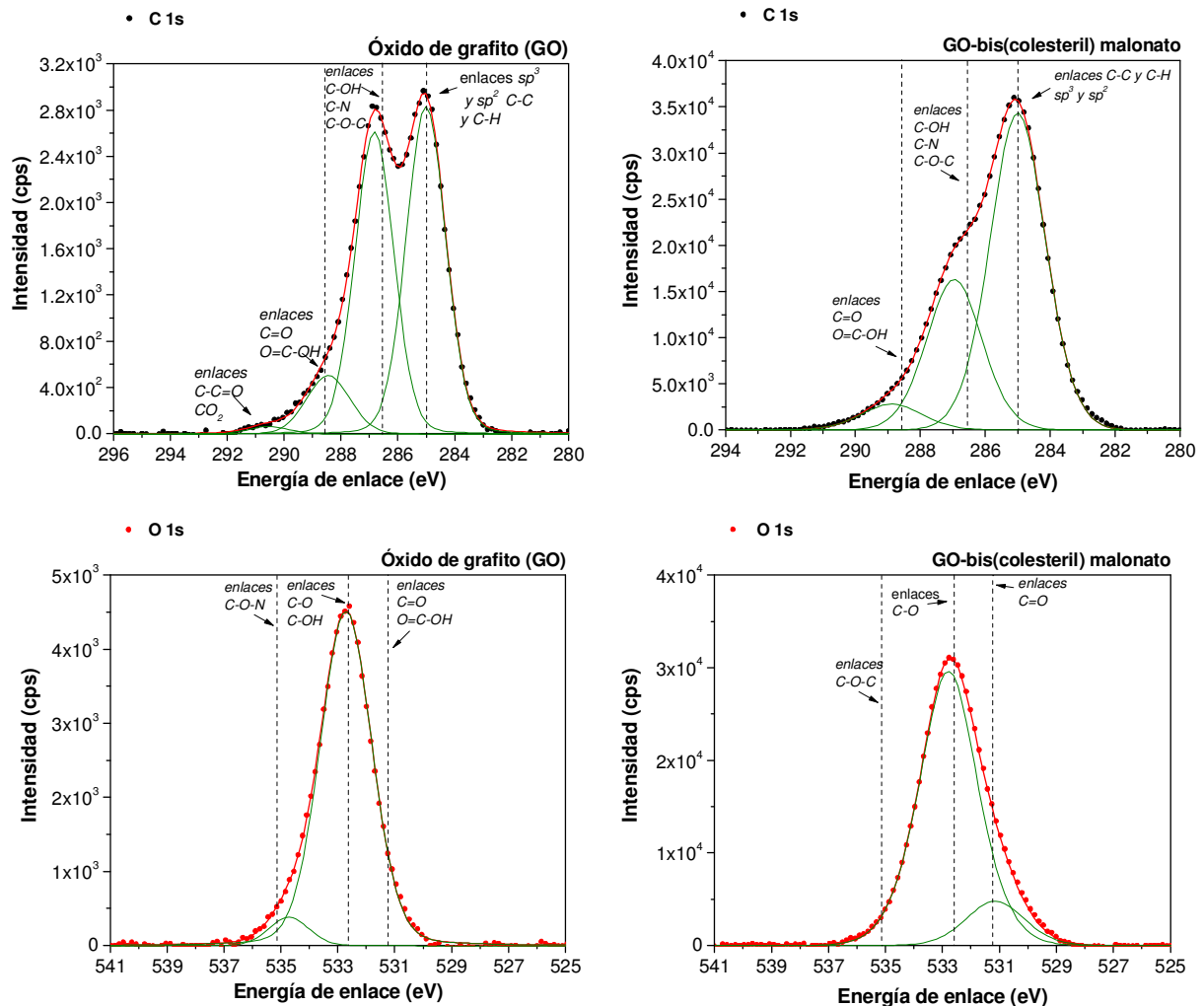


Figura 46. Espectros del átomo de carbono y oxígeno en el GO y GO-bis(colesterol) malonato.

En cuanto a los espectros de nitrógeno se aprecia solamente la señal en 400 eV que se atribuye a iones NH^+ , ver Figura 47.

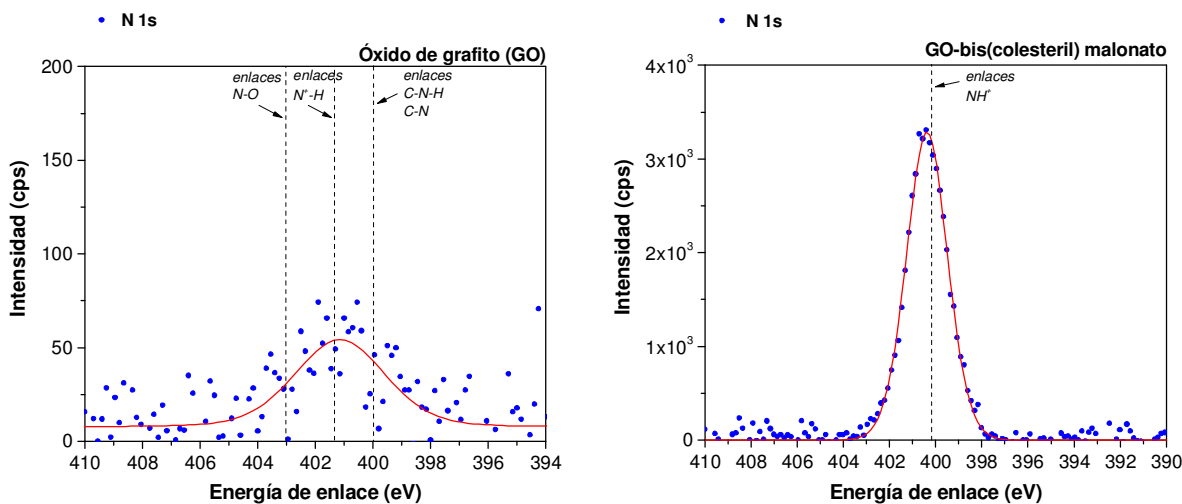


Figura 47. Espectros del átomo de nitrógeno en el GO y GO-bis(colesteril) malonato.

Finalmente, en la Figura 48 se presentan los espectros para el átomo de carbono de las muestras de GO y del compuesto GO-(9-nonanol)-2,5-dibromobenzoato, en el cual podemos observar el incremento de un orden de magnitud de la señal en 286.5 eV atribuida a los enlaces C-OH y C-O-C, así como también el ensanchamiento de las señales de mayor intensidad, en 285 y 286.5 eV, debido a la presencia de la molécula dibromada. Ahora bien, de los espectros de los átomos podemos observar que la señal en 535 eV, asignada a los enlaces C-O-C, presente en el espectro del GO no se aprecia en el espectro del compuesto, pero se tiene una señal en 531 eV que corresponde a enlaces C=O y O=C-OH, también podemos observar el ensanchamiento de la señal en 532.5 eV característica de los enlaces C-O y C-OH.

En cuanto a los espectros de nitrógeno se aprecia solamente la señal en 400 eV que se atribuye a iones NH^+ .

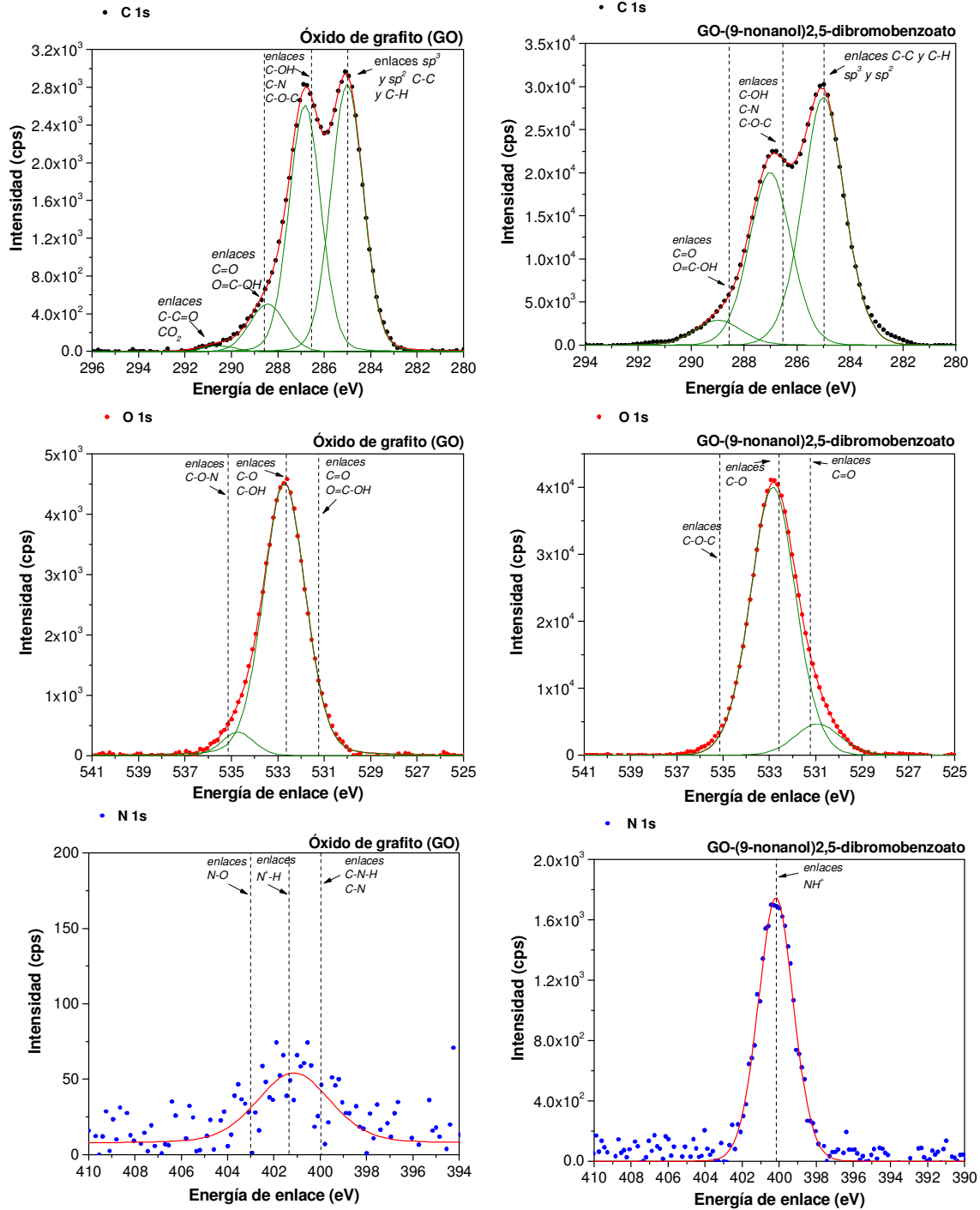
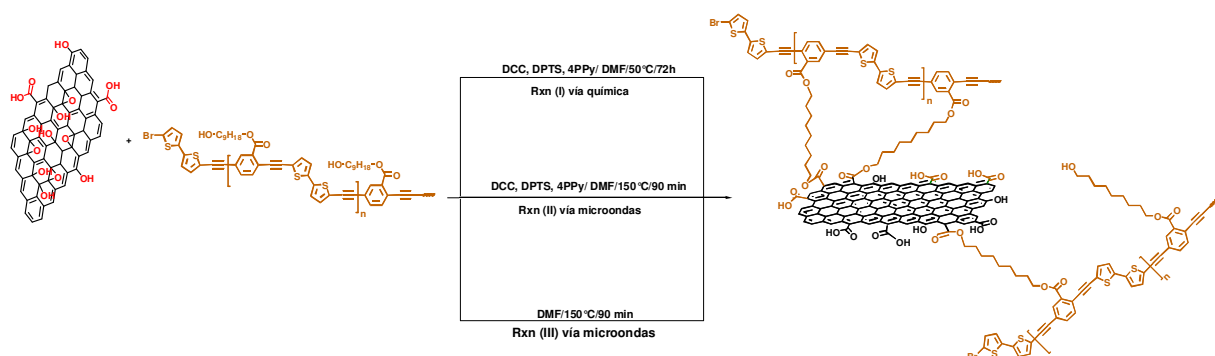


Figura 48. Espectros para los átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno en el GO y GO-(9-nonanoato)-2,5-dibromobenzoato.

7.5. Funcionalización Química del Óxido de Grafeno con el Copolímero Conjugado

La funcionalización del GO con el poli [(2,2'-bitiofeno-alt-benzoato de 9-nonano) etinileno], tiene como principio su empleo como material con propiedades fotovoltaicas, ya que los feniletinilenos son materiales electrón-donadores, mientras que el grafeno es un material *electrón-tractor*. A pesar de que puede haber ensamblaje supramolecular entre los dos materiales por la fuerte interacción π - π entre ellos, sin embargo lo conveniente sería unirlos covalentemente con la finalidad de evitar segregación de fases y/o aglomerados que impidan la exfoliación del GO. En base a las reacciones de esterificación anteriormente descritas con cadenas hidrocarbonadas, el polímero se diseñó de tal forma que portara tiofenos que son arilos conocidos por sus propiedades fotovoltaicas, que portara una cadena alifática con terminación hidroxilo para poder llevar a cabo su esterificación con los ácidos carboxílicos del GO. Se llevaron a cabo una serie de reacciones de funcionalización del GO con el copolímero, empleando como agentes promotores de la condensación a la DCC y como catalizadores de la reacción al DPTS y 4-PPy. Las variantes en las reacciones son: 1) la reacción (I) se llevó a cabo vía química en solución, la cual involucra dispersión del GO por 15 min, seguida de la adición de los reactivos y agitación a 55 °C por tres días, 2) la reacción (II) se llevó a cabo por la dispersión del GO, adición de todos los reactantes, agitación a temperatura ambiente por una noche y reacción en el horno de microondas por 90 min a 300 Watts, 3) la reacción (III), consistió en llevar a cabo la misma reacción anterior, pero sin catalizadores, es decir solo el GO y el polímero en el horno de microondas, Esquema 20.



Esquema 20. Funcionalización del GO con el copolímero sintetizado en este trabajo, vía química y vía microondas.

7.5.7. Espectroscopia Raman

Nuestros materiales, tanto el polímero conjugado y el grafeno, dan señales muy fuertes al Raman ya que su estructura molecular está compuesta por enlaces altamente polarizables (dobles del tiofeno y triples enlaces del esqueleto principal). En moléculas del tipo fenilnetinileno a mayor conjugación o mayor deslocalización de los electrones a través de un sistema conjugado, menor es la energía de vibración del triple enlace, por lo tanto, esta señal es muy importante de determinar para conocer el efecto del polímero sobre el grafeno. Además, los fenilnetinilenos en general son bastante fluorescentes por lo que el polímero se excitó muy afuera de su espectro de absorción con el láser de 785 nm para evitar la contribución de la fluorescencia. Sin embargo el láser de 785 nm es el de mayor potencia, siendo ésta de 100 mW, real en la muestra (después de las pérdidas internas por filtros) de 35 mW. Se seleccionó poner un filtro de atenuación de 10 % para reducir ulteriormente la potencia de irradiación de la muestra a 3.5 mW y así evitar que la muestra se quemara.

En la Figura 49, en referente al espectro del polímero presenta entre las bandas más características, la vibración del triple enlace $C\equiv C$ a 2184 cm^{-1} , la vibración del doble enlace del tiofeno y del benceno $-C=C-$ a 1594 cm^{-1} , también se ve la vibración del enlace $-C=C-$ benzenoide a 1448 cm^{-1} . Resalta del espectro del polímero la señal del estiramiento del éster $-O-C=O$ a 1224 cm^{-1} , mientras que tanto la vibración de los enlaces $-C-O-$ y $-C-S-$ se observan a 1029 cm^{-1} .

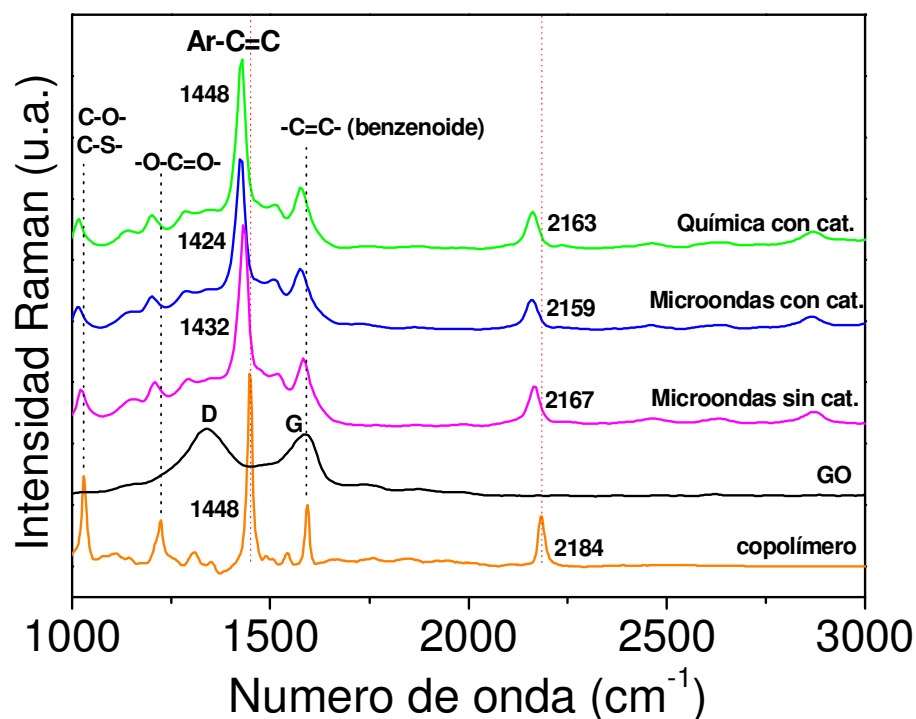


Figura 49. Espectros Raman del copolímero solo y después de ser funcionalizado con el GO mediante los métodos que se indican en la figura.

El grafeno y los compósitos por el contrario se excitaron a 532 nm, ya que a que esta longitud de onda es la que está más en acorde con la vibración de las bandas del grafeno. Además, dado que la fluorescencia del polímero disminuye notablemente en los compósitos, la excitación a esta longitud de onda no interfirió en la respuesta Raman. La potencia del láser (25 mW nominal, 12 mW real en la muestra) se atenuó con filtro de 10% para dar 1.2 mW en la muestra. Se puede observar en esta misma Figura 50, que tanto el espectro del grafeno así como el de los compósitos presentan un ensanchamiento de las bandas con respecto a las del polímero. Esto se debe al cambio de longitud de onda, ya que la resolución espectral (con misma rejilla de difracción y objetivo) depende directamente de la longitud de onda, es decir hay picos más resueltos con el láser de 785 nm (1.1 cm⁻¹ a 785 nm, 1.8 cm⁻¹ a 532 nm).

El grafeno, como ya se mencionó anteriormente presenta dos señales características a 1589 cm⁻¹ y 1337 cm⁻¹ debidas a las bandas G y D respectivamente, siendo la relación de

intensidades entre las dos bandas I_D/I_G de 1.1. Sin embargo y lo más importante es que al pasar al análisis de los compósitos, se observa un desplazamiento significativo (superior a la variación de ancho de banda) de todos los picos relacionados con el polímero. La vibración de estiramiento del triple (2184 cm^{-1}) y del doble enlace (1448 cm^{-1}) se desplaza a menores números de onda al estar funcionalizado con el GO. Así por ejemplo, en el polímero la banda del triple enlace pasa de 2184 cm^{-1} a 2159 cm^{-1} (25 cm^{-1}), mientras que la banda del doble enlace pasa de 1448 cm^{-1} a 1424 cm^{-1} (24 cm^{-1}), lo cual es indicativo de una mayor deslocalización de electrones y que se atribuye a la unión química entre los dos materiales, incluso aquella relacionada del GO con el polímeros sin catalizadores, lo cual significa que el microondas genera suficiente energía de activación para llevar a cabo la condensación del alcohol del polímero con los ácidos carboxílicos. En general, de todos los métodos para funcionalizar el GO con el polímero resalta el hecho de que emplear microondas es el que muestra ser el material más conjugado y por lo tanto el método de síntesis más efectivo disminuyendo los tiempos de reacción de 72 h a 1.5 h. Es necesario mencionar que la presencia del GO se hace evidente sí se observa en los espectros la aparición de dos bandas adicionales, a 2634 y 2867 cm^{-1} , las cuales se asocian con las bandas 2D y D+G y asociadas con el orden del GO.

7.5.8. Propiedades Ópticas: Ultravioleta-Visible (Uv-Vis)

En la literatura hay muy pocos ejemplos de esterificación de moléculas conjugadas con GO, y éstas hacen mención a que por métodos químicos se debe emplear un gran exceso de polímero con respecto al GO -relación en peso-. En nuestro caso, la relación que empleamos fue de 1:1 (w/w) y encontramos que por métodos químicos el GO que se funcionaliza es poco pero con mucho polímero (ver figura 51). Lo anterior se evidencia por: *i*) que se obtiene muy poco material después de todo el proceso de purificación (rendimiento bajo), *ii*) por el hecho de que el espectro es casi idéntico al del copolímero, sin embargo claramente se observa que la presencia de GO provoca dispersión de luz extendiéndose hasta los 800 nm. Por el contrario, por el método de microondas hay mucho grafeno; *i*) ya que se obtiene una mayor cantidad (mayor rendimiento), *ii*) y que además se funcionaliza bien con el polímero, de esta Figura 50

se puede apreciar que la banda de absorción del copolímero coexiste con la del GO en una amplia región de absorción del espectro; característica ideal para ser empleado como material en celdas fotovoltaicas.

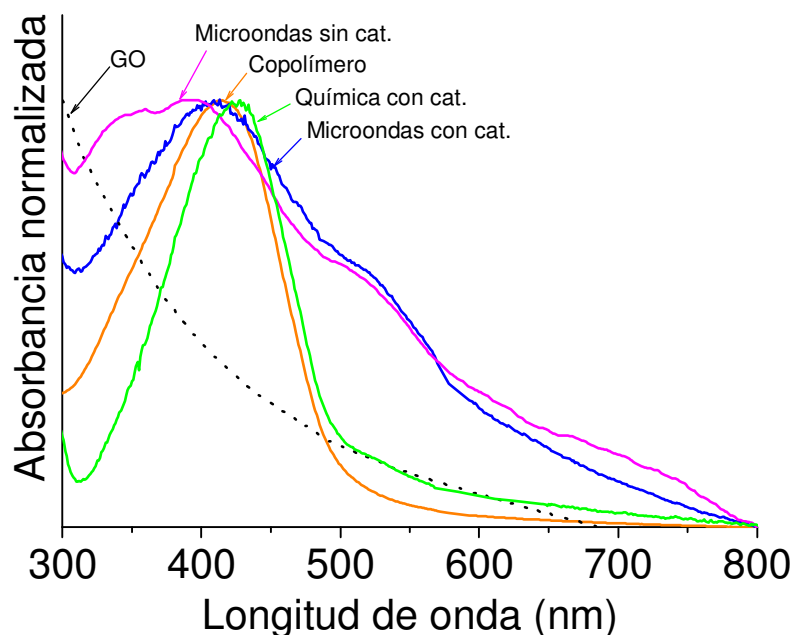


Figura 50. Espectros UV-Vis de grafeno modificado con octilamina (GO) y de GO-copolímero funcionalizado por los métodos descritos en cada curva.

Todos los compósitos presentan una banda ancha correspondiente a la absorción del polímero, que se sobrelapa con una línea base no planar debido a la dispersión del grafeno; muy parecida a la curva del grafeno (GO modificado con octilamina). Sin embargo, se pueden identificar diferencias sustanciales en la forma y posición del pico entre los tres compósitos. El espectro de los compósitos obtenidos por síntesis química y microondas en presencia de catalizador muestra un pico principal a 428 y 412 nm y un hombro alrededor de 525 nm, respectivamente. En el caso del sintetizado vía química, el pico principal (428 nm) tiene un ancho de banda y forma similar a la del polímero aunque con un desplazamiento de 13 nm hacía el rojo, lo que sugiere un aumento en la conjugación efectiva por la interacción con el GO. Cabe mencionar que el copolímero en particular, forma aglomerados una vez que es secado y dado que los compósitos fueron secados para su análisis, entonces atribuimos que la

espalda alrededor de 525nm es precisamente debido a aglomerados que no se han dispersado totalmente a pesar de la sonicación. El espectro del compuesto obtenido por microondas sin catalizadores presenta además dos bandas intensas a 354 y 392 y la espalda alrededor de 510 nm. Estas bandas se sobrelapan, por lo que no se puede calcular el HHBW, aunque sin embargo se puede apreciar que la anchura es mucho mayor a todas las demás muestras. Esto podría deberse a que la funcionalización se haya dado con diferentes pesos moleculares del polímero o generando estructuras supramoleculares por interacción π - π con diferente arreglo y por ende diferente conjugación efectiva. Si bien el máximo es a una longitud de onda menor a la del polímero, la brecha energética E_g , que toma en cuenta el inicio de la transición electrónica sugiere que es conjugado. La tendencia en conjugación, va en acuerdo con lo encontrado por Raman (triple enlace) en donde el copolímero muestra un aumento en la conjugación debido a su interacción con el GO. Si bien se puede funcionalizar el GO con el copolímero vía microondas con y sin catalizadores, sin embargo el empleo de catalizadores genera un comportamiento electrónico más homogéneo con el GO exhibiendo tanto el pico de absorción del copolímero como la del GO.

En la Tabla 8 se presentan todos los datos espectroscópicos de los diferentes materiales. En general, de los resultados anteriores, podemos concluir que el uso de microondas induce suficiente energía de activación para llevar a cabo la reacción en menor tiempo, ya que la onda electromagnética penetra entre las láminas del GO exfoliándolas y facilitando la reacción de esterificación.

Tabla 8. Propiedades ópticas de los diferentes materiales determinados en DMF.

Material	$\lambda_{\text{abs max}}$ (nm)	E_g (eV)	HHBW _{abs} (nm)	$\lambda_{\text{emis max}}$ (nm)	HHBW _{emis} (nm)	Φ (%)	$\Delta\eta$ (cm^{-1})
Copolímero	415	2.27	134	488	63	11.5	3663
Síntesis por microondas sin catalizador	392	1.55	b	479	97	8.0	4633
Síntesis por microondas con catalizador	412	1.59	b	488	69	9.8	3780
Síntesis química con catalizador	428	1.87	106	488	60	9.9	2872

7.5.9. Espectroscopia de Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Las muestras tanto del copolímero como de los compósitos se analizaron en el mismo equipo y bajo las mismas condiciones descritas en la sección 6.2. La Figura 51 muestra los espectros generales de cada una de las muestras, de igual manera en la Tabla 9 se muestra la composición química de las muestras determinada a partir del área bajo la curva de los picos fotoelectrónicos.

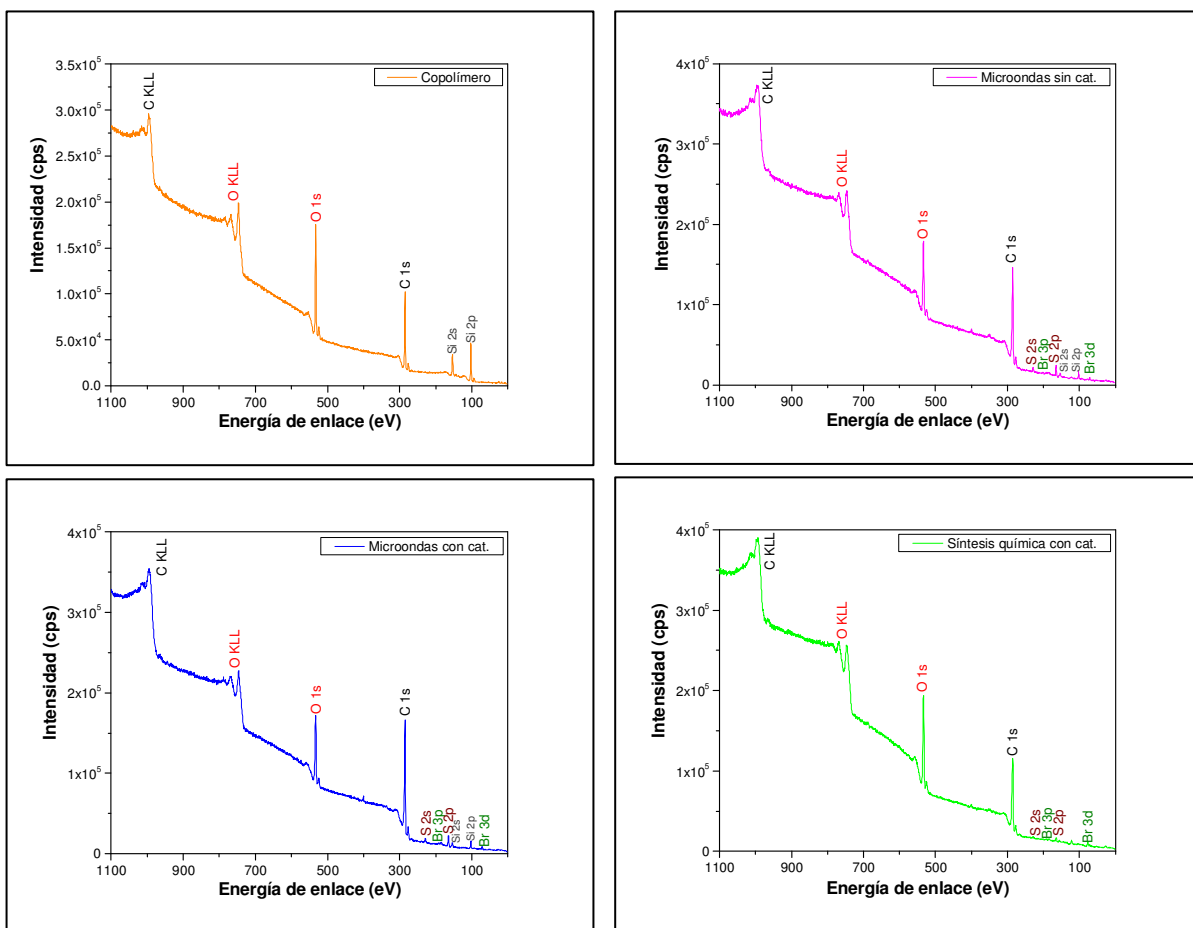


Figura 51. Espectros generales XPS para el copolímero y los compósitos GO-copolímero.

Tabla 9. Composición química de las muestras GO y GO-copolímero.

Descripción	C	O	S	Br
GO.	70.9	27.9	-	-
Copolímero.	66.4	33.6	-	-
Microondas sin catalizadores.	76.0	19.6	3.9	0.5
Microondas con catalizadores.	78.4	16.9	4.1	0.6
Síntesis química con catalizadores.	71.1	26.8	1.7	0.4

Los espectros del átomo de carbono para todas la muestras presentan principalmente el pico asociado a los enlaces C-C/C-H con otros componentes asociados a los enlaces C-O y C=O. Además se muestran las posiciones de los enlaces C-C y C-H sp^3 y sp^2 asignados en 284.5-285.0 eV, los enlaces C-OH en 286.5 eV, C=O y O=C-OH en 288.5 eV y C-C=O y O=C=O (CO₂) en 291.0-292.0 eV ⁸⁷⁻⁹⁰. Los espectros del oxígeno tanto del copolímero como de los compósitos muestran las posiciones de los enlaces C=O, C-O y C-O-C en 531.2 eV, 532.6 eV y 535.1 eV^{87,88}, respectivamente.

En la Figura 52 se muestra la señal en 284.5 eV que puede ser atribuida a las energías de enlace del C-C asociada a la parte alifática (espectro a la izquierda) y la señal en 532.6 eV al enlace C-O (espectro a la derecha) en el copolímero, respectivamente.

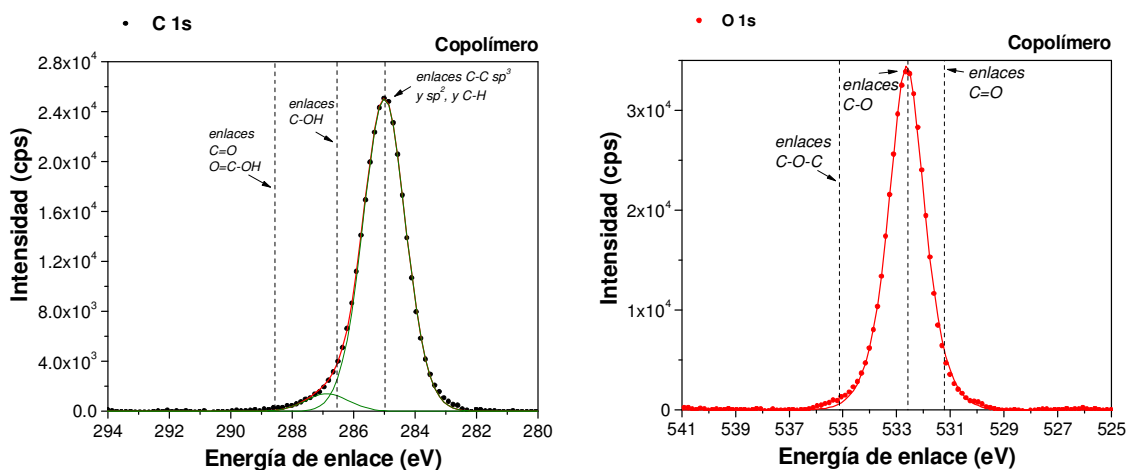


Figura 52. Espectros de los átomos de carbono y oxígeno en el copolímero.

En la Figura 53 se hace una comparación entre los espectros de carbono y oxígeno presentes en el GO y en el compuesto obtenido por vía microondas sin el uso de catalizadores, en el espectro del átomo de oxígeno (inferior derecho) en el compuesto se puede observar la señal en 532.6 eV, energía asociada al enlace C-O-C, la cual no se aprecia en el espectro del copolímero (ver Figura 52) lo que sugiere que la funcionalización se llevo a cabo entre el GO y el copolímero.

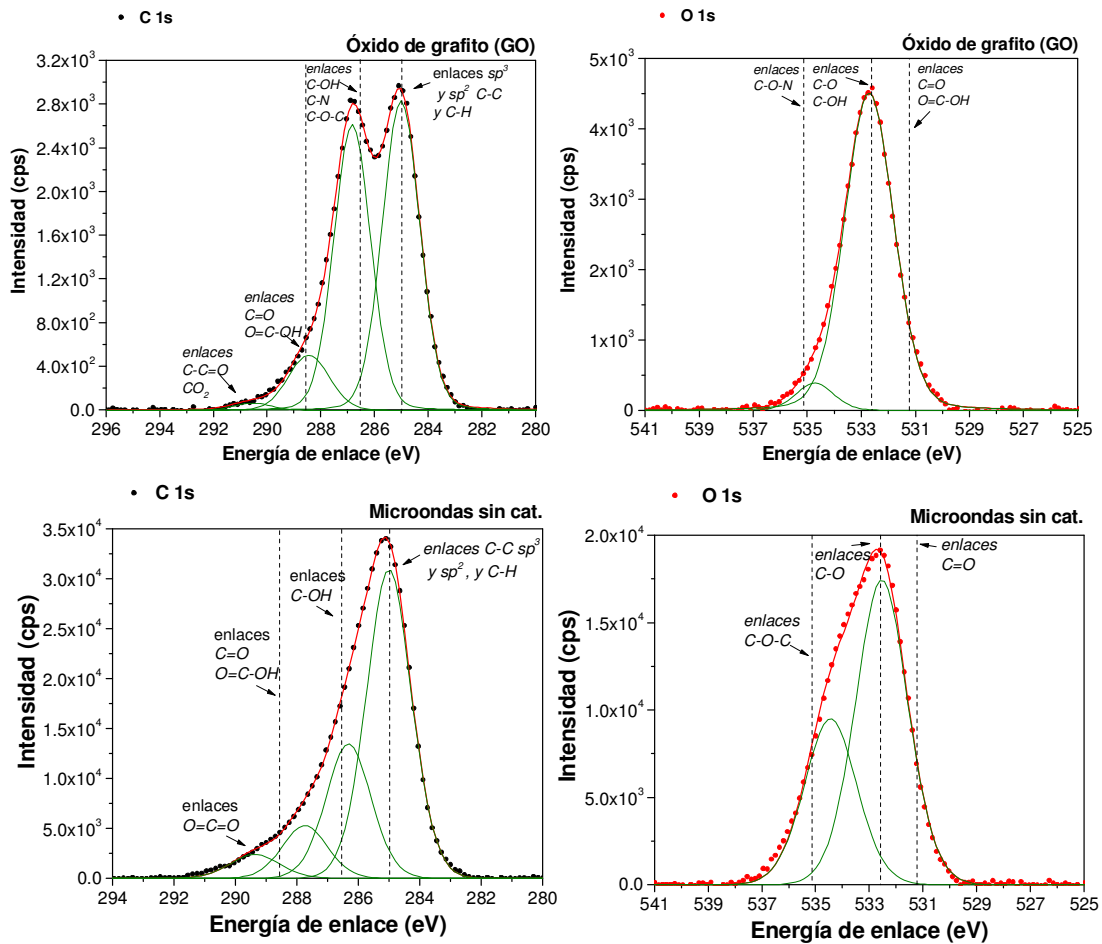


Figura 53. Espectros de los átomos de carbono y oxígeno en el GO y en el compuesto obtenido por microondas sin catalizadores.

En cuanto al compuesto obtenido por microondas usando catalizadores, la Figura 54 presenta los espectros de los átomos de carbono y oxígeno en el GO y en el compuesto mencionado, donde podemos hacer el mismo análisis que en la Figura 53, en el espectro del oxígeno para el GO no se observa tan intensa la señal en 535 eV asociada a los enlaces C-O-C y en el espectro del compuesto podemos observar tal señal lo que nos sugiere que se llevó a cabo la funcionalización entre el GO y el copolímero.

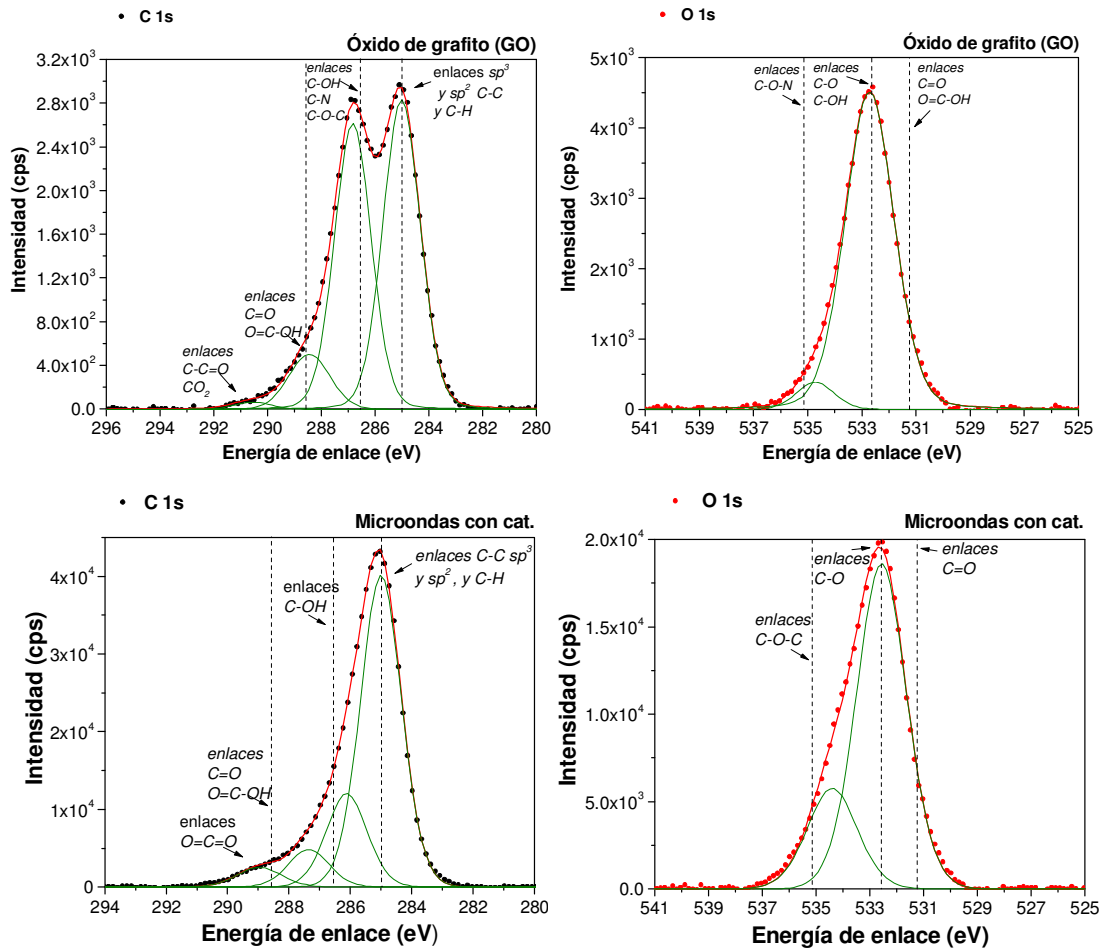


Figura 54. Espectros de los átomos de carbono y oxígeno en el GO y en el compuesto obtenido por microondas con catalizadores.

La Figura 55 presenta los espectros de los átomos de carbono y oxígeno en el GO y en el compuesto obtenido por el método químico, al igual que en las Figuras 53 y 54, en el espectro del oxígeno para el GO y en el copolímero (ver Figura 52) no se observa la señal en 535 eV asociada a los enlaces C-O-C, y en el espectro del compuesto si se observa lo que nos sugiere que se llevó a cabo la funcionalización entre el GO y el copolímero.

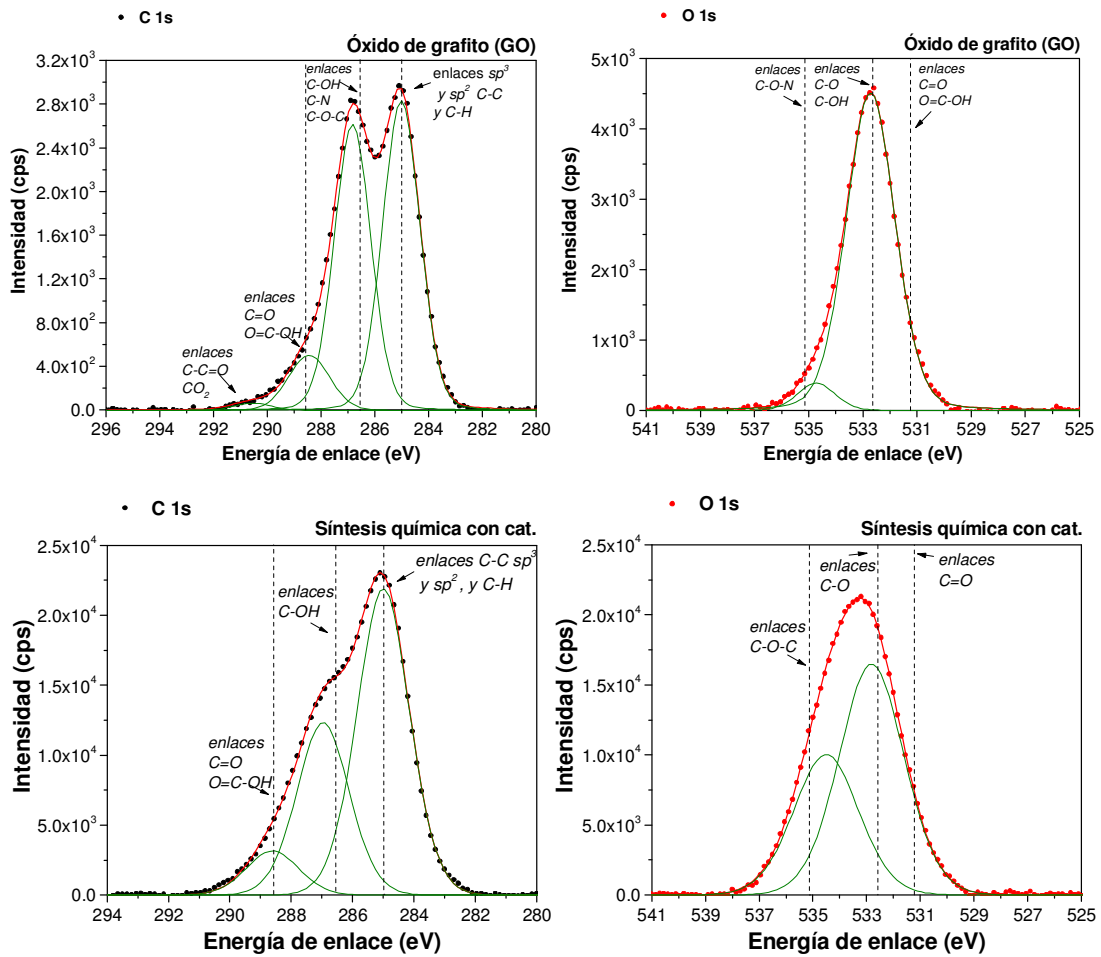


Figura 55. Espectros de los átomos de carbono y oxígeno en el GO y en el compuesto obtenido por el método químico con catalizadores.

8. Conclusiones

- Se llevó a cabo la síntesis de la molécula bis(colesterol) malonato a través de una reacción de esterificación entre el ácido malónico y el colesterol, empleando DCC como agente deshidratante y DMAP como catalizador. El análisis por RMN nos permitió comprobar la estructura molecular esperada principalmente por la señal que aparece a 3.3 ppm correspondiente a los protones pertenecientes al malonato, así como por el resto de los protones de los colesterilos.
- Se sintetizó la molécula (9-nonanol) 2,5-dibromobenzoato y se caracterizó por ^1H y ^{13}C RMN. Se corroboró la estructura de la molécula por seguimiento de los desplazamientos característicos que sufre la cadena alifática después de la reacción como son: a 25.78-29.39 ppm del anillo bencénico y a 135.43, 135.80 ppm.
- Se sintetizó el monómero (9-nonanol) 2,5-dietinilbenzoato y se caracterizó por ^1H y ^{13}C RMN. La espectroscopia IR nos permitió observar claramente las señales de vibración del grupo $-\text{OH}$ en 3375 cm^{-1} , del $\text{C}=\text{O}$ en 1730 cm^{-1} , del $-\text{C}-\text{Br}$ en 1027 cm^{-1} ; mientras que las vibraciones del triple enlace $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ en 3294 cm^{-1} y $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-$ en 2104 cm^{-1} , flexión $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ en 644 cm^{-1} , respectivamente.
- Se logró polimerizar el monómero (9-nonanol) 2,5-dietinilbenzoato y el 5,5'-dibromo-2,2'-bitiofeno mediante la reacción de condensación de Sonogashira. En el espectro de ^1H -RMN se observaron señales amplias y poco definidas debido al peso molecular, sin embargo se lograron apreciar las dos señales del benzoato en 8.11 y 7.59 ppm, y las señales del tiofeno en 7.5-7 ppm. En la región alifática, se observó en 4.38 ppm los protones α al grupo éster, en 3.61 ppm los protones α al grupo hidroxilo, 1.82 ppm los protones β al grupo éster, en 1.53 ppm los protones β al grupo hidroxilo y en 1.28 ppm los metilenos de la cadena alifática.
- Por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) se determinó que el peso molecular promedio del copolímero fue de 11,006 Daltons, con una polidispersidad de 2.24.
- Mediante el método de Hummers, se logró la oxidación del grafito, dando como resultado la inclusión de distintos grupos funcionales ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$) sobre la parte basal y la periferia de las hojas de grafeno, lo cual se comprobó inicialmente empleando la técnica de DRX donde se observó el desplazamiento del pico de

difracción típico del grafito de 26.2° a 13.88° en la escala 2θ , correspondiendo un incremento en el espacio interlamilar de 3.40 \AA (grafito) a 6.38 \AA (del GO).

- Se llevaron a cabo distintos tipos de reacciones tales como esterificación, amidación y cicloadición sobre los grupos funcionales en las hojas de óxido de grafeno.
- Se logró comprobar que las reacciones se llevaron a cabo, ya que se pudo observar un desplazamiento del pico de difracción del GO, debido al incremento en las distancias entre las hojas de grafeno dependiendo de la molécula con la que se funcionalizó, así también por XPS se corroboró que la cantidad de átomos de carbono en el GO aumenta y los de oxígeno disminuyen por efecto y en acuerdo a los nuevos sustituyentes.
- Por espectroscopia Raman se obtuvieron las señales típicas correspondientes a las vibraciones de la banda G en 1585 cm^{-1} relacionada con los carbonos sp^2 y la banda D en 1336 cm^{-1} característica de los defectos y desorden en las láminas del GO (carbonos sp^3) funcionalizado.
- Se logró funcionalizar el GO con un copolímero π -conjugado mediante una reacción de esterificación. El compuesto formado se caracterizó por espectroscopia Raman observándose un desplazamiento de las bandas relacionadas con el polímero, como son la banda del triple enlace que pasa de 2184 cm^{-1} a 2159 cm^{-1} , y las bandas del doble enlace pasan de 1448 cm^{-1} a 1424 cm^{-1} .
- Empleando el método de reacciones químicas asistidas por microondas se logró reducir el tiempo de reacción de 72 horas a 1.5 horas. Sin embargo, lo más importante es que el copolímero presenta un incremento en la conjugación cuando la reacción GO + copolímero se lleva a cabo vía microondas. Este incremento en la conjugación (triple enlace a menos longitud de onda) es una clara señal de la interacción del copolímero con el GO, debido a una mayor deslocalización de electrones. En principio siendo el copolímero donador de electrones y el GO atractor de electrones, debería haber un efecto de transferencia de energía en el estado excitado del copolímero al GO. No obstante, para determinar si esta transferencia de energía es de cargas o electrones, hace falta experimentación fotofísica complementaria, la cual queda fuera del alcance del proyecto.

- Las propiedades ópticas del polímero mediante su análisis por UV-vis se observó una banda intensa de 300-420 nm, con una λ_{abs} máxima en 414 nm debido a la transición HOMO – LUMO de la cadena conjugada.
- En cuanto a las propiedades ópticas de los compósitos, la presencia de GO provoca la dispersión de luz extendiéndose hasta los 800 nm, las bandas de absorción del copolímero y del GO coexisten en una amplia región del espectro, lo cual es una característica que se busca para su aplicación en celdas fotovoltaicas.
- El uso de microondas genera suficiente energía de activación para llevar a cabo la reacción en menor tiempo, además de exfoliar las hojas de GO facilitando las reacciones de esterificación con polímeros rígidos conjugados.

9. Referencias

- ¹ *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*; William D. Callister; Reverté; **1996**.
- ² *Materials Science and Engineering: An Introduction*; William D. Callister; John Wiley & Sons; **2007**.
- ³ Shirakawa H., Louis E.J., McDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J., *Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 578.
- ⁴ Chiang C.K., Fincher C.R., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S.C., MacDiarmid A.G., *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098.
- ⁵ *Química y Sociedad: Un binomio Positivo*, Ministerio de Educación, **2005**, España.
- ⁶ Lemmer U., Vacar D., Moses D., Heeger A.J., *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 3007.
- ⁷ Vahlenkamp T., Wegner G., *Macromolecules Chem. Phys.*, **1994**, 195, 1933.
- ⁸ Arias-Marin E., Arnault J.C., Guillon D., Maillou T., Le Moigne J., Geffroy B., Lorin A., Nunzi J.M., Rosilio A., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2001**, 598.
- ⁹ Pearson D.L., Schumm J.S., Tour J.M., *Macromolecules*, **1994**, 27, 2348.
- ¹⁰ Vetenskapsakademien K., *The Royal Swedish Academy of Science*, **2000**, Stockholm.
- ¹¹ Schwartz B.J., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2003**, 54, 141-172.
- ¹² Kraft A., Gramisdale A.C., Holmes A.B., *Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 402- 428.
- ¹³ Braun D., Heeger A.J., *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 58, 1982-1984.
- ¹⁴ Gustafsson G., Cao Y., Treacy G.M., Flavetter F., Colinari N., Heeger A.J., *Nature*, **1992**, 357, 477-479.
- ¹⁵ Friend R.H., Gymer R.W., Holmes A.B., Burroughes J.H., Marks R.N., et al., *Nature*, **1999**, 397, 121-128.

-
- ¹⁶ Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., et al., *Nature*, **1990**, 347, 539-541.
- ¹⁷ Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J.C., *Adv. Funct. Mater*, **2001**, 11, 15-26.
- ¹⁸ Huitema H.E.A., Gelinck G.H., Van der Putten P.H., Kujik K.E., Hart C.M., et al., *Nature*, **2001**, 414, 559.
- ¹⁹ McGehee M.D., Heeger A.J., *Advanced Materials*, **2000**, 12 (22), 1655-1668.
- ²⁰ Joachim C., Gimzewky J.K., Aviram, A., *Nature*, **2000**, 408, 541.
- ²¹ Hotta S., Waragai K., *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 896.
- ²² Remmers M., Schulze M., Wegner G., *Macromol. Rapid Commun.*, **1996**, 17, 239.
- ²³ Scherf U., Mullen K., *Synthesis*, **1992**, 1, 23.
- ²⁴ Nierengarten J. F., Gros M., Hadziioannou G., *Chem. Phys. Chem.*, **2002**, 124.
- ²⁵ Bunz U.H.F., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1605.
- ²⁶ Lakmikantham M.V., Vartikar J., Kwan Y. J., Chava M., Huang W., MacDiarmid A., *Polym. Prepr.*, **1983**, 24, 75.
- ²⁷ Jones L., Schumm S., Tour J.M., *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 1388.
- ²⁸ Igner E., Ter O.I., Simmonds D.J., Whiting M.C., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1987**, 2447.
- ²⁹ Xu F., Moore J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1354.
- ³⁰ Moroni M., Le Moigne J., Luzzati S., *Macromolecules*, **1994**, 27, 562.
- ³¹ Weder C., Wrighton M.S., *Macromolecules*, **1996**, 29, 5157.
- ³² Arias-Marin E., Tesis doctoral, Université Louis Pasteur, **2000**.
-

-
- ³³ *Handbook of Conducting Polymers. Conjugated Polymers-Theory Synthesis Properties and Characterization.*, Skotheim T.A., Reynolds J.R., CRC Press, 3a. edición, **2007**.
- ³⁴ Torsi L., Tafuri A., Cioffi N., Gallazzi M.C., Sassella A., Sabbatini L., Zambonin P.G., *Sens. Actuat. B Chem. B*, **2003**, 93 (1–3), 257–262.
- ³⁵ Andersson, M.R., Thomas O., Mammo W., Svensson M., Theander M., O. Inganas. *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9(9), 1933–1940.
- ³⁶ McQuade, D.T., A.E. Pullen, and T.M. Swager, *Chem. Rev.*, **2000**, 100 (7), 2537–2574.
- ³⁷ Liu, J., T. Tanaka, K. Sivula, A.P. Alivisatos, and J.M.J. Frechet., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (21), 6550–6551.
- ³⁸ Huang, X.; Yin, Z.; Wu, S.; Qi, X.; He, Q.; Zhang, Q.; Yan, Q.; Boey, F.; Zhang, H., *Small* **2011**, 7 (14), 1876-902.
- ³⁹ Wallace P.R., *Phys Rev.*, **1947**, 71,622–634.
- ⁴⁰ Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., *Science*, **2004**, 306, 666–669.
- ⁴¹ Landau L.D., Lifshitz E.M., *England: Pergamon Press*, **1980**.
- ⁴² Mermin N.D., *Phys. Rev.*, **1968**, 176, 250–254.
- ⁴³ Potts R.J., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Ruoff R.S., *Polymer*, **2010**, 52, 1350-1375.
- ⁴⁴ Geim A.K., Novoselov K.S., Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology, University of Manchester, Oxford Road M13 9PL, United Kingdom.
- ⁴⁵ Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S.I., Seal S., *Progress in Materials Science*, **2011**, 56, 1178-1271.
- ⁴⁶ Slonczewski J.C., Weiss P.R., *Phys. Rev.*, **1958**, 109-272.
- ⁴⁷ Neto A.C., Guinea F., Peres N.M., Novoselov K.S., Geim A.K., *Rev. Mod. Phys.*, **2009**, 81, 109-162.

-
- ⁴⁸ Neto A.C., Guinea F., Peres N.M.R., *Phys. World*, **2006**, 19(11), 33-37.
- ⁴⁹ Geim A.K., Novoselov K.S., *Nature Mater.*, **2007**, 6, 183.
- ⁵⁰ Kuila T., Bose S., Mishra A.K., Khanra P., Ki N.H., Lee J.H., *Progress in Materials Science*, **2012**, 57, 1061–1105.
- ⁵¹ Geim A.K., *Physics Today*, **2007**.
- ⁵² Nemes-Incze P., Osvatha Z., Kamarasb K., Biro L.P., *Carbon*, **2008**, 46,1435–1442.
- ⁵³ Gupta A., Chen G., Joshi P., Tadigadapa S., Eklund P.C., *Nano Lett.*, **2006**, 2667–73.
- ⁵⁴ Kuilla T., Bhadra S., Yao D., Kim N.H., Bose S., Lee J.H., *Progress in Polymer Science*, **2010**, 35, 1350-1275.
- ⁵⁵ Loh K.P., Bao Q., Ang P.K., Yang J., *J Mater Chem.*, **2010**, 20,2277–89.
- ⁵⁶ Marcano et al., *ACS NANO*, 4 (8),4806-4814.
- ⁵⁷ Li D., Muller M.B., Gilje S., Kaner R.B., Wallac G.G., *Nat. Nanotechnol.*, **2007**, 3,101–105.
- ⁵⁸ Park S., Ruoff R.S., *Nat nano*, **2009**, 217-224.
- ⁵⁹ Eizenberg M., Blakely J.M., *Surf. Sci.*, **1979**, 82, 228–236.
- ⁶⁰ Aizawa T., Souda R., Otani S., Ishizawa Y., Oshima C., *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, 64,768–771.
- ⁶¹ Novoselov K. S., et al., *Science*, **2004**, 306, 666–669.
- ⁶² Lu X., Yu M., Huang H., Rouff R.S., *Nanotech.*, **1990**, 10, 269–272.
- ⁶³ Berger C. et al., *Science*, **2006**, 312,1191–1196.
- ⁶⁴ Yury Gogotsi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 2509–2510
- ⁶⁵ Sun Z., James D. K.; Tour J. M., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 2425–2432.
- ⁶⁶ Resser V., Heon M., Gogotsi, Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, 21, 810–833.

-
- ⁶⁷ Lotya M., Hernandez Y., King P. J., Smith R. J., Nicolosi V., Karlsson L. S., Blighe F. M., De S., Wang Z., McGovern I. T., Duesberg G. S., Coleman J. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131,3611–3620.
- ⁶⁸ Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., Ruoff R., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 228–240.
- ⁶⁹ Brodie B. C., *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1859**, 14, 249–259.
- ⁷⁰ Staudenmaier L., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1898**, 31, 1481–1487.
- ⁷¹ Hummers W.S., Offeman R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80,1339.
- ⁷² Kovtyukhova N.I., Ollivier P.J., Martin B.R., Mallouk T.E., Chizhik S.A., Buzaneva E.V., Gorchinskiy A.D., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 771 -778.
- ⁷³ Rodríguez-González J. Alberto, Ávila-Orta Carlos A., Ziolo Ronald F., Centro de Investigación en Química Aplicada, **2011**.
- ⁷⁴ Buchsteiner A., Lerf A., Pieper J.R., *Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110 (45), 22328-22338.
- ⁷⁵ Hontoria-Lucas C., López-Peinado A., López-González J., Rojas-Cervantes M., Martín-Aranda R., *Carbon*, **1995**, 33,1585–1592.
- ⁷⁶ Paredes J.I., Villar-Rodil S., Martínez-Alonso A., Tascon J.M.D., *Langmuir*, **2008**, 24, 10560.
- ⁷⁷ He H., Klinowski J., Forster M., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 287, 53–56.
- ⁷⁸ Uhl F., Wilkie C., *Polym. Degrad. Stab.*, **2004**, 84, 215–226.
- ⁷⁹ Stankovich S., Piner R., Chen X., Wu N., Nguyen S., Ruoff R.S., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 155–158.
- ⁸⁰ Lee D.W., et al., *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 5723–5728.
- ⁸¹ Hofmann U., Frenzel A., Csalan E., *Liebigs Ann. Chem.*, **1934**, 510, 1–41.
-

-
- ⁸² Ruess G., *Monatsh. Chem.*, **1947**, 76, 381–417.
- ⁸³ Scholz W., Boehm H. P.Z., *Anorg. Allg. Chem.*, **1969**, 369, 327–340.
- ⁸⁴ Lerf A., He H., Forster M., Klinowski J.J., *Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 4477–4482.
- ⁸⁵ Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., et al., *Carbon*, **2007**, 45, 1558.
- ⁸⁶ Bourlinos A.B., Gournis D., Petridis D., Szabó T., Szeri A., Dékány I., *Langmuir*, **2003**, 19, 6050-6055.
- ⁸⁷ Wu Z.S., Ren W., Gao L., Liu B., Jiang C., Cheng H.M., *Carbon*, **2009**, 47, 493–499.
- ⁸⁸ Zhang J., Yang H., Shen G., Cheng P., Zhang J., Guo S., *Chem Commun.*, **2010**, 46, 1112–1114.
- ⁸⁹ Stankovich S., Piner R. D., Nguyen, S. T., Ruoff R. S., *Carbon*, **2006**, 44, 3342–3347.
- ⁹⁰ Szabo T., Berkesi O., Forgo P., Josepovits K., Sanakis Y., Petridis D, et al., *Chem Mater.*, **2006**, 18, 2740–2749.
- ⁹¹ Nethravathi C., Rajamathi M., *Carbon*, **2008**, 46, 1994–1998.
- ⁹² Si Y., Samulski E.T., *Nano Lett.*, **2008**, 8.
- ⁹³ Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.B., *Chem. Rev.*, **2010**, 110,132–145.
- ⁹⁴ Casiraghi C., Pisana S., Novoselov K. S., Geim A. K., Ferrari A. C., *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 91.
- ⁹⁵ Ferrari A. C., *Solid State Commun.*, **2007**, 143, 47.
- ⁹⁶ Calizo I., Balandin A. A., Bao W., Miao F., Lau C. N., *NanoLett.*, **2007**, 7, 2645.
- ⁹⁷ Gupta A., Chen G., Joshi P., Tadigadapa S., Eklund P. C., *Nano Lett.*, **2006**, 6, 2667.
- ⁹⁸ Wang Y.Y., Ni Z.H., Yu T., Shen Z.X., Wang H.M., Wu Y.H., et al., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 10637–40.
-

-
- ⁹⁹ Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., *Nature*, **2006**, 442,282–286.
- ¹⁰⁰ Hernandez Y. et al., *Nature Nanotech.*, **2008**, 3, 563–568.
- ¹⁰¹ Dikin D. A. et al., *Nature*, **2007**, 448, 457–460.
- ¹⁰² Park S. et al., *ACS Nano*, **2008**, 2,572–578.
- ¹⁰³ Ramanathan T. et al., *Nature Nanotech.*, **2008**, 3, 327–331.
- ¹⁰⁴ Blake P. et al., *Nano Lett.*, **2008**, 8, 1704–1708.
- ¹⁰⁵ Park S., Ruoff R.S., *Nature nanotechnology*, **2009**, 4, 219-224.
- ¹⁰⁶ Xu Y., Liu Z., Zhang X., Wang Y., Tian J., Huang Y., et al., *Adv. Mater.*, **2009**, 21,1275.
- ¹⁰⁷ Liu Z-B., Xu Y-F., Zhang X-Y., Zhang X-L., Chen Y-S., Tian J-G., *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113,9681.
- ¹⁰⁸ Liu Z., Robinson J.T., Sun X., Dai H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130,10876.
- ¹⁰⁹ Mohanty N., Berry V., *Nano Lett.*, **2008**, 8,4469.
- ¹¹⁰ Yang H., Shan C., Li F., Han D., Zhang Q., Niu L., *Chem Commun.*, **2009**, 3880.
- ¹¹¹ Veca L.M., Lu F., Meziani M.J., Cao L., Zhang P., Qi G., et al., *Chem. Commun.*, **2009**, 2565.
- ¹¹² Yang Y., Wang J., Zhang J., Liu J., Yang X., Zhao H., *Langmuir*, **2009**, 25, 11808.
- ¹¹³ Giyogi S., Bekyarova E., Itkis M.E., McWilliams J.L., Hamon M.A., Haddon R.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7720.
- ¹¹⁴ Liu Y., Zhou J., Zhang X., Liu Z., Wan X., Tian J., Wang T., Chen Y., *Carbon*, **2009**, 47, 3113.
- ¹¹⁵ Melucci M., Treossi E., Ortolani L., Giambastiani G., Morandi V., Klar P., Casiraghi C., Samori P., Palermo V. J., *Mater. Chem.*, **2010**, 20, 9052.
-

-
- ¹¹⁶ Wang S., Chia P.J., Chua L.L., Zhao L.H., Png R.Q., Sivaramakrishnan S., et al., *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 3440.
- ¹¹⁷ Lidström P., Tierney J., Wathey B., Westman J., *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9225-9283.
- ¹¹⁸ Hu H., Wang X., Wang J., Liu F., Zhang M., Xu C., *Applied Surface Science*, **2011**, 257, 2637-2642.
- ¹¹⁹ Carballido Reboredo M. R., Tesis Doctoral, Universidad Santiago de Compostela, **2007**.
- ¹²⁰ Vanderhoff, J. W. US Pat. 1969 3432413
- ¹²¹ Gedye R., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisera L., Laberge L., Rousell J., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 279-282.
- ¹²² Giguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M., Majetich G., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 4945-4948.
- ¹²³ Nüchter M., Ondruschka B., Tied A., Lautenschläger W., *Chem. Eng. Technol.*, **2003**, 26 (12), 1207-1216.
- ¹²⁴ Wiesbrock F., Hoogenboom R., Schubert U.S., *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, 25, 1739-1764.
- ¹²⁵ Bogdal D., Penczek P., Pielichowski J., Prociak A., *Adv. Polym. Sci.*, **2003**, 163, 193.
- ¹²⁶ Lidström P., Tierney J., Wathey B., Westman J., *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9225.
- ¹²⁷ Neas E. D., Collins M. J., Kingston H. M., Jassie L. B., *ACS*, **1988**, cap.2, 7-32.
- ¹²⁸ Hoogenboom R., Schubert U. S., *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28, 368-386.
- ¹²⁹ Gabriel C., Gabriel S., Grant E.H., Halstead B. S. J., Mingos D. M. P., *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 213.
- ¹³⁰ Lidström P. et al., *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9225-9283.
- ¹³¹ Strauss C. R., Trainor R. W., *Aust. J. Chem.*, **1995**, 48, 1665.

-
- ¹³² Langa F., De la Cruz P., De La Hoz A., Díaz-Ortiz A., Díez-Barra E., *Comtemp. Org. Synth.*, **1997**, 4, 373.
- ¹³³ Laurent R., Laporterie A., Dubac J., Berlan J., Lefeuvre S., Audhuy M. J., *Org Chem.*, **1992**, 57, 7099.
- ¹³⁴ Stadler A., Kappe C. O. J., *Chem. Soc.*, **2000**, 2,136.
- ¹³⁵ Jun C. H., Chung J. H., Lee D. Y., Loupy A., Chatti S., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 4803-4805.
- ¹³⁶ Loupy A., Perreus L., Liagre M., Burle K., Moneuse M., *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73,161-166.
- ¹³⁷ Gedye R. N., Smith F. E., West-Away K. C., *Can. J. Chem.*, **1998**, 66, 17-26.
- ¹³⁸ Perreux L., Loupy A., *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9199-9223.
- ¹³⁹ Haggin J., *Chem. Eng. News*, **1996**, 74(23), 38.
- ¹⁴⁰ Casumano J. A., *J. Chem. Educ.*, **1995**, 72, 959.
- ¹⁴¹ Collins T. J., *J. Chem. Educ.*, **1995**, 72, 965.
- ¹⁴² Tebo P. V., *Chem. Tech.*, **1998**, 28(3), 8.
- ¹⁴³ Strauss C. R., Scott J. L., *Chem. Ind. (London)*, **2001**, 610.
- ¹⁴⁴ Strauss C. R., *Aust. J. Chem.*, **1999**, 52, 83.
- ¹⁴⁵ Loupy A., Bram G., Sansoulet J., *New J. Chem.*, **1992**, 16, 233.
- ¹⁴⁶ Loupy A., Petit A., Hamelin J., Texier-Boullet F., Jacquault P., Mathé D., *Synthesis*, **1998**, 1213-1234.
- ¹⁴⁷ Varma R. S., *Green Chem.*, **1999**, 1, 43.
- ¹⁴⁸ Stadler A., Kappe C. O.J., *Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2000**, 2, 1363.
-

-
- ¹⁴⁹ Vidal T., Petit A., Loupy A., Gedye R. N., *Tetrahedron*, **2000**, 56, 5473.
- ¹⁵⁰ Abramovitch R. A., *Org. Prep. Proced. Int.*, **1991**, 23, 683.
- ¹⁵¹ Bose A. K., Manhas M. S., Banik B. K., Robb E. W., *Res. Chem. Intermed.*, **1994**, 20, 1.
- ¹⁵² Banik B. K., Manhas M. S., Kaluza Z., Barakat K. J., Bose A. K., *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 3603.
- ¹⁵³ Bose A. K., Manhas M. S., Ghosh M., Shah M., Raju V. S., Bari S. S., Newaz S. N., Banik B. K., Chaudhary A. G., Baraket K. J., *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 6968.
- ¹⁵⁴ Banik B. K., Manhas M. S., Newaz S. N., Bose A. K., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1993**, 3, 2363.
- ¹⁵⁵ Williams A.T.R., Winfield S.A., Miller J.N., *Analyst*, **1983**, 108, 1067-1071.
- ¹⁵⁶ Lee D.W., Seo J.W., Felix L.L., Cole J. M., Barnes C.H.W., *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 5723-5728.
- ¹⁵⁷ Neises B., Steglich W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1978**, 17, 522-524.
- ¹⁵⁸ "Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Estructure", Smith B.M., March J., 5a. Edición, *Wiley Intersciences*, **1985**, 353, 485, 488, 489, 1337, New York.
- ¹⁵⁹ Arias E., Moggio I., Torres R., Ziolo R.F., Maldonado J.L., Green K., Cooper T.M., Wicks G., Rebane A., Drobizhev M., Makarov N.S., Ottonelli M., Dellepiane G., *European Journal of Organic Chemistry*, **2013**, 5341-5352.
- ¹⁶⁰ Moggio I., Alloisio M., Cravino A., Comoretto D., Piaggio P., Musso G.F., Garbarino G., Cuniberti C., Dell'Erba C., Dellepiane G., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1998**, 2, 2249-2254.
- ¹⁶¹ Li H., Powell D. R., Hayashi R. K., West R., *Macromolecules*, **1998**, 31, 52.
- ¹⁶² James P. V., Sudeep P. K., Suresh C. H., Thomas K. G., *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 4329.

-
- ¹⁶³ Castruita G., García V., E. Arias E., Moggio I., Ziolo R., Ponce A., González V., Haley J.E., Flikkema J.L., Cooper T., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 3770-3780.
- ¹⁶⁴ *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Berlman I. B., Academic Press: London, 2a. edición, **1971**, New York.
- ¹⁶⁵ James P.V., Sudeep P.K., Suresh C.H., Thomas K.G., *J. Phys. Chem. A.*, **2006**, 110, 4329.
- ¹⁶⁶ Yang Q., Pan X., Clarke K., Li K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, 51, 310–317.
- ¹⁶⁷ Wang H.X., Wang Q., Zhou K.G., Zhang H.L., *Small*, **2013**, 9 (8), 1266–1283.
- ¹⁶⁸ Yumitori S., *Journal of Materials Science*, **2000**, 35, 139-146.
- ¹⁶⁹ Yang D. et al., *Carbon*, **2009**, 47(1), 145-152.
- ¹⁷⁰ Dreyer D.R. et al., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39(1), 228-240.
- ¹⁷¹ Ray S.C. et al., *Diamond and Related Materials*, **2011**, 20(3), 449-453.