UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

“Síntesis y caracterización de óxido de grafito funcionalizado con derivados y análogos de *o*-fenilendiamina. Obtención de bencimidazoles”

IDONEA COMUNICACIÓN DE RESULTADOS QUE PARA OBTENER EL GRADO EN:

MAESTRA EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

I. Q. MARÍA VICTORIA BARRERA PASCUAL

DIRECTOR:

Dr. HUMBERTO CERVANTES CUEVAS

México D.F.

Marzo 2016

El presente proyecto se realizó en el laboratorio de Síntesis Orgánica del área de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana bajo la Dirección del Doctor Humberto Cervantes Cuevas.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURA	6
LISTA DE TABLAS	10
LISTA DE ESQUEMAS	11
SIMBOLOS Y NOMENCLATURA	12
AGRADECIMIENTOS	16
RESUMEN	19
ABSTRACT	21
1. INTRODUCCIÓN	24
1.1 Carbón y sus formas alotrópicas.....	24
1.2 Óxido de Grafito (OG)	27
1.3 Estructura del Óxido de Grafito (OG)	29
1.4 Funcionalización Covalente del Óxido de Grafito	32
2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	34
2.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).....	34
2.1.1 Tipos de vibraciones moleculares	34
2.1.2 Espectros de Infrarrojo.....	35
2.1.3 Frecuencias de Absorción.....	36
2.2 Espectroscopía Raman	38
2.2.1 Teoría de la espectroscopía Raman	38
2.2.2 Interpretación de los Espectros Raman	39
2.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	41
2.3.1 Ley de Bragg.....	41
2.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	42
2.4.1 Resonancia Magnética Nuclear de ^1H.....	42
2.4.2 Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C.....	43
2.5 Análisis Térmico.....	45
2.5.1 Método Termogravimétrico.....	45
2.5.2 Análisis Térmico Diferencial (TDA)	45
2.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	47

2.7	Voltamperometría Cíclica (VC).....	48
2.7.1	Celda de tres electrodos.....	50
3.	JUSTIFICACIÓN.....	52
4.	OBJETIVOS	54
4.1	OBJETIVO GENERAL.....	54
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	54
5.	MATERIALES Y REACTIVOS.....	56
6.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	61
6.1	Metodología para la obtención de 2,3-diaminopiridina (2,3DAPy)	61
6.1.1	Síntesis de 2-amino-5-bromopiridina (2).....	62
6.1.2	Síntesis de 2-amino-5-bromo-3-nitropiridina (3)	62
6.1.3	Síntesis de 2,3-diaminopiridina (2,3DAPy).....	63
6.2	Síntesis de N-(2-piridinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPy).	63
6.3	Metodología para la obtención de N-(2-Pirimidinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPym). 64	
6.3.1	Síntesis de N-(2-pirimidinil)-2-nitrofenilánilina (3)	64
6.3.2	Síntesis de N-(2-pirimidinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPym)	64
6.4	Síntesis de Bencimidazoles disustituidos (Bz _A -Bz _C).....	65
6.5	Oxidación de grafito para la obtención de (OG)	66
6.6	Óxido de grafito funcionalizado covalentemente (OGF)	67
6.7	Voltamperometría Cíclica (VC).....	68
6.8	Condiciones Generales de Trabajo	69
6.8.1	Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	69
6.8.2	Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)	69
6.8.3	Raman	69
6.8.4	Difracción de Rayos X (DRX).....	69
6.8.5	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	70
6.8.6	Análisis Termogravimétrico (ATG).....	70
6.8.7	Voltamperometría Cíclica (VC).....	70
7.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	72
7.1	Moléculas Orgánicas [MO].....	72

7.1.1	2,3-diaminopiridina (2,3DAPy).....	72
7.1.2	N-(2-piridinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPy)	72
7.1.3	N-(2-pirimidinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPym).....	73
7.1.4	Bencimidazoles disustituidos (Bz _A -Bz _C).....	74
7.2	Óxido de Grafito (OG)	77
7.2.1	Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)	77
7.2.2	Espectroscopía RAMAN.....	78
7.2.3	Difracción de Rayos X (DRX).....	79
7.2.4	Análisis Termogravimétrico (ATG).....	80
7.2.5	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	81
7.2.6	Voltamperometría Cíclica (VC).....	82
7.3	Óxido de Grafito Funcionalizado (OGF).....	82
7.3.3	Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)	82
7.3.4	Espectroscopía RAMAN.....	86
7.2.3	Difracción de Rayos X (DRX).....	89
7.2.4	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	90
7.2.5	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	91
7.2.6	Voltamperometría Cíclica (VC).....	94
8.	CONCLUSIONES.....	99
9.	APÉNDICE	101
10.	BIBLIOGRAFÍA.....	118

LISTA DE FIGURA

Figura 1. Formas alotrópicas del carbón.....	24
Figura 2. Ordenamiento estructural del Grafito.....	25
Figura 3. Representación esquemática de Óxido de grafito según el modelo de Lerf-klinowski.....	28
Figura 4. Compilación de varios modelos estructurales del Óxido de Grafito.....	29
Figura 5. Variación de modelo estructural propuesto por Lerf-Klinowski indicando la presencia de grupos funcionales oxigenados en la estructura del OG.....	30
Figura 6. Modelo del proceso de conversión de grafito a grafeno en monocapa.....	31
Figura 7. Tipos de vibraciones moleculares: vibraciones de tensión y vibraciones de flexión.....	35
Figura 8. Principio de absorción de Infrarrojo: (a) cuanto de energía $h\nu_1$, $h\nu_s$, y $h\nu_2$, impactan la molécula y solo $h\nu_s$ es absorbido; (b) diagrama de energía; (c) espectro de absorción infrarroja.....	35
Figura 9. Espectro de Infrarrojo mostrando la región de identificación de grupos funcionales y de huellas dactilares.....	36
Figura 10. Diagrama esquemático del principio de dispersión Raman: a) dispersión inelástica de un cuanto óptico golpeando los materiales; b) diagrama de desplazamiento; c) La vibración de los átomos en el estado excitado es mucho menor que la de los átomos en el estado fundamental, la línea de Stokes es más fuerte que la de anti-Stokes.....	39

Figura 11. Bandas D, G y de sobretono (2D y D+G) presentes en un material grafitico.....	40
Figura 12. Difracción de Rayos X producida por un cristal.....	41
Figura 13. Rangos de desplazamientos químicos de ^1H para varias clases de Protones.....	44
Figura 14. Rangos de desplazamientos químicos de ^{13}C para varias clases de carbonos.....	44
Figura 15. Representación gráfica de un termograma.....	46
Figura 16. Interacción del haz sobre la superficie de una muestra.....	48
Figura 17. Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio planteado por la IUPAC.....	49
Figura 18. Espectro de Infrarrojo del óxido de grafito (OG).....	77
Figura 19. Espectro Raman del óxido de grafito (OG) en el rango de desplazamiento de 0 a 4000 cm^{-1}	78
Figura 20. Acotación del Espectro Raman de Óxido de grafito (OG) indicando las posiciones de las bandas características D y G y de confirmación 2D y D+G.....	79
Figura 21. Difractograma de grafito (negro) y óxido de grafito (rojo).....	80
Figura 22. Curva Termogravimétrica de óxido de grafito (OG).....	81
Figura 23. Micrografía del Óxido de Grafito (OG) a 20μ y 2μ	81

Figura 24. Voltamperograma cíclico de OG a diferentes potenciales de barrido (10, 20, 50 y 100 mV/s).....	82
Figura 25. Espectro de Infrarrojo de OGF-OPD indicando las bandas correspondientes a los diferentes enlaces C=C, C-N y C-O.....	83
Figura 26. Espectro de infrarrojo de OGF-OPDPy indicando las bandas correspondientes a los diferentes enlaces C=C, C-N y C-O.....	84
Figura 27. Espectro de infrarrojo de OGF-OPDPym indicando las bandas correspondientes a los diferentes enlaces C=C, C-N y C-O.....	84
Figura 28. Espectro de infrarrojo de OGF-2,3DAPy indicando las bandas correspondientes a los diferentes enlaces C=C, C-N y C-O.....	85
Figura 29. Espectro de Infrarrojo de OGF-2,3DA5BrPy indicando las bandas correspondientes a los diferentes enlaces C=C, C-N y C-O.....	86
Figura 30. Espectros Raman de materiales gráfiticos a) OGF-OPD; b) OGF-2,3DA5BrPy; c) OGF-2,3DAPy; d) OGF-OPDPym.....	87
Figura 31. Espectros Raman de materiales gráfiticos a) OGF-OPD; b) OGF-2,3DA5BrPy; c) OGF-2,3DAPy; d) OGF-OPDPym indicando la posición de las bandas orgánicas.....	88
Figura 32. Difractograma de materiales de OGF : a) OGF-OPD; b) OGF-2,3DAPy y c) OGF-2,3DA5BrPy.....	89
Figura 33. Difractograma de materiales de OGF . a) OGF-OPDPy y b) OGF-OPDPym.....	90

Figura 34. Curvas Termogravimétrica de óxido de grafito (OG) y materiales de Óxido de Grafito Funcionalizados (OGF): a) OGF-2,3DAPy; b) OG; c) 2,3DA5BrPy; d) OPDPy; e) OPD; f) OPDPym.....	91
Figura 35. Imágenes de SEM: a) OGF-2,3DAPy; b) OGF-OPDPy; c) OGF-OPDPym; d) OGF-OPD; e) OGF-2,3DA5BrPy.....	92-94
Figura 36. Voltamperogramas cíclicos de a) OGF-OPD; b) OGF-OPDPy; c) OGF-OPDPym; d) OGF-2,3DAPy; e) OGF-2,3DA5BrPy a diferentes potenciales de barrido (10, 20, 50 y 100 mV/s).....	95
Figura 37. Voltamperogramas cíclicos de a) OG; b) OGF-OPD; c) OGF-2,3DAPy; d) OGF-2,3DA5BrPy; e) OGF-OPDPy; f) OGF-OPDPym a potencial de barrido de 100 mV/s.....	96
Figura 38. a) Histograma de materiales de óxido de grafito y óxido de grafito funcionalizado vs capacitancia específica; b) Tabla comparativa de de capacitancia específica del material de partida (OG) y los materiales funcionalizados.....	97

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Asignación de frecuencias vibracionales en IR de C-H y C-C.....	37
Tabla 2. Asignaciones de frecuencias vibracionales de IR para grupos funcionales.....	37
Tabla 3. Métodos de Análisis Térmicos.....	45
Tabla 4. Tipos de Detectores del Microscopio Electrónico de Barrido.....	47
Tabla 5. Listado de reactivos químicos inorgánicos	56
Tabla 6. Listado de reactivos químicos orgánicos.....	57
Tabla 7. Continuación del listado de reactivos químicos orgánicos.....	58
Tabla 8. Listado de disolventes.....	58
Tabla 9. Tabla de rendimientos y punto de fusión de bencimidazoles.....	65
Tabla 10. Tabla comparativa de los Desplazamientos Raman y relación de intensidades para las muestras de OG y OGF . (Ver apéndice A-19 - A-26).....	88
Tabla 11. Valores de potencial redox.....	96

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntesis de 2,3-diaminopiridina 2,3DAPy.....	61
Esquema 2. Síntesis de N-(2-piridinil)-1,2-fenilendiamina OPDPy.....	63
Esquema 3. Síntesis de N-(2-pirimidinil)-2-nitrofenilanolina.....	64
Esquema 4. Síntesis de Bencimidazoles disustituidos.....	65
Esquema 5. Oxidación del grafito	66
Esquema 6. Funcionalización del Óxido de Grafito.....	67
Esquema 7. Mecanismos de reacción de los bencimidazoles disustituidos.....	75

SIMBOLOS Y NOMENCLATURA

OG	Óxido de Grafito
OGF	Óxido de Grafito Funcionalizado
OGF-OPD	Óxido de Grafito Funcionalizado con <i>o</i> -fenilendiamina
OGF-OPDPy	Óxido de Grafito Funcionalizado con N-(2-piridinil)-1,2-fenilendiamina
OGF-OPDPym	Óxido de Grafito Funcionalizado con N-(2-Pirimidinil)-1,2-fenilendiamina
OGF-2,3DAPy	Óxido de Grafito Funcionalizado con 2,3-diaminopiridina
OGF-2,3DA5BrPy	Óxido de Grafito Funcionalizado con 2,3-diamino-5-bromopiridina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
^1H	Protón
^{13}C	Carbono 13
HSQC	Correlación Heteronuclear a un enlace de distancia
HMBC	Correlación Heteronuclear a dos y tres enlaces de distancia
1D	Espectro de RMN de una dimensión
2D	Espectro de RMN de dos dimensiones
MHz	Megahertz
OG	Óxido de grafito
OGF	Óxido de Grafito Funcionalizado
KMnO ₄	Permanganato de potasio
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrógeno
MO	Microondas
FT-IR	Infrarrojo por Transformada de Fourier
DMSO _{d6}	Dimetilsulfóxido deuterado

Cpd	Cromatografía en capa delgada
Hex	Hexano
AcOEt	Acetato de etilo
p.f.	Punto de fusión
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
Pd	Paladio
C	Carbono
Et-OH	Etanol
DAPy	2,3-diaminopiridina
Br ₂	Bromo
%	Por ciento
°C	Grados Celsius
ml	mililitros
NaOH	Hidróxido de sodio
min	Minutos
lt	Litro
mg	miligramos
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
KOH	Hidróxido de potasio
DMSO	Dimetilsulfóxido
h	Hora
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio

TEA	Trietilamina
DMF	Dimetilformamida
NaCl	Cloruro de Sodio
μm	Micrómetros
DD	Agua Doblemente Desionizada
VdW	Van der Waals
VC	Voltamperometría Cíclica

*Nuestra recompensa se encuentra
en el esfuerzo y no en el resultado,
un esfuerzo total
es una victoria completa.*

Mahatma Gandhi

AGRADECIMIENTOS

La vida está plagada de retos y hoy culmino uno de ellos acompañada y alentada por grandes e importantes personas en mi vida.

A mi asesor de tesis Dr. Humberto Cervantes Cuevas quien además de sus enseñanzas de vida me orientó y apoyó en el desarrollo de mi tesis, que sin su ayuda y conocimientos no hubiese sido posible culminar éste proyecto.

A mis padres Beneranda Pascual López y Juan D. Barrera Reyes los cuales sentaron las bases de responsabilidad, dedicación, esfuerzo y superación. Por la motivación constante y por su amor brindado siempre. Todo lo que hoy soy es gracias a ustedes.

A ti Héctor Díaz por tu compañía en mis noches de desvelos, por tus palabras de aliento y tu apoyo incondicional. Tú eres la historia más bonita, que el destino escribió en mi vida.

A mis hermanos Norma, Nayely y Juan Carlos por existir y por los momentos alegres. Porque ahora descubro que no hay mejor amigo que un hermano y yo tengo los mejores.

A mis sobrinos Matías y Santiago por ser mi alegría.

Un agradecimiento singular a la Dra. Deyanira Ángeles Beltrán y al Dr. Ricardo López Medina y al Dr. Iván Aldana por transmitirme sus conocimientos, por su tiempo dedicado, por guiarme y corregirme en el desarrollo de mi tesis.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de Maestría otorgada

Al comité:

- *Dra. Deyanira Ángeles Beltrán*
- *Dr. Ricardo López Medina*
- *Dr. Humberto Cervantes Cuevas*
- *Dr. Eduardo Terrés Rojas*

Por el tiempo dedicado a la evaluación del trabajo, por sus observaciones y aportaciones.

RESUMEN

Los materiales a base de carbono han sido estudiados recientemente debido a sus potenciales propiedades y posibles aplicaciones en el campo de la física, química, electrónica y mecánica. Un derivado del grafito es el óxido de grafito el cual si bien fue descubierto hace más de un siglo ha despertado gran interés ya que no solo ha resultado ser un precursor de bajo costo para la obtención de grafeno a gran escala si no que los grupos oxigenados del óxido de grafito han permitido funcionalizarlo covalentemente en presencia de precursores que contienen nitrógeno tales como aminas orgánicas.

La funcionalización covalente del óxido de grafito seguido de una reducción ha logrado ser una forma eficaz de modificar su estructura química y modular sus propiedades eléctricas. Pocas investigaciones se han centrado en el estudio del óxido de grafito funcionalizado no reducido, esto provoca el interés que se tiene por estudiar el proceso de funcionalización para lo cual se introdujeron una serie de compuestos orgánicos con grupos amino los cuales permitieron por medio de una reacción de ciclación la formación de bencimidazoles en la estructura del óxido de grafito.

El presente trabajo tuvo como objetivo funcionalizar óxido de grafito con análogos y derivados de *o*-fenilendiamina previamente sintetizados además de servir como precursores para la obtención de bencimidazoles disubstituidos. La síntesis de derivados de *o*-fenilendiamina partió de *o*-nitroanilina y *o*-fenilendiamina con 2-cloropiridina y 2-cloropirimidina respectivamente. Las reacciones fueron efectuadas de manera convencional y asistida por horno de microondas, la caracterización de los productos se realizó por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C en equipo BRUKER de 400MHz con DMSO-d_6 como disolvente y espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier los cuales se realizaron en estado sólido en un equipo BRUKER FT-IR ALPHA en el modo de Reflectancia total atenuada. (ATR).

Previo a la funcionalización el grafito fue oxidado por el Método de Hummers modificado tratándolo con KMnO_4 y H_2SO_4 , y posteriormente con H_2O_2 . La funcionalización se realizó por ultrasonido con una dispersión de óxido de grafito en agua desionizada, posteriormente se adicionaron los compuestos orgánicos diluidos con etanol en presencia de ácido polifosfórico como catalizador y la suspensión fue calentada por 24hrs. Se caracterizaron los materiales por las técnicas de Difracción de Rayos X, Análisis termogravimétrico, espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier, Raman y Microscopía Electrónica de Barrido con espectroscopía de energía dispersiva.

Finalmente se evaluó el rendimiento electroquímico de los materiales funcionalizados no reducidos utilizando la técnica de Voltamperometría Cíclica. Se impregnó óxido de grafito con nafión en un electrodo de carbón vítreo utilizado como electrodo de trabajo, un alambre de platino como electrodo auxiliar y uno de plata como electrodo de referencia en una solución acuosa 1M de H_2SO_4 como electrolito. Los resultados de los óxidos de grafito funcionalizados indican valores de capacitancia específica hasta ciento cincuenta veces mayores en comparación con el óxido de grafito no funcionalizado.

PALABRAS CLAVE

Óxido de grafito, funcionalización covalente, fenilendiaminas N-sustituidas, bencimidazol, piridinas 2-sustituidas.

ABSTRACT

In recent years, carbon-based materials have been studied because of its potential properties and potential applications in the field of physics, chemistry, electronics and mechanics. A derivative of graphite is graphite oxide which although it was discovered over a century has aroused great interest since not only proved to be a precursor of low cost for obtaining graphene on a large scale if the oxygenated groups graphite oxide have allowed covalently funcionalizarlo in the presence of nitrogen-containing precursors such as organic amines.

Covalent functionalization graphite oxide followed by reduction achieved be an effective way to modify their chemical structure and modulate its electrical properties. Few studies have focused on the study of oxide functionalized graphite unreduced, this causes the interest is to study the process of functionalization for which a number of organic compounds with amino groups which enabled by a reaction introduced cyclization formation benzimidazoles in the oxide structure of graphite.

This work aims to functionalize graphite oxide analogs and derivatives o-phenylenediamine previously also serve as precursors for obtaining disubstituted benzimidazoles synthesized. Synthesis of o-phenylenediamine derivatives of o-nitroaniline left and o-phenylenediamine with 2-chloropyridine and 2-chloropyrimidine respectively. The reactions were carried out in conventional manner and microwave, characterization involved the determination of the melting points on a Fisher-Johns, Nuclear Magnetic Resonance ^1H , ^{13}C BRUKER 400MHz computer with DMSO- d_6 as solvent and Infrared device transform Fourier which were performed in the solid state on a Bruker FT-IR ALPHA.

Prior to functionalization graphite was oxidized by the method of treating the graphite Hummers modified with KMnO_4 and H_2SO_4 , and subsequently H_2O_2 . Functionalization was carried sonicating oxide dispersion in deionized water graphite subsequently diluted organic compounds in small amounts of ethanol in the presence of polyphosphoric acid as catalyst and the suspension was heated for 24hrs were added. To better understand the process prior to functionalization reduction materials were characterized by the techniques of Fourier Transform Infrared, Raman, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy.

Finally electrochemical performance of the functionalized materials unreduced using Cyclic voltammetry technique is evaluated. graphite oxide with Nafion was impregnated in a glassy carbon electrode used as working electrode, a platinum wire as the auxiliary electrode and one silver as a reference electrode in a 1M aqueous H_2SO_4 solution as electrolyte. The results of oxides functionalized graphite indicate specific capacitance values up to fifty times greater in percent compared to graphite oxide unfunctionalized.

KEYWORDS:

Graphite oxide, covalent functionalization, benzimidazole, 2-substituted pyridines, phenylenediamines N-subst1.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Carbón y sus formas alotrópicas

El carbono con número atómico 6 situado en el grupo IV del segundo periodo de la tabla periódica y configuración de $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ es uno de los elementos que puede asumir varias formas y estructuras dependiendo de su hibridación de tal manera que está presente en la naturaleza como grafito y diamante, recientemente fueron descubiertas nuevas formas de carbono denominadas *fulerenos*, *nanotubos* y *grafeno* (figura 1).¹

Figura 1. Formas alotrópicas del carbón

El **grafito** es un mineral de carbón, de textura compacta color negro y brillo metálico. En el grafito sus átomos de carbono se unen formando anillos hexagonales con enlaces σ y π deslocalizados en láminas planas superpuestas unidas entre sí por fuerzas débiles (fuerzas de Van der Waals), produciendo un sólido deslizante haciéndolo quebradizo (figura 2).²

Figura 2. Ordenamiento estructural del Grafito

Por su condición de buen conductor de calor y electricidad tiene diferentes aplicaciones tales como revestimiento de moldes además de fabricación de crisoles y recientemente se ha utilizado como material para evitar la corrosión. El patrón estructural hexagonal del grafito le confiere propiedades físicas, químicas, mecánicas y eléctricas únicas lo que lo ha llevado a ser ampliamente explorado en áreas relacionadas con la energía.

El **diamante** consiste en átomos de carbono que están unidos entre sí de manera tetraédrica a través de enlaces híbridos sp^3 los cuales forman una red tridimensional en donde cada carbono tiene cuatro carbonos vecinos. Si bien es cierto que se forma de manera natural, el diamante comercial se fabrica de manera sintética partiendo de grafito aplicando la técnica HPHT (100,000 veces la presión atmosférica y aproximadamente 3000°C de temperatura). Las altas temperaturas rompen los enlaces fuertes del grafito de manera que los átomos pueden reorganizarse a sí mismos formando un enrejado de diamante.¹

Los **fulerenos** fueron descubiertos a finales de 1980; el primero de ellos C_{60} descubierto por el británico Harold W. Kroto un astroquímico que en sus intentos por hallar una explicación al “polvo estelar” comenzó sus experimentos incidiendo rayos láser en una máquina de bombardeo sobre barras de carbono, las altas temperaturas, de hasta diez mil grados, conseguían separar los átomos, posteriormente se determinó que los átomos de carbono se disponían en una forma estable de agregados de 60 unidades unidas entre sí, los cuales están enlazados en una red esférica de 12 pentágonos y 20 hexágonos. En honor al arquitecto e inventor de las cúpulas geodésicas **Richard Buckminster Fuller** en quien se inspiraron para dilucidar su estructura se les dio el nombre de fullerenos o “buckball”. Su estructura en forma de balón le ha permitido tener una serie de aplicaciones debido a que tiene efectos ópticos fuertes; es decir sus propiedades se ven modificadas tras irradiarlos con luz UV.³

Los **nanotubos** se conforman por una lámina de grafito que consiste en átomos de carbono unidos covalentemente en disposiciones de tipo hexagonal. La hoja se enrolla en un cilindro con los extremos cerrados por cúpulas semiesféricas de grafito. Sus propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas permiten que estos materiales tengan potenciales aplicaciones en celdas de combustible, baterías y fibras para productos farmacéuticos.⁴

El **Grafeno** es el nombre dado a una lámina bidimensional de carbono con hibridación sp^2 ,⁵ es considerado el componente básico de otros alótropos de carbono. Fue hasta el 2004 cuando los físicos Andre Geim y Konstantin Novoselov lograron aislar monocapas de grafeno desprendiendo capas del material de grafito utilizando cinta adhesiva.² El grafeno se ha caracterizado por sus propiedades, tales como poseer una gran área específica ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$),⁶ alta conductividad eléctrica y térmica ($1.60 \times 10^7 \text{ S/m}$ y $\sim 5000 \text{ W/mK}$ respectivamente), rápida movilidad de carga ($\sim 200\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) y fuerte

modulo de Young ($\sim 1\text{TPa}$), es por ello que numerosos grupos de investigación han centrado su interés en éste tipo de material.⁷ Representa una gran promesa para potenciales aplicaciones como conversión y almacenamiento de energía, electrocatálisis y sensores entre otros.⁸

1.2 Óxido de Grafito (OG)

El óxido de grafito (**OG**) derivado del grafito es un material de estructura en capas similar a éste en donde el plano de átomos de carbono contiene grupos funcionales oxigenados (átomos de carbono sp^3 responsables de su carácter eléctricamente aislante) y regiones aromáticas no oxidadas distribuidas de manera aleatoria (*figura 3*).^{9,10,11} Fue reportado por primera vez en 1840 por Schafhaeuti y posteriormente por Brodie en 1859 el cual explorando la reactividad del grafito adicionó a este una mezcla de clorato de potasio y ácido nítrico fumante. Brodie determinó que el material estaba compuesto por carbono, hidrógeno y oxígeno debido a un incremento en su masa total en comparación con el grafito y que al calentar a temperaturas mayores a 200°C la composición de C: H: O se veía modificada resultado de una pérdida de ácido y óxido carbónico. Observó que el material era dispersable en agua debido a las fuerzas de interacción del agua y del material oxigenado lo que lo llevó a proponer el término “ácido grafitico”.¹² En 1957 Hummers y Offeman¹³ propusieron un método eficiente tratando al grafito con una mezcla de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio y permanganato de potasio. La reacción entre el H_2SO_4 y el KMnO_4 forman la especie activa heptóxido de diamanganeso (Mn_2O_7) el cual es un detonante al exponerlo a temperaturas mayores a 55°C :⁹

Figura 3. Representación esquemática de Óxido de grafito según el modelo de Lerf-klinowski [9]

Su estudio indicó que porcentajes de oxidación eran mayores a otros métodos y determinó que la coloración del material puede ser usado como criterio para el grado de oxidación del **OG**, si éste tiene una coloración amarilla o café el producto será más rico en óxido de grafito en comparación con tonalidades verdes o negras.

Si bien es cierto que el **OG** fue descubierto hace más de 160 años recientemente ha tomado fuerza como tema de investigación debido a que resultó ser un precursor de bajo costo para la producción de grafeno a gran escala. Con el fin de mejorar el proceso de oxidación se han reportado otros métodos en los cuales los ácidos acuosos como el H_2SO_4 y los oxidantes fuertes han sido la variación principal. Marcano et. al. mejoraron la eficiencia del proceso de reacción utilizando una mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ 9:1 en presencia de NaNO_3 y KMnO_4 .¹⁴ Sheshmani y Fashapoyeh modificaron el método de Staudenmair aumentando la equivalencia de H_2SO_4 en una mezcla de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ de 1:2 a 1:3 y posterior adición de KClO_3 disminuyendo así el tiempo de oxidación y aumentando la eficiencia en el proceso.¹⁵

1.3 Estructura del Óxido de Grafito (OG)

Hasta el momento no ha sido posible descifrar la estructura exacta del óxido de grafito debido a la complejidad del material, a su carácter amorfo y a la falta de técnicas de caracterización precisas, para ello se han propuesto diversos modelos estructurales con unidades de repetición discretas donde el plano del carbón es decorado con grupos funcionales oxigenados.¹⁶ (figura 4).

En 1939 Hofmann y Holst propusieron que los oxígenos se enlazan con los átomos de carbono generando grupos epoxi. Ruess en 1946 incorpora a la estructura los grupos hidroxilo y éter en los planos basales del grafito en donde supone una hoja arrugada no planar compuesta por grupos OH axiales y grupos éter en posiciones 1,3.¹⁷ En 1969 Scholz-Boehm sugirieron un modelo que elimina los grupos éter y epóxidos sustituyendo por especies quinoides regulares en la “columna vertebral” de la hoja corrugada.¹⁰

Figura 4. Compilación de varios modelos estructurales del Óxido de Grafito propuestos [adaptado de la referencia 11]

Nikajima y Matsuo¹⁸ estudiaron la estructura del óxido de grafito por fluoración en rangos de temperatura de 50 a 200°C, su modelo se basó en la formación de una estructura reticular similar a poli (C₂F)_n, que forma un compuesto de intercalación de grafito etapa 2 (GIC) además propusieron un mecanismo escalonado para su formación a través de los tres protocolos de oxidación más comunes contribuyendo así a la comprensión de la naturaleza química del óxido de grafito.

Lerf-Klinowski propusieron un nuevo modelo el cual ha sido el más aceptado hasta ahora. Basado en análisis de RMN de ¹³C en estado sólido el **OG** fue tratado con KI y sometido a descomposición térmica. Confirmaron la presencia de los grupos hidroxilo (C-OH) y epóxido (C-O-C) en la superficie de los planos basales cercanos uno del otro además de identificar las entidades aromáticas y dobles enlaces conjugados. Concluyeron que los anillos oxidados y las entidades aromáticas están distribuidos al azar, y que los grupos carbonilo (C=O) y carboxilo (-COOH) se encuentran en los bordes de las capas del **OG** (figura 5).^{19, 20, 21}

Figura 5. Variación de modelo estructural propuesto por Lerf-Klinowski indicando la presencia de grupos funcionales oxigenados en la estructura del OG [11]

Se ha demostrado que los materiales basados en carbono poseen propiedades físicas, químicas, mecánicas y eléctricas excepcionales.²²

Como ya se mencionó una de las aplicaciones más sobresalientes es el uso de **OG** como material de partida para la obtención de grafeno debido a su bajo costo y alto rendimiento de producción. Ruoff et. al. en 2006 fueron los primeros en presentar un proceso para la producción de grafeno en monocapa el cual consistía en modificar químicamente el grafito produciendo un intermediario dispersable en agua el cual pudiese ser exfoliado de manera mecánica (*figura 6*).²³

Los grupos funcionales oxigenados favorecen la exfoliación del material dando lugar a láminas de óxido de grafeno en dispersión coloidal estable esto debido a que no solo inducen un aumento en la distancia interlaminar sino que le confieren un carácter polar e hidrófilo a las láminas. Oxidaron grafito por el método de Hummers y exfoliaron obteniendo láminas de **OG** las cuales fueron reducidas mediante un agente reductor químico obteniendo hojas de grafeno.²⁴ Ruoff y su grupo detallaron por primera vez el uso de la hidracina como agente reductor para eliminar los grupos funcionales oxigenados a través de la formación y eliminación de complejos de epóxido, desde entonces ha sido una de las técnicas más usadas ya que ha permitido un alto grado de reducción parcial.²⁵ Se han reportado otros agentes reductores tales como hidracina hidratada,^{26, 27} borohidruro de sodio (NaBH_4),²⁸ vitamina C²⁹ y otros agentes orgánicos tales como hidroquinona, *p*-fenilendiamina o hidroxilamina.^{30, 31}

Figura 6. Modelo del proceso de conversión de grafito a grafeno en monocapa

[Modificado de 24]

En los intentos por recuperar la aromaticidad del grafito (hibridación sp^2) se han establecido diversos métodos de reducción tales como térmicos, solvotérmicos y químicos. El método térmico consiste en someter al material a elevadas temperaturas en atmósfera inerte con el fin de eliminar los grupos funcionales lábiles; en la reducción solvotérmica el material se dispersa coloidalmente en un autoclave sometido a alta presión y temperatura, la reducción química se basa en el uso de agentes reductores que permitan eliminar en gran medida los grupos oxigenados.³² Usualmente la reducción se lleva a cabo a temperatura ambiente o calentamiento moderado.⁴

Mirza et al. utilizaron óxido de grafito como agente oxidante para la obtención de aldehídos y cetonas partiendo de diversos alcoholes, reportaron diversas ventajas tales como bajo costo, fácil síntesis y alta estabilidad en la reacción.³³

1.4 Funcionalización Covalente del Óxido de Grafito

Se ha descubierto que el dopaje químico del **OGF** reducido es importante para modular las propiedades eléctricas,³⁴ la introducción de heteroátomos como N, P y B aumenta la conductividad eléctrica e introduce sitios activos electrocatalíticos³⁵ además de presentar propiedades de luminiscencia haciéndolo un material prometedor para bionanotecnología con aplicación a sensores para quimioterapia e imagen celular.³⁶

La funcionalización de nitrógeno es uno de los métodos más eficaces para mejorar rendimientos catalíticos y electroquímicos,³⁷ aumentar la reactividad química del **OG** y la adaptación en el transporte de electrones a través de las capas del grafito.³⁸ Pueden proporcionar sitios de anclaje para varias especies de complejos metálicos de los sitios electropositivos en fármacos debido a los pares libres de electrones en átomos de N.³⁷

El nitrógeno es un heteroátomo común que puede ser introducido en nanomateriales de carbono mediante proceso de nitrógeno en plasma, deposición química de vapor y recocido térmico (con gas amoníaco) los cuales resultan ser costosos, complicados y con reactivos peligrosos por ello se han reportado síntesis que implican tratamiento térmico de carbono en presencia de precursores de nitrógeno (nitrato de amonio)³³ en donde el proceso implica varios pasos de dispersión, filtración, lavado y secado.³¹ La adición de especies nucleofílicas tales como aminas o hidroxilos generan una unión covalente con los grupos funcionales del **OG** a través de la formación de amidas o ésteres además de que la introducción de aminas substituidas es uno de los métodos más comunes para la funcionalización covalente donde éste tipo de materiales han sido investigados para varias aplicaciones en optoelectrónica y en vehículos de liberación de fármacos.⁷

Se sabe que la introducción de moléculas orgánicas con grupos amino es capaz de formar enlaces covalentes con el material gráfítico oxidado, además de que el nitrógeno es un candidato natural de dopaje debido a su tamaño similar con los átomos de carbono.³⁹ Se han reportado materiales de OG funcionalizados con etilendiamina, *o*-fenilendiamina y *o*-aminofenol en donde por medio de una condensación de los grupos carboxilo del OG con los grupos amino y fenol, los que al unirse covalentemente forman heterociclos como benzoxazoles, bencimidazoles y fenacinas en donde las muestras de grafito funcionalizado reducido revelaron una menor aglomeración de sus capas mejorando en gran medida sus propiedades electroquímicas y aumentando su capacitancia con aplicación a dispositivos de energía.^{40,41}

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía inicia a principios de 1900 y tomó fuerza durante la segunda guerra mundial en donde importantes programas de investigación en Estados Unidos y Reino Unido impulsaron el diseño y la fabricación de espectrómetros así como el desarrollo de la técnica.⁴²

La espectroscopía IR se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias rotacionales y vibracionales. Para que una molécula pueda absorber radiación en el infrarrojo ésta debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento rotacional o vibracional. Solo en éstas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interaccionar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de algunos de sus movimientos.⁴³

2.1.1 Tipos de vibraciones moleculares

Hay dos tipos de vibraciones moleculares: *tensión*, en el que la distancia entre dos átomos aumenta o disminuye a lo largo del eje de enlace y de *flexión o deformación*, en el que hay un cambio en el ángulo entre dos enlaces, se divide en cuatro tipos: Tijereo, balanceo, aleteo y torsión (*figura 7*). Las diversas vibraciones de tensión y flexión de un enlace ocurren en ciertas frecuencias cuantificadas.

Si la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia de vibración de la molécula, habrá una transferencia neta de energía y la amplitud de la vibración se incrementará.⁴⁴

Figura 7. Tipos de vibraciones moleculares: vibraciones de tensión y vibraciones de flexión.

2.1.2 Espectros de Infrarrojo

Los espectros de IR se presentan por lo general mediante la medición de la transmitancia de cuantos de luz. Las frecuencias de las bandas de absorción son proporcionales a la diferencia de energía entre el campo vibracional y los estados excitados como se ilustra en la *figura 8*.⁴⁵

Figura 8. Principio de absorción de Infrarrojo: (a) cuanto de energía $h\nu_1$, $h\nu_s$, y $h\nu_2$, impactan la molécula y solo $h\nu_s$ es absorbido; (b) diagrama de energía; (c) espectro de absorción infrarroja (adaptado de la referencia 45)

En el espectro de Infrarrojo se indica en el eje de las ordenadas el % de transmitancia (magnitud que indica la fracción de intensidad de radiación de la correspondiente longitud de onda) en función del número de onda. El espectro consta de una serie de bandas de absorción que corresponden a mínimos de transmitancia distribuidas a lo largo del intervalo útil de 400 a 4000 cm^{-1} en la región conocida como infrarrojo medio. (Ver figura 9).

Figura 9. Espectro de Infrarrojo mostrando la región de identificación de grupos funcionales y de huellas dactilares.

2.1.3 Frecuencias de Absorción

La espectroscopía Infrarroja permite determinar los grupos funcionales presentes en el óxido de grafito. Las siguientes tablas^{44,45} muestran la posición de absorción de algunos grupos funcionales presentes en materiales grafíticos tanto oxidados como funcionalizados.

Tabla 1. Asignación de frecuencias vibracionales en IR de C-H y C-C

Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidad	Configuración	Aromático
3035	<i>Variable</i>	sp ²	C-H
1430	<i>Variable</i>	sp ²	C-H
1580	<i>Variable</i>	sp ²	C-C
1515	<i>Medio</i>	sp ² / sp ³	C-C
1300-1270	<i>Variable</i>	sp ² / sp ³	C-C
1245	<i>Medio</i>	sp ² / sp ³	C-C
1575-1600	<i>Variable</i>		C=C

Tabla 2. Asignaciones de frecuencias vibracionales de IR para grupos funcionales

Grupos	Intensidad	Número de Onda (cm ⁻¹)
Vibración de estiramiento		
C=O	<i>Fuerte</i>	1690-1760
C-O	<i>Fuerte</i>	1050-1300
O-H	<i>Amplia</i>	2500-3000
N-H	<i>Débil</i>	3300-3400
O-H	<i>variable, aguda</i>	3650-3590
Vibraciones de flexión		
C-N	<i>Fuerte</i>	1360-1310
C=N	<i>Débil</i>	1590-1700
Grupo epoxi		
O-H	<i>Medio</i>	1070-1220

2.2 Espectroscopía Raman

2.2.1 Teoría de la espectroscopía Raman

En 1928, el físico hindú C. V. Raman descubrió que la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de la del haz incidente y, además que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión. La teoría de la dispersión Raman, que en la actualidad se conoce perfectamente, demuestra que el fenómeno está relacionado con el mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se producen en la absorción infrarroja. Por tanto, la diferencia de longitud de onda entre la radiación visible incidente y la dispersada corresponde a las longitudes de onda de la región del infrarrojo medio. Sin embargo, hay suficientes diferencias entre los tipos de grupos funcionales que son activos en el infrarrojo y los que lo son en Raman, como para que ambas técnicas no resulten competitivas si no complementarias.⁴⁵

Cuando un cuanto de luz $h\nu_0$ golpea una superficie, ocurre un proceso de dispersión elástica, es decir, se produce la dispersión Rayleigh de cuantos de energía $h\nu$. Este proceso tiene la probabilidad más alta. Sin embargo, también existe un proceso inelástico en el que la energía de vibración se ve alterada por $h\nu_s$. El proceso inelástico se llama dispersión Raman y cuantos de energía $h\nu_0 \pm h\nu_s$ son emitidos. Debido a que la vibración de los átomos en el estado excitado es mucho menor que la de los átomos en el estado fundamental de acuerdo a la ley de Boltzmann, resulta más eficiente excitar los átomos en estado fundamental a un estado vibracional excitado para recibir la energía de desintegración de los átomos que vibran. Por lo tanto los cuantos emitidos que tienen una energía $h\nu_0 - h\nu_s$ son más frecuentes que los cuantos emitidos que tienen una energía $h\nu_0 + h\nu_s$.

Las líneas Raman correspondientes a los cuantos con energía de $h\nu_0 - h\nu_s$ se conocen como líneas Stokes, mientras que las líneas de mayor energía $h\nu_0 + h\nu_s$ son llamadas líneas anti-Stokes. Como las intensidades de las líneas anti-Stokes son bajas, solo las líneas Stokes se suelen registrar en el espectro Raman. El proceso de dispersión de luz se ilustra en la *figura 10*.⁴⁶

Figura 10. Diagrama esquemático del principio de dispersión Raman: **a)** dispersión inelástica de un cuanto óptico golpeando los materiales; **b)** diagrama de desplazamiento; **c)** La vibración de los átomos en el estado excitado es mucho menor que la de los átomos en el estado fundamental, la línea de Stokes es más fuerte que la de anti-Stokes (adaptado de la referencia 45)

2.1.2 Interpretación de los Espectros Raman

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con un potente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada un cierto ángulo (por lo general 90°) con un espectrómetro adecuado. Para revelar más información acerca de la estructura de las películas de carbono, los espectros Raman deben deconvolucionar. Sin embargo,

debido a la gran cantidad de combinaciones de las estructuras de carbono y carbono-hidrógeno en los materiales, resulta complicado y requiere de diferentes procesos. Las bandas D y G son uno de los atributos más ampliamente investigados en películas de carbono amorfo.

El método de ajuste de espectros Raman más común es emplear dos picos gaussianos de substracción con el fondo lineal o no lineal con el pico **G** centrado en 1360cm^{-1} y el pico **D** en alrededor de 1580cm^{-1} . Se basa en la suposición de que las películas de carbono amorfo se componen de redes desordenadas sp^2 y sp^3 , la figura 11 ilustra las bandas D y G de un material gráfitico además de las bandas **2D** y **D+G** también llamados sobretonos (*figura 11*). Debe tenerse en cuenta que la apariencia del espectro Raman depende de la longitud de onda del láser de excitación.

Figura 11. Bandas D, G y de sobretono (2D y D+G) presentes en un material gráfitico.

La espectroscopía Raman ha resultado ser una importante técnica no destructiva para la caracterización de materiales a base de carbono particularmente para distinguir el tipo de enlace, tamaño de dominio y la sensibilidad al esfuerzo interno en películas de carbono amorfo y nanocristalino.

2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X fueron descubiertos por el físico Alemán Röntgen en 1895 y recibieron ese nombre debido al desconocimiento de su naturaleza la cual fue descubierta hasta 1912, los cuales son radiación electromagnética de longitud de onda mucho más corta que la luz visible. La espectroscopía de rayos X se basa en la medida de la emisión, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética.⁴³

2.3.1 Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de ésta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión (*figura 12*). Los requisitos para la difracción de rayos X son: 1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y 2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

Figura 12. Difracción de Rayos X producida por un cristal [43]

La Difracción de Rayos X tiene aplicaciones muy variadas tales como la identificación de sustancias cristalinas así como su análisis cuantitativo, es posible determinar el tamaño de cristal y determinar el coeficiente de dilatación térmica.

2.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

En 1902 el físico P. Zeeman descubrió que los núcleos de ciertos átomos se comportan extrañamente cuando se someten a un fuerte campo magnético externo; 50 años después los físicos F. E. Bloch y Purcell pusieron en práctica el llamado efecto Zeeman nuclear mediante la construcción del primer espectrómetro de RMN. Desde entonces la RMN ha revolucionado por completo el estudio de la química y la bioquímica con un impacto significativo en otras áreas no solo de la química.

La RMN estudia la estructura molecular a través de la medición de la interacción de un campo electromagnético de radio-frecuencia con una colección de núcleos sumergidos en un fuerte campo magnético externo. Estos núcleos son parte de átomos que, a su vez se ensamblan en moléculas. El espectro RMN, por lo tanto, puede proporcionar información detallada sobre la estructura y la dinámica molecular, información que sería difícil, si no imposible, obtener por cualquier otro método.⁴⁷

2.4.1 Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

Los núcleos presentes en una molécula orgánica tales como ^1H y ^{13}C no se encuentran aislados dentro de un campo magnético sino están rodeados de electrones los cuales brindan una protección parcial al campo magnético externo al que están expuestos. Los electrones se mueven generando un pequeño campo magnético inducido el cual se opone al campo magnético externo. La nube electrónica existente alrededor de cada núcleo la cual actúa como una corriente eléctrica en movimiento

que genera una pequeña corriente inducida que se opone al campo magnético externo protegiendo al núcleo (apantallado). El apantallamiento generará que el campo magnético efectivo (H_{ef}) que siente un protón dentro de una molécula será siempre menor que el campo externo. No todos los protones (^1H) de una molécula orgánica están apantallados de igual forma por lo tanto no entran en resonancia con la misma combinación de frecuencia y campo magnético y, por lo tanto se encuentran protegidos y apantallados de manera diferente generando distintas frecuencias de emisión. Cada conjunto de núcleos específicos dará origen a una señal única de RMN, por lo tanto, *“un **espectro de RMN** es una gráfica de la intensidad de señal en función de la frecuencia de la energía electromagnética que liberan los diversos núcleos de una molécula orgánica.*

Los desplazamientos químicos (unidades δ o ppm) tienen lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos. La *figura 13* presenta los diferentes rangos desplazamientos químicos de ^1H .

2.4.2 Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C

La Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C permite dilucidar el entorno magnético de los átomos de carbono. El isótopo de ^{13}C posee un espín magnético de $1/2$, debido a su número impar de protones y neutrones.

Los desplazamientos químicos del ^{13}C son 20 veces mayores que los del hidrógeno, además las señales en el espectro de ^{13}C son líneas, una para cada carbono ya que en el experimento se desacoplan los protones. En la *figura 14* se muestra una tabla de valores aproximados de desplazamientos químicos de los diferentes tipos de protones más comunes en compuestos orgánicos.

Figura 13. Rangos de desplazamientos químicos de ^1H para varias clases de Protones. [47]

Figura 14. Rangos de desplazamientos químicos de ^{13}C para varias clases de carbonos. [47]

2.5 Análisis Térmico

El análisis térmico es un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia o material en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado.⁴³

Existen varios métodos de análisis térmico los cuales varían en las propiedades medidas y en los programas de temperatura los cuales proporcionan información química básica más que información física de los materiales. (*Tabla 3*)

Tabla 3. *Métodos de Análisis Térmicos*

Tipos de Análisis	Información que proporciona
Termogravimetría (TG)	Cuándo y cuánto una muestra pierde o gana peso.
Análisis térmico diferencial (ATD)	Indica si una reacción es endotérmica o exotérmica y puede medir la variación de calor.

2.5.1 Método Termogravimétrico

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura o del tiempo.⁴⁸

2.5.2 Análisis Térmico Diferencial (TDA)

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y la referencia se someten a un programa de temperatura controlado. El TDA encuentra amplia utilización en la determinación del

comportamiento térmico y de la composición de productos naturales y manufacturados.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. En un experimento de Termogravimetría diferencial se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico (aumento de temperatura de la muestra de manera controlada) o isotérmico (temperatura constante durante todo el experimento) respectivamente. (Figura 15)

Figura 15. Representación gráfica de un termograma. [Figura tomada de 48]

2.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (**MEB**) es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño que deseemos (aumentos) mientras en un monitor se visualiza la información que hayamos seleccionado en función de los detectores que hayan disponibles (*figura 16*). El haz de electrones permite conseguir hasta 100 Å, resolución muy superior a cualquier instrumento óptico. Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra (salvo sea conductora) está generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras.

El microscopio se encuentra internamente equipado con unos detectores que recogen la energía y la transforman en imágenes y datos (*tabla 4*). Además, el microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc.

Tabla 4. Tipos de Detectores del Microscopio Electrónico de Barrido

Detector de Electrones Secundarios (SE)	Ofrece una señal en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada.
Detector de Electrones Retrodispersados (BSE)	Ofrece una imagen de superficie de menor resolución.
Detector de Rayos X (EDS)	Ofrece información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie.
Detector de Rayos X (WDS)	Ofrece información de todos los elementos presentes en la superficie de la muestra.
Detector de Electrones Retrodispersados Difractados (BSED)	Aporta información de la estructura cristalina de la muestra.

Figura 16. Interacción del haz sobre la superficie de una muestra

2.7 Voltamperometría Cíclica (VC)

Existen varias técnicas electroquímicas para estudiar las reacciones redox, como son la Voltamperometría Cíclica (VC), Voltamperometría Diferencial de Pulso (VDP), Voltamperometría de Barrido Lineal (VBL) y Voltamperometría de onda cuadrada (VOC), por mencionar algunas, las cuales se diferencian en la manera en la cual se somete al electrodo con respecto a la señal de excitación proveniente del Potenciostato-galvanostato.

La Voltamperometría Cíclica es una de las técnicas más utilizadas para el estudio de mecanismos de reacción ya que aporta información rápida acerca del comportamiento redox de las especies, de las reacciones químicas en que participan (mecanismos de reacción, reacciones químicas acopladas) y en la determinación de parámetros termodinámicos. La VC consiste en aplicar una señal de excitación variable respecto al tiempo al electrodo de trabajo, esto provoca una respuesta en intensidad de corriente característica. El ciclo suele darse varias veces, y los potenciales en los que acontece el cambio de la dirección de barrido reciben el nombre de potenciales de

inversión (E_λ). Los intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores en los que se produce la oxidación o la reducción controladas por la difusión de uno o varios analitos. La respuesta consecuente se llama Voltamperograma cíclico y se obtiene al graficarla corriente leída al potencial asociado, en una curva del tiempo $E=f(i)$. En la *figura 17* se muestra un ejemplo de voltamperograma donde se señalan las magnitudes físicas de este patrón de respuesta.

En la figura cc se muestran los parámetros de un voltamperograma cíclico, donde:

- E_p^c = potencial del pico catódico
- E_p^a = potencial del pico anódico
- i_p^c = intensidad de corriente de pico catódico
- i_p^a = intensidad de corriente de pico anódico

Figura 17. Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio planteado por la IUPAC

2.7.1 Celda de tres electrodos

Una celda convencional de tres electrodos consta, como su nombre lo dice, de tres electrodos, teniendo cada uno de ellos una función específica. El electrodo de referencia, mantiene un potencial constante durante todo el experimento, permitiendo referir a un valor fijo de potencial los experimentos obtenidos, el contraelectrodo o electrodo auxiliar, generalmente de un área mayor que la del electrodo de trabajo y compuesto de un material inerte, su principal función es la de cerrar el circuito eléctrico y de esta forma permitir que ocurra la electrolisis entre este y el electrodo de trabajo provocando una respuesta en corriente o en potencial, según sea el caso, y por último el electrodo de trabajo, en el ocurren las dos principales reacciones de interés en electroquímica, la oxidación y la reducción. Para llevar a cabo una u otra sobre la superficie del electrodo, es necesaria una fuente ya sea de potencial o de corriente que permitan un adecuado control de los procesos que se lleven a cabo en el electrodo. Para realizar esto se emplea un Potenciostato-galvanostato.

JUSTIFICACIÓN

3. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad es necesario el desarrollo de materiales que posean nuevas propiedades y aplicaciones. Recientemente numerosas investigaciones han centrado sus estudios en materiales derivados del grafito tales como óxido de grafito, grafeno, nanotubos y fulerenos debido a sus fascinantes propiedades físicas y químicas.

En el caso del óxido de grafito la presencia de grupos funcionales dentro de su estructura ha permitido funcionalizarlo con una serie de complejos metálicos, polímeros conductores y compuestos orgánicos que han modificado su estructura química y sus propiedades eléctricas. Sin embargo presenta el inconveniente de que al reducir el material funcionalizado sus capas se aglomeran nuevamente disminuyendo su rendimiento capacitivo y perdiendo su aplicación como supercapacitor. Es por ello que es necesario proponer nuevas moléculas orgánicas que permitan generar enlaces covalentes (estructuras con grupos amino) y una mayor distancia interlaminar que impida la aglomeración de las capas.

Aunque estudios previos señalan la introducción de ciertas moléculas orgánicas nitrogenadas en la estructura del óxido de grafito no se tiene conocimiento de la funcionalización covalente con *o*-fenilendiaminas monosustituidas y 2,3-diaminopiridinas por tal motivo se plantean una serie de compuestos que permitan funcionalizar al material además de que no se tienen conocimientos acerca del comportamiento del material funcionalizado previo a la reducción química es por ello que el presente trabajo pretende por medio de los métodos de caracterización propuestos indicar si realmente el material ha sido funcionalizado y que efecto causa en comparación con el óxido de grafito no funcionalizado.

OBJETIVOS

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y funcionalizar óxido de grafito con derivados y análogos de *o*-fenilendiamina previamente sintetizados y caracterizados.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar los derivados y análogos de *o*-fenilendiamina.
- Sintetizar una serie de bencimidazoles.
- Caracterizar los derivados y análogos de *o*-fenilendiamina así como las series de bencimidazoles por p.f., IR y RMN de ^1H y ^{13}C .
- Oxidar el grafito por el método de Hummers modificado para obtener óxido de grafito
- Funcionalizar el óxido de grafito con los derivados y análogos de *o*-fenilendiamina
- Caracterizar al óxido de grafito y al óxido de grafito funcionalizado por IR, Raman, DRX, MEB y ATG.
- Determinar por Voltamperometría Cíclica el rendimiento capacitivo del óxido de grafito y de los óxidos de grafito funcionalizados.

MATERIALES Y REACTIVOS

5. MATERIALES Y REACTIVOS

Materiales de partida:

- Grafito natural en polvo Merck mayor a 20 μ m
- Óxido de grafito **OG**, obtenido a partir de grafito natural en polvo oxidado por el método de Hummers modificado (*referirse al apartado 7.5*).

En las siguientes tablas se detallan los reactivos químicos utilizados tanto para síntesis orgánica como para la funcionalización de **OG**. Se clasificarán en inorgánicos (*tabla 5*), orgánicos (*tablas 6 y 7*) y disolventes (*tabla 8*).

Tabla 5. Listado de reactivos químicos inorgánicos

Reactivos	Estructura	
	Química	Referencia
Permanganato de Potasio	KMnO ₄	Merck
Ácido sulfúrico concentrado	H ₂ SO ₄	ACS Baker
Ácido nítrico 65%	HNO ₃	Merck
Paladio/Carbón 5%	Pd/C	Sigma Aldrich
Bromo	Br ₂	Sigma Aldrich
Hidróxido de Sodio	NaOH	J.T. Baker
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	Sigma Aldrich
Hidróxido de potasio	KOH	J. T. Baker
Hierro en polvo	Fe	Prod. Quím. Monterrey
Sulfato de sodio anhidro en polvo	Na ₂ SO ₄	Prod. Quím. Monterrey
Carbonato de Potasio	K ₂ CO ₃	Sigma Aldrich
Sulfato férrico	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Prod. Quím. Monterrey
Peróxido de Hidrógeno 30%	H ₂ O ₂	Reasol
Ácido clorhídrico 37%	HCl	Merck
Ácido Polifosfórico	-	Sigma Aldrich

Tabla 6. Listado de reactivos químicos orgánicos.

Reactivos	Estructura Química	Referencia
Ácido acético	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Sigma Aldrich
2-aminopiridina		Sigma Aldrich
2-amino-5-bromopiridina		Referirse al apartado 8.1.1
2-amino-5-bromo-3-nitropiridina		Referirse al apartado 8.1.2
2,3-diaminopiridina		Referirse al apartado 8.1.3
2-cloropiridina		Sigma Aldrich
o-fenilendiamina		Sigma Aldrich
3-amino-2cloropiridina		Sigma Aldrich

Tabla 7. Continuación del listado de reactivos químicos orgánicos

Reactivos	Estructura Química	Referencia
2-cloro-3-nitropiridina		Sigma Aldrich
N-(2-piridinil)-1,2-fenilendiamina		Referirse al apartado 8.2
N-(2-pirimidinil)-1,2-fenilendiamina		Referirse al apartado 8.3
3-bromobenzaldehído		Sigma Aldrich
4-clorobenzaldehído		Sigma Aldrich
4-nitrobenzaldehído		Sigma Aldrich
2-cloropirimidina		Sigma Aldrich

Tabla 8. Listado de disolventes

Disolventes	Estructura Química	Referencia
Etanol		Merck
Benceno		Aldrich
Éter de petróleo	-	Merck
Trietilamina		Merck
Dimetilformamida		Sigma Aldrich
Acetato de etilo		ACS Fermont
Hexano		ACS Fermont
Dimetilsulfóxido		Chemical MFG

DESARROLLO EXPERIMENTAL

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las reacciones orgánicas fueron efectuadas de manera convencional o en microondas utilizando un reactor de microondas CEM Discovery, los disolventes fueron evaporados en rotavapor BÜCHI R-200, el avance de las reacciones se siguió por cpd utilizando mezclas de Hex/AcOEt como eluyente y visualizando con luz UV de onda corta, los p.f. se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos.

La ultrasonificación de los materiales gráficos se efectuó en un equipo Cole Parmer Modelo 08891-11 de 230 watts, se utilizó un embudo para membrana de 300ml para filtrar los materiales con un filtro de membrana Nylon de 47mm, los materiales gráficos fueron centrifugados.

6.1 Metodología para la obtención de 2,3-diaminopiridina (2,3DAPy)

La síntesis se llevó a cabo en tres pasos, el primero consistió en la bromación de 2-aminopiridina **1**; como segundo paso el producto obtenido **2** fue nitrado con HNO₃ y H₂SO₄ concentrado. Una vez bromado y nitrado el compuesto **3** fue reducido y desbromado simultáneamente en hidrogenador con Pd/C al 5% en 150 ml de et-OH como lo muestra el esquema 1. (Ver referencia 49)

Esquema 1. Síntesis de 2,3-diaminopiridina **2,3DAPy**

6.1.1 Síntesis de 2-amino-5-bromopiridina (2)

i) En un matraz de dos bocas con agitador magnético se adicionaron 100 mmol (9.41g) de 2-aminopiridina 1 en 25 ml de ácido acético, en agitación y en baño de hielo la disolución fue enfriada por debajo de 20°C. Por otro lado en un vaso deprecitado, 100 mmol (15.98g) de Br₂ fueron disueltos en 10 ml de ácido acético. La disolución de bromo fue adicionada por goteo lento y agitación vigorosa a la mezcla de 1; una vez que se añadió la mitad de solución de Br₂ la temperatura se aumentó a 50°C con el fin de mantener homogénea la mezcla. Cuando la adición de Br₂ fue completada la mezcla se agitó por 30 min y se diluyó en 25 ml de agua desionizada. La disolución se pasó a un matraz quitazato de 1lt y se neutralizó en baño de hielo con una disolución de NaOH al 40%. El precipitado fue filtrado y lavado hasta quedar libre de Br₂ (disolución de nitrato de plata). El sólido obtenido se lavó por triplicado con éter frío para eliminar impurezas y al compuesto dibromado obteniendo al 2-amino-5-bromopiridina 2 como un sólido beige con rendimiento del 76% (lit. 62-67%); p.f. 129-131°C (lit. 132-135°C).

6.1.2 Síntesis de 2-amino-5-bromo-3-nitropiridina (3)

ii) En un matraz de dos bocas en baño de hielo 17.34 ml de H₂SO₄ fueron enfriados por debajo de 5°C y 17.3 mmol (2.83 gr) de 2-amino-5-bromopiridina 2 fueron adicionados lentamente no excediendo 5°C. Posteriormente 32.6 mmol (1.5 ml) de HNO₃ al 65% fueron adicionados por goteo a 0°C y se dejó agitando por 20 min a la misma temperatura, el baño de hielo fue retirado y al alcanzar la temperatura ambiente se agitó 25 min, posteriormente la mezcla fue calentada a 55°C por 15 min. El contenido del matraz fue enfriado y se adicionó hielo, con agitación una solución de NaOH al 50% fue agregada precipitando un sólido amarillo el cual fue filtrado y lavado con agua fría hasta quedar libre de sulfatos (solución de óxido de bario), finalmente el sólido amarillo 3 fue secado con rendimiento de 79% (lit. 78-85%); p.f. de 173-175°C (lit. 204-208°C).

6.1.3 Síntesis de 2,3-diaminopiridina (2,3DAPy).

iii) En una botella para (bomba Parr) se colocaron 64 mg de Pd/C al 5% y cuatro lentejas de NaOH previamente molidas y disueltas en la mínima cantidad de agua. Por otro lado en un matraz se disolvieron 4.1 mmol (894 mg) de **3** en 170 ml de Et-OH la botella se montó en el hidrogenador con agitación y a temperatura ambiente a una presión de 20 psi durante 35 min. Una vez que la disolución fue decolorada con carbón se filtró en celite y el Et-OH se evaporó en rotavapor obteniendo un residuo café al cual se le agregó benceno, se filtró en caliente y se evaporó. El residuo fue purificado en benceno caliente el cual al enfriarse permitió la cristalización del producto. Por decantación del benceno el producto se aisló y secó dando un sólido con aspecto de fibra de vidrio con rendimiento del 65% (lit. 78%); p.f. de 110-111°C (lit. 115-116°C).

6.2 Síntesis de N-(2-piridinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPy).

En un tubo para reactor de microondas se agregaron 6mmol (0.648 g) de *o*-fenilendiamina **1** y 2mmol (0.19 ml) de 2-cloropiridina **2** sin disolvente previamente homogeneizados en mortero, el reactor se programó con potencia de 80 watts, temperatura de 150°C y 60 minutos. Se obtuvo una pasta negruzca, se agregó agua fría y se agitó, dando una dispersión morada, se filtró y el líquido se basificó con NH₄OH precipitando un sólido café claro el cual se filtró y se enjuagó con agua fría obteniendo un rendimiento de 68 % (lit. 48%); p.f. 134-135°C (lit. 134-136°C)⁵⁰. (Ver esquema 2)

Esquema 2. Síntesis de N-(2-piridinil)-1,2-fenilendiamina OPDPy

6.3 Metodología para la obtención de N-(2-Pirimidinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPym).

Se llevó a cabo en reacción convencional de dos pasos a reflujo. El primero partiendo de *o*-nitroanilina **1** y 2-cloropirimidina **2** en medio básico con KOH y DMSO a reflujo obteniendo a **3** la cual fue reducida con Fe, NH₄Cl y HCl/H₂O al 50% en Et-OH/H₂O 9:1 como lo muestra el esquema 3.

Esquema 3. Síntesis de N-(2-pirimidinil)-1,2-fenilendiamina OPDPym

6.3.1 Síntesis de N-(2-pirimidinil)-2-nitrofenilalanina (**3**)

i) En un matraz bola se adicionó 3 mmol (0.414 g) de **1**, 6mmol (0.687 g) de **2** y 15mmol (0.840 g) de KOH los cuales se disolvieron en 9 ml de DMSO. La reacción se calentó a 80-90°C por 1 h 15 min (seguimiento por cpd). Al crudo de reacción se le adicionó 30 ml de agua fría precipitando **3** luego de 15 min de agitación en baño de hielo, el sólido se filtró y secó obteniendo un sólido mostaza el cual se purificó en columna de sílica gel con eluyente Hex/AcOEt 7:3 obteniendo un rendimiento de 65%; p.f. 230-232°C.

6.3.2 Síntesis de N-(2-pirimidinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPym)

ii) A un matraz bola se adicionó 1 mmol (0.216g) de **3**, 3mmol (0.167 g) de Fe, 1mmol (0.053 g) de NH₄Cl, 2 gotas de HCl/H₂O 50% disueltos en 5ml de una mezcla EtOH/H₂O 9:1, en seguida se reflujo en baño de agua por 1 hr (seguimiento por cpd), una vez efectuada la reacción, el crudo se filtró en celite y se lavó con EtOH caliente, se

evaporó el disolvente en rotavapor quedando un sólido café el cual fue purificado con lavados de AcOEt frío obteniendo así un sólido beige con rendimiento de 65%, p.f. 180-182°C.

6.4 Síntesis de Bencimidazoles disustituidos (**Bz_A-Bz_C**).

A un matraz bola de 50ml se agregó 0.5mmol (0.093g) de **OPDPym 1**, 0.45mmol del aldehído correspondiente (**2a-2c**) y 10 ml de DMF/H₂O 1:1 seguido de 0.75mmol (0.299g) de Fe₂(SO₄)₃ como oxidante, la disolución se dejó en agitación vigorosa a temperatura ambiente de 3-8 horas dependiendo del aldehído utilizado (seguimiento por cpd), el crudo de reacción precipita dando un sólido, éste se filtra y purifica en columna de sílica gel 230-400 mallas con eluyente AcOEt/Hex. Los sólidos obtenidos presentan coloraciones amarillas (*esquema 4*). Se presentan rendimientos y p.f. en la *tabla 9*.

Esquema 4. Síntesis general de Bencimidazoles disustituidos

Tabla 9. Tabla de rendimientos y punto de fusión de bencimidazoles

Bencimidazol	Rendimiento (%)	p.f. (°C)
Bz _a	58	143-145
Bz _b	62	125-127
Bz _c	60	192-194

6.5 Oxidación de grafito para la obtención de (OG)

El *esquema 5* ofrece una visión esquemática del proceso seguido en la preparación del óxido de grafito el cual fue preparado a partir de grafito por el método de Hummer's modificado. En un matraz erlenmeyer de 500 ml se agregó 50 ml H_2SO_4 concentrado (95%), el matraz se colocó en baño de hielo. Una vez que el H_2SO_4 se enfrió hasta 5°C se adicionó 1 gr de grafito con agitación lenta. 6 gr de KMNO_4 se agregaron lentamente a la suspensión cuidando de que no sobrepasara los 20°C , se un cambio de coloración de negro a verdoso; el baño de hielo fue retirado y se dejó agitando por 1 hr a 30°C . Posteriormente 80 ml de H_2O DD fueron adicionados de manera intermitente bajo agitación vigorosa (se generó una reacción exotérmica y desprendimiento de vapores). La suspensión diluida se dejó agitando por 30 min a 90°C , una vez concluidos los 30 min una mezcla de 200 ml de H_2O DD y 6 ml de H_2O_2 al 30% fue adicionada cambiando el color de la suspensión de café a amarillo. La suspensión se agitó por 20 min. y se dejó decantar por 24 hr se centrifugó a 3000 rpm por 20 min realizando lavados con agua hasta pH neutro. El sólido café **OG** fue secado en estufa por 48 hrs a 65°C obteniendo un peso de 1.5 gr.

Esquema 5. Oxidación del grafito

6.6 Óxido de grafito funcionalizado covalentemente (OGF)

En el *esquema 6* se presenta una visión general del proceso seguido para la funcionalización del óxido de grafito. [Adaptado de **51**]. 160 mg de **OG** en 80 ml de H₂O DD fueron exfoliados por sonicación 35 min. 640 mg de compuesto orgánico fue adicionados a la suspensión y se sonicó por 15 min. Lentamente bajo agitación vigorosa se agregó 1ml de PPA y se calentó por 24 hrs. El sólido fue recolectado por filtración y redisoluto en una mezcla de HCl/H₂O al 40% y se sonicó (3 periodos de 15 min cada uno). Después se lavó con H₂O DD hasta tener un pH neutro. El sólido fue secado en estufa a 70°C por 24 hrs obteniendo un sólido fino color negro.

Esquema 6. Funcionalización de Óxido de Grafito

6.7 Voltamperometría Cíclica (VC)

Las propiedades electroquímicas fueron analizadas por Voltamperometría Cíclica (VC).

Un sistema de tres electrodos fue usado para evaluar el rendimiento electroquímico de los materiales funcionalizados con una solución acuosa 1 Molar de H_2SO_4 como medio electrolito. El electrodo de trabajo fue preparado impregnando el material con nafión sobre un electrodo de carbón vítreo de 5mm de diámetro en un electrodo de disco rotatorio con un área superficial de 0.1963cm^2 conectado a un controlador de velocidad MSRX Speed Control Analytical Rotator Modelo AFMSRX ambos de Pine Instruments Company. 3 mg del material funcionalizado fue dispersado por 1 hr en 200 μL de una mezcla 1:1 de et-OH/ H_2O que contenía 20 μL de una solución de nafion (5% peso en agua). 20 μL del material dispersado fue depositado en el electrodo de carbón vítreo y secado a 80°C por 15 min en estufa. Un alambre de platino con un área de contacto mayor a la del electrodo de trabajos fue usado como electrodo auxiliar y como electrodo de referencia se empleó un alambre de plata, ambos metales de alta pureza. El estudio de Voltamperometría Cíclica (CV) fue realizado con una ventana de potencial de -0.5 a 0.7 V a velocidades de barrido de 100, 50, 20 y 10 mV/s.

La capacitancia específica (SC) fue calculada usando la integral del área de la curva de CV obteniendo así la carga (Q), y dividiendo por la masa del material activo (m) y la velocidad de barrido (V):

$$SC = \frac{Q}{2mV} \text{ --- 1}$$

6.8 Condiciones Generales de Trabajo

6.8.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C se determinaron en un espectrómetro Bruker Ascend de 400MHz, empleando como disolvente cloroformo deuterado CDCl_3 o dimetilsulfóxido deuterado DMSO-d_6 . Los desplazamientos están dados en ppm, utilizando el parámetro δ y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Las constantes de acoplamiento (j) están dadas en Hertz.

6.8.2 Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo se determinaron en estado sólido en un espectrómetro BRUKER ALPHA por transformada de Fourier (FT-IR) en el intervalo de 400 a 4000cm^{-1} .

6.8.3 Raman

Los espectros Raman fueron determinados en un equipo Horiba Jovin Yvon calibrado con pastilla de silicio, línea de excitación de 633 nm, apertura Holl de $400\text{ }\mu\text{m}$, apertura de rejilla de $150\text{ }\mu\text{m}$ y tiempo de exposición de 6 segundos en un rango de 0 a 4000cm^{-1} .

6.8.4 Difracción de Rayos X (DRX)

La estructura ordenada de los materiales grafiticos fueron evaluados por DRX en un equipo Bruker en un rango de 2θ de 4 a 80° , tamaño de paso de 0.02 y tiempo de barrido de 0.4 segundos. Para el cálculo de parámetros cristalográficos se utilizó un

software de procesamiento de rayos X MDI Jade versión 5 y para el cálculo de distancias interplanares el software X'Pert High Score Plus.

6.8.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las micrografías se obtuvieron del MEB marca Zeiss modelo Supra 55 VP en condiciones de trabajo de EHT= 10.00KV, WD= 7.8mm, señal A=SE2, Mag.= 300X.

6.8.6 Análisis Termogravimétrico (ATG)

La estabilidad térmica de los materiales fueron estudiados por TGA en un equipo Bruker SDT Q600 con rango de calentamiento de 5°C /min bajo atmosfera de nitrógeno en rango de temperatura de 0 a 1000°C.

6.8.7 Voltamperometría Cíclica (VC)

En los experimentos se utilizó un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT100 equipado con el software GPES. El electrodo de trabajo fue conectado a un controlador de velocidad MSRX Speed Control Analytical Rotator Modelo AFMSRX ambos de Pine Instruments Company.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

7.1 Moléculas Orgánicas [MO]

7.1.1 2,3-diaminopiridina (2,3DAPy)

La **2,3DAPy** fue sintetizada a partir de la bromación y posterior nitración de la 2-aminopiridina, finalmente fue reducido y desbromado (*ver esquema 1*). Con el procedimiento presentado en el apartado 6.1 se logró reducir y desbromar de manera simultánea a la 2-amino-5-bromo-3-nitropiridina (apartado 6.1.3) obteniendo así a la 2,3DAPy en solo tres pasos evitando la obtención de un intermediario el cual se ha reportado que presenta inconvenientes en su reducción mermando el rendimiento del compuesto final. En la referencia **49** se indica la técnica de cuatro pasos la cual consiste en la bromación y nitración de la 2-aminopiridina posteriormente ocurre una reducción y finalmente una desbromación del tercer intermediario.

El análisis de los espectros de ^1H y de ^{13}C , espectro de IR y p.f. comparado con la literatura indican la obtención de la 2,3DAPy.

RMN ^1H , δ (ppm): 7.322(1H), 6.714(1H), 6.369(1H), 5.032(2H), 4.258(2H). **Apéndice A-1**

RMN ^{13}C , δ (ppm): δ 148.785, 135.877, 130.118, 119.571, 114.033. **Apéndice A-2**

FT-IR cm^{-1} : 3324.74, 3179.15, 1459.50, 826.63, 753.81, 694.11. **Apéndice A-3**

7.1.2 N-(2-piridinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPy)

Se sintetizó a la diamina monosustituida (**OPDPy**) en un reactor de microondas, se partió de 2-cloropiridina y *o*-fenilendiamina sin disolvente permitiendo una síntesis libre de subproductos y una disminución en el tiempo de reacción presentando rendimientos favorables (*ver esquema 2*).

RMN ^1H , $\delta(\text{ppm})$: 8.134(1H), 7.407(1H), 7.182(1H), 7.072(1H), 6.810(1H), 6.763(1H), 6.701(1H), 6.655(1H), 6.407(1H), 3.793(2H). **Apéndice A-4**

RMN ^{13}C , $\delta(\text{ppm})$: δ 157.789, 148.209, 137.831, 127.076, 127.007, 125.821, 118.87, 116.142, 114.232, 107.154. **Apéndice A-5**

FT-IR cm^{-1} : 3473.86, 3381.43, 2937.44, 1585.28, 1495.20, 1442.54, 1300.10, 815.06, 757.69. **Apéndice A-6**

7.1.3 N-(2-pirimidinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPym)

Para la diamina OPDPym su síntesis se llevó a cabo en reacción convencional de dos pasos a reflujo. Se partió de *o*-nitroanilina y 2-cloropirimidina en medio básico a reflujo y posterior reducción con Fe en etanol (*ver esquema 3*). Ambas diaminas permitieron además de funcionalizar al óxido de grafito, la obtención de bencimidazoles disustituidos los cuales han mostrado ser útiles como inhibidores de la corrosión mostrando una eficiencia mayor al 80% como lo demuestran estudios actualmente en proceso llevados a cabo por el laboratorio de electroquímica de la UAM-Azcapotzalco.

RMN ^1H , δ (ppm): 8.311(1H), 8.262(2H), 7.297(1H), 6.842(1H), 6.712(1H), 6.574(2H), 4.539(2H). **Apéndice A-7**

RMN ^{13}C , δ (ppm): 161.567, 158.069, 142.219, 125.703, 125.423, 117.077, 116.246, 111.587. **Apéndice A-8**

FT-IR cm^{-1} : 3338.78, 3310.10, 3208.33, 1573.43, 1446.78, 793.20, 743.35, 530.37, 426.13. **Apéndice A-9**

Los rendimientos tanto de la **2,3-DAPy** como de las *o*-fenilendiaminas monosustituidas (**OPDPy** y **OPDPym**) resultaron favorables, mientras que para el caso de la **OPD** y de **2,3DA5BrPy** fueron utilizadas en grado reactivo para la funcionalización del **OG**.

La obtención de **OPDPym** dio pauta para la síntesis de una serie de nuevos bencimidazoles disustituidos (*ver esquema 4*) los cuales son compuestos bicíclicos aromáticos con una gama muy amplia de propiedades y aplicaciones, aunque el desarrollo de moléculas con interés farmacológico o biológico es fundamental.⁴⁰ Su principal ruta de síntesis es un procedimiento de dos pasos que incluye la ciclo-deshidrogenación oxidativa de la imina o base de Schiff, formada inicialmente entre *o*-fenilendiamina u *o*-nitroanilina y un aldehído.⁵² En la reacción de condensación entre *o*-fenilendiamina *N*-sustituida y un benzaldehído sustituido comúnmente se reporta la obtención directa de bencimidazoles, dado que se obtienen como resultado de la oxidación producida en el medio de reacción o introducción de aire,⁵³ de otro modo es necesario el uso de oxidantes tales como MnO_2 ⁵⁴, Oxono⁵⁵ y sulfato férrico soportado en sílica-gel⁵⁶.

7.1.4 Bencimidazoles disustituidos (**Bz_A-Bz_C**)

En el presente trabajo se estableció el proceso de síntesis en un solo paso para la obtención de bencimidazoles 1,2-disustituidos con pirimidina en la posición 1 y *m*-bromo, *p*-cloro y *p*-nitrofenil en la posición 2 partiendo de **OPDPym** (**1**) y el aldehído correspondiente (**2**) utilizando sulfato de $\text{Fe(III)}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ como oxidante, con agitación y temperatura ambiente. Para la síntesis de los tres bencimidazoles disustituidos (**Bz_A-Bz_C**) se reportaron rendimientos moderados. El uso de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{xH}_2\text{O}$ como reactivo oxidante en el medio de reacción permitió que las iminas formadas (**3**) se ciclaran formando los dihidrobencimidazoles (**4**) (no estables) y finalmente oxidarse para dar paso a la formación de los bencimidazoles (**Bz_A-Bz_C**) como se muestra en el *esquema 7*.

Esquema 7. Mecanismo de reacción de los bencimidazoles disustituídos

- **5a)** *N*-(2-pirimidinil)-2-(*m*-bromofenilbencimidazol)

RMN ¹H, δ (ppm): 8.952 (2H), 7.949(1H), 7.841(1H), 7.743(1H), 7.641(2H), 7.389(4H). **Apéndice A-10**

RMN ¹³C, δ (ppm): 160.018, 156.315, 151.225, 142.982, 135.292, 133.741, 132.714, 131.788, 130.839, 128.440, 124.936, 124.336, 121.829, 120.924, 120.273, 113.308. **Apéndice A-11**

FT-IR cm⁻¹: 1566.98, 1423.45, 1321.41, 1257.44, 1197.54, 1144.47, 785.45, 615.52. **Apéndice A-12**

- **5b)** *N*-(2-pirimidinil)-2-(*p*-clorofenilbencimidazol)

RMN ¹H, δ (ppm): 8.766 (2H), 8.403(1H), 7.861(1H), 7.576(3H), 7.468(3H) **Apéndice A-13**

RMN ¹³C, δ (ppm): 158.575, 155.660, 147.365, 143.245, 134.923, 133.057, 132.480, 132.233, 132.236, 128.386, 125.219, 124.391, 120.479, 119.957, 115.501, 115.506. **Apéndice A-14**

FT-IR cm^{-1} : 1563.37, 1420.44, 1320.82, 1252.50, 1191.75, 747.59, 614.18, 432.57. **Apéndice A-15**

- **5c**) *N*-(2-pirimidinil)-2-(*p*-nitrofenilbencimidazol)

RMN ^1H , δ (ppm): 8.933(2H), 8.264(2H), 8.045(1H), 7.878(1H), 7.807(2H), 7.620(1H), 7.437(2H). **Apéndice A-16**

RMN ^{13}C , δ (ppm): 160.029, 156.152, 150.814, 148.159, 143.080, 137.874, 135.304, 130.757, 125.437, 124.607, 123.869, 120.926, 120.543, 113.659. **Apéndice A-17**

FT-IR cm^{-1} : 1569.65, 1508.12, 1417.65, 1341.47, 1197.21, 1075.61, 1009.25, 855.37, 819.02, 743.30, 623.52. **Apéndice A-18**

7.2 Óxido de Grafito (OG)

7.2.1 Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

El espectro de FT-IR (*figura 18*) muestra las bandas de absorción características de **OG**.^{57, 58, 59} Las vibraciones de estiramiento y flexión del O-H se observan en 3349cm^{-1} y 1403cm^{-1} , en 1718 y 1624cm^{-1} las vibraciones de estiramiento del carbonilo C=O del ácido carboxílico y de los enlaces C=C aparecen, en 1279cm^{-1} se observan las vibraciones de estiramiento correspondientes a C-OH, las vibraciones en 1224 y 1053cm^{-1} se atribuyen a los enlaces C-O-C de los grupos epoxi y al enlace C-O del ácido carboxílico.

Figura 18. Espectro de Infrarrojo del óxido de grafito (OG)

7.2.2 Espectroscopía RAMAN

En el espectro Raman de **OG** mostrado en las *figuras 19 y 20* hay dos bandas características localizadas en 1337cm^{-1} (**D**) y 1602cm^{-1} (**G**). Se observa una fuerte intensidad de la banda **D** la cual se asocia con los defectos estructurales y los trastornos resultantes por la oxidación e intercalación de los grupos funcionales en el grafito mientras que la banda **G** característica de materiales gráfiticos se debe a las vibraciones del plano con simetría E_{2g} presentes en los carbonos sp^2 . La relación de las intensidades de las bandas **D** y **G** (I_D/I_G) proporciona un indicador de la cantidad de defectos estructurales presentes en la muestra; la relación I_D/I_G de **OG** es de 0.94.^{60, 61} Las bandas de sobretono aparecen en 2680cm^{-1} (**2D**) y 2924cm^{-1} (**D+G**). La posición y forma de la banda **2D** indican el número de capas apiladas en el **OG**, Graf et al. reportaron que la posición de la banda **2D** alrededor de 2678cm^{-1} indicaba la presencia de monoláminas mientras que un aumento de 20 unidades en el desplazamiento indica la obtención de múltiples capas (2-6 capas) y si la banda **2D** es simétrica y estrecha se habla de grafeno de acuerdo a Karthika et al.,⁶² por lo tanto en nuestro caso se obtuvo un material de **OGF** de múltiples capas (3-6 capas) debido a la posición y a la forma simétrica y ancha de la banda **2D**.^{39,41}

Figura 19. Espectro Raman del óxido de grafito (**OG**) en el rango de desplazamiento de 0 a 4000cm^{-1} .

Figura 20. Acotación del Espectro Raman de Óxido de grafito (OG) indicando las posiciones de las bandas características D y G y de confirmación 2D y D+G.

7.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

En el difractograma de la muestra de **Grafito** (figura 21a) se observa el pico de difracción característico a $2\theta = 26.67^\circ$ correspondiente a la reflexión [002] relacionada con el apilamiento del material, dos picos más aparecen a $2\theta = 44.71^\circ$ y 54.73° correspondientes a las reflexiones [100] y [004] respectivamente.^{63, 59} En el **OG** el pico característico es desplazado a $2\theta = 11^\circ$ correspondiente a la reflexión [001],^{14, 64} otro pico en $2\theta = 42.6^\circ$ está relacionado con la reflexión [101] del grafito el cual indica que **GO** fue parcialmente oxidado (figura 21b).⁶⁵

Figura 21. Difractograma de grafito (negro) y óxido de grafito (rojo).

7.2.4 Análisis Termogravimétrico (ATG)

El termograma de **OG** (figura 22) muestra una ligera pérdida de masa (~6%) por debajo de 100°C que puede atribuirse a la pérdida de agua adsorbida por el material.^{23,66} Una importante pérdida de masa (~33%) alrededor de 220°C debido a la descomposición de los grupos funcionales de oxígeno produciendo vapor de agua, CO y CO₂.^{67,68} Finalmente una súbita pérdida de masa hasta descomposición total del material se registra alrededor de 532°C atribuida probablemente a la descomposición de los grupos funcionales más estables, a una liberación vigorosa de gas (resultando una rápida expansión térmica del material debida a un régimen de calentamiento mayor), y a la oxidación térmica del carbono restante.²⁷

Figura 22. Curva Termogravimétrica de óxido de grafito (OG)

7.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la micrografía de la *figura 23* el óxido de grafito presenta una estructura porosa con aglomeración del material.

Figura 23. Micrografía del Óxido de Grafito (OG) a 20μ y 2μ

7.2.6 Voltamperometría Cíclica (VC)

En la *figura 24* se presentan las curvas voltamperométricas a diferentes velocidades de barrido para el **OG**. Se observa un pico de proceso anódico (reducción) (A_1), no hay presencia de un pico de proceso catódico (oxidación) (C_1) en todo el rango potencial, lo que indica que el electrodo se carga y se descarga a una velocidad pseudo-constante en todo el proceso CV.⁶⁹

Figura 24. Voltamperograma cíclico de **OG** a diferentes potenciales de barrido (10, 20, 50 y 100 mV/s).

7.3 Óxido de Grafito Funcionalizado (OGF)

7.3.3 Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

Una vez funcionalizado el óxido de grafito la banda de C=O del ácido carboxílico a 1718cm^{-1} desaparece mostrando la aparición de nuevas bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces N-H, C=N y C=C.

El espectro de FT-IR de **OGF-OPD** (*figura 25*) muestra las bandas de vibración de C=N a 1685cm^{-1} , vibraciones de estiramiento correspondientes a C=C y N-H a 1537cm^{-1} y 1486cm^{-1} , a 1064cm^{-1} se atribuye a las vibraciones del enlace C-O del ácido carboxílico y la banda del esqueleto del anillo de bencimidazol se encuentra a 741cm^{-1} .

Figura 25. Espectro de Infrarrojo de **OGF-OPD** indicando las bandas correspondientes a los diferentes enlaces C=C, C-N y C-O

Para **OGF-OPDPy** (figura 26) se observan a 1560cm^{-1} vibraciones de C=C, en 1506cm^{-1} vibraciones correspondientes al anillo de benceno, vibraciones en 745cm^{-1} son atribuidas al esqueleto de bencimidazol (esta vibración está presente en todos los bencimidazoles sintetizados en este trabajo) (Referirse al apéndice **A-12**, **A15** y **A18**), en 1710cm^{-1} y 1456cm^{-1} aparecen vibraciones de estiramiento de C=N y C-N, 1182cm^{-1} vibraciones de grupos O-H.

En el espectro de **OGF-OPDPym** (figura 27) se observa una funcionalización covalente parcial del **OG** ya que persiste la banda de C=O del ácido carboxílico en 1714cm^{-1} la cual es atribuible a la baja reactividad de la molécula orgánica. La aparición de la banda en 759cm^{-1} correspondiente al esqueleto del anillo de bencimidazol indica la formación de algunos de éstos grupos.

Figura 26. Espectro de infrarrojo de **OGF-OPDPy** indicando las bandas correspondientes a los diferentes enlaces C=C, C-N y C-O

Figura 27. Espectro de infrarrojo de **OGF-OPDPym** indicando las bandas correspondientes a los diferentes enlaces C=C, C-N y C-O

En el espectro de FT-IR de **OGF-2,3DAPy** (figura 28) muestra la aparición de nuevas bandas; en 1698cm^{-1} vibraciones de C=N, en 1544cm^{-1} y 1460cm^{-1} ; vibraciones de estiramiento correspondientes a C=C y N-H, en 775cm^{-1} aparece el modo vibracional del esqueleto del anillo de la imidazopiridina. En 1101cm^{-1} persisten vibraciones de C-O debidas a grupos oxigenados no funcionalizados.

Para la muestra de **OGF-2,3DA5BrPy** (figura 29) el espectro de FT-IR muestra vibraciones de estiramiento correspondientes a C=N, C=C, N-H en 1685cm^{-1} , 1547cm^{-1} y 1452cm^{-1} respectivamente así como vibraciones correspondientes al anillo de la imidazopiridina en 743cm^{-1} .

Figura 28. Espectro de infrarrojo de **OGF-2,3DAPy** indicando las bandas correspondientes a los diferentes enlaces C=C, C-N y C-O

Figura 29. Espectro de Infrarrojo de **OGF-2,3DA5BrPy** indicando las bandas correspondientes a los diferentes enlaces C=C, C-N y C-O

Para los materiales de **OGF** (figuras 25-29) se observa la desaparición de la banda de O-H en 3349cm^{-1} esto debido a una posible deshidratación de los alcoholes presentes en el material de **OG**. Las vibraciones a $\sim 1053\text{cm}^{-1}$ son consistentes en todos los casos; posiblemente los grupos C-O-C y C-OH hayan sido reducidos ya que las vibraciones a 1224cm^{-1} y 1279cm^{-1} han desaparecido por lo tanto suponemos una funcionalización covalente y una reducción parcial del **OGF**.^{70, 60, 71}

7.3.4 Espectroscopía RAMAN

Para los materiales de **OGF** las bandas **D** y **G** (figura 30) presentan ligeras variaciones en el desplazamiento Raman pero son consistentes con las bandas de **OG** (ver tabla 10). La intensidad de la banda **D** para los materiales de **OGF** se incrementa en comparación con la de **OG** por lo tanto la relación de intensidades I_D/I_G incrementó a valores superiores a 1.0 debido a la funcionalización en donde la integración de las moléculas orgánicas nitrogenadas dentro de la estructura de **OG** generó **OGF** y un

mayor desorden en la superficie debido a los átomos de nitrógeno y la formación de las estructuras de bencimidazoles en las periferias de las láminas. Los resultados son consistentes con investigaciones previas en estudios sobre los efectos del nitrógeno como dopante en la estructura del grafeno.^{35,41}

En la *figura 30* se observan los sobretonos (**2D y D+G**) para las muestras de **OGF**. **2D** presenta desplazamiento a rangos menores de 2680cm^{-1} con bandas más anchas que las de **OG** debido de a un posible apilamiento de algunas placas debido a la reducción parcial del material. La muestra de **OGF-OPDPy** presenta enmascaramiento de la molécula orgánica por tal motivo no es posible visualizar las bandas **D** y **G** del material grafítico sin embargo, en el estudio de Voltamperometría Cíclica es el compuesto que dio una mayor capacitancia

Figura 30. Espectros Raman de materiales gráfiticos **a)** OGF-OPD; **b)** OGF-2,3DA5BrPy; **c)** OGF-2,3DAPy; **d)** OGF-OPDPym

Tabla 10. Tabla comparativa de los Desplazamientos Raman y relación de intensidades para las muestras de **OG** y **OGF**. (Ver apéndice A-19 - A-26)

Material	Bandas (cm^{-1})							I_D/I_G
	D	G	2D	D+G	N ₁	N ₂	N ₃	
OG	1337	1602	2680	2924	-	-	-	0.94
OGF-OPD	1340	1602	2675	2926	607	476	365	1.37
OGF-OPDPym	1337	1602	2667	2917	636	-	-	1.21
OGF-2,3DAPy	1335	1602	2675	2931	607	476	-	1.33
OGF-2,3DA5BrPy	1338	1600	2670	2917	614	484	-	1.48

En la *figura 31* se muestra la posición de las bandas orgánicas; una banda intensa (N_1) es consistente en las *figuras 31a-31c* y en la *figura 31d* se observa un ligero desplazamiento hacia la derecha.

Figura 31. Espectros Raman de materiales gráficos **a)** OGF-OPD; **b)** OGF-2,3DA5BrPy; **c)** OGF-2,3DAPy; **d)** OGF-OPDPym indicando la posición de las bandas orgánicas

7.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

En los materiales funcionalizados **OGF**: **OGF-OPD**, **OGF-OPDPy**, **OGF-OPDPym**, **OGF-2,3DAPy**, **OGF-2,3DA5BrPy**, se observa una importante disminución del pico principal [001] de **OG** apareciendo dos picos correspondientes a las reflexiones [002] y [100] del grafeno, el primero y de mayor intensidad en un rango de $2\theta = 25.84\text{--}26.3^\circ$ y el otro de menor intensidad en un rango de $2\theta = 42.97\text{--}43.33^\circ$. (Figura 32 y 33)

Figura 32. Difractograma de materiales de OGF: a) OGF-OPD; b) OGF-2,3DAPy y c) OGF-2,3DA5BrPy

Figura 33. Difractograma de materiales de OGF. a) OGF-OPDPy y b) OGF-OPDPym.

7.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los materiales **OGF** presentan una mayor estabilidad térmica debida a la funcionalización covalente (*figura 34*). Se presentan disminuciones ligeras de peso la primera por debajo de 100 °C (~2-5%) atribuida a el agua adsorbida por el material y la segunda cercana a los 200°C (~8-10%), para el caso de **OGF-OPDPym** presenta una importante pérdida de casi 30% del material en 202°C atribuida a la desorción de CO y CO₂ producto de los grupos funcionales de oxígeno lábiles. Por arriba de 200°C y aproximadamente a 450°C hay una lenta y constante pérdida de masa (~40%) asociada a la desorción de grupos funcionales oxigenados más estables. Para el caso de **OGF-OPD** y **OGF-OPDPy** en 470°C se observa un descenso rápido de peso hasta descomposición total del material a 775°C y 650°C respectivamente. Para **OGF-2,3DAPy** y **OGF-2,3DA5BrPy** alrededor del 20% de la masa se mantuvo a temperaturas de 800°C (*ver apéndice A-27 – A-31*).

Figura 34. Curvas Termogravimétrica de óxido de grafito (OG) y materiales de Óxido de Grafito Funcionalizados (OGF): **a)** OGF-2,3DAPy; **b)** OG; **c)** 2,3DA5BrPy; **d)** OPDPy; **e)** OPD; **f)** OPDPym.

7.2.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Las micrografías de **OGF** exhiben una estructura poco porosa (*figuras 35a-35c y 35e*); no se observa aglomeración del material y el tamaño de partícula es heterogéneo para cada una de las muestras en particular. La figura 35d exhibe una estructura porosa sin alomeración. La funcionalización del óxido de grafito disminuyó la aglomeración porosidad del material.

Figura 35. Imágenes de SEM: **a)** OGF-2,3DAPy; **b)** OGF-OPDPy; **c)** OGF-OPDPym; **d)** OGF-OPD; **e)** OGF-2,3DA5BrPy.

7.2.6 Voltamperometría Cíclica (VC)

En los materiales funcionalizados (**OGF**) (figura 36a-36e) se observa un pico de proceso anódico (reducción) (**A₁**) y un pico de proceso catódico (oxidación) (**C₁**) a diferentes valores de potencial como lo muestra la *tabla 11*, los picos anódicos resultan de la generación de los grupos bencimidazol para el caso de **OGF-OPD**, **OGF-OPDPy** y **OGF-OPDPym** y los grupos de imidazopiridinas para (**2,3DAPy**, **2,3DA5BrPy**) en la estructura del **OG**.^{51, 71}

De acuerdo a la *ecuación 1* (pág. 65) fue posible determinar la capacitancia específica de cada uno de los materiales a un potencial de barrido de 100mV/s en donde los materiales funcionalizados (**OGF**) presentan una capacitancia específica mayor (entre 16.81 y 77.59 F/g) en comparación con la del Óxido de grafito (**OG**) (0.52F/g).

Figura 36. Voltamperogramas cíclicos de a) OGF-OPD; b) OGF-OPDPy; c) OGF-OPDPym; d) OGF-2,3DAPy; e) OGF-2,3DA5BrPy a diferentes potenciales de barrido (10, 20, 50 y 100 mV/s).

Tabla 11. Valores de potencial redox

Figura	Pico de reducción A_1 (V vs Ag/Cl)	Pico de oxidación C_1 (V vs Ag/Cl)
32a	-0.48	-
32b	0.52	0.33
32c	0.52	0.17
32d	0.3	-0.13
32e	0.44	-0.09
32f	0.36	-

La introducción de los compuestos orgánicos nitrogenados dentro de la estructura del **OG** permite que los materiales de OGF tengan mayor densidad de corriente y por lo tanto sean más capacitivos como lo muestra las figuras 37 y 38.

Figura 37. Voltamperogramas cíclicos de a) OG; b) OGF-OPD; c) OGF-2,3DAPy; d) OGF-2,3DA5BrPy; e) OGF-OPDPy; f) OGF-OPDPym a potencial de barrido de 100 mV/s.

	Material	Capacitancia Específica (F/g)
1	OG	0.52
2	OGF-OPD	55.49
3	OGF-2,3DAPy	47.72
4	OGF-2,3DA5BrPy	16.81
5	OGF-OPDPy	77.59
6	OGF-OPDPym	38.76

Figura 38. a) Histograma de materiales de óxido de grafito y óxido de grafito funcionalizado vs capacitancia específica; b) Tabla comparativa de de capacitancia específica del material de partida (OG) y los materiales funcionalizados

CONCLUSIONES

8. CONCLUSIONES

- Se optimizaron las condiciones de reacción de las diaminas monosustituidas y de la 2,3-diaminopiridina aumentando los rendimientos para realizar la posterior ciclocondensación con óxido de grafito y la serie de aldehídos los cuales dieron lugar a los bencimidazoles correspondientes con rendimientos moderados.
- Fue posible funcionalizar al **OG** por medio de una reacción de ciclocondensación generando estructuras de bencimidazoles para el caso de de las diaminas monosustituidas (**OPD**, **OPDPy** y **OPDPym**) para dar lugar a **OG-OPD**, **OG-OPDPy** y **OG-OPDPym** y las imidazopiridinas (**2,3DAPy**, **2,3DA5BrPy**) para dar lugar a **OG-2,3DAPy**, **OG-2,3DA5BrPy** en condiciones de reacción moderadas.
- Los espectros de IR de los compuestos funcionalizados presentan una banda alrededor de 740 cm^{-1} muy característica presente en decenas de bencimidazoles y de dihidrobenzoimidazoquinazolinas sintetizados y caracterizados en nuestro grupo.
- Las condiciones ácidas y de temperatura moderada en la reacción de funcionalización no solo permitieron la funcionalización del **OG** si no además la reducción parcial del material lo cual conduciría a materiales tipo grafeno funcionalizado.

- Pruebas preliminares de estudios electroquímicos por la técnica de **Voltamperometría Cíclica** indican que la introducción de bencimidazoles e imidazopiridinas dentro de la estructura del óxido de grafito aumentan en gran medida la capacitancia específica del material por lo cual pueden ser materiales candidatos para su uso como electrodos de supercapacitores una vez puedan ser reducidos.

APÉNDICE

A-1. Espectro de ^1H de RMN de 2,3-diaminopiridina (**2,3DAPy**)

A-2. Espectro de ^{13}C de RMN de 2,3-diaminopiridina (**2,3DAPy**)

A-3. Espectro de FT-IR de 2,3-diaminopiridina (**2,3DAPy**)

A-4. Espectro de ¹H de RMN de N-(2-Piridinil)-1,2-fenilendiamina (**OPDPy**)

N-2PyPhDA
Disolvente: CDCl₃
Temperatura: 298 K.
AVANCE-III 500

A-5. Espectro de ¹³C de RMN de N-(2-Piridinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPy)

A-6. Espectro de IR de N-(2-Piridinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPy)

A-7. Espectro de ¹H de RMN de N-(2-Pirimidinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPym)

A-8. Espectro de ¹³C de RMN de N-(2-Pirimidinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPym)

A-9. Espectro de FT-IR de N-(2-Pirimidinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPym)

A-10. Espectro de ^1H de RMN N-(2-pirimidinil)-2-(m-bromofenilbencimidazol) (5a)

A-11. Espectro de ¹³C de RMN N-(2-pirimidinil)-2-(m-bromofenilbencimidazol) (**5a**)

A-12. Espectro de FT-IR de N-(2-pirimidinil)-2-(m-bromofenilbencimidazol) (**5a**)

A-13. Espectro de ^1H de RMN N-(2-pirimidinil)-2-(p-clorofenilbencimidazol) (**5b**)

A-14. Espectro de ^{13}C de RMN N-(2-pirimidinil)-2-(p-clorofenilbencimidazol) (**5b**)

A-15. Espectro de FT-IR de *N*-(2-pirimidinil)-2-(*p*-clorofenil)benzimidazol (**5b**)

A-16. Espectro de ^1H de RMN *N*-(2-pirimidinil)-2-(*p*-nitrofenil)benzimidazol (**5c**)

A-17. Espectro de ¹³C de RMN N-(2-pirimidinil)-2-(p-nitrofenilbencimidazol) (5c)

A-18. Espectro de FT-IR de N-(2-pirimidinil)-2-(p-nitrofenilbencimidazol) (5c)

A-19. Espectro de Raman del **OGF-OPD** en el rango de desplazamiento de 0 a 4000 cm^{-1}

A-20. Acotación del Espectro de Raman del **OGF-OPD** indicando las posiciones de las bandas características **D** y **G** y de confirmación **2D** y **D+G**

A-21. Espectro de Raman del **OGF-OPDPym** en el rango de desplazamiento de 0 a 4000 cm^{-1}

A-22. Acotación del Espectro de Raman del **OGF-OPDPym** indicando las posiciones de las bandas características **D** y **G**, de confirmación **2D** y **D+G** y molécula orgánica **N**

A-23. Espectro de Raman del **OGF-2,3DAPy** en el rango de desplazamiento de 0 a 4000 cm^{-1}

A24. Acotación del Espectro de Raman del **OGF-2,3DAPy** indicando las posiciones de las bandas características **D** y **G**, de confirmación **2D** y **D+G** y molécula orgánica **N**

A-25. Espectro de Raman del **OGF-2,3DA5BrPy** en el rango de desplazamiento de 0 a 4000 cm^{-1}

A-26. Acotación del Espectro de Raman del **OGF-2,3DA5BrPy** indicando las posiciones de las bandas características **D** y **G**, de confirmación **2D** y **D+G** y molécula orgánica **N**

A-27. Termograma de **OGF-OPD**

A-28. Termograma de **OGF-OPDPy**

A-29. Termograma de **OGF-OPDPym**

A-30. Termograma de **OGF-2,3DAPy**

A-31. Termograma de **OGF-2,3DA5BrPy**

BIBLIOGRAFÍA

1. Öchsner, A., Altenbach, H., Martins da Silva, L. F. **2010**. Carbon and Oxide Nanostructures Synthesis, Characterisation and Applications. Editorial Springer. Heidelberg Germany. pp. 165-196.
2. Novoselov, K., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I., Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**; 306, 666.
3. Smith W. F., Hashemmi J. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los materiales. Mc Graw Hill.
4. Baughman, H. R., Zakhidov, A. A., Heer, A. W. Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications. *Science*. **2002**; 297, 787-792.
5. Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiragui, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang D., Novoselov, S. K., Roth, S., Geim, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters* **2006**; 97, 187401-1 – 187401-4.
6. Liu, S., Tian, J., Wang, L., Sun, X. A method for the production of reduced graphene oxide using benzylamine as a reducing and stabilizing agent and its subsequent decoration with Ag nanoparticles for enzymeless hydrogen peroxide detection. *Carbon* **2011**; 49, 3158-3164.
7. Wang, H., Maiyalagan, T., Wang, X. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization and Its Potential Applications. *ACS Catal.* **2012**; 2, 781-794.
8. Sun, X., Liu, Z., Welsher, K., Robinson, T. J., Goodwin, A., Zaric, S., Dai, H. Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery. *Nano Res.* **2008**; 1, 203-212.

-
9. Pei, S., Cheng, M. H. The reduction of graphene oxide. *Carbon* **2012**; 50, 3210-3228.
10. Bourlinos, B. A., Gournis, D., Petridis, D., Szabó, T., Szeri, A., Dékány, I. Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. *Langmuir* **2003**; 19, 6050-6055.
11. Zhou, S., Bongiorno, A. Density Funtional Theory Modeling of Multilayer “Epitaxial” Graphene Oxide. *Acc. Chem. Res.* **2014**; 47(11), 3331-3339.
12. Dreyer, R. D., Park, S., Bielawski, W. C., Ruoff, S. R. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**; 39, 228-240.
13. Hummers, S. W., Offeman, E. R. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**; 80(6), 1339.
14. Marcano, D.C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., Tour, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* **2010**; 4(8), 4806-4814.
15. Sheshmani, S., Fashapoyeb, A. M. Suitable Chemical Methods for Preparation of Graphene Oxide, Graphene and Surface Functionalized Graphene Nanosheets. *Acta Chim. Slov.* **2013**; 60, 813-825.
16. Dimiev, A., Kosynkin, V. D., Alemany, B. L., Chaguine, P., Tour, M. J. Pristine Graphite Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**; 134, 2815-2822.
17. Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., Dékány, I. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chem. Mater.* **2006**; 18, 2740-2749.

-
18. Nakajima, T., Matsuo, Y. Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon* **1994**; 32(3), 469-475.
19. He, H., Klinowski, J., Forster, M., Lerf, A. A new structural model for graphite oxide. *Chem. Phys. Lett.* **1998**; 287, 53-56.
20. Mauro, M., Cipolletti, V., Galimberti, M., Longo, P., Guerra, G. Chemically Reduced Graphite Oxide with Improved Shape Anisotropy. *J. Phys. Chem. C* **2012**; 116, 24809-24813.
21. Lee, W. D., Seo, W. J. sp^2/sp^3 Carbon ratio in Graphite Oxide with Different Preparation Times. *J. Phys. Chem. C* **2011**; 115, 2705-2708.
22. Park, S., An, J., Piner, D. R., Juang, I., Yang, D., Velamakanni, A., Nguyen, T. S., Ruoff, S. R. Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets. *Chem. Mater.* **2008**; 20, 6592-6594.
23. Liu, Z., Duan, X., Qian, G., Zhou, X., Yuan, W. Eco-friendly one-pot synthesis of highly dispersible functionalized graphene nanosheets with free amino groups. *Nanotechnology* **2013**; 24, 1-6.
24. Allen, J. M., Tung, C. V., Kaner, B. R. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews* **2010**; 110(1), 132-145.
25. Stankovich, S., Dikin, A. D., Dommett, B. H., Kohlhaas, M. K., Zimney, J. E., Stach, A. E., Piner, D. R., Nguyen, T. S., Ruoff, S. R. Graphene-based composite materials. *Nature* **2006**; 442, 282-286.

-
- 26.** Stankovich, S., Dikin, A. D., Piner, D. R., Kohlhaas, A. K., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, T. S., Ruoff, S. R. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **2007**; 45, 1558-1565.
- 27.** Wang, G., Shen, X., Wang, B., Yao, J., Park, J. Synthesis and characterization of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets. *Carbon* **2009**; 47(5), 1359-1364.
- 28.** Shin, J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S-M., Park, K. H., Jung, I-S., Jin, H. M., Jeong, H-K., Kim, M. J., Choi, J-Y., Lee, H. Y. Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Adv. Funct. Mater.* **2009**; 19,1987-1992.
- 29.** Fernández-Merino, J. M., Guardia, L., Paredes, I. J., Villar, Rodill S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A., Tascón, D. M. J. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *J. Phys. Chem. C* **2010**; 114(14), 6426-6432.
- 30.** Hu, N., Wang, Y., Chai, J., Gao, R., Yang, Z., Kong, S-W E., Zhang, Y. Gas sensor base don *p*-phenyldiamine reduced graphene oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2012**; 163(1), 107-114.
- 31.** Zhou, X., Zhang, J., Wu, H., Yang, H., Zhang, J., Gou, S. Reducing Graphene Oxide via Hydroxylamine: A Simple and Efficient Route to Graphene. *J. Phys. Chem. C* **2011**; 115 (24), 11957–11961.
- 32.** Stankovich, S., Piner, D. R., Chen, X., Wu, N., Nguyen, T. S., Ruoff, S. R. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite

---

oxide in the presence of poly(sodium-4-styrenesulfonate). *J. Mater. Chem* **2006**; 16, 155-158.

33. Mirza-Aghayan, M., Kashef-Azar, E., Boukherroub, R. Graphite Oxide: an efficient reagent for oxidation of alcohols under sonication. *Tetrahedron Letters* **2012**; 53, 4962-4965.

34. Li, X., Wang, H., Robinson, T. J., Sánchez, H., Diankov, G., Dai, H. Simultaneous Nitrogen-Doping and Reduction of Graphene Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**; 131(43): 15939-15944.

35. Sun, H., Wang, Y., Liu, S., Ge, L., Wang, L., Zhu, Z., Wang, S. Facile synthesis of nitrogen doped reduced graphene oxide as a superior metal-free catalyst for oxidation. *Chem. Commun.* **2013**; 49: 9914-9916.

36. Park, J., Grayfer, D. E., Jung, Y., Kim, K., Wang, K., Kim, Y., Yoon, D., Cheong, H., Chung, H., Choi, S., Choy, J., Kim, S. Photoluminescent nanographitic/nitrogen-doped graphitic hollow shells as a potential candidate for biological applications. *J. Mater. Chem. B.* **2013**; 1: 1229-1234.

37. Linfei, L., Chen, L., Zhan, D., Sun, L., Liu, J., Lim, S. H., Poh, C. K., Shen, Z., Lin, J. One-step synthesis of NH₂-graphene from in situ graphene-oxide reduction and its improved electrochemical properties. *Carbon* **2011**; 49, 3250-3257.

38. Lee, H. K., Oh, J., Son, G. J., Kim, H., Lee, S. Nitrogen N-doped Graphene Nanosheets from Bulk Graphite using Microwave Irradiation. *Appl. Mater. Interfaces* **2014**; 6, 6361-6368.

-
- 39.** Tao, L., Zhou, B., Bai, G., Wang, Y., Yu, F. S., Lau, P. S., Tsang, H. Y., Yao, J., Xu, D. Fabrication of Covalently Functionalized Graphene Oxide Incorporated Solid-State Hybrid Silica Gel Glasses and Their Improved Nonlinear Optical Response. *J. Phys. Chem. C* **2013**; 117, 23108-23116.
- 40.** Kedar, M. S., Dighe, N. S., Pattan, S. R., Musmade, D. S., Thakur, D., Bhosale, M., Gaware, V. M. Benzimidazole in medicinal chemistry: An overview. *Der Pharma Chemica* **2010**; 2, 249-256.
- 41.** Geng, D., Yang, S., Zhang, Y., Liu, J., Li, R., Sham, T., Sun, X., Ye, S., Knights, S. Nitrogen doping effects on the structure of graphene. *Applied Surface Science* **2011**; 257, 9193-9198.
- 42.** Ryczkowski, J. IR spectroscopy in catalysis. *Catalysis Today* **2001**; 68, 263-381.
- 43.** Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. **2001**. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw-Hill/Interamericana de España S. A. U. España.
- 44.** Dyer, R. J. 1965. Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds. Prentice Hall. U.S.A.
- 45.** Chu, K. P., Li, L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Mat. Chem. And Phys.* **2006**; 96, 253-277.
- 46.** Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus. Raman Spectroscopy in Graphene. *Physics Reports* **2009**; 473, 51-87

-
47. Macomber, S. R., 1998. A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy. Wiley-Interscience publication. United States of America.
48. Hobart, W. H., Lynne, M. L., Dean, A. J., Settle, A. F. Métodos Instrumentales de Análisis. Grupo Editorial Iberoamericana 1991.
49. Fox, A., Threlfall, T. L. 2,3-diaminopyridine. *Organic Syntheses* **2014**; VC 5, 346; 44, 34.
50. Wang, G., Xu, L., Li, P. Double N,B-Type Bidentate Boryl Ligands Enabling a Highly Active Iridium Catalyst for C-H Borylation. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**; 137, 8058-8061.
51. Wei, A., Zhou, W., Du, Z., Du, Y., Zhang, H., Jia, X., Xie, L., Yi, M., Yu, T., Huang, W. Benzoxazole and benzimidazole heterocycle-grafted graphene for high-performance supercapacitor electrodes. *J. Mater Chem.*, **2012**; 22, 23439-23446.
52. Ruiz, V. R., Corma, A., Sabater, M. J. New route for the synthesis of benzimidazoles by a one-pot multistep process with mono and bifunctional solid catalysts. *Tetrahedron* **2010**; 66(3), 730–735.
53. Lin, S., Yang, L. A simple and efficient procedure for the synthesis of benzimidazoles using air as the oxidant. *Tetrahedron Lett.* **2005**; 46, 4315–4319.
54. Bhatnagar, I., George, M. V. Oxidation with metal oxides-II: oxidation of chalcone phenylhydrazones, pyrazolines, *o*-aminobenzylidene anils and *o*-hydroxybenzylidene anils with manganese dioxide. *Tetrahedron* **1968**; 24(3), 1293–1298.
55. Beaulieu, P. L., Haché, B., Von-Moos, E., A practical oxone mediated, high throughput, solution-phase synthesis of benzimidazoles from 1,2-phenylenediamines

---

and aldehydes and its application to preparative scale synthesis, *Synthesis* **2003**; 11, 1683–1692.

56. Susmita, P., Basudeb, B. Highly selective synthesis of libraries of 1,2-disubstituted benzimidazoles using silica gel soaked with ferric sulfate. *Tetrahedron Lett.* **2012**; 53, 4130–4133.

57. Lai, L., Chen, L., Zhan, D., Sun, L., Liu, J., Lim, H. S., Poh, K. C., Shen, Z., Lin, J. One-step synthesis of NH₂-graphene from *in situ* graphene-oxide reduction and its improved electrochemical properties. *Carbon* **2011**; 49, 3250-3257.

58. Tian-You, Z., Zhang, D. Aqueous colloids of graphene oxide nanosheets by exfoliation of graphite oxide without ultrasonication. *Bull Mater. Sci.* **2011**; 34 (1), 21-25.

59. Shi-Jia, M., Yu-Chang, S., Li-Hua, X., Si-Dong, L., Te, H., Hong-Bo, T. X-Ray Diffraction Pattern of Graphite Oxide. *Chin. Phys. Lett.* **2013**; 30 (9), 0961-0963.

60. Geng, D., Yang, S., Zhang, Y., Liu, J., Li, R., Sham, T., Sun, X., Ye, S., Knights, S. Nitrogen doping effects on the structure of graphene. *Applied Surface Science* **2011**; 257, 9193-9198.

61. Xu, L., Cheng, L. Graphite Oxide under High Pressure: A Raman Spectroscopic Study. *Journal of Nanomaterials* **2013**; 47, 508-516.

62. Karthika, P., Rajalakshmi, N., Dhathathreyan, S. K. Functionalized Exfoliated Graphene Oxide as Supercapacitor Electrodes. *Nanoscience Letters* **2012**; 2, 59-66.

-
- 63.** Guo, H. L., Wang, X. F., Qian, Q. Y., Wang, F. B., Xia, X.H. A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets. *ACSNano* **2009**; 3(9), 2653-2659.
- 64.** Huang, Y., Liu, P., Wang, L. Production of stable dispersions of reduced graphene oxide using indole as a reduction agent. *Nano* **2013**; 8(2), 5017 – 5026.
- 65.** Yang, H., Jiang, J., Zhou, W., Lai, L., Xi, L., Lam, M. Y., Shen, Z., Khezri, B., Yu, T. Influences of graphene oxide support on the electrochemical performances of graphene oxide-MnO₂ nanocomposites. *Nanoscale Research Letters* **2011**; 6, 531.
- 66.** Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez, A. A., Tascón, J. M. D. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir* **2008**; 24, 10560-10564.
- 67.** McAllister, J. M., Li, J., Adamson, H. D., Schniepp, C. H., Abdala, A. A., Liu, J., Herrera, A. M., Milius, L. D., Car, R., Prud'homme, K. R., Aksay, A. I. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chem. Mater.* **2007**; 19, 4396-4404.
- 68.** Becerril, A. H., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, M. R., Bao, Z., Chen, Y. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *Acs Nano* **2008**; 2(3), 463-470.
- 69.** Zhou, H., Han, G., Xiao, Y., Chang, Y., Zhai, H.J. Facile preparation of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites with large areal capacitance using electrochemical codeposition for supercapacitors. *Journal of Power Sources* **2014**; 263, 259-267.

-
- 70.** Wang, K., Li, L., Zhang, T., Liu, Z. Nitrogen-doped graphene for supercapacitor with long-term electrochemical stability. *Energy* **2014**; 30, 1-6.
- 71.** Lu, Y., Zhang, F., Zhang, T., Leng, K., Zhang, L., Yang, X., Ma, Y., Huang, Y., Zhang, M., Chen, Y. Synthesis and supercapacitor performance studies of N-doped graphene materials using o-phenylenediamine as the double-N precursor. *Carbon* **2013**; 63, 508-516.