

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
Departamento de Química Orgánica I



**TESIS DOCTORAL**

**Desarrollo de métodos sintéticos basados en química click  
para la preparación de materiales avanzados grafeno-  
polímero**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Marta Castelaín Molina**

Directores

**Horacio J. Salavagione**  
**José Luis Segura Castedo**

**Madrid, 2017**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
Departamento de Química Orgánica I**



**TESIS DOCTORAL**

**DESARROLLO DE MÉTODOS SINTÉTICOS  
BASADOS EN QUÍMICA CLICK PARA LA  
PREPARACIÓN DE MATERIALES  
AVANZADOS GRAFENO/POLÍMERO**

**Marta Castelaín Molina**

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**



**Madrid, 2015**





# **DESARROLLO DE MÉTODOS SINTÉTICOS BASADOS EN QUÍMICA CLICK PARA LA PREPARACIÓN DE MATERIALES AVANZADOS GRAFENO/POLÍMERO**

Directores:

Dr. Horacio J. Salavagione  
Prof. Dr. José Luis Segura Castedo

MEMORIA que, para optar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS,

presenta  
MARTA CASTELAÍN MOLINA

MADRID, 2015





**D. Horacio J. Salavagione**, Investigador Ramón y Cajal del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, y **D. José Luis Segura Castedo**, Profesor Titular en el Departamento de Química Orgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid,

**CERTIFICAN:**

Que la presente Memoria, titulada “**Desarrollo de métodos sintéticos basados en química click para la preparación de materiales avanzados grafeno/polímero**”, ha sido realizada bajo su dirección en el grupo de **Física de Polímeros** del departamento de Física de Polímeros, Elastómeros y Aplicaciones Energéticas del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y el grupo de **Nuevos materiales orgánicos heterocíclicos y macromoleculares** del Departamento de Química Orgánica I de la Universidad Complutense de Madrid, por la Licenciada en Química Dña. **Marta Castelaín Molina**, y autorizan su presentación para ser calificada como Tesis Doctoral.

Y para que conste firman este certificado en Madrid a 21 de Octubre de 2015.

Fdo.: Dr. Horacio J. Salavagione

Fdo.: Prof. José Luis Segura





*Learn from yesterday, live for today, hope for tomorrow. The important thing is not to stop questioning.”*

**Albert Einstein**



## Agradecimientos

La presente Tesis Doctoral ha sido dirigida por el Dr. Horacio J. Salavagione y el Prof. José Luis Segura Castedo. Quisiera expresar mi agradecimiento a ambos por su colaboración conjunta, esfuerzo y dedicación, así como por la formación científica que me han proporcionado a lo largo de estos años.

El trabajo recogido en esta Memoria forma parte de proyectos de investigación financiados por el Ministerio de Economía y Competitividad (Referencia MAT2009-09335; CTQ2010-14982) y la Comunidad Autónoma de Madrid (Referencia S2009/MAT-1467) y se ha realizado gracias a la concesión de una beca JAE-predoc otorgada por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

Asimismo, quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Francisco Montilla por haber realizado el estudio del comportamiento electroquímico de los derivados de polifluoreno de esta Tesis Doctoral (Apartado 5.3.1.2.5).

“¡2015 será tu año!” Qué razón teníais todos los que me habéis dicho esta frase. Y es que tras cuatro años de arduo trabajo y una montaña rusa de emociones, 2015 me ha permitido varios logros personales, entre ellos poder presentaros hoy esta Tesis. Es algo sabido que una tesis doctoral no es fruto del esfuerzo de una única persona. Son muchas las personas, que de una manera u otra, han contribuido a que este documento vea la luz. A todos, mi más sincero agradecimiento.

Quiero agradecer en primer lugar a Gary J. Ellis y a Carlos Marco su inigualable ayuda en la interpretación de espectros IR y termogramas DSC y TGA. Gracias por todo el tiempo que pacientemente me habéis dedicado. A mi mentor en polímeros, Gerardo Martínez, por compartir su experiencia y amplio conocimiento en este campo y por trabajar codo con codo conmigo en el laboratorio.

También quisiera agradecer por su ayuda y compañerismo al resto de integrantes del grupo de Física de Polímeros: Peter, eres un gran científico y mejor persona, gracias por todas esas charlas tomando té; Eduin, gracias por tu

apoyo y todas las chocolatinas; Manolo, mi compañero de prensa y mi gran ayuda en el laboratorio, no sé que hubiera hecho sin ti; Marián, gracias por tus consejos, no pierdas nunca esa sonrisa que te caracteriza; M<sup>a</sup> Ángeles, gracias por estar ahí siempre que te he necesitado. Y por supuesto gracias también a los exmiembros: Ana, Gonzalo, Fabrizio, Mohammed, Elçin, os echo mucho de menos; y a la nueva incorporación: Susana, eres un encanto.

Agradecer también a José A. Martín-Gago su ayuda con la espectroscopía XPS y sus sabios consejos. Gracias por demostrarme que la genialidad científica puede ir unida a la humildad y al sentido del humor.

Como no, a mi querida Isa, que no sólo dirige el Raman sino también un gabinete psicológico. Gracias por creer en mí en todo momento y convertirme en una gran amiga. Por supuesto, mil gracias a toda la pandilla de becarios-precarios-futuros doctores-doctores-técnicos del ICTP: Alicia, Bibi, Alejandra, Valentina, Nico, Marina, Iván, Rubén, Sheyla, Pedro, Laura R...

Dar las gracias también a Carolina García y David Gómez por su apoyo en las medidas de caracterización.

Por otro lado, quiero agradecer a los profesores Carlos Seoane y Rafael Gómez por su generosa y siempre disponible ayuda; y a la Prof. M<sup>a</sup> José Mancheño por su gran apoyo en parte de la síntesis de esta tesis. Y a mis compañeros de laboratorio: Paula, Alberto, Helena y Rafa Juárez, gracias por los buenos momentos compartidos.

Por supuesto una mención especial para mis mejores amigos químicos: Teresa, Esther, Zulay y Alex. Gracias por todo lo que hemos vivido juntos, tanto lo bueno como lo malo. Por estar ahí y ser como sois, por no dejar nunca que me dé por vencida ni hacerlo vosotros. Sois los mejores.

Agradecer igualmente al Dr. Florencio Moreno por escucharme, aconsejarme y tomarse con buen humor mis intromisiones en su laboratorio; y a César por animarme siempre.

Quiero expresar también mi agradecimiento a algunos trabajadores de la Complutense: a Laura y los dos Javis del almacén, que siempre están dispuestos a ayudar; a la gente del CAI de RMN: Lola, Elena y Ángel, gracias por resolver todas mis dudas y por vuestra eficacia; a Lina y Olga del CAI de

Espectrometría de Masas de la Facultad de Ciencias Geológicas por realizar las medidas lo más rápido posible siempre y con una sonrisa.

Por otro lado, quería agradecer de todo corazón a Miguel A. López, Raquel Verdejo y Juan López por abrirme las puertas de su laboratorio y volver a despertar en mí la ilusión por la investigación. Y a todos mis compañeros de grupo: Andrés, Ángel, Alberto, Pilar P., Carlos, Chema, Rubén, Caroline, Alexander, Pilar B., Estela, Alejandro, por hacerme sentir que soy algo más que una compañera de trabajo; y en especial a Vanesa y Antonio que son los que más me aguantan y a Mar por toda su ayuda.

A mis padres, Juan y M<sup>a</sup> Carmen. A los que todo les debo. De los que he aprendido todo lo realmente importante. Cada éxito mío es también vuestro. Para vosotros, no hay palabras de gratitud adecuadas...

A mi hermana, Mari, mi cuñado Carlos y mi sobrina Judith, por infundirme confianza en mí misma y por todas esas cosas buenas que hacen que uno se olvide de problemas y preocupaciones, gracias.

A mi tío Fernando y mi tío Carlos, mis mayores fans, gracias por estar siempre orgullosos de mí. Muchas gracias también a mi familia política de la que ya soy parte oficialmente: Tasio, Angelines, Sonia, Roberto, Mónica y Nayra, por esforzaros en entender lo que hago y apoyarme en todos los proyectos que emprendo.

Y finalmente, quisiera dar las gracias a Richi, mi príncipe azul de ojos verdes, por su infinita paciencia, por creer en mí, y apoyarme en todos mis proyectos. Haberte conocido y casarme contigo es lo mejor que me ha pasado en la vida.

A todos GRACIAS.



Parte de los resultados obtenidos en esta Tesis se recogen en las siguientes publicaciones:

## **PUBLICACIONES INDEXADAS**

1. Castelain, M.; Salavagione, H. J.; Gomez, R.; Segura, J. L.  
“Supramolecular assembly of graphene with functionalized poly(fluorene-alt-phenylene): the role of the anthraquinone pendant groups”.  
*Chem. Commun.* **2011**, 47 (27), 7677-7679.
2. Castelain, M.; Martinez, G.; Merino, P.; Martin-Gago, J. A.; Segura, J. L.; Ellis, G.; Salavagione, H. J.  
“Graphene Funcionalisation with a Conjugated Poly(fluorene) by Click Coupling: Striking Electronic Properties in Solution”.  
*Chem. – Eur. J.* **2012**, 18 (16), 4965-4973.
3. Castelain, M.; Salavagione, H.; Segura, J. L.  
“"Click"-Functionalization of [60]Fullerene and Graphene with an Unsymmetrically Functionalized Diketopyrrolopyrrole (DPP) Derivative”.  
*Org. Lett.* **2012**, 14 (11), 2798-2801.
4. Segura, J. L.; Castelain, M.; Salavagione, H.  
“Synthesis and Properties of [60]Fullerene Derivatives Functionalized through Copper Catalyzed Huisgen Cycloaddition Reactions”.  
*Curr. Org. Synth.* **2013**, 10 (5), 724-736.
5. Castelain, M.; Shuttleworth, P. S.; Marco, C.; Ellis, G.; Salavagione, H. J.  
“Comparative study of the covalent diazotization of graphene and carbon nanotubes using thermogravimetric and spectroscopic techniques”.  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15 (39), 16806-16811.
6. Castelain, M.; Martinez, Ge.; Ellis, G.; Salavagione, H. J.  
“A versatile chemical tool for the preparation of conductive graphene-based polymer nanocomposites”.  
*Chem. Commun.* **2013**, 49 (79), 8967-8969.

7. Castelain, M.; Martinez, G.; Marco, C.; Ellis, G.; Salavagione, H. J.  
“Effect of Click-Chemistry Approaches for Graphene Modification on the Electrical, Thermal, and Mechanical Properties of Polyethylene/Graphene Nanocomposites”.  
*Macromolecules* **2013**, *46* (22), 8980-8987.

#### **PUBLICACIONES NO INDEXADAS**

1. Marta Castelaín, Horacio J. Salavagione, Gerardo Martínez  
“Funcionalización de nanotubos de carbono y grafeno con polímeros mediante química click”.  
*Rev. Iberoam. Polim.* **2011**, *12* (5), 239-254.

## Abreviaturas y acrónimos empleados en esta Memoria

En la presente Tesis Doctoral se han utilizado las abreviaturas y acrónimos recomendados en “*Guidelines for Authors*” (*J. Org. Chem.* **2014**, que pueden consultarse en la siguiente página: [http://pubs.acs.org/paragonplus/submission/joceah/joceah\\_authguide.pdf](http://pubs.acs.org/paragonplus/submission/joceah/joceah_authguide.pdf)).

También se han utilizado las indicadas a continuación:

AFM	Microscopía de fuerza atómica ( <i>Atomic Force Microscopy</i> )
ANT	9,10-Antraquinona
ATR	Espectroscopia infrarroja de reflexión total atenuada ( <i>Attenuated Total Reflectance</i> )
CMG	Grafeno modificado químicamente ( <i>Chemically Modified Graphene</i> )
CVD	Deposición química en fase de vapor ( <i>Chemical Vapour Deposition</i> )
o-DCB	1,2-Diclorobenceno
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetil sulfóxido
DSC	Calorimetría diferencial de barrido ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
EM	Espectrometría de masas
Fc	Ferroceno
FET	Transistor de efecto campo ( <i>Field Effect Transistor</i> )
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

FWMH	Anchura a media altura ( <i>Full Width at Half Maximum</i> )
GO	Óxido de grafeno ( <i>Graphene Oxide</i> )
GPC	Cromatografía de permeación en gel ( <i>Gel Permeation Chromatography</i> )
HDPE	Polietileno de alta densidad
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
HOPG	Grafeno pirolítico altamente orientado ( <i>Highly Oriented/Ordered Pyrolytic Graphite</i> )
IE	Impacto electrónico
LED	Diodo emisor de luz ( <i>Light Emitting Diode</i> )
LUMO	Orbital molecular vacío de menor energía
Mn	Peso molecular promedio en número
Mw	Peso molecular promedio en peso
MWNTs	Nanotubos de carbono de pared múltiple (Multi-walled carbon nanotubes)
NCs	Nanocompuestos
NMP	N-metil-2-pirrolidona
PE	Polietileno
PGMA	Polimetacrilato de glicidilo
PMDETA	N,N,N',N',N''-pentametildietilentriamina
PMMA	Polimetacrilato de metilo

QHE	Efecto Hall Cuántico ( <i>Quantum Hall Effect</i> )
PS	Poliestireno
rGO	Óxido de grafeno reducido ( <i>Reduced Graphene Oxide</i> )
RMN	Resonancia magnética nuclear ( <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )
SEM	Microscopía electrónica de barrido ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
TG / TGA	Termogravimetría/Análisis termogravimétrico ( <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
UHV	Ultra alto vacío
UV-Vis	Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X ( <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> )

En esta memoria se emplean también algunos anglicismos como *band gap*, *grafting from* o *grafting to*, entre otros, usados ampliamente en Química Orgánica y de Materiales.



## ÍNDICE

<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1. El grafeno.....	3
1.1.1. Propiedades del grafeno .....	5
1.1.1.1. Propiedades eléctricas .....	6
1.1.1.2. Propiedades mecánicas.....	10
1.1.1.3. Propiedades térmicas.....	11
1.1.1.4. Propiedades químicas .....	12
1.1.1.5. Propiedades ópticas .....	12
1.1.2. Métodos de obtención de grafeno.....	14
1.1.2.1. Métodos <i>bottom-up</i> .....	15
1.1.2.1.1. Deposición química en fase vapor.....	15
1.1.2.1.2. Crecimiento epitaxial.....	17
1.1.2.1.3. Ensamblaje molecular .....	18
1.1.2.2. Métodos <i>top-down</i> .....	20
1.1.2.2.1. Exfoliación mecánica de grafito.....	20
1.1.2.2.2. Exfoliación en fase líquida y exfoliación térmica....	21
1.1.2.2.3. Métodos electroquímicos.....	23
1.1.2.2.4. Otros métodos.....	23
1.2. Funcionalización de grafeno.....	24
1.3. El óxido de grafeno .....	26
1.3.1. Oxidación del grafito .....	27
1.3.2. Estructura del óxido de grafito .....	28
1.4. Funcionalización química.....	30
1.4.1. Funcionalización covalente de GO y rGO .....	30
1.4.2. Funcionalización de grafeno prístino .....	33
1.4.2.1. Funcionalización no covalente .....	33
1.4.2.2. Funcionalización covalente .....	34
1.5. El concepto de la química click.....	37
1.5.1. Cicloadición 1,3-dipolar entre azidas y alquinos .....	40
1.5.2. Química click basada en tioles.....	46
1.5.2.1. Reacciones tiol-epoxi.....	48
1.5.2.2. Acoplamiento tiol-eno.....	49
1.5.2.3. Acoplamiento tiol-ino.....	52

<b>II. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO .....</b>	<b>57</b>
<b>III. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....</b>	<b>63</b>
3.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	65
3.2. Espectroscopia Raman.....	66
3.3. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	68
3.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) .....	69
3.5. Espectroscopia UV-Vis .....	70
3.6. Técnicas electroquímicas.....	70
3.7. Espectrometría de masas y análisis elemental.....	70
3.8. Análisis termogravimétrico (TGA) .....	70
3.9. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	71
3.10. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	72
3.11. Conductividad eléctrica .....	73
3.12. Conductividad térmica.....	74
3.13. Propiedades mecánicas: Ensayos de tracción .....	75
<b>IV. LA QUÍMICA CLICK EN LA PREPARACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS CON POLÍMEROS DE ALTO CONSUMO Y GRAFENO .....</b>	<b>77</b>
4.1. Introducción.....	79
4.2. Polietileno .....	81
4.2.1. Materiales de partida .....	84
4.2.2. Preparación de grafeno modificado con grupos alquino .....	84
4.2.2.1. Espectroscopia RMN .....	86
4.2.2.2. Espectroscopia FTIR.....	88
4.2.2.3. Espectroscopia Raman .....	89
4.2.2.4. Espectroscopia XPS.....	90
4.2.3. Estudio detallado de la diazotación de grafeno y MWNTs .....	92
4.2.3.1. Análisis termogravimétrico .....	94
4.2.3.2. Espectroscopia FTIR.....	101
4.2.3.3. Espectroscopia Raman .....	104
4.2.4. Funcionalización de PE con grupos azida y tiol terminales .....	107
4.2.4.1. Espectroscopia RMN .....	109
4.2.4.2. Espectroscopia FTIR.....	110
4.2.4.3. Análisis termogravimétrico .....	111
4.2.4.4. Calorimetría diferencial de barrido .....	112
4.2.5. Modificación de grafeno con PE mediante química click.....	113

4.2.5.1. Comparación entre las distintas estrategias .....	115
4.2.5.2. Espectroscopia RMN .....	116
4.2.5.3. Espectroscopia FTIR.....	117
4.2.5.4. Análisis termogravimétrico .....	118
4.2.5.5. Espectroscopia Raman .....	120
4.2.5.6. Conductividad eléctrica.....	122
4.2.6. Preparación de nanocompuestos de grafeno/HDPE: Efecto de la estrategia química empleada .....	123
4.2.6.1. Análisis termogravimétrico .....	124
4.2.6.2. Microscopía electrónica de barrido .....	126
4.2.6.3. Calorimetría diferencial de barrido .....	127
4.2.6.4. Propiedades mecánicas.....	128
4.2.6.5. Conductividad eléctrica.....	129
4.2.6.6. Conductividad térmica .....	130
4.2.7. Preparación de nanocompuestos de grafeno/HDPE: Estudio de la concentración de grafeno en los nanocompuestos GTE-HDPE.....	132
4.3. Polímeros acrílicos .....	137
4.3.1. Síntesis de grafeno modificado con grupos tiol .....	139
4.3.1.1. Caracterización .....	140
4.3.1.2. Propiedades.....	142
4.3.2. Polimerización de metacrilato de glicidilo (PGMA).....	143
4.3.3. Modificación de grafeno con PGMA mediante acoplamiento tiol-epóxido .....	147
4.3.4. Preparación de nanocompuestos de grafeno/PMMA .....	149
4.3.4.1. Análisis termogravimétrico .....	150
4.3.4.2. Calorimetría diferencial de barrido .....	152
4.4. Conclusiones .....	153
<b>V. LA QUÍMICA CLICK EN LA PREPARACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS CON POLÍMEROS CONJUGADOS Y GRAFENO .....</b>	<b>155</b>
5.1. Introducción.....	157
5.2. Interacción supramolecular grafeno-polímero .....	160
5.2.1. Síntesis de materiales.....	164
5.2.1.1. Síntesis de comonómeros .....	164
5.2.1.2. Síntesis de polímeros dador-aceptor .....	172
5.2.1.3. Síntesis del nanocompuesto PFEP-ANT/Grf .....	174

5.2.2. Caracterización y discusión de los resultados experimentales .	175
5.2.2.1. Espectroscopia Raman .....	175
5.2.2.2. Comportamiento electroquímico.....	176
5.2.2.3. Estudio de los espectros de absorción .....	179
5.2.2.4. Estudio de los espectros de emisión .....	181
5.2.2.5. Microscopía electrónica de barrido .....	184
5.3. Interacción covalente .....	185
5.3.1. Polifluoreno y derivados.....	186
5.3.1.1. Síntesis de materiales.....	189
5.3.1.2. Caracterización y discusión de los resultados experimentales.....	192
5.3.1.2.1. Espectroscopia FTIR .....	192
5.3.1.2.2. Espectroscopia Raman.....	193
5.3.1.2.3. Espectroscopia RMN.....	194
5.3.1.2.4. Análisis mediante XPS.....	195
5.3.1.2.5. Comportamiento electroquímico .....	196
5.3.1.2.6. Estudio de los espectros de absorción y emisión ...	197
5.3.2. Polímeros de bajo gap .....	203
5.3.2.1. Moléculas discretas: Funcionalización de Fullerenos y grafeno con un derivado asimétrico de DPP mediante química click .....	208
5.3.2.1.1. Síntesis de materiales .....	208
5.3.2.1.2. Espectroscopia FTIR .....	219
5.3.2.1.3. Comportamiento electroquímico .....	219
5.3.2.1.4. Estudio de los espectros de absorción y emisión ...	222
5.3.2.2. Polímeros dador-aceptor .....	224
5.3.2.2.1. Síntesis de materiales .....	227
5.3.2.2.2. Espectroscopia FTIR .....	233
5.3.2.2.3. Estudio electroquímico.....	233
5.3.2.2.4. Estudio de los espectros de absorción y emisión ...	235
5.4. Conclusiones .....	237
<b>VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>241</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>247</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>257</b>

# I. Introducción

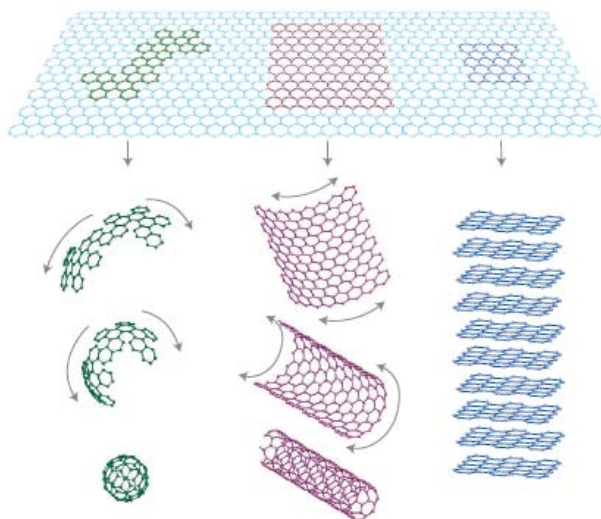
---



El presente trabajo de tesis se basa en la preparación de materiales formados por polímeros y grafeno. La naturaleza de los materiales poliméricos abordados, y por ende las aplicaciones derivadas de los compuestos finales, son muy diferentes ya que se estudian polímeros de uso masivo, termoplásticos como el polietileno o el poli(metracrilato de glicidilo) y polímeros orgánicos conjugados derivados de politiofeno y/o polifluoreno. Precisamente, debido a la disparidad entre los materiales poliméricos empleados, este trabajo de tesis persigue el desarrollo de una estrategia general y de amplio alcance para la incorporación de grafeno en polímeros: la química click.

### 1.1. El grafeno

El grafeno es una forma alotrópica del carbono cuyos átomos con hibridación  $sp^2$  están separados por una distancia de 1.42 Å y ordenados formando una red hexagonal bidimensional plana. El grafeno se puede considerar como la unidad básica de otras estructuras de carbono: grafito, nanotubos de carbono y fullerenos (Figura 1).<sup>1</sup>



**Figura 1.** Representación esquemática del grafeno como estructura base de los fullerenos (izquierda), nanotubos de carbono (centro) y grafito (derecha). Imagen reproducida con permiso de MacMillan Publishers Ltd: [Nat. Mater.] (referencia 1), copyright (2007).

<sup>1</sup> A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.

Los primeros estudios teóricos sobre el grafeno datan de 1960, cuando no se creía posible su existencia como entidad aislada. Esta afirmación se basaba en la hipótesis formulada por los físicos Peierls y Landau,<sup>2,3</sup> quienes argumentaban que los cristales estrictamente bidimensionales eran termodinámicamente inestables, debido a fluctuaciones térmicas en redes cristalinas que producirían desplazamientos atómicos comparables a las distancias interatómicas a cualquier temperatura finita. Esta hipótesis se soportaba en numerosos experimentos, uno de los cuales sugería que la temperatura de fusión de láminas delgadas decrece rápidamente con la disminución de su espesor, volviéndose inestable para grosores correspondientes a aproximadamente una docena de monocapas, obligando a los cristales bidimensionales a adoptar estructuras tridimensionales que les proporcionen estabilidad.<sup>4,5</sup>

Inesperadamente, en 2004 dos científicos del Instituto de la Materia Condensada de la Universidad de Manchester (Reino Unido), André Geim y Konstantin Novoselov fueron capaces de aislar por primera vez láminas individuales de grafeno.<sup>6</sup> El método empleado, aparentemente trivial, consistió en la exfoliación mecánica de grafito mediante cinta adhesiva, aprovechando las débiles interacciones cohesivas entre los planos atómicos (002) que forman este material. Estos investigadores demostraron que el material exfoliado estaba constituido por una única capa de grafeno, y confirmaron algunas de las singulares propiedades electrónicas del mismo, predichas teóricamente.<sup>7-9</sup> Por la relevancia de este descubrimiento, Geim y Novoselov fueron galardonados con el premio Nobel de física de 2010.

Son varias las hipótesis que tratan de explicar la estabilidad de estas láminas de espesor atómico. Por un lado, se propone que los cristales bidimensionales se encuentran “congelados” en un estado metaestable porque se extraen de materiales tridimensionales, en tanto que su pequeña superficie ( $\ll 1 \text{ mm}^2$ ) unida a la fuerza de sus enlaces covalentes, presumiblemente los

---

<sup>2</sup> R. E. Peierls, *Ann. I. H. Poincaré* **1935**, 5, 177.

<sup>3</sup> L. D. Landau, *Phys. Z. der Sowjetunion* **1937**, 11, 26.

<sup>4</sup> J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbucken, *Rep. Prog. Phys.* **1984**, 47, 399.

<sup>5</sup> J. W. Evans, P. A. Thiel, M. C. Bartelt, *Surf. Sci. Rep.* **2006**, 61, 1.

<sup>6</sup> K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666.

<sup>7</sup> P. R. Wallace, *Physical Review* **1947**, 71, 622.

<sup>8</sup> J. W. McClure, *Physical Review* **1956**, 104, 666.

<sup>9</sup> G. W. Semenoff, *Physical Review Letters* **1984**, 53, 2449.

hace resistentes a las fluctuaciones térmicas que conllevan a la generación de dislocaciones u otros defectos cristalinos incluso a temperaturas elevadas. Por otra parte, estas láminas presentan ondulaciones microscópicas que podrían contribuir a su estabilidad, aparte de ser la causa de algunas de las propiedades del grafeno.<sup>1,10-12</sup>

### 1.1.1. Propiedades del grafeno

El sistema  $\pi$ -conjugado bidimensional del grafeno le otorga unas excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas interesantes tanto a nivel teórico como experimental. El grafeno es considerado estructuralmente como el material más delgado jamás obtenido: una lámina de grafeno tiene un espesor de 3.35 Å (100.000 veces más delgado que el cabello humano más fino). Además, se trata de un material increíblemente ligero: tiene una densidad de únicamente 0.77 mg/m<sup>2</sup>, y por tanto, una gran área superficial específica (máximo teórico de 2600 m<sup>2</sup>/g).

Estas y otras características que se detallan a continuación hacen del grafeno un material de gran interés que está siendo investigado para numerosas aplicaciones como células solares orgánicas,<sup>13,14</sup> supercondensadores,<sup>15</sup> ánodos en baterías de litio,<sup>16</sup> LEDs orgánicos,<sup>17</sup> sensores,<sup>18</sup> transistores,<sup>19,20</sup> pantallas

<sup>10</sup> L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics Part I*. Oxford: Pergamon Press, **1980**.

<sup>11</sup> N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **1968**, *176*, 250.

<sup>12</sup> J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, *Nature* **2007**, *446*, 60.

<sup>13</sup> K. J. Tielrooij, J. C. W. Song, S. A. Jensen, A. Centeno, A. Pesquera, A. Zurutuza Elorza, M. Bonn, L. S. Levitov, F. H. L. Koppens, *Nat. Phys.* **2013**, *9*, 248.

<sup>14</sup> X. Wang, L. Zhi, K. Mullen, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 323.

<sup>15</sup> M. F. El-Kady, R. B. Kaner, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1475.

<sup>16</sup> R. Mukherjee, A. V. Thomas, A. Krishnamurthy, N. Koratkar, *ACS Nano* **2012**, *6*, 7867.

<sup>17</sup> P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman, N. D. Robinson, *ACS Nano* **2010**, *4*, 637.

<sup>18</sup> M. S. Mannoor, H. Tao, J. D. Clayton, A. Sengupta, D. L. Kaplan, R. R. Naik, N. Verma, F. G. Omenetto, M. C. McAlpine, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 763.

<sup>19</sup> G. Konstantatos, M. Badioli, L. Gaudreau, J. Osmond, M. Bernechea, F. P. G. de Arquer, F. Gatti, F. H. L. Koppens, *Nat. Nano* **2012**, *7*, 363.

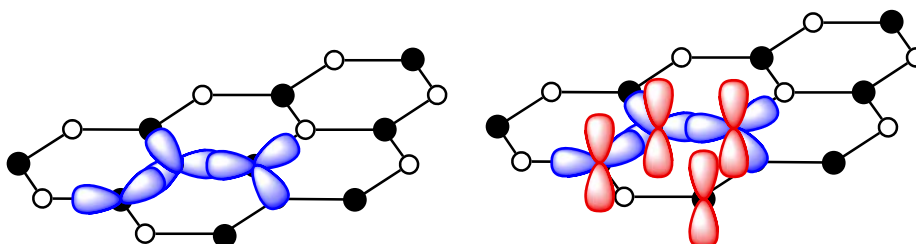
<sup>20</sup> Y. Wu, Y. M. Lin, A. A. Bol, K. A. Jenkins, F. Xia, D. B. Farmer, Y. Zhu, P. Avouris, *Nature* **2011**, *472*, 74.

táctiles<sup>21</sup> y de cristal líquido,<sup>22</sup> auriculares,<sup>23</sup> filtros desalinizadores<sup>24</sup> e incluso eliminación de residuos nucleares.<sup>25</sup>

### 1.1.1.1. Propiedades eléctricas

El grafeno está formado por átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , ordenados formando una red hexagonal en forma de panal de abeja, lo que explica la fortaleza del material.

En dicha hibridación cada átomo contribuye con tres electrones a formar los enlaces  $\sigma$  (hibridación  $sp^2$ ), y esos enlaces están en un plano a  $120^\circ$  entre sí, generando una estructura plana. El electrón de valencia restante se encuentra en un orbital atómico  $p_z$  perpendicular al plano de los orbitales  $sp^2$  (Figura 2). El solapamiento de los orbitales  $p_z$  no hibridados da lugar a orbitales  $\pi$  que se extienden verticalmente por encima y por debajo del plano, y en los que los electrones están deslocalizados sobre la lámina del grafeno. Estos electrones hacen del grafeno un excelente conductor, mejor incluso que el cobre, siendo la conductividad del grafeno  $0.96 \cdot 10^8 \text{ S m}^{-1}$ , mientras que la del cobre es  $0.60 \cdot 10^8 \text{ S m}^{-1}$ .



**Figura 2.** Los enlaces  $\sigma$  (azul) explican la gran resistencia del grafeno y los enlaces  $\pi$  (rojo) la conductividad.

<sup>21</sup> S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y. J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, *Nat. Nano* **2010**, 5, 574.

<sup>22</sup> H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8535.

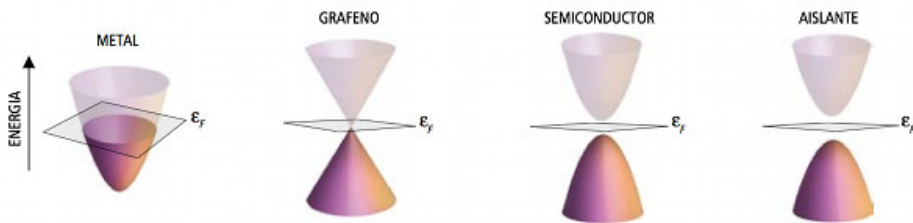
<sup>23</sup> Q. Zhou, A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 102, 223109/1.

<sup>24</sup> D. Cohen-Tanugi, J. C. Grossman, *Nano Lett.* **2012**, 12, 3602.

<sup>25</sup> A. Y. Romanchuk, A. S. Slesarev, S. N. Kalmykov, D. V. Kosynkin, J. M. Tour, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 2321.

Con el fin de comprender las propiedades eléctricas del grafeno se debe analizar su estructura de bandas. De forma general, los materiales se clasifican según su capacidad para conducir la electricidad en aislantes, conductores y semiconductores. No obstante, el grafeno se comporta como conductor o aislante dependiendo de si los electrones se mueven en su interior o no, al aplicar un campo eléctrico en presencia de un campo magnético.<sup>26-28</sup>

La conductividad viene determinada por la posición del nivel de Fermi y la estructura de los dos tipos de bandas electrónicas existentes: banda de valencia (paraboloide inferior, ver Figura 3) y banda de conducción (paraboloide superior). El plano representa la energía de Fermi ( $\epsilon_f$ ), que es la energía del nivel máximo que ocupan los electrones de un sólido a temperatura cero (a temperatura “finita” la banda de conducción sólo tiene cierta probabilidad de ser ocupada).



**Figura 3.** Estructura de bandas de energía de los materiales según su conductividad eléctrica. Imagen reproducida con permiso de Prensa Científica S.A.: [Investigación y Ciencia] (referencia 28), copyright (2010).

En el caso de los metales, el nivel de Fermi está en la banda de conducción por lo que nos encontramos ante un material conductor, y los electrones pueden circular libremente por esta banda. En el caso de aislantes y semiconductores, el nivel de Fermi se encuentra entre las bandas de valencia y de conducción, y únicamente se diferencian en la anchura de su separación, llamada gap de energía o banda prohibida. Para los aislantes este gap de

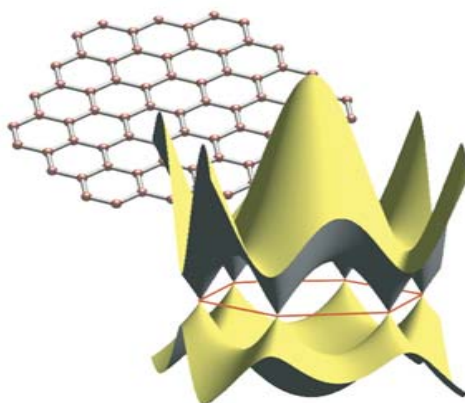
<sup>26</sup> A. F. Young, J. D. Sanchez-Yamagishi, B. Hunt, S. H. Choi, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. C. Ashoori, P. Jarillo-Herrero, *Nature* **2014**, 505, 528.

<sup>27</sup> A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Reviews of Modern Physics* **2009**, 81, 109.

<sup>28</sup> J. G. Carmona, M. A. H. Vozmediano, F. Guinea, *Investigación y Ciencia* Septiembre **2010**, 42.

energía es grande, mientras que los semiconductores presentan un gap menor que permite que los electrones pasen a la banda de conducción, si se aporta suficiente energía, quedando ambas bandas semiocupadas. Al igual que ocurre en los conductores, la semiocupación de la banda de conducción permite la conducción por electrones. Sin embargo, en los semiconductores, la banda de valencia se queda parcialmente vacía. Ese vacío puede ser ocupado por un electrón vecino, de modo que el hueco se desplaza por el material como si se tratase de una partícula cargada positivamente, dando lugar a una conducción por huecos.

En el caso del grafeno la estructura de bandas es completamente distinta. Las bandas de valencia y de conducción no son paraboloides sino conos (conocidos como conos de Dirac), con la peculiaridad de que el nivel de Fermi está justo en la unión entre ambas bandas de energía (amarillas, ver Figura 4), que se interceptan sólo en unos pocos puntos llamados puntos de Dirac, correspondientes a las esquinas de la primera zona de Brillouin (marcada en rojo).<sup>27</sup> Es decir, al igual que los metales no presenta gap de energía, lo que permite a los electrones situados por debajo del nivel de Fermi saltar a niveles superiores. Por otra parte, al igual que los semiconductores, presenta dos tipos de conducción: por electrones si se llena parcialmente el cono superior o por huecos si se vacía parcialmente el cono inferior. Por ello el grafeno es considerado como un semimetal o un semiconductor de gap cero.



**Figura 4.** Estructura cristalina y de bandas del grafeno. Imagen reproducida de [http://www.als.lbl.gov/als/science/sci\\_archive/154graphene.html](http://www.als.lbl.gov/als/science/sci_archive/154graphene.html)

Otra característica importante del grafeno es la velocidad de sus portadores de carga. En la mayoría de los materiales, la masa efectiva de los portadores está relacionada directamente con la curvatura de las bandas electrónicas e inversamente con la velocidad de los mismos. Sin embargo, las bandas del grafeno no presentan curvatura sino que hay una dependencia lineal entre la energía y el momento  $k$ . Por este motivo, en la proximidad del nivel de Fermi, los electrones se mueven como si tuviesen una masa efectiva cero. En esta región de baja energía los electrones obedecen la ecuación de Dirac y presentan una velocidad constante independientemente de su energía de alrededor de 1000 km/s, tan sólo 300 veces inferior a la velocidad de la luz en el vacío. La conductividad eléctrica del grafeno puede verse afectada por su calidad estructural, ya que la presencia de impurezas y/o defectos estructurales reduce la movilidad de los portadores al actuar como centros de dispersión.

A nivel atómico el grafeno no presenta ningún obstáculo para el libre tránsito de los electrones. Los electrones que circulan a través de cualquier material pueden chocar con los átomos del mismo, dando lugar a la resistencia eléctrica. Ésta resistividad que presentan los átomos es mínima sobre los electrones en el grafeno, lo que lo convierte en el material de más baja resistividad a temperatura ambiente conocido hasta la fecha. Como los choques son mínimos el grafeno tiene un bajo efecto Joule, es decir, apenas se calienta al transportar corriente eléctrica.

Como ya se ha dicho, uno de los aspectos más interesantes del grafeno es que sus electrones se comportan como fermiones de Dirac carentes de masa, lo que se demuestra al someterlos a campos magnéticos, ya que presentan un efecto Hall cuántico (QHE) anómalo.<sup>29</sup> Dicho efecto hace que la conductividad perpendicular a la corriente tome valores cuantizados en semienteros, en lugar de enteros como ocurre en el efecto Hall cuántico, lo que permite medirla con una precisión increíble. Esta cuantización implica que la conductividad del grafeno nunca puede ser nula (su valor mínimo depende de la carga del electrón y de la constante de Planck).

Debido a las propiedades anteriores, los electrones pueden circular libremente por toda la lámina de grafeno, alcanzándose movilidades de hasta

---

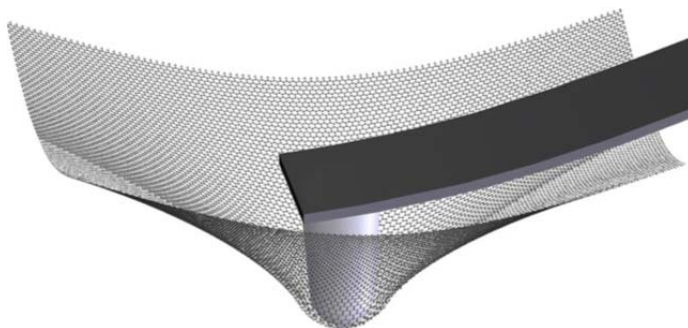
<sup>29</sup> Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, *Nature* **2005**, 438, 201.

$2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a temperatura ambiente,<sup>30</sup> y no se quedan atrapados en determinadas zonas (efecto llamado localización de Anderson, y que supone un problema para sistemas bidimensionales con impurezas).

### 1.1.1.2. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del grafeno son también excepcionales. Quizá la principal es la gran dureza que presenta pese a su espesor monoatómico, ya que es 200 veces más resistente a la rotura que el acero, con una resistencia a la tracción de 130 GPa. Asimismo, presenta un módulo de elasticidad en torno a 1 TPa y una relación de Poisson de  $\nu = 0.186$ , valores todos ellos no superados por ningún material conocido.<sup>31</sup>

Dichas propiedades fueron determinadas mediante un microscopio de fuerza atómica que “presionaba” perpendicularmente una lámina de grafeno para doblarla y obtener así su límite elástico (Figura 5). Del mismo modo, se concluyó que a pesar de esta rigidez las láminas de grafeno son flexibles y elásticas (puede ser estirado hasta un 10% de su tamaño normal de forma reversible). Si bien es cierto que esta característica se ha alcanzado en un grafeno con un número mínimo de impurezas o defectos en su red.<sup>31</sup>



**Figura 5.** Idealización de microscopio de fuerza atómica presionando sobre una lámina de grafeno para obtener su límite elástico. Imagen reproducida de [http:// forosforum.com](http://forosforum.com).

---

<sup>30</sup> A.S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. K. Geim, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2396.

<sup>31</sup> C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, *321*, 385.

Estas propiedades son de gran importancia para su uso en nanotecnología ya que el grafeno es capaz de soportar grandes presiones sin apenas deformarse. Por ejemplo, una lámina de grafeno puede aguantar que se le coloque encima átomos mucho más pesados que el carbono, como por ejemplo el oro, sin sufrir prácticamente ninguna deformación.

Llama la atención que una única lámina de grafeno sea tan resistente, mientras que el grafito, formado por múltiples láminas de grafeno apiladas, se rompe con facilidad. La razón es simple: las láminas de grafeno en el grafito se encuentran unidas por fuerzas de Van der Waals, mucho más débiles que las uniones covalentes entre los carbonos del grafeno.

Además, el grafeno es tan denso que es impermeable a cualquier gas o líquido. Ni siquiera el átomo de Helio, cuyos átomos son los más pequeños que existen (sin combinar en estado gaseoso), puede atravesarlo.<sup>32</sup> Sin embargo, recientemente se ha demostrado que una membrana hecha de óxido de grafeno sí deja pasar el agua, la cual, si se encerrase en un recipiente sellado con este film, mostraría una velocidad de evaporación igual a la del recipiente abierto.<sup>33</sup>

Como consecuencia de sus magníficas propiedades mecánicas se ha propuesto el uso del grafeno como elemento de refuerzo en materiales compuestos, por ejemplo nanocompuestos poliméricos. La incorporación de grafeno como nanorefuerzo en matrices poliméricas mejora las propiedades mecánicas del material notablemente sin añadir excesivo peso.

### 1.1.1.3. Propiedades térmicas

La conductividad térmica del grafeno ha resultado ser superior incluso a la de otras estructuras de carbono como los nanotubos. Estudios recientes han demostrado que el grafeno prístino presenta valores de conductividad térmica a temperatura ambiente superiores a  $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , siendo 10 veces mejor conductor térmico que el cobre.<sup>34</sup> Sin embargo, estos valores pueden verse

---

<sup>32</sup> J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, *Nano lett.* **2008**, 8, 2458.

<sup>33</sup> R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva, A. K. Geim, *Science* **2012**, 335, 442.

<sup>34</sup> A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano lett.* **2008**, 8, 902.

afectados negativamente por factores como la calidad estructural del grafeno, su contenido en impurezas o el sustrato sobre el que se encuentra soportado.

Las propiedades térmicas del grafeno le confieren una gran habilidad para disipar calor, lo que constituye un factor a tener en cuenta con vistas a su uso en dispositivos electrónicos.

#### 1.1.1.4. Propiedades químicas

El grafeno presenta anisotropía química: en los planos basales es bastante inerte, mientras que en los bordes de las láminas o en zonas de defectos estructurales es altamente reactivo. En general se considera que el grafeno prístino posee una baja reactividad química, ya que su superficie está compuesta fundamentalmente por planos basales. No obstante, es susceptible de sufrir reacciones de oxidación.<sup>35</sup> Esto posibilita la obtención de un derivado importante del grafeno, el óxido de grafeno (GO), habitualmente utilizado como material de partida en la producción de derivados de grafeno procesables en disolución. En el apartado 1.3 se comentará en mayor profundidad las características del GO y el proceso de obtención de grafeno a partir del mismo.

#### 1.1.1.5. Propiedades ópticas

El grafeno presenta una alta transparencia óptica, absorbiendo sólo el 2.3% de la luz incidente mientras que el restante 97.7% se transmite.<sup>21</sup> Este valor de absorción del 2.3% es precisamente igual a  $\pi \cdot \alpha$  (siendo  $\alpha$  la constante de estructura fina, que resulta del cociente entre la carga del electrón al cuadrado ( $e^2$ ) y la constante de Planck ( $h$ ) multiplicada por la velocidad de la luz ( $c$ ):  $\alpha = 2\pi e^2 / hc$ ) y es independiente de la longitud de onda incidente en todo el rango visible (razón por la cual el grafeno no tiene color).<sup>36</sup> Por ello su transmitancia óptica,  $T$ , puede expresarse utilizando únicamente la constante de la estructura fina  $\alpha$  sin que aparezca ningún parámetro inherente al material (Ecuación 1).

---

<sup>35</sup> H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*, Park Ridge, NJ: Noyes Publications, **1993**.

<sup>36</sup> R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, *Science* **2008**, 320, 1308.

$$T = \left(\frac{1+\pi\alpha}{2}\right)^{-2} \approx 1 - \pi\alpha \approx 0.977 \quad (1)$$

Esta elevada transmitancia óptica impide la identificación directa de las láminas de grafeno mediante microscopía óptica. Las láminas son tan transparentes que añaden cierto camino óptico, por lo que si se depositan sobre un sustrato modifican su color de interferencia respecto a dicho sustrato. Este efecto puede potenciarse mediante la elección de un sustrato de espesor apropiado, como por ejemplo, una oblea de silicio con una capa de unos 300 nm de SiO<sub>2</sub>.<sup>37,38</sup>

El grafeno presenta un máximo de absorción a ~270 nm en la región ultravioleta, lo que se atribuye a transiciones electrónicas entre estados  $\pi$  y  $\pi^*$ , siendo constante en el resto del espectro (300 - 2500 nm).

Debido a su insignificante sección eficaz de dispersión electrónica, el grafeno es además transparente a los haces de electrones, lo que lo convierte en soportes ideales en TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión),<sup>39</sup> permitiendo la identificación de átomos individuales adsorbidos.

Otra característica destacable de determinados derivados de grafeno es la fotoluminiscencia, que puede modularse mediante la inducción de un gap adecuado.<sup>40</sup> Si bien la ausencia de gap en el grafeno favorece la conductividad eléctrica, presenta un inconveniente debido a la imposibilidad de interrumpirla cuando se desea, lo cual es necesario en algunos casos, por ejemplo en dispositivos electrónicos. Estudios recientes han demostrado que la ausencia de gap en el grafeno es el resultado del entorno idéntico que poseen las dos subredes atómicas en el mismo. La ruptura de dicha simetría, bien de forma estructural o por modificación química, podría generar un gap de banda en el grafeno.

La combinación de las propiedades ópticas y electrónicas del grafeno le conceden gran potencial para aplicaciones en fotónica y optoelectrónica, por

<sup>37</sup> P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 063124/1.

<sup>38</sup> S. Roddaro, P. Pingue, V. Piazza, V. Pellegrini, F. Beltram, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2707.

<sup>39</sup> J. C. Meyer, C. O. Girit, M. F. Crommie, A. Zettl, *Nature* **2008**, *454*, 319.

<sup>40</sup> T. Gokus, R. R. Nair, A. Bonetti, M. Bohmler, A. Lombardo, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. Hartschuh, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3963.

ejemplo en pantallas táctiles,<sup>21</sup> diodos emisores de luz,<sup>41</sup> transistores de alta frecuencia,<sup>42</sup> sensores químicos,<sup>43</sup> etc.

### 1.1.2. Métodos de obtención de grafeno

A pesar del interés despertado por este nuevo material, todavía existen muchas barreras a superar para la transferencia de las excelentes propiedades mostradas por el grafeno a aplicaciones de la vida cotidiana. Entre ellas el hecho de que estas propiedades sólo se han observado en muestras de alta calidad estructural. Dicha calidad depende tanto del número de láminas individuales de grafeno, monocapas,<sup>†</sup> como de la ausencia de impurezas y defectos estructurales en las láminas. El grafeno será aún de mayor interés industrial cuando logre producirse a gran escala de un modo económicamente viable y con la misma calidad que en los laboratorios de investigación.

Actualmente, existen muchos métodos de obtención de grafeno, pero ninguno es perfecto ya que, generalmente, los que proporcionan láminas de alta calidad no permiten un gran volumen de producción a un coste razonable. Por otro lado, los que generan producciones elevadas dan lugar a grafenos con mayor número de defectos y, por tanto, con peores propiedades (Figura 6). Este hecho no es necesariamente negativo, ya que no todas las aplicaciones requieren el mismo grado de calidad de grafeno.

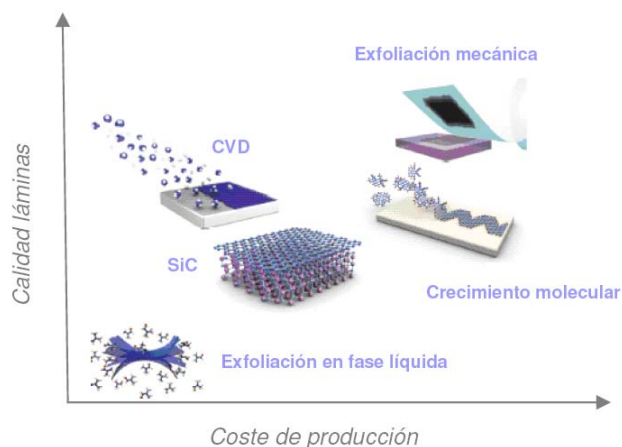
---

<sup>41</sup> J. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, P. Peumans, *ACS Nano* **2010**, *4*, 43.

<sup>42</sup> X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, *319*, 1229.

<sup>43</sup> H. Vedala, D. C. Sorescu, G. P. Kotchey, A. Star, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2342.

<sup>†</sup> Una muestra ideal de grafeno está formada exclusivamente por monocapas (*monolayer graphene*). Si el material está formado por unas pocas capas (máximo 10) se le denomina *few layered graphene*.



**Figura 6.** Diagrama comparativo del coste de la producción de grafeno a gran escala frente a la calidad de las láminas. Imagen modificada con permiso de MacMillan Publishers Ltd: [Nature] (referencia 44), copyright (2012).

Se utilizan fundamentalmente dos vías para su obtención: métodos “top-down”, cuando se obtiene grafeno de un espesor nanométrico a partir de un material de espesor micrométrico; y métodos “bottom-up”, cuando se obtiene grafeno a partir de átomos de carbono generados mediante descomposición/ensamblado molecular de moléculas orgánicas.

### 1.1.2.1. Métodos *bottom-up*

#### 1.1.2.1.1. Deposición química en fase vapor

Conocida por sus siglas en inglés (chemical vapour deposition, CVD), esta técnica emplea como sustrato un metal de transición, típicamente níquel o cobre, que se calienta en el interior de un horno CVD a temperaturas entre 800-1000 °C y se expone a una atmósfera de hidrocarburos (generalmente metano). Los hidrocarburos se descomponen en átomos de carbono (nucleación) que se depositan sobre la superficie metálica, produciéndose un posterior crecimiento

<sup>44</sup> K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, *Nature* **2012**, *490*, 192.

de la lámina de grafeno (Figura 7).<sup>45-47</sup> La calidad del grafeno obtenido depende directamente del sustrato utilizado. Si este es monocristalino (el más caro) se consiguen los mejores resultados.

Este método permite la síntesis de monocapas de grafeno de gran tamaño y calidad estructural, aunque el hecho de involucrar bajas presiones y altas temperaturas lo convierten en un método costoso e instrumentalmente complejo.

La presencia del sustrato metálico imposibilita el empleo del grafeno como componente electrónico por lo que el siguiente paso es la transferencia de la lámina de grafeno al sustrato final que puede ser un polímero, vidrio, silicio u otros, dependiendo de la aplicación.<sup>45</sup>

Este método también permite la posibilidad de dopar las láminas mediante la sustitución de átomos por medio de la introducción de diferentes gases durante el crecimiento, por ejemplo  $\text{NH}_3$ ,<sup>48</sup> o bien utilizando compuestos que contengan la especie dopante, como es el caso del acetonitrilo.<sup>49</sup> En ambos ejemplos las láminas de grafeno se dopan con átomos de nitrógeno, obteniéndose un material con propiedades interesantes, que resulta potencialmente útil en baterías de ión litio,<sup>49</sup> supercondensadores<sup>50</sup> o determinados procesos catalíticos.<sup>51</sup>

Actualmente se están desarrollando técnicas para hacer crecer el grafeno en otro tipo de sustratos y/o a bajas temperaturas (empleando CVD fotoinducido o CVD activada por plasma de microondas<sup>52</sup> entre otras técnicas). La primera evitaría el caro y complejo paso de transferencia de sustrato mientras que la segunda supondría un gran ahorro energético y mejoraría la compatibilidad con nuevas tecnologías microelectrónicas.

---

<sup>45</sup> K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J-H. Ahn, P. Kim, J-Y. Choi, B. H. Hong, *Nature* **2009**, *457*, 706.

<sup>46</sup> A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 30.

<sup>47</sup> P. W. Sutter, J. I. Flege, E. A. Sutter, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 406.

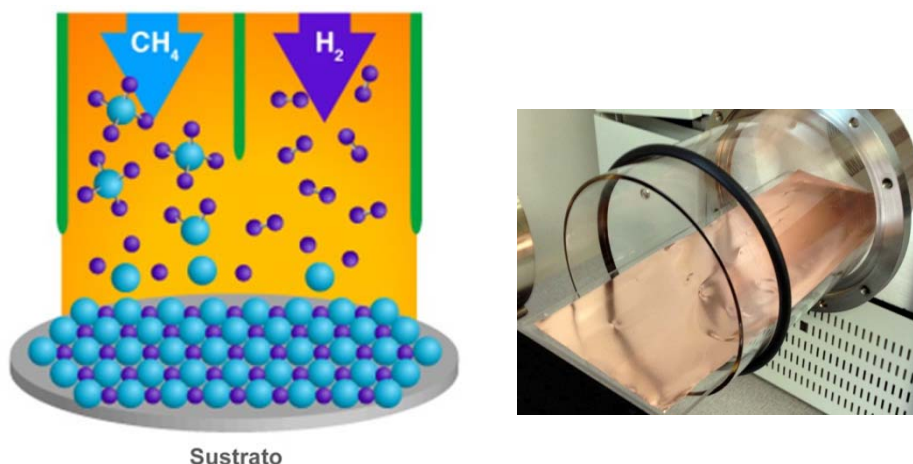
<sup>48</sup> D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1752.

<sup>49</sup> A. L. M. Reddy, A. Srivastava, S. R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey, P. M. Ajayan, *ACS Nano* **2010**, *4*, 6337.

<sup>50</sup> T. Nakajima, M. Koh, M. Takashima, *Electrochim. Acta* **1997**, *43*, 883.

<sup>51</sup> L. Qu, Y. Liu, J-B. Baek, L. Dai, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1321.

<sup>52</sup> H. J. Salavagione, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7138.



**Figura 7.** Diagrama del proceso de CVD de hidrocarburos sobre un sustrato metálico (izquierda) y resultado de una lámina de cobre tras la deposición (derecha). Imagen modificada de <https://harshparmar.wordpress.com/2010/03/17/graphene-technology/>.

#### 1.1.2.1.2. Crecimiento epitaxial

El crecimiento epitaxial de grafeno se realiza sobre superficies eléctricamente aislantes, usándose principalmente el carburo de silicio, SiC.<sup>53-55</sup> Mediante este método se obtiene el grafeno por calentamiento de un sustrato de SiC, en ultra alto vacío (UHV) o en atmósfera inerte (Ar) a presión atmosférica,<sup>56</sup> a temperaturas que pueden superar los 1300 °C. La sublimación de los átomos de silicio y la reorganización de los átomos de carbono producen la formación de láminas de grafeno de una gran calidad estructural (Figura 8).

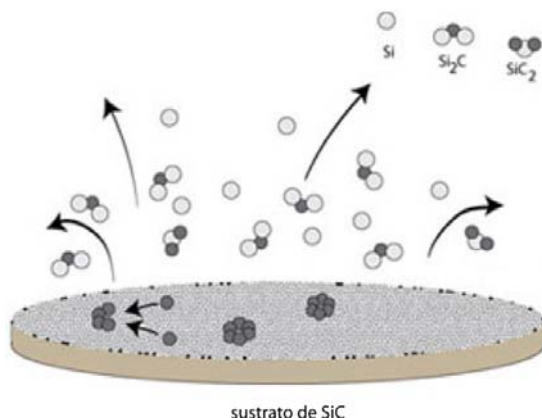
En comparación con el CVD es un método poco práctico, la necesidad de trabajar en condiciones de ultra alto vacío y la gran temperatura necesaria para producir la sublimación del silicio restringen enormemente su empleo a gran escala.

<sup>53</sup> C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19912.

<sup>54</sup> W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski, G. Martinez, *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 92.

<sup>55</sup> T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Science* **2006**, *313*, 951.

<sup>56</sup> K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Roehrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, T. Seyller, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 203.



**Figura 8.** Representación de crecimiento epitaxial de grafeno.  
Imagen modificada de <http://graphensic.com/technology/>.

### 1.1.2.1.3. Ensamblaje molecular

Estructuralmente el grafeno consiste en grandes láminas bidimensionales de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs).<sup>†</sup> Esta similitud molecular ofrece la posibilidad de preparar nanografenos bien definidos de distintas topologías. El ensamblaje molecular se basa en el crecimiento molecular de pequeñas moléculas orgánicas, como benceno o policarburos aromáticos, cuya estructura y grupos funcionales pueden ser controlados para producir los denominados nanografenos (large PHAs).<sup>57,58</sup>

Según su estructura pueden clasificarse en:

- *cata-condensados*: todos los carbonos se encuentran en la periferia de la molécula, es decir, presentan átomos de carbono terciarios comunes, como máximo, a dos anillos aromáticos (por ejemplo, pentaceno).

- *peri-condensados*: algún átomo de carbono terciario es interno, por lo que pertenece a tres anillos aromáticos (por ejemplo, perileno).

---

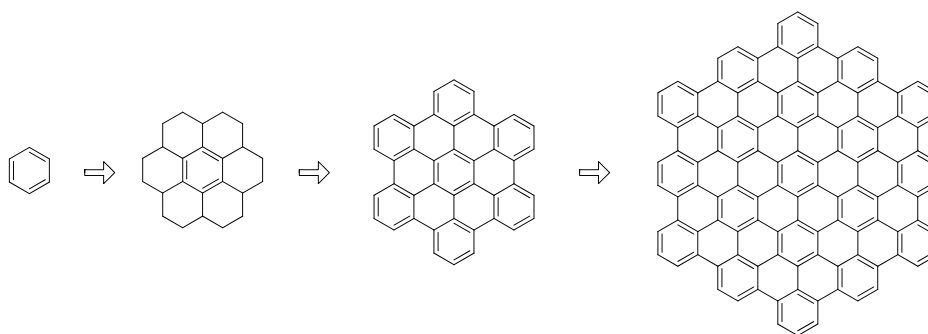
<sup>†</sup> Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) puede tener tamaños entre 1 y 5 nm, mientras que un nanografeno es un fragmento de grafeno cuyo tamaño oscila entre 1 y 100 nm.

<sup>57</sup> K. Müllen, *ACS Nano* **2014**, *8*, 6531.

<sup>58</sup> L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640.

Müllen y col. han sintetizado gran variedad de ejemplos mediante esta metodología,<sup>57</sup> entre los que destacan la preparación de un disco de grafeno formado por 91 anillos de benceno fusionados mediante ciclodeshidrogenación de un precursor adecuado<sup>59</sup> o la obtención de nanocintas de grafeno de hasta 40 nm de longitud.<sup>60-63</sup>

Este método elimina la homogeneidad implícita a otras técnicas, permitiendo un perfecto control sobre el tamaño y la geometría de los materiales mediante sencillas reacciones. Siguiendo esta aproximación se han obtenido recientemente nanografenos con forma de trébol formados por 16 ó 22 anillos fusionados a partir de dos cicloadiciones consecutivas de arinos,<sup>64-66</sup> ambos son los poliarenos de mayor tamaño sintetizados hasta la fecha.



**Figura 9.** Representación esquemática del crecimiento molecular para la obtención de nanografenos.

<sup>59</sup> C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Rader, K. Mullen, *Chem. - Eur. J.* **2002**, *8*, 1424.

<sup>60</sup> L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2588.

<sup>61</sup> L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2540.

<sup>62</sup> X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. J. Rader, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4216.

<sup>63</sup> J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, *466*, 470.

<sup>64</sup> J. M. Alonso, A. E. Díaz-Alvarez, A. Criado, D. Pérez, D. Peña, E. Guitián, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 177.

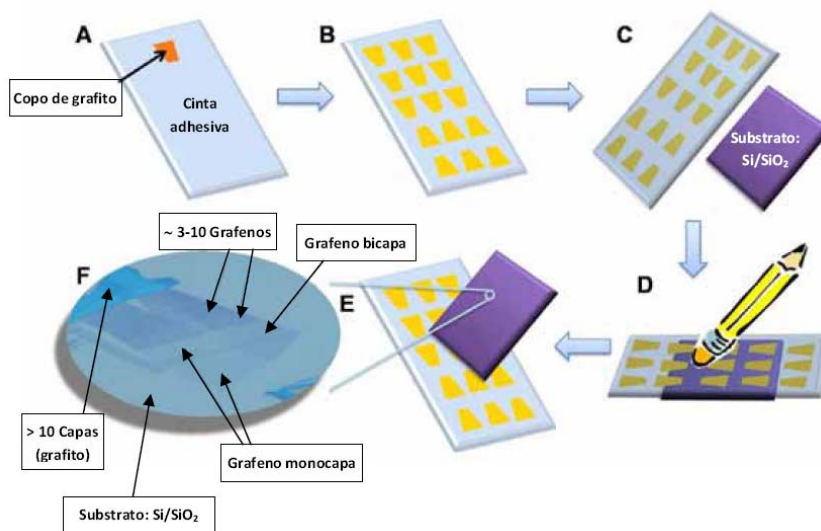
<sup>65</sup> J. M. Alonso, A. E. Díaz-Alvarez, A. Criado, D. Pérez, D. Peña, E. Guitián, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.

<sup>66</sup> B. Schuler, S. Collazos, L. Gross, G. Meyer, D. Pérez, E. Guitián, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9004.

### 1.1.2.2. Métodos top-down

#### 1.1.2.2.1. Exfoliación mecánica de grafito

Fue el método que utilizaron Geim y Novoselov para aislar láminas individuales de grafeno por primera vez (2004). Consiste en la exfoliación repetida de piezas macroscópicas de grafito empleando cinta adhesiva. Las capas obtenidas se colocan sobre un sustrato, generalmente Si/SiO<sub>2</sub>, y se observan en el microscopio óptico para localizar las láminas de grafeno entre los copos de grafito (Figura 10). Actualmente la exfoliación se produce frotando directamente grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) contra el sustrato. De este modo se obtienen monocapas de grafeno o bicapas (espesores no mayores de 3 nm) de gran tamaño (hasta 0.2 mm). A pesar de ser el método que ha producido láminas de grafeno de mayor calidad y tamaño, es muy laborioso y sólo permite obtener una pequeña cantidad de grafeno, lo cual ha resultado rentable para la medida de las propiedades intrínsecas del grafeno, pero lo convierte en un método inviable para su producción a media o gran escala.



**Figura 10.** Proceso de exfoliación micromecánica de grafito. . Imagen modificada con permiso de American Chemical Society: [Nano Lett.] (referencia 67), copyright (2009).

<sup>67</sup> K. Xu, P. Cao, J. R. Heath, *Nano Lett.* **2009**, 9, 4446.

### 1.1.2.2.2. Exfoliación en fase líquida y exfoliación térmica

La exfoliación en fase líquida, mediante el empleo de disolventes orgánicos<sup>68,69</sup> o surfactantes,<sup>70</sup> es una alternativa a la exfoliación mecánica que se basa en aumentar la distancia interlaminar entre las capas de grafito para disminuir las fuerzas de interacción (Van der Waals) existentes entre ellas y poder separar las láminas.<sup>71</sup> Con el fin de mejorar el procedimiento se emplea tratamiento por ultrasonidos, obteniéndose así una suspensión de láminas individuales de grafeno que puede enriquecerse más tarde mediante centrifugación.

Existen estudios sobre la exfoliación inducida por ultrasonidos de grafito en diferentes disolventes orgánicos,<sup>69</sup> que han permitido establecer los disolventes más eficaces para la obtención de dispersiones coloidales de grafeno, es decir, aquellos que minimizan el coste energético de exfoliar y dispersar el grafito en su seno. Dicho coste energético se estima en base a la energía cohesiva, bien por medio de la energía superficial del disolvente y del material a dispersar o a través de los parámetros de solubilidad de Hildenbrand y Hansen. De este modo se ha predicho y corroborado experimentalmente que los disolventes más efectivos son aquellos con una energía superficial similar a la del material de partida; que para el caso del grafito son los disolventes con energía superficial en torno a 70-80 mJ m<sup>-2</sup> (tensión superficial entre 40-50 mJ m<sup>-2</sup>) como el bencilbenzoato o la N-metil-2-pirrolidona (Figura 11).<sup>69</sup>

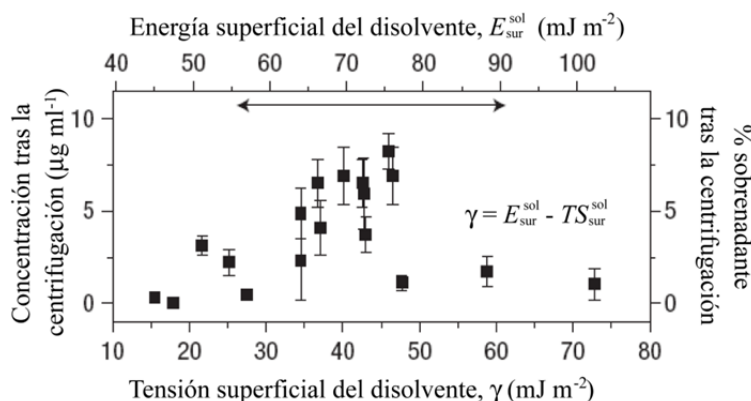
---

<sup>68</sup> A. B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, T. A. Steriotis, A. K. Stubos, *Small* **2009**, *5*, 1841.

<sup>69</sup> Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 563.

<sup>70</sup> S. De, P. J. King, M. Lotya, A. O'Neill, E. M. Doherty, Y. Hernandez, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, *Small* **2010**, *6*, 458.

<sup>71</sup> M. Inagaki, Y. A. Kim, M. Endo, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3280.



**Figura 11.** Concentración de grafeno preparado mediante exfoliación y dispersión de grafito en diferentes disolventes en función de la energía y tensión superficiales de los disolventes. Imagen modificada con permiso de MacMillan Publishers Ltd: [Nat. Nanotechnol] (referencia 69), copyright (2008).

Una de las estrategias a seguir en este tipo de exfoliación es el empleo de compuestos de intercalación, entre los que se incluyen pequeñas moléculas (cloruros o fluoruros metálicos, NaCl, SbF<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, entre otros)<sup>72</sup> o polímeros, generándose compuestos de intercalación del grafito (CIGs) que se exfolian por ultrasonidos.

También se ha utilizado grafito expandido (EG)<sup>†</sup> para producir dispersiones de grafeno con la ayuda de polímeros (PmPV)<sup>42</sup> o moléculas orgánicas (TCNQ).<sup>73</sup>

La ventaja de este método radica en la obtención de dispersiones coloidales estables de grafeno de gran calidad estructural, ya que se evitan los procesos previos de oxidación y reducción (como ocurre en el proceso que se describe a continuación). Sin embargo, las láminas de grafeno que se obtienen suelen estar formadas por varias capas, siendo pocas láminas monocapa, y presentan unas dimensiones laterales generalmente pequeñas (<1  $\mu m$ ).

Otra alternativa es oxidar previamente el grafito para obtener el óxido de grafito y exfoliarlo mediante ultrasonidos. Posteriormente esa suspensión se

<sup>72</sup> F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, A. C. Ferrari, *Mater. Today*, **2012**, *15*, 564.

<sup>†</sup> El grafito expandido (EG) se puede formar cuando los GICs se someten a un tratamiento térmico. Durante el proceso los compuestos intercalados se volatilizan, produciendo la separación de las capas de grafito.

<sup>73</sup> R. Hao, W. Qian, L. Zhang, Y. Hou, *Chem. Commun.* **2008**, *48*, 6576.

reduce para recuperar la estructura grafénica. El óxido de grafeno, GO, se considera como un derivado del grafeno. En el siguiente apartado se comentará con más profundidad las características de dicho óxido.

Una variación de esta última metodología utiliza un choque térmico con el objetivo de conseguir una oxidación y reducción simultáneas. A pesar de que el material resultante puede contener varias capas de grafeno aún conserva muchas de las extraordinarias propiedades de la monocapa de grafeno.<sup>22</sup>

#### 1.1.2.2.3. Métodos electroquímicos

El empleo de la electroquímica para la obtención de grafeno representa una alternativa barata, rápida y fácilmente controlable respecto a los anteriores métodos aunque su uso no está muy extendido.<sup>52,74</sup> Liu y col. llevaron a cabo la primera exfoliación electroquímica de grafito.<sup>75</sup> Para ello utilizaron electrodos de grafito como ánodo y cátodo, y como electrolito mezclas de líquido iónico y agua. Tras aplicarse el potencial necesario, la oxidación anódica del agua produce radicales hidroxilo y oxígeno que oxidan al grafito, facilitando la intercalación de los aniones procedentes del líquido iónico, lo que se traduce en un aumento de la distancia interlamina favoreciendo su exfoliación.

Investigaciones más recientes han permitido obtener compuestos de intercalación de grafito (GCIs) mediante técnicas electroquímicas en medio acuoso ácido, y posterior expansión con radiación de microondas.<sup>52,283</sup>

#### 1.1.2.2.4. Otros métodos

Otro modo de obtener grafeno, en este caso en forma de nanocintas,<sup>†</sup> se basa en la apertura longitudinal controlada de nanotubos de carbono mediante oxidación,<sup>76</sup> intercalación en medio ácido y exfoliación térmica,<sup>77</sup> deposición

---

<sup>74</sup> C. Y. Su, A. Y. Lu, Y. Xu, F. R. Chen, A. N. Khlobystov, L. J. Li, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2332.

<sup>†</sup> Las nanocintas de grafeno (graphene nanoribbons, GNRs) son tiras de grafeno con una anchura <10nm que mantienen una relación longitud/anchura >10.

<sup>75</sup> N. Liu, F. Luo, H. Wu, Y. Liu, C. Zhang, J. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1518.

<sup>76</sup> D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, *Nature* **2009**, *458*, 872.

sobre una capa polimérica y posterior exposición a un plasma<sup>78</sup> o mediante el paso de una corriente eléctrica a través de los mismos.<sup>79</sup> A pesar de ser métodos más caros que los anteriores, permiten obtener suspensiones con distribuciones bien definidas y un mejor control sobre las funcionalidades químicas y la calidad de los bordes. **¡Error! Marcador no definido.**

## 1.2. Funcionalización de grafeno

Uno de los mayores problemas del grafeno es su carácter inerte, que aunque puede considerarse una ventaja en algunas aplicaciones, constituye un gran inconveniente para la preparación de materiales compuestos avanzados. Surge entonces la necesidad de utilizar derivados de grafeno químicamente modificados (CMGs).

Los materiales compuestos son aquellos formados por dos o más componentes y se caracterizan porque las propiedades del material final son superiores a las que tienen los materiales constituyentes por separado. Dentro de éstos, un grupo aún más avanzado lo constituyen los nanocompuestos poliméricos, siendo de gran interés los basados en la combinación de polímeros con nanoestructuras de carbono.

Los nanocompuestos poliméricos preparados a partir de grafeno pueden tener varias aplicaciones:

i) En el campo de los polímeros de uso común (commodities), el grafeno se emplea como *refuerzo de matrices poliméricas*, ya que puede alterar significativamente las características estructurales y las propiedades de los polímeros, sin renunciar a su procesabilidad ni añadir excesivo peso. En este tipo de materiales, el control preciso de la interfase y la dispersión de la carga en la matriz polimérica son aspectos cruciales para la mejora de las propiedades. Sin embargo, debido a su fuerte tendencia a experimentar interacciones de Van der Waals y su gran área específica superficial, las

---

<sup>77</sup> A. G. Cano-Marquez, F. J. Rodriguez-Macias, J. Campos-Delgado, C. G. Espinosa-Gonzalez, F. Tristan-Lopez, D. Ramirez-Gonzalez, D. A. Cullen, D. J. Smith, M. Terrones, Y. I. Vega-Cantu, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1527.

<sup>78</sup> L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* **2009**, *458*, 877.

<sup>79</sup> K. Kim, A. Sussman, A. Zettl, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1362.

láminas de grafeno tienden a agregarse de un modo casi irreversible, haciendo muy difícil su dispersión efectiva en la matriz polimérica.

Así, la clave para conseguir una buena dispersión consiste en dotar al grafeno de la funcionalidad química adecuada, de manera que sea capaz de interactuar de forma efectiva con la matriz del polímero dando lugar a interfases más fuertes.

ii) Por otra parte, el grafeno también se utiliza en *aplicaciones optoelectrónicas*. Los dispositivos fotovoltaicos de heterounión masiva (bulk heterojunction) se basan en la mezcla de un polímero conjugado electrodonador (tipo *p*) con moléculas aceptoras (tipo *n*) formando una red interpenetrada. Una de las desventajas de la heterounión masiva es la separación de fases, ya que reduce drásticamente el área efectiva de la interfase provocando una baja movilidad de cargas, así como un escaso control de la nanomorfología de la mezcla dador-aceptor.

Para solucionar este problema se propuso la preparación de materiales donde la especie electrodonadora y electroaceptora se unen covalentemente, con el fin de controlar simultáneamente las propiedades morfológicas y electrónicas. Una de las estrategias seguidas en este campo consiste en la síntesis de materiales que combinan un polímero  $\pi$ -conjugado electrodonador covalentemente unido a unidades aceptoras como cadenas laterales. A este tipo de estructuras se las conoce como “polímeros de cable doble”. El uso del grafeno como unidad aceptora,<sup>80,81</sup> al igual que se ha hecho con anterioridad con el fullereno, permitiría mejorar el transporte de carga hacia los electrodos debido a la alta movilidad de portadores de carga que presenta. Además, el grafeno tiene una excelente eficiencia cuántica interna, prácticamente cada fotón absorbido por el grafeno genera un par electrón-hueco que podría, en principio, convertirse en corriente eléctrica, mejorando así la eficiencia de conversión energética.

Actualmente existe una gran variedad de métodos de preparación de grafeno como se ha descrito en el apartado anterior, destacando el que parte de la oxidación de grafito para producir un material laminar con gran densidad de

---

<sup>80</sup> X. F. Zhang, Q. Xi, *Carbon* **2011**, *49*, 3842.

<sup>81</sup> H. Wang, D. He, Y. Wang, Z. Liu, H. Wu, J. Wang, *Phys. status solidi A* **2011**, *208*, 2339.

grupos oxigenados, conocido como óxido de grafito, de especial interés en esta tesis. Entre las ventajas de usar este procedimiento destacan:

- El uso del óxido de grafito permite obtener grandes cantidades de un material similar al grafeno, óxido de grafeno reducido (rGO), componente fundamental en nanocompuestos poliméricos.

- El óxido de grafito posee grupos funcionales muy diversos (hidroxilo, carboxilo, carbonilo, epoxi, etc) con reactividad específica que permiten modificar el material por medio de multitud de reacciones químicas.

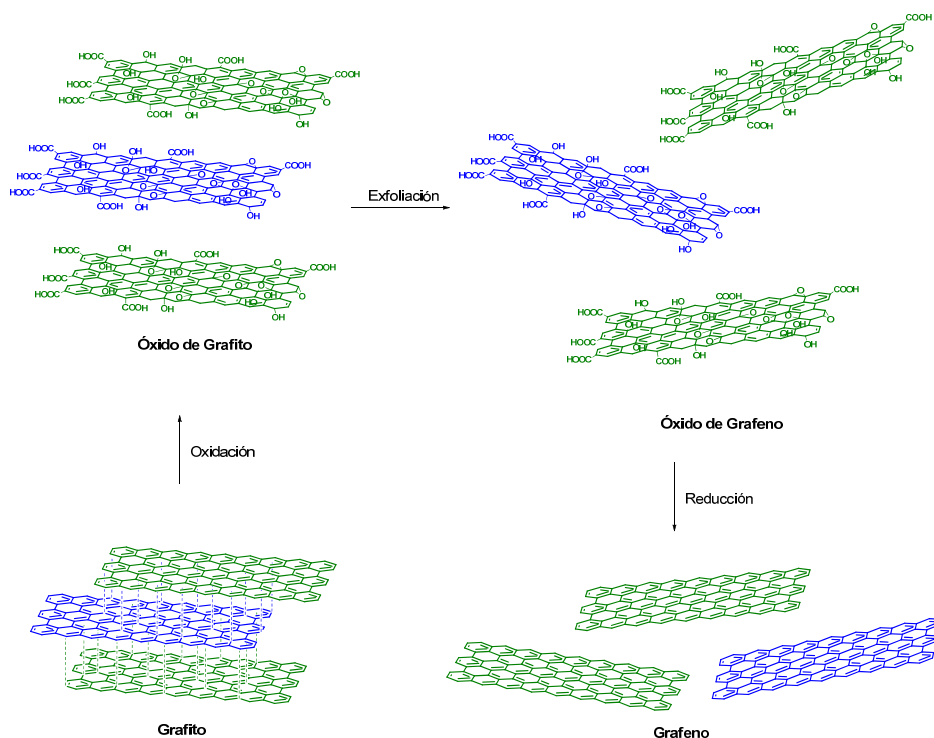
### **1.3. El óxido de grafeno**

El óxido de grafeno es un material aislante, higroscópico, con un alto contenido en oxígeno y muy hidrofílico.<sup>82</sup> Su síntesis se lleva a cabo en dos etapas: oxidación del grafito con agentes químicos en medio ácido para así obtener el óxido de grafito, y exfoliación en agua o disolventes orgánicos (Esquema 1).

La posterior modificación química del óxido de grafeno (GO), es uno de los métodos más prometedores para conseguir la producción a gran escala de grafeno, si bien puede utilizarse como material grafénico en sí mismo.

---

<sup>82</sup> D. Chen, H. Feng, J. Li, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6027.



Esquema 1. Síntesis de grafeno a partir de grafito.

### 1.3.1. Oxidación del grafito

Existen varios métodos para producir la oxidación del grafito. El primero de ellos fue desarrollado por el químico británico B. C. Brodie en 1859 cuando intentó analizar la estructura del grafito a través de su reactividad.<sup>83</sup> Una de las reacciones que utilizó consistía en la adición de clorato potásico ( $\text{KClO}_3$ ) a una mezcla de grafito y ácido nítrico fumante ( $\text{HNO}_3$ ). El resultado fue un sólido compuesto por carbono, hidrógeno y oxígeno cuya masa total era superior a la del grafito de partida. Brodie observó que este material se dispersaba en medios de pH neutro o alcalino, pero no en medio ácido, lo que le llevó a denominarlo “ácido grafitico”.

<sup>83</sup> B. C. Brodie, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, 149, 249.

Casi 40 años después L. Staudenmaier mejoró el método de Brodie añadiendo ácido sulfúrico concentrado, con el fin de aumentar la acidez de la mezcla, y realizando la adición de  $\text{KClO}_3$  en múltiples alícuotas durante el transcurso de la reacción y no en un solo paso como su predecesor había hecho. Dichas modificaciones le permitieron obtener un compuesto con un grado de oxidación similar al de Brodie pero en un tiempo menor.<sup>84</sup>

Posteriormente, Hummers y Offeman desarrollaron un método de oxidación alternativo mediante el empleo de permanganato potásico ( $\text{KMnO}_4$ ) y ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).<sup>85</sup> Aunque el  $\text{KMnO}_4$  es un oxidante de uso común, la especie reactiva es en realidad el heptaóxido de dimanganeso,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , que se forma al hacer reaccionar el  $\text{KMnO}_4$  con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tal y como se muestra en la figura 12.<sup>86</sup>

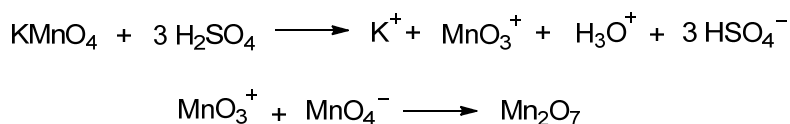


Figura 12. Formación del heptaóxido de dimanganeso.

En la actualidad, los métodos que se emplean para la oxidación química del grafito presentan ligeras variaciones respecto a los originales, aunque siguen basándose en el empleo de agentes oxidantes en medio ácido. Cabe destacar que las características estructurales tanto del óxido de grafito, como del GO resultante, estarán fuertemente influenciadas por el procedimiento de oxidación y el grafito de partida empleados.

### 1.3.2. Estructura del óxido de grafito

La estructura del óxido de grafito ha dado lugar a una gran controversia en los últimos años. Si bien se sabe que presenta una estructura laminar, al igual que el grafeno prístino, no existe un consenso sobre la fórmula molecular, estructura y distribución de los grupos oxigenados en este material, ya que su estequiometría depende tanto del tipo de grafito del que proviene como de las

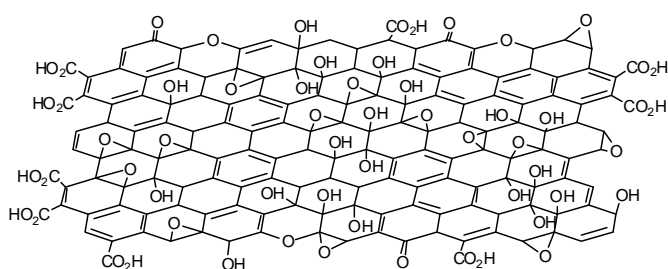
---

<sup>84</sup> L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1481.

<sup>85</sup> W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.

<sup>86</sup> K. R. Koch and P. F. Krause, *J. Chem. Ed.* **1982**, *59*, 973.

condiciones de oxidación. Aun así, diversos investigadores han postulado modelos estructurales para dicho óxido, siendo el de Lerf y Klinowski<sup>87,88</sup> el más aceptado. Se trata de un modelo no estequiométrico (Figura 13), en el que los planos basales de grafeno presentan aleatoriamente grupos hidroxilo y epoxi, mientras que en los bordes de los planos pueden encontrarse grupos carboxilo y carbonilo. Debido a la presencia de estos grupos oxigenados gran parte de los átomos de carbono en el óxido de grafito adquieren hibridación  $sp^3$ , la cual es la responsable de su carácter eléctricamente aislante.



**Figura 13.** Representación del óxido de grafito según el modelo de Lerf-Klinowski. Imagen modificada con permiso de Elsevier: [Chem. Phys. Lett.] (referencia 88), copyright (1998).

La presencia de estos grupos funcionales oxigenados confiere carácter hidrófilo y polar a las láminas, al mismo tiempo que aumenta la distancia interlaminar, favoreciendo la exfoliación del óxido de grafito. Dicha exfoliación puede llevarse a cabo en agua y en algunos disolventes polares mediante ultrasonidos o agitación prolongada, obteniéndose una dispersión coloidal estable de láminas monocapa de óxido de grafito, es decir, láminas de óxido de grafeno (GO). El óxido de grafeno reducido, rGO, es una alternativa muy utilizada frente a los distintos tipos de grafeno producidos por otros métodos, que si bien son de una mayor calidad estructural tienen un coste excesivo y su producción se limita a pequeñas cantidades.

El rGO se obtiene a partir de óxido de grafito por múltiples vías como la reducción química (empleando agentes reductores como hidracina,<sup>89</sup>

<sup>87</sup> A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4477.

<sup>88</sup> H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 53.

<sup>89</sup> S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2007**, *45*, 1558.

hidroquinona,<sup>90</sup> borohidruro sódico,<sup>91</sup> ácido ascórbico,<sup>92</sup> etc.), el tratamiento térmico<sup>93,94</sup> (la pérdida de grupos oxigenados del GO se produce espontáneamente a temperaturas moderadamente altas), la reducción fotocatalítica<sup>95,96</sup> o la reducción electroquímica.<sup>97</sup>

## 1.4. Funcionalización química

### 1.4.1. Funcionalización covalente de GO y rGO

La presencia de grupos funcionales reactivos en los derivados oxigenados de grafeno permite llevar a cabo la funcionalización covalente de los mismos. Esta funcionalización cambia el carácter hidrofílico del óxido de grafito consiguiéndose dispersiones estables en disolventes orgánicos,<sup>†</sup> lo que posibilita la preparación de materiales compuestos con muchos tipos de polímeros orgánicos.

Si bien lo ideal sería poder modificar químicamente cada uno de estos grupos funcionales selectivamente, en ocasiones se obtienen modificaciones de varios grupos simultáneamente, lo cual añadido a la variedad de composiciones químicas que puede presentar el derivado oxigenado, dificulta en gran parte su aislamiento y caracterización rigurosa.<sup>98</sup>

A continuación se describen las reacciones específicas para cada uno de los grupos funcionales oxigenados:

---

<sup>90</sup> G. Wang, X. Shen, B. Wang, J. Yao, J. Park, *Carbon* **2009**, *47*, 1359.

<sup>91</sup> H. J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S. M. Yoon, H. K. Park, I. S. Jung, M. H. Jin, H. K. Jeong, J. M. Kim, J. Y. Choi, Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1987.

<sup>92</sup> M. J. Fernandez-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solis-Fernandez, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6426.

<sup>93</sup> Y. Zhu, M. D. Stoller, W. Cai, A. Velamakanni, R. D. Piner, D. Chen, R. S. Ruoff, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1227.

<sup>94</sup> H. M. Ju, S. H. Huh, S. H. Choi, H. L. Lee, *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 357.

<sup>95</sup> Y. H. Ng, A. Iwase, A. Kudo, R. Amal, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2607.

<sup>96</sup> O. Akhavan, *Carbon* **2010**, *49*, 11.

<sup>97</sup> M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang, S. Dong, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 6116.

<sup>†</sup> Estas dispersiones siguen siendo estables tras la reducción a rGO, ya que los grupos funcionales evitan que las láminas se reagreguen.

<sup>98</sup> D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228.

## - Grupo carboxilo

Las reacciones de acoplamiento a través de los ácidos carboxílicos requieren la activación previa de los grupos carboxilo con cloruro de tionilo (SOCl<sub>2</sub>),<sup>99,100</sup> 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC),<sup>101</sup> N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC)<sup>102</sup> o hexafluorofosfato de 2-(7-aza-1H-benzotriazol-1-il)-1,1,3,3-tetrametiluronio (HATU).<sup>103</sup> La adición subsiguiente de especies nucleófilas, como aminas o alcohol, produce la formación de enlaces covalentes en el óxido de grafeno a través de la formación de amidas o ésteres. Por ejemplo, la adición de aminas con largas cadenas alifáticas, como la octadecilamina, permite la obtención de un derivado químico de grafeno fácilmente dispersable en disolventes orgánicos como THF, CCl<sub>4</sub> o 1,2-dicloroetano.<sup>104</sup> Esta metodología también se ha utilizado para introducir grupos porfirina en las láminas de GO a través de enlaces amida.<sup>105</sup>

Los isocianatos reaccionan generando enlaces amida con grupos carboxílicos y enlaces carbamato con los grupos hidroxilo del GO. El GO funcionalizado con isocianatos forma dispersiones estables en una serie de disolventes polares apróticos (NMP, DMF, DMSO).<sup>106</sup>

Dentro de la funcionalización química de la superficie del GO se incluye también el injerto de polímeros, que se puede abordar de dos formas distintas: *grafting-from* y *grafting-to*.<sup>107,108,109</sup>

i) *grafting from*: consiste en anclar covalentemente un iniciador mediante un agente de acoplamiento sobre la superficie del GO y proceder a

<sup>99</sup> Z. B. Liu, Y. F. Xu, X. Y. Zhang, X. L. Zhang, Y. S. Chen, J. G. Tian, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9681.

<sup>100</sup> X. Zhang, Y. Huang, Y. Wang, Y. Ma, Z. Liu, Y. Chen, *Carbon* **2009**, *47*, 334.

<sup>101</sup> Z. Liu, J. T. Robinson, X. Sun, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10876.

<sup>102</sup> L. M. Veca, F. Lu, M. J. Meziani, L. Cao, P. Zhang, G. Qi, L. Qu, M. Shrestha, Y. P. Sun, *Chem. Commun.* **2009**, 2565.

<sup>103</sup> N. Mohanty, V. Berry, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4469.

<sup>104</sup> S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7720.

<sup>105</sup> Y. Xu, Z. Liu, X. Zhang, Y. Wang, J. Tian, Y. Huang, Y. Ma, X. Zhang, Y. Chen, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1275.

<sup>106</sup> S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2006**, *44*, 3342.

<sup>107</sup> H. J. Salavagione, G. Martinez, G. Ellis, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1771.

<sup>108</sup> H. J. Salavagione, *Innovative Graphene Technologies. Volume one: Developments and Characterization*. A. Tiwari. USA: Smithers-Rapra, **2013**, cap. 6, 175.

<sup>109</sup> H. J. Salavagione, G. Martinez, G. Ellis, *Physics and Applications of Graphene – Experiments*, Croacia: InTech, **2011**, cap. 9, 169.

una polimerización a partir de él según técnicas de polimerización tradicionales como son la polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT), polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) o la polimerización mediada por nitróxidos (NMP). Este método se restringe a bajas densidades de injerto debido al impedimento estérico causado por las cadenas ya injertadas.

La adición de una diamina alifática a un óxido de grafeno activado con EDC produce un grafeno modificado químicamente con grupos amina. A esta amina terminal se le une un iniciador de ATRP, el bromuro de  $\alpha$ -bromoisobutilo, así como a los hidroxilos de los planos basales.<sup>110</sup> Los polímeros se hacen crecer entonces a partir de la superficie del material, consiguiendo CMGs capaces de dispersarse en multitud de disolventes, como el agua y el metanol, dependiendo del monómero.<sup>111</sup>

ii) *grafting to*: utilizando cadenas poliméricas preformadas que poseen un grupo reactivo capaz de reaccionar con la superficie del GO. Mediante esta metodología, se logró unir un PVA, sintetizado previamente, a láminas de grafeno con grupos carboxilo activados via carbodiimida a través de enlaces éster. El compuesto polimérico formado se dispersa bien tanto en agua como en DMSO sin necesidad de surfactantes.<sup>102,112</sup>

### - Grupo epóxido

La reacción de los grupos epóxido de la superficie del GO con aminas primarias implica la apertura del anillo epóxido. De este modo se ha podido funcionalizar el GO con aminas alifáticas,<sup>113</sup> aminoácidos,<sup>114</sup> líquidos iónicos<sup>115</sup> o agentes de acoplamiento de tipo silano (ATPS).<sup>116</sup>

---

<sup>110</sup> S. H. Lee, D. R. Dreyer, J. An, A. Velamakanni, R. D. Piner, S. Park, Y. Zhu, S. O. Kim, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 281.

<sup>111</sup> Y. Yang, J. Wang, J. Zhang, J. Liu, X. Yang, H. Zhao, *Langmuir* **2009**, *25*, 11808.

<sup>112</sup> H. J. Salavagione, M. A. Gomez, G. Martinez, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6331.

<sup>113</sup> S. Wang, P. J. Chia, L. L. Chua, L. H. Zhao, R. Q. Png, S. Sivaramakrishnan, M. Zhou, R. G. S. Goh, R. H. Friend, A. T. S. Wee, P. K. H. Ho, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3440.

<sup>114</sup> A. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabo, A. Szeri, I. Dekany, *Langmuir* **2003**, *19*, 6050.

<sup>115</sup> H. Yang, C. Shan, F. Li, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, *Chem. Commun.* **2009**, 3880.

<sup>116</sup> H. Yang, F. Li, C. Shan, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, A. Ivaska, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4632.

Un ejemplo a destacar se basa en las reacciones de entrecruzamiento de la química de polímeros. La polialilamina, un polímero con aminas terminales en sus cadenas laterales, se ha logrado reticular con varias láminas de GO a través de los grupos epóxido, manteniéndolas unidas y mejorando las propiedades mecánicas del material.<sup>117</sup>

#### **1.4.2. Funcionalización de grafeno prístino**

Debido a la elevada concentración de defectos estructurales que presenta el GO, su uso es inviable para determinadas aplicaciones, especialmente aquellas relacionadas con el transporte de especies como electrones o fotones. Sin embargo para muchas de estas aplicaciones, la necesidad de dotar al grafeno con funcionalidades químicas persiste. En este caso se requieren reacciones que ocurran directamente sobre los átomos de carbono de la lámina de grafeno.

##### **1.4.2.1. Funcionalización no covalente**

La funcionalización no covalente, ya sea por interacciones de Van der Waals,  $\pi$ - $\pi$  o electrostáticas, presenta la ventaja de mantener intacto el sistema  $\pi$  conjugado del grafeno. Este tipo de funcionalización evita la reagregación de las láminas de grafeno y favorece su dispersión en determinados disolventes. La estrategia a seguir para conseguir dispersiones acuosas estables implica la adición de un agente estabilizante o surfactante a una disolución acuosa de GO, seguido de una reducción del GO a rGO normalmente con hidracina. Estos surfactantes tienen cierto carácter anfílico por lo que presentan cierta afinidad por el agua y por la superficie de las láminas de rGO (estableciendo por lo general interacciones  $\pi$ - $\pi$ ). En esta situación, las moléculas del surfactante se anclan sobre la superficie de las láminas de rGO recubriéndolas, y estabilizando las láminas en suspensión gracias a su carácter parcialmente hidrófilo. Algunos de los surfactantes que suelen emplearse son: colato de

---

<sup>117</sup> S. Park, D. A. Dikin, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15801.

sodio,<sup>118</sup> bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB),<sup>119</sup> polivinilpirrolidona (PVP)<sup>120</sup> o derivados de perileno soluble en agua.<sup>121</sup>

#### 1.4.2.2. Funcionalización covalente

El Esquema 2 muestra las típicas reacciones que se pueden llevar a cabo sobre la superficie de grafeno con el fin de funcionalizarlo. Entre ellas destacan las de hidrogenación,<sup>122</sup> adición de radicales fenilo,<sup>123</sup> adición de sales de diazonio,<sup>124</sup> cicloadición [3+2] con iluros de azometino,<sup>125</sup> adición de fenilnitreno fluorado,<sup>126</sup> acoplamiento Diels-Alder con tetracianoetileno,<sup>127</sup> carbenos,<sup>128</sup> etc. Estos tipos de reacciones se han utilizado para introducir moléculas funcionales sobre el grafeno a fin de modular propiedades como el gap energético<sup>129</sup> e incluso inducir nuevas propiedades como la formación de dispersiones<sup>130</sup> o el almacenamiento de hidrógeno.<sup>131</sup>

---

<sup>118</sup> M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De, J. N. Coleman, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3155.

<sup>119</sup> S. Vadukumpully, J. Paul, S. Valiyaveetil, *Carbon* **2009**, *47*, 3288.

<sup>120</sup> A. S. Wajid, S. Das, F. Irin, H. S. T. Ahmed, J. L. Shelburne, D. Parviz, R. J. Fullerton, A. F. Jankowski, R. C. Hedden, M. J. Green, *Carbon* **2012**, *50*, 526.

<sup>121</sup> J. M. Englert, J. Roehrl, C. D. Schmidt, R. Graupner, M. Hundhausen, F. Hauke, A. Hirsch, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4265.

<sup>122</sup> R. A. Schaefer, J. M. Englert, P. Wehrfritz, W. Bauer, F. Hauke, T. Seyller, A. Hirsch, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 754.

<sup>123</sup> C. E. Hamilton, J. R. Lomeda, Z. Sun, J. M. Tour, A. R. Barron, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3460.

<sup>124</sup> Z. Jin, T. P. McNicholas, C. J. Shih, Q. H. Wang, G. L. C. Paulus, A. J. Hilmer, S. Shimizu, M. S. Strano, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3362.

<sup>125</sup> M. Quintana, K. Spyrou, M. Grzeleczak, W.R. Browne, P. Rudolf, M. Prato, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3527.

<sup>126</sup> L. H. Liu, M. M. Lerner, M. Yan, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3754.

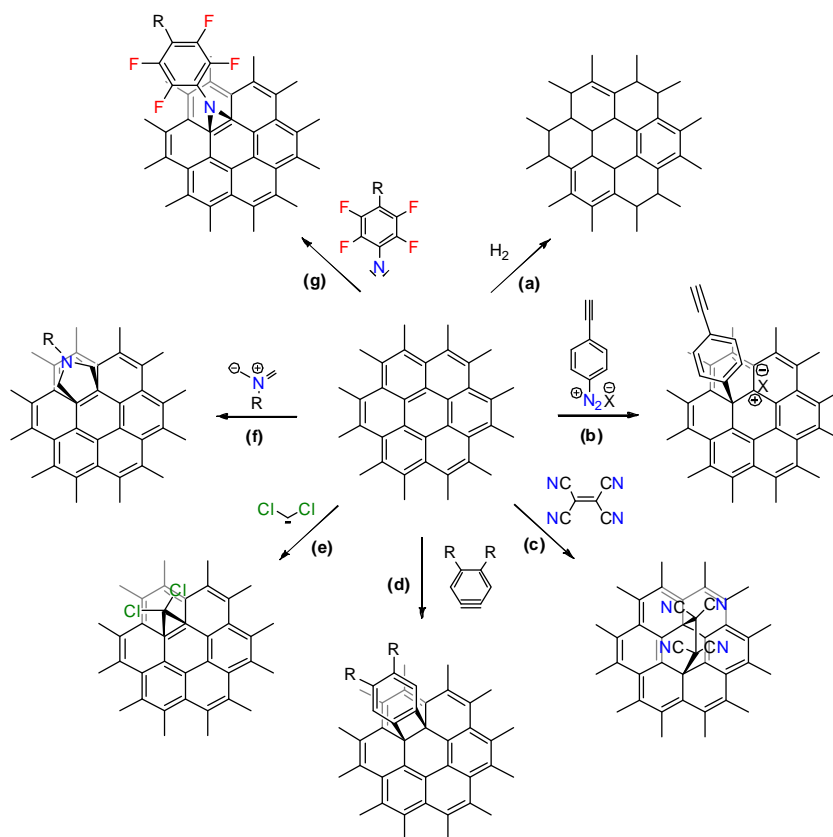
<sup>127</sup> S. Sarkar, E. Bekyarova, S. Niyogi, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3324.

<sup>128</sup> C. K. Chua, A. Ambrosi, M. Pumera, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5376.

<sup>129</sup> L. Rodriguez-Perez, M. A. Herranz, N. Martin, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3721.

<sup>130</sup> X. Zhong, J. Jin, S. Li, Z. Niu, W. Hu, R. Li, J. Ma, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7340.

<sup>131</sup> K. S. Subrahmanyam, P. Kumar, U. Maitra, A. Govindaraj, K. R. S. S. Hembram, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 2674.



**Esquema 2.** Reacciones típicas para la funcionalización de grafeno: (a) hidrogenación; (b) adición de sales de diazonio; (c) acoplamiento Diels-Alder con tetracianoetileno; (d) cicloadición de arinos; (e) adición de carbenos; (f) cicloadición [3+2] con iluros de azometino y (g) adición de fenilnitreno fluorado. Imagen modificada con permiso de John Wiley and Sons: [Angew. Chem. Int. Ed.] (referencia 132), copyright (2014).

La funcionalización de grafeno a través del acoplamiento con sales de arildiazonio es una reacción de gran interés en esta tesis<sup>132,133</sup> El proceso de formación de las sales de diazonio aromáticas se denomina diazotación, y se basa en el tratamiento de aminas aromáticas con ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ). Por lo general, el  $\text{HNO}_2$  se genera in situ a partir de nitrito sódico ( $\text{NaNO}_2$ ) y un ácido mineral, habitualmente  $\text{HCl}$ . Estos compuestos no suelen aislarse, debido a su

<sup>132</sup> S. Eigler, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7720.

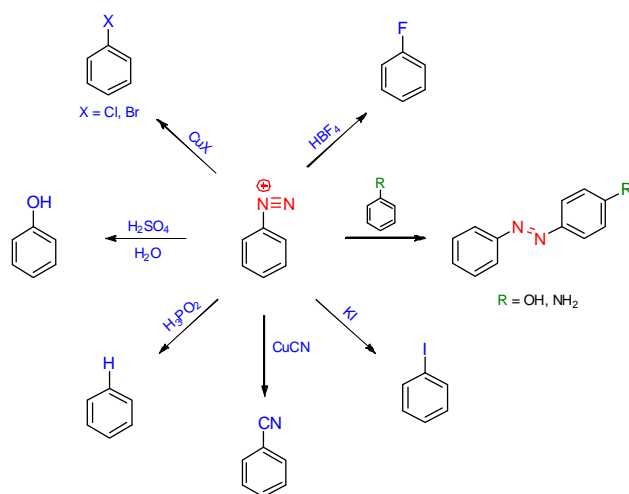
<sup>133</sup> G. L. C. Paulus, Q. H. Wang, M. S. Strano, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 160.

inestabilidad, sino que una vez preparados se utilizan inmediatamente en reacciones posteriores.

Las reacciones más importantes que dan las sales de arildiazonio son (Esquema 3):

- La sustitución del grupo diazonio por otro grupo funcional, entre los que destacan -H, -OH, -CN y los halógenos. El empleo de sales cuprosas (bromuro, cloruro, cianuro) para reemplazar al grupo diazonio se conoce como reacción de Sandmeyer. Las sales de diazonio también reaccionan con ácido hipofosforoso ( $H_3PO_2$ ) dando lugar a la sustitución del grupo diazonio por un hidrógeno.

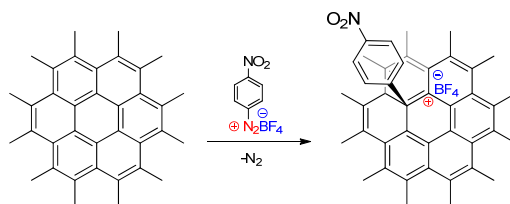
- Acoplamiento diazoico con compuestos aromáticos activados (como anilina o fenol) siendo el producto de la reacción un azoderivado coloreado debido a la presencia del grupo cromóforo azo (-N=N-).



Esquema 3. Reactividad de las sales de arildiazonio.

Las sales de tetrafluoroborato de arildiazonio sí son estables a temperatura ambiente. Cuando se hace reaccionar este tipo de sales con grafeno se produce una transferencia electrónica del grafeno al ion diazonio, seguido de

la eliminación de nitrógeno molecular, y la subsiguiente adición del radical arilo a la lámina de grafeno (Figura 14).<sup>134,135</sup>



**Figura 14.** Reacción del grafeno con tetrafluoroborato de diazonio.

### 1.5. El concepto de la química click

Las reacciones mencionadas anteriormente sólo ocurren en condiciones específicas y con una serie limitada de reactivos. Por lo tanto hoy en día existe la necesidad de desarrollar e implementar estrategias sintéticas generales, ampliando el espectro de grupos funcionales que pueden anclarse al grafeno utilizando una única reacción.

En los últimos años, el concepto de química click ha tenido un considerable desarrollo que ha impactado en diversos campos científicos que abarcan desde la síntesis orgánica a sistemas más complejos como la química de polímeros o la química de materiales.

El término de química click<sup>136</sup> fue introducido por el premio Nobel de química K. B. Sharpless y colaboradores en el año 2001, quienes definieron una nueva metodología sintética que permite la preparación de una diversidad de estructuras complejas mediante la unión de moléculas sencillas, vía enlaces carbono-heteroátomo, a través de un número selecto de reacciones muy eficientes.

<sup>134</sup> Q. H. Wang, Z. Jin, K. K. Kim, A. J. Hilmer, G. L. C. Paulus, C. J. Shih, M. H. Ham, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Kong, P. Jarillo-Herrero, M. S. Strano, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 724.

<sup>135</sup> E. Bekyarova, M. E. Itkis, P. Ramesh, C. Berger, M. Sprinkle, W. A. de Heer, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1336.

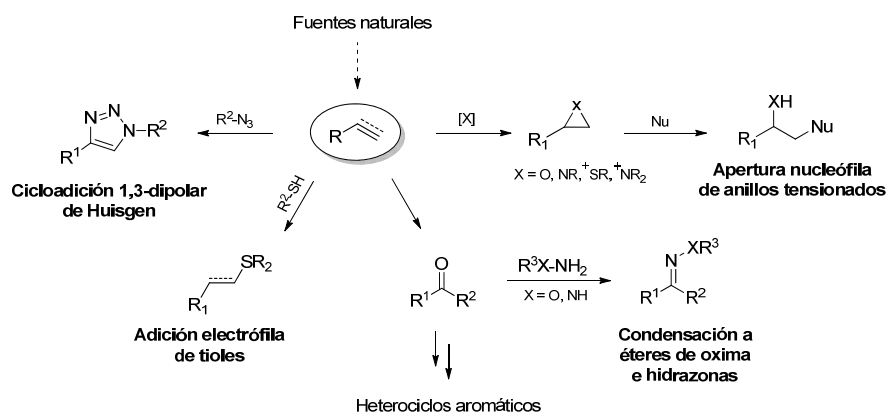
<sup>136</sup> H. C. Kolb, M. G. Finn and K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.

Una reacción se considera estrictamente de tipo click si reúne ciertos requisitos como:<sup>137</sup> i) simplicidad experimental; ii) tolerancia frente a una amplia variedad de grupos funcionales y condiciones de reacción; iii) elevada regio- y estereoselectividad; iv) formación del producto con elevado rendimiento; v) alta economía atómica; vi) insensibilidad al agua o al oxígeno; vii) aislamiento sencillo del producto final, evitando purificaciones cromatográficas. Estas reacciones se basan en materiales de partida con un alto contenido energético que favorezca su acoplamiento espontáneo e irreversible. Además deben ser fácilmente accesibles, por lo que se utilizarán aquellos que provengan de fuentes naturales siempre que sea posible.

Si bien existe un número considerable de reacciones químicas que reúnen todos o varios de estos requisitos, se han destacado especialmente cuatro tipos de transformaciones químicas que encajan a la perfección bajo el concepto de reacciones click (Esquema 4): 1) reacciones de cicloadición, especialmente las 1,3-dipolares y hetero Diels-Alder; 2) reacciones de sustitución nucleófila con apertura de anillos tensionados tales como epóxidos, aziridinas, sulfatos, iones aziridinio e iones episulfonio; 3) reacciones de condensación de compuestos carbonílicos, como la formación de éteres de oxima, hidrazonas y heterociclos aromáticos; y 4) reacciones de adición a enlaces múltiples C-C, como por ejemplo: epoxidación, dihidroxilación, aziridinación, y adiciones de haluros nitrosilo y sulfonilo, adición de tioles y algunas reacciones de adición conjugada de tipo Michael.

---

<sup>137</sup> D. D. Díaz, M. G. Finn, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, C. J. Hawker, *An. Quím.* **2008**, *104*, 173.



**Esquema 4.** Selección representativa de reacciones que cumplen los requisitos de la química click.

En este punto cabe señalar que la extrapolación del concepto de química click al campo de los polímeros presenta una serie de limitaciones y por lo tanto es necesario adaptar la definición original de Sharpless.<sup>138</sup>

Cuando se trata con polímeros, los métodos de purificación como cristalización o destilación no son viables, sino que se limitan a técnicas de precipitación selectiva o evaporación de las impurezas volátiles. Del mismo modo, la cromatografía preparativa por exclusión de tamaño no puede considerarse como un método sencillo y rápido de purificación.

Otro de los requisitos de la química click implica que la reacción proceda equimolarmente con el fin de obtener un producto puro. Sin embargo, si se puede aplicar la precipitación selectiva a una reacción de polimerización es lógico añadir uno de los reactivos en exceso con vistas a reducir el tiempo de reacción.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, a lo largo de esta tesis se considerarán reacciones de tipo click aquellas que procedan con altos rendimientos y sean equimolares o prácticamente equimolares.

<sup>138</sup> C. Barner-Kowollik, F. E. Du Prez, P. Espeel, C. J. Hawker, T. Junkers, H. Schlaad, W. Van Camp, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 60.

La extensión de esta metodología a la modificación de materiales poliméricos con nanoestructuras de carbono como nanotubos o grafeno se presenta como una herramienta sumamente útil en la química de materiales mediante la cual se puede preparar una cantidad ilimitada de materiales a medida. Así, las técnicas avanzadas de polimerización permiten controlar los grupos terminales de las cadenas poliméricas que pueden emplearse en química click. Además, la versatilidad de la química click permite la obtención de muy diversas arquitecturas estructurales: copolímeros lineales, de injerto, de bloque, tipo estrella, etc.

Por otra parte, como se mencionó anteriormente este tipo de estrategias podría ser de suma utilidad para la modificación de grafeno con grupos funcionales de naturaleza muy diversa, evitando la utilización de un material altamente defectuoso como es el GO.

### 1.5.1. Cicloadición 1,3-dipolar entre azidas y alquinos

Entre todos los procesos de tipo click, la cicloadición 1,3-dipolar entre azidas y alquinos se ha establecido como la reacción prototipo de la química click. Esta reacción fue descrita por primera vez por Huisgen en 1960 y constituye la ruta más eficaz para sintetizar 1,2,3-triazoles.<sup>139</sup> Sin embargo, las elevadas temperaturas y los tiempos de reacción prolongados que requiere dicho proceso suelen generar mezclas de los dos 1,2,3-triazoles regioisómeros (1,4 y 1,5) en una proporción prácticamente equimolar.<sup>140</sup> En 2004 se descubrió que este proceso puede catalizarse con Cu(I) que aumenta la velocidad de la reacción hasta  $10^7$  veces y da lugar a una absoluta regioselectividad con la formación exclusiva del regioisómero 1,4.<sup>141</sup> Por el contrario, la síntesis regioselectiva de triazoles 1,5-disustituidos se lleva a cabo utilizando rutenio como catalizador (Esquema 5).<sup>142</sup>

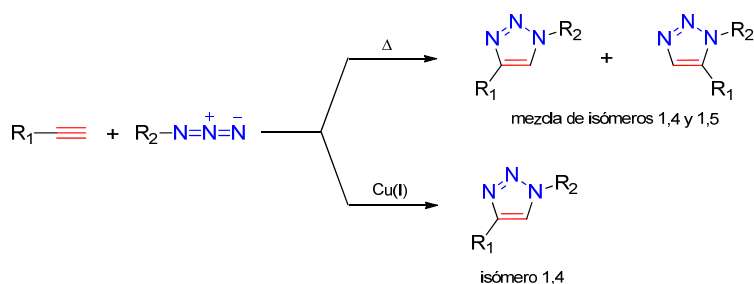
---

<sup>139</sup> R. Huisgen, *1,3-Dipolar cycloaddition, Vol. 1.*, A. Pawda, Michigan:Wiley, **1984**, 26.

<sup>140</sup> W. Lwowski, *1,3-Dipolar cycloaddition, Vol. 1.*, A. Pawda, Michigan:Wiley, **1984**, 621.

<sup>141</sup> P. Appukkuttan, W. Dehaen, V. V. Fokin, E. Van der Eycken, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4223.

<sup>142</sup> L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15998.



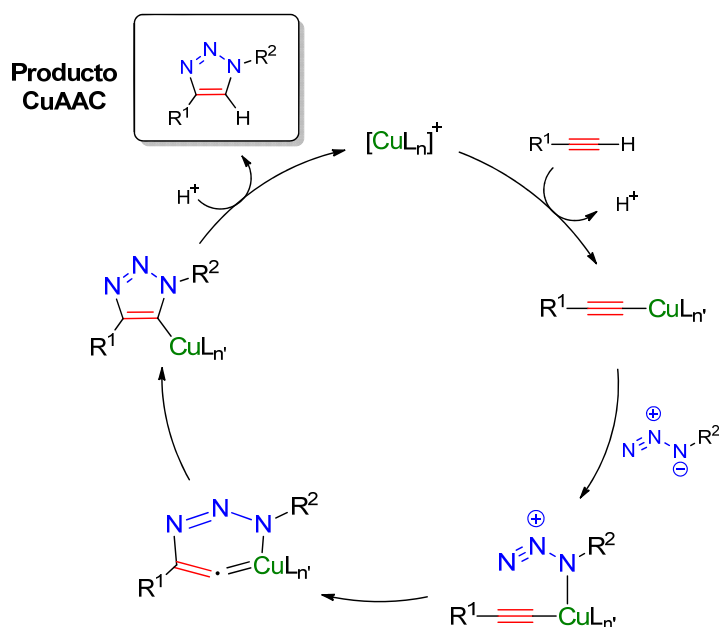
**Esquema 5.** Cicloadición 1,3-dipolar de azidas y alquinos.

La reacción de cicloadición 1,3-dipolar azida-alquino catalizada por cobre (CuAAC) ha sido objeto de innumerables estudios durante los últimos años, existiendo una gran cantidad de trabajos y revisiones en la literatura.<sup>143,144</sup> Respecto al mecanismo de la reacción, Sharpless y Fokin propusieron un proceso de cicloadición por etapas basado en cálculos computacionales (Esquema 6).<sup>145</sup>

<sup>143</sup> M. J. Robb, C. J. Hawker, *Synthesis of Polymers: New Structures and Methods*, A. Schleiter, C. Hawker, J. Sakamoto, Weinheim, Alemania: Wiley-VCH, **2012**, cap. 30, 923.

<sup>144</sup> J. E. Hein, V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1302.

<sup>145</sup> F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 210.



Esquema 6. Ciclo catalítico propuesto para la CuAAC.

El inicio del proceso catalítico se basa en la formación de un compuesto de coordinación de cobre que aumenta la acidez del protón terminal del alquino, permitiendo su desprotonación sin necesidad de una base. A continuación, la azida se activa por coordinación del cobre con el átomo de nitrógeno más interno, facilitando la formación del enlace C-N entre el nitrógeno terminal de la azida y el carbono interno del triple enlace, y generándose un metalociclo de seis miembros. Seguidamente se produce una contracción transanular que genera un metalociclo triazol-cobre. La protonólisis del enlace carbono-cobre conduce a la liberación del 1,2,3-triazol final, regenerándose al mismo tiempo el catalizador de Cu(I).

Existen tres estrategias generales para asegurar la presencia de Cu(I) en el medio de reacción:

a) *Reducción in situ de sales de Cu(II)*: Este procedimiento suele utilizar la combinación de sulfato de cobre pentahidratado como fuente de

cobre y ascorbato sódico como agente reductor. Este método resulta muy útil para reacciones en medio acuoso.

b) *Oxidación del cobre metálico*: se realiza en presencia de sales de Cu(II). Es el protocolo menos utilizado.

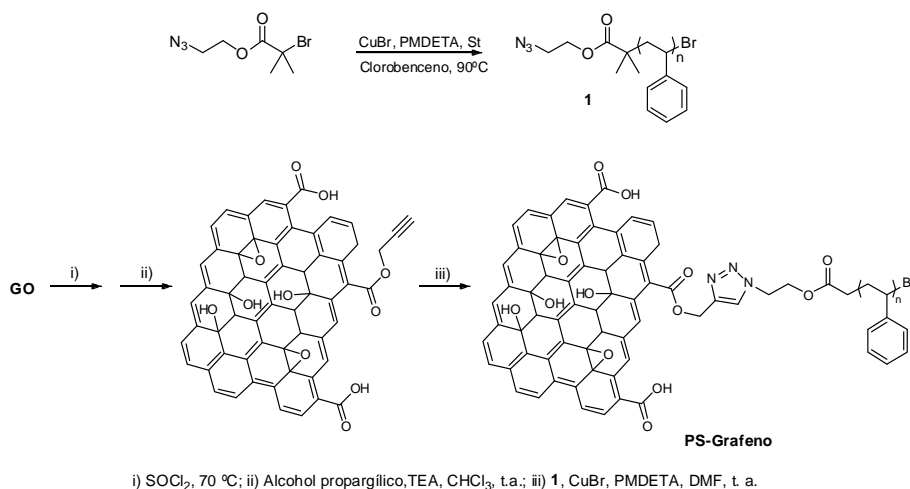
c) *Adición de sales de Cu(I)*: Es el más utilizado en medios de reacción orgánicos. Suele ser habitual añadir además bases nitrogenadas en exceso al medio de reacción, tales como trietilamina, piridina, N,N,N,-pentametildietilentriamina (PMDETA), N,N-diisopropiletilamina (DIPEA), así como la adición de otros ligandos como el tris(benciltriazol) (TBTA) o la tris(carboxietil)fosfina (TCPE). Aunque no está del todo claro el papel específico que desempeñan estos aditivos, se cree que estabilizan el estado de oxidación +1 del cobre, evitando su dismutación e impidiendo reacciones de homoacoplamiento de alquinos terminales.

Por lo general, la reacción tiene lugar a temperatura ambiente. En condiciones acuosas lo más habitual es utilizar como disolvente una mezcla de alcohol/agua en distintas proporciones dependiendo de la solubilidad de la azida y el alquino y el sistema  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /Ascorbato sódico. Aunque con este sistema también puede utilizarse DMF anhidra como disolvente. En condiciones anhidras suelen utilizarse sales de Cu(I) en disolventes orgánicos como THF, DMF, diclorometano o tolueno. Suele ser recomendable en estos casos añadir cierta cantidad de acetonitrilo como codisolvente.

Como ya se indicó anteriormente, la combinación de CuAAC y técnicas avanzadas de polimerización, especialmente ATRP, ofrece una gran versatilidad para la funcionalización covalente de nanocompuestos a partir de grafeno y componentes poliméricos bien definidos. Este tipo de polimerización radical viva permite un gran control sobre el peso molecular, su distribución y la arquitectura molecular, así como la posibilidad de polimerizar una amplia gama de monómeros. Además, es insensible al oxígeno, se puede llevar a cabo a temperatura ambiente y da lugar a un halogenuro final que puede convertirse fácilmente en un grupo funcional susceptible de dar reacciones de tipo click.

En un trabajo pionero, Wu. y col. aplicaron la CuAAC a la inmovilización de poliestireno (PS) obtenido por ATRP sobre láminas de

grafeno.<sup>146</sup> El PS terminado en grupos azida reacciona con las láminas de grafeno modificadas previamente con grupos alquino (Esquema 7). El resultado es un producto con elevada concentración de láminas individuales dispersadas adecuadamente en disolventes orgánicos comunes.



**Esquema 7.** Esquema de injerto de PS monodisperso en láminas de grafeno. Imagen modificada con permiso de RSC: [J. Mater. Chem] (referencia 146), copyright (2010).

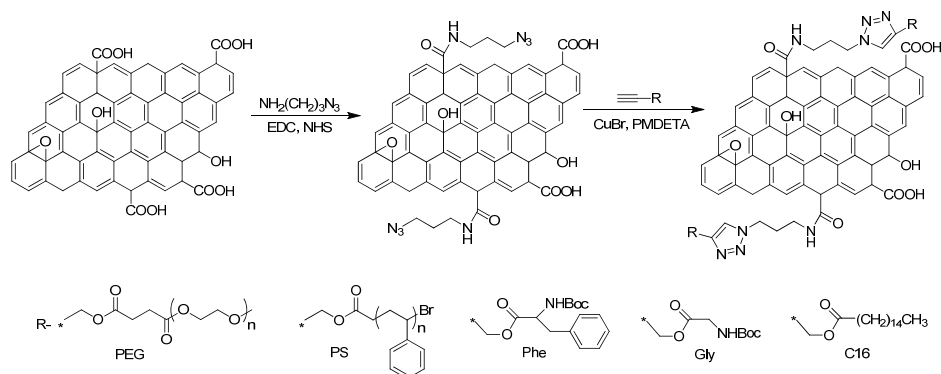
Complementariamente, Tu y col. consiguieron la funcionalización del GO modificado con grupos azida con PS con grupos terminales alquino, mediante CuAAC.<sup>147</sup> El material obtenido es soluble en disolventes como THF, DMF y clorofomo. El análisis de microscopía de fuerza atómica (AFM) confirma la dispersión de monocapas de polímero injertado en GO en disolución. Asimismo, experimentos de rayos X indican que el espaciado entre las láminas del GO es mayor a medida que aumenta el peso molecular de los bloques de PS injertados dentro del nanocompuesto PS/GO.

Gao y col. obtuvieron un alto grado de funcionalización de GO mediante reacción click de este GO modificado con grupos azida y

<sup>146</sup> S. Sun, Y. Cao, J. Feng, P. Wu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5605.

<sup>147</sup> X. Yang, L. Ma, S. Wang, Y. Li, Y. Tu, X. Zhu, *Polymer* **2011**, *52*, 3046.

polietilenglicol (PEG) de diferentes pesos moleculares, PS y aminoácidos conteniendo grupos alquino terminales (Esquema 8).<sup>148</sup>



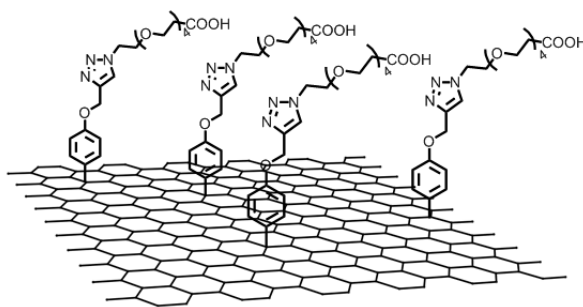
**Esquema 8.** Funcionalización de GO con PEG, PS y aminoácidos mediante química click. Imagen modificada con permiso de Elsevier: [Nano-Micro Lett.] (referencia 148), copyright (2010).

Por otra parte Li y col. prepararon láminas de grafeno covalentemente unidas al polímero termo-reversible poli(iso *N*-isopropilacrilamida) (PNIPAM) mediante CuAAC (PNIPAM-GS). Estas láminas injertadas están constituidas por un 50% en peso de polímero, lo que proporciona buena solubilidad y estabilidad en disoluciones fisiológicas.

Finalmente, siguiendo el procedimiento de adición de una sal de arildiazonio descrito por Tour y col. para nanotubos de carbono,<sup>149</sup> Strano y col. publicaron una nueva funcionalización de grafeno a través de la química click. Los grupos alquino se introdujeron en las láminas de grafeno mediante la reacción con tetrafluoroborato de 4-propargiloxibencenodiazonio. A continuación, se injertaron cadenas de PEG con grupos azida y ácidos carboxílicos terminales mediante la reacción de cicloadición adición azida-alquino (Figura 15).<sup>124</sup> A través de este método los autores consiguen dispersiones acuosas de grafeno sin tratamientos oxidativos y sin necesidad de recurrir a surfactantes.

<sup>148</sup> L. Kou, H. He, C. Gao, *Nano-Micro Lett.* **2010**, 2, 177.

<sup>149</sup> J. L. Bahr, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3823.



**Figura 15.** Lámina de grafeno funcionalizada con cadenas de PEG. Imagen modificada con permiso de ACS: [Chem. Matter.] (referencia 124), copyright (2011).

La cicloadición catalizada por cobre (CuAAC) presenta algunas limitaciones: i) cuando esta reacción está catalizada por cobre sólo tiene lugar con alquinos terminales, aunque sorprendentemente, la versión catalizada por rutenio sí puede reaccionar con alquinos internos;<sup>150</sup> ii) para que sea considerada estrictamente una reacción de tipo click debe utilizar productos naturales y desafortunadamente tanto las azidas como los alquinos son abióticos; iii) la presencia del cobre produce toxicidad por lo que se debe tratar el producto con quelantes si la aplicación lo requiere y iv) en el caso del grafeno se hace necesaria una prefuncionalización del mismo con el fin de dotarle de los grupos funcionales adecuados para su posterior reacción. Dicha prefuncionalización genera defectos en las láminas de grafeno con la consecuente disminución de sus propiedades.

### 1.5.2. Química click basada en tioles

Existe una amplia gama de reacciones basadas en la química de los grupos tioles, que cumple todos o la mayoría de los criterios necesarios para encajar perfectamente dentro del marco de la química click. Acoplamientos de tipo tiol-eno, tiol-ino, tiol-epoxi, tiol-halógeno y tiol-isocianato se han utilizado con éxito en la preparación de polímeros lineales funcionalizados, dendrímeros

---

<sup>150</sup> B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8923.

y polímeros hiperramificados.<sup>151,152</sup> Mientras que la cicloadición 1,3-dipolar entre azidas y alquinos ofrece la ruta ideal para funcionalizar polímeros obtenidos por ATRP, ya que sus halógenos terminales pueden rápidamente convertirse en grupos azida, los acoplamientos de tipo tiol-eno, tiol-ino y tiol-epóxido son la mejor opción para la funcionalización de poliolefinas y otros polímeros lineales. Además, con este tipo de reacciones se evita la presencia indeseada de residuos de impurezas metálicas tan característica de las cicloadiciones 1,3-dipolares.

La gran variedad de sustratos capaces de reaccionar con los grupos tiol debido a su alta reactividad representa al mismo tiempo una desventaja debido a que se pone en compromiso su ortogonalidad. Es precisamente esta gran reactividad la que hace que las reacciones de tipo click basadas en tioles requieran tiempos de reacción muy inferiores a otras aproximaciones click, del orden de 1-10 segundos.<sup>152</sup> Otra característica distintiva de las reacciones click basadas en tioles es la posibilidad de controlar la reacción de manera espacio-temporal.<sup>153</sup> El control espacial es necesario a la hora de llevar a cabo reacciones en superficie o sobre materiales con estructuras tridimensionales, mientras que el control temporal permite iniciar una reacción a demanda, por ejemplo, con una simple exposición a la luz.

Estas reacciones pueden clasificarse en dos grandes grupos:

- i) *Reacciones radicalarias*: tiol-eno y tiol-ino.
- ii) *Reacciones nucleofílicas*: tiol-epoxi, tiol-halógeno y tiol-isocianato.

Los tioles presentan cuatro tipos básicos estructurales: alcanotioles, tiopropionatos, tioacetatos y tioles aromáticos. Cada uno de ellos, junto con sus correspondientes tiolatos y radicales tiilo, se comporta de manera distinta cuando reaccionan por vía radical o nucleófila. Más específicamente, los alquenos ricos en electrones y los alquinos reaccionan con los tioles por vía radical; los alquenos deficientes en electrones participan en reacciones de adición de Michael; los isocianatos dan adición al carbonilo; los grupos epoxi

---

<sup>151</sup> R. K. Iha, K. L. Wooley, A. M. Nystrom, D. J. Burke, M. J. Kade, C. J. Hawker, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5620.

<sup>152</sup> C. E. Hoyle, A. B. Lowe, C. N. Bowman, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1355.

<sup>153</sup> Z. Liu, T. Liu, Q. Lin, C. Bao, L. Zhu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, *54*, 174.

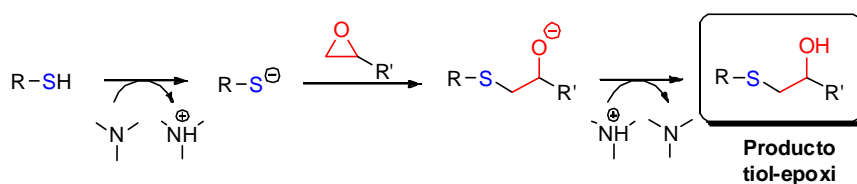
reaccionan por una apertura de anillo vía  $S_N2$ ; y los halógenos por sustitución nucleófila  $S_N2$ .

En este trabajo sólo se va a profundizar en la explicación de los acoplamientos tiol-eno y tiol-ino y de la reacción tiol-epoxi por su interés en la presente tesis.

### 1.5.2.1. Reacción tiol-epoxi

Sorprendentemente, la reacción entre un tiol y un grupo epóxido, a pesar de su gran éxito en la industria y en aplicaciones biomédicas,<sup>154</sup> no ha sido muy utilizada en química macromolecular. La característica que distingue a este proceso es la formación de un grupo alcohol reactivo tras el acoplamiento, que puede ser funcionalizado posteriormente para obtener materiales bifuncionales a partir de un único polímero precursor.

El mecanismo de la reacción se basa en la apertura del anillo de epóxido en medio básico (Esquema 9). La amina terciaria desprotona el tiol, lo que implica un ataque del ión tiolato a la posición menos impedida del epóxido vía  $S_N2$ .



Esquema 9. Mecanismo de la reacción click tiol-epoxi.

Esta metodología sintética ha sido utilizada por Khan y col. para preparar polímeros bifuncionales de diversos pesos moleculares mediante la funcionalización de la cadena principal así como para funcionalizar oligómeros con epóxidos como grupos terminales.<sup>155-157</sup>

Actualmente se están investigando reacciones en cascada que permiten la unión de diversas reacciones de tipo click siempre que sean ortogonales,

<sup>154</sup> F. Fringuelli, F. Pizzo, S. Tortoioli, L. Vaccaro, *Targets Heterocycl. Syst.* **2004**, 8, 146.

<sup>155</sup> S. De, A. Khan, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3130.

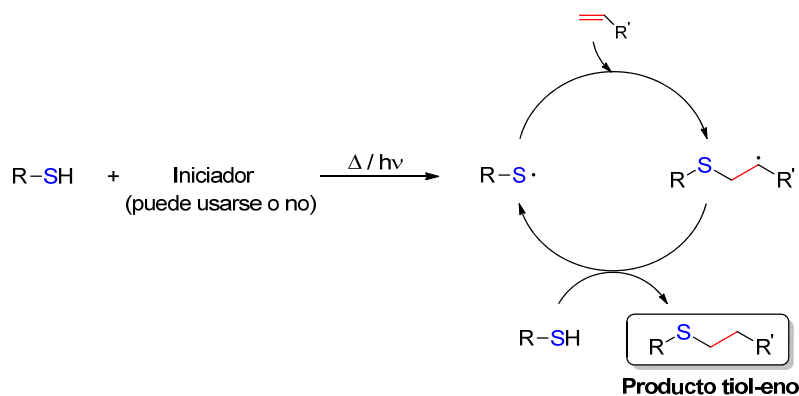
<sup>156</sup> I. Gadwal, A. Khan, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 2440.

<sup>157</sup> A. Braendle, A. Khan, *Polym. Chem.* **2012**, 3, 3224.

como en este ejemplo de Haddleton y col. donde se obtienen glicopolímeros multibloque con una secuencia definida mediante el empleo de tres de estas reacciones: CuAAC, tiol-epoxi y tiol-halógeno.<sup>158</sup>

### 1.5.2.2. Acoplamiento tiol-eno

Al igual que la cicloadición 1,3-dipolar de Huisgen, los acoplamientos tiol-eno se conocen desde hace más de un siglo, siendo Posner en 1905 quien los describió por primera vez.<sup>159</sup> La reacción radicalaria entre un tiol y un alqueno se puede activar por vía térmica o fotoquímica y presenta la gran ventaja de no verse afectada por la presencia de oxígeno (indeseable en reacciones radicalarias).



**Esquema 10.** Mecanismo reacción radicalaria tiol-eno.

La iniciación se produce por la formación de radicales tiol tras la excitación UV de un fotoiniciador o del propio tiol (Esquema 10). Este radical se adiciona al doble enlace de un alqueno con orientación anti-Markovnikov, formándose un nuevo radical sobre el carbono. En un segundo paso de propagación, este radical secundario reacciona con otra molécula de tiol para dar el tioéter producto de la reacción y un nuevo radical tiol que se propaga para continuar el ciclo.<sup>152</sup> Las reacciones de terminación pueden involucrar procesos de recombinación de radicales tiol o carbono. Si la reacción se

<sup>158</sup> Q. Zhang, A. Anastasaki, G. Z. Li, A. J. Haddleton, P. Wilson, D. M. Haddleton, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3876.

<sup>159</sup> T. Posner, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **1905**, *38*, 646.

realiza por vía térmica se suele utilizar un iniciador como el  $\alpha,\alpha'$ -azoisobutironitrilo (AIBN), y cuando se inicia por vía fotoquímica se usan iniciadores como la benzofenona (BP) o la 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA).

Esta reacción presenta una marcada regioquímica, ya que sólo se obtiene el regioisómero anti-Markovnikov. Esta selectividad se debe a la mayor estabilidad del radical secundario que se forma sobre el carbono al adicionarse el radical tiolo al carbono menos sustituido del alqueno.

La clave del éxito del acoplamiento tiol-eno reside en que puede aplicarse a alquenos con entornos muy diferentes como norbornenos, (met)acrilatos, maleimidados, éteres de alilo, etc.<sup>160,161</sup>

Un estudio de Campos y col. describe el uso de la combinación de CuAAC y el acoplamiento tiol-eno para preparar poliestireno heterotelequérico<sup>†</sup> (PS).<sup>162</sup> En este trabajo, se consigue el mismo producto a través de dos rutas: la primera consiste en realizar un acoplamiento tiol-eno seguido de una reacción CuAAC; mientras que la segunda se basa en utilizar la ruta inversa (Esquema 11).

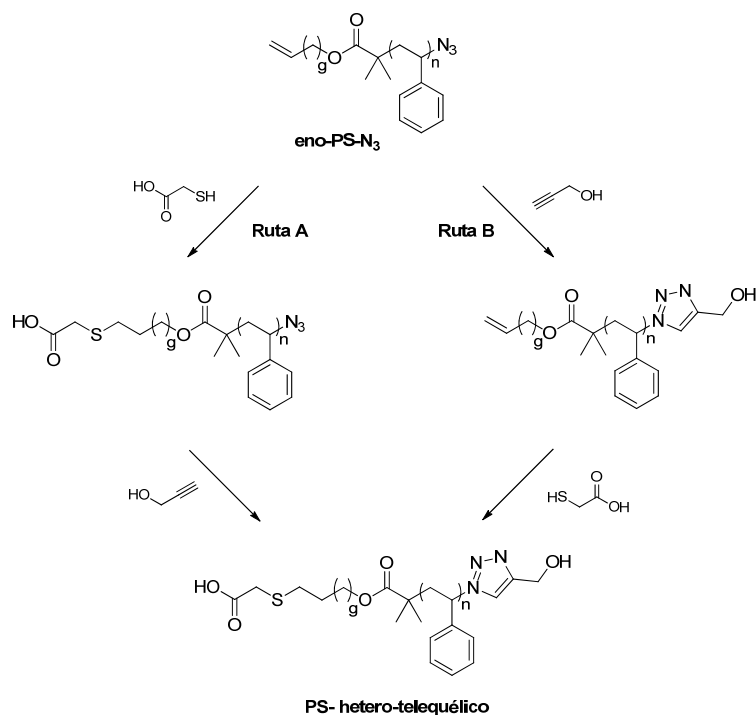
---

<sup>160</sup> C. E. Hoyle, T. Y. Lee, T. Roper, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5301.

<sup>†</sup> Un *polímero telequérico* es aquel que posee dos extremos o grupos finales reactivos. Cuando posee dos grupos finales distintos se habla de hetero o semi-telequérico, dependiendo de que ambos grupos posean funcionalidad (*hetero-telequérico*) o solamente uno de ellos (*semi-telequérico*)

<sup>161</sup> K. L. Poetz, O. Z. Durham, D. A. Shipp, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 5464.

<sup>162</sup> L. M. Campos, K. L. Killops, R. Sakai, J. M. J. Paulusse, D. Damiron, E. Drockenmuller, B. W. Messmore, C. J. Hawker, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7063.



**Esquema 11.** Modificación post-polimerización de un PS-heterobifuncional vía CuAAC y acoplamiento tiol-eno. Imagen modificada con permiso de ACS: [Macromolecules] (referencia 162), copyright (2008).

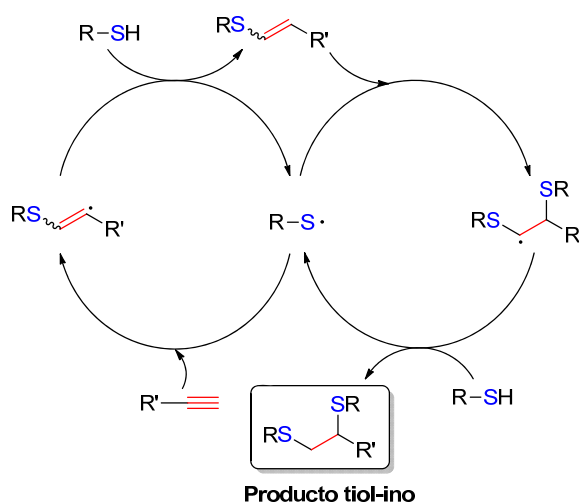
Por otra parte, el grupo de Liu ha publicado la síntesis de PS hiperramificados con distintos grupos terminales en las cadenas laterales (OH, COOH, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>) mediante combinación del acoplamiento tiol-eno y una polimerización aniónica viva.<sup>163</sup> En primer lugar se prepararon los distintos macromonómeros, uno de los cuales presentaba un alqueno terminal. Tras la copolimerización de dichos macromonómeros se llevó a cabo el acoplamiento tiol-eno, obteniéndose PS hiperramificado de tipo peine con pesos moleculares bien definidos y distribuciones estrechas y lográndose controlar el grado de funcionalización de los mismos.

<sup>163</sup> B. Liu, R. P. Quirk, C. Wesdemiotis, A. M. Yol, M. D. Foster, *Macromolecules* **2012**, *45*, 9233.

### 1.5.2.3. Acoplamiento tiol-ino

La reacción complementaria a la reacción click de tipo tiol-eno es el acoplamiento tiol-ino. Una característica importante y distintiva de esta reacción en comparación con la tiol-eno es la capacidad del triple enlace de reaccionar con dos equivalentes de tiol, es decir, de formar un producto de doble adición con regioselectividad 1,2 (Esquema 12).

Del mismo modo que en el caso descrito anteriormente, el mecanismo se inicia con la formación de un radical tiilo a partir de un tiol, ya sea térmica o fotoquímicamente. Dicho radical se adiciona al triple enlace del alquino produciendo un radical vinil tioéter como intermedio reactivo que se estabiliza mediante un proceso de transferencia de cadena con un tiol adicional. Posteriormente, un segundo radical tiilo se adiciona al vinil tioéter, produciéndose un acoplamiento tiol-eno que da lugar al producto tiol-ino, regenerando el radical tiilo que vuelve a formar parte del proceso.<sup>152</sup>

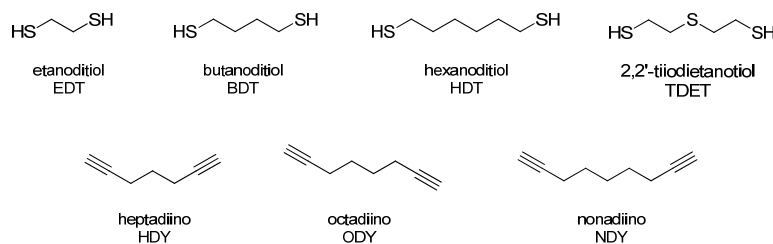


Esquema 12. Mecanismo reacción radicalaria tiol-ino.

En un estudio detallado de la cinética a tiempo real del proceso mediante espectroscopia infrarroja, Fairbanks y colaboradores<sup>164</sup> demostraron que la velocidad de adición del tiol al vinil tioéter intermedio es aproximadamente tres veces más rápida que la velocidad de adición del tiol al alquino.

El acoplamiento tiol-ino se ha utilizado en la preparación de películas o redes de alta densidad,<sup>164</sup> o combinado a reacciones de tipo tiol-eno con el fin de obtener tioéteres hiperramificados<sup>165</sup> o polímeros preparados vía RAFT con distintas funcionalidades en las cadenas laterales.<sup>166</sup>

Una investigación llevada a cabo por Chang y col. permitió preparar y caracterizar diversas redes hidrocarbonadas con cantidades variables de azufre para así evaluar el efecto del contenido de azufre en sus propiedades físicas, en especial en su índice de refracción.<sup>167</sup> Todos los materiales se prepararon con una relación estequiométrica tiol:alquino, tratándose a los tioles como difuncionales y a los alquinos como tetrafuncionales. En la Figura 16 se muestran las estructuras químicas de los reactivos empleados en este estudio.



**Figura 16.** Estructuras químicas de ditiolos y diinos empleados en la síntesis de redes de polisulfuro.

Park y colaboradores investigaron la tensión de contracción que se genera en la polimerización de redes poliméricas reticuladas, a través del acoplamiento tiol-ino y polimerización por fragmentación y transferencia de

<sup>164</sup> B. D. Fairbanks, T. F. Scott, C. J. Kloxin, K. S. Anseth, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2009**, *42*, 211.

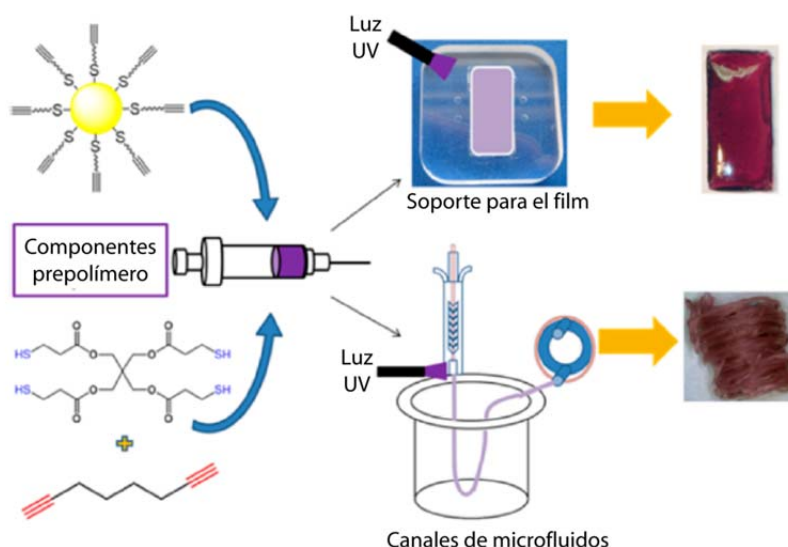
<sup>165</sup> J. W. Chan, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5751.

<sup>166</sup> B. Yu, J. W. Chan, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3544.

<sup>167</sup> J. W. Chan, H. Zhou, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1579.

cadena (AFCT).<sup>168</sup> Las redes poliméricas termoestables sufren a menudo tensiones de contracción que provocan fisura en los materiales finales. La combinación de estas dos reacciones ayuda a solventar dicho problema.

Una estrategia interesante para la preparación de nanocompuestos la llevó a cabo el grupo de Boyd.<sup>169</sup> En este trabajo se incorporaron nanopartículas de oro funcionalizadas con grupos alquino a reacciones de polimerización mediante acoplamiento tiol-eno y tiol-ino y se fotopolimerizaron para obtener películas o fibras.<sup>170</sup> Esta metodología permite obtener materiales de diversos colores de gran uniformidad estructural y resistencia, con unas condiciones de producción fácilmente escalables que permiten reducir el tiempo de fabricación de los materiales de semanas a minutos.



**Figura 17.** Las nanopartículas se incorporan a una solución de prepolímero que se transfiere por medio de una jeringa tanto a un soporte para la fabricación de películas como a unas canales de microfluidos para la fabricación de fibras. Imagen modificada con permiso de ACS: [Macromolecules] (referencia 169), copyright (2014).

<sup>168</sup> H. Y. Park, C. J. Kloxin, T. F. Scott, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2010**, *43*, 10188.

<sup>169</sup> D. A. Boyd, J. Naciri, J. Fontana, D. B. Pacardo, A. R. Shields, J. Verbarg, C. M. Spillmann, F. S. Ligler, *Macromolecules* **2014**, *47*, 695.

<sup>170</sup> D. A. Boyd, A. R. Shields, J. Naciri, F. S. Ligler, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*, 114.

En resumen, el empleo de las distintas reacciones agrupadas dentro del concepto de química click para la modificación general de nanomateriales como el grafeno representa una herramienta muy importante en el campo de la nanotecnología. Estas estrategias permiten la modificación de los nanomateriales con una amplia variedad de grupos funcionales, haciendo posible su compatibilización con materiales de naturaleza muy diferente, como los polímeros. En particular, en el área de los nanocompuestos poliméricos, la aplicación del concepto de química click permitiría la incorporación eficiente del grafeno en matrices poliméricas de naturaleza muy distinta, y, por lo tanto, acceder a materiales con mejores propiedades para aplicaciones muy diversas.



## **II. Objetivos y planteamiento**

---



Uno de los avances más considerables de los últimos años en el campo de los materiales ha venido de la mano de los nanocompuestos poliméricos (PNCs). Este tipo de materiales representa una alternativa a los materiales compuestos convencionales (composites) ya que consiguen mediante su formulación mejores propiedades específicas a la medida de la aplicación. Debido a sus altas prestaciones no es de extrañar que hayan atraído la atención de la comunidad científica e industrial, convirtiéndose en un área de investigación de rápido crecimiento.

El principal objetivo de esta tesis es el desarrollo de nanocompuestos poliméricos basados en grafeno, utilizando para ello tanto polímeros de gran consumo (commodities) como aquellos de menor producción pero con propiedades optoelectrónicas como los polímeros conjugados. El denominador común del presente trabajo será el uso de diferentes estrategias basadas en química click para conseguir una buena compatibilidad entre los componentes de cada nanocompuesto y, en consecuencia, una mejora en las propiedades del material.

Para la caracterización de los diferentes materiales se utilizó un amplio rango de técnicas de análisis, descritas en el capítulo III, entre ellas: espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía electrónica de barrido (SEM) y ensayos de tracción.

La parte experimental de la presente tesis se divide en dos capítulos principales (IV y V), correspondientes a los dos tipos generales de polímeros que se van a utilizar en la preparación de los nanocompuestos.

En el capítulo IV se introducen los nanocompuestos poliméricos y la utilización del grafeno como refuerzo en matrices poliméricas.

En la primera parte de este capítulo se aborda la funcionalización de grafeno con polietileno de bajo peso molecular (LMPE). Se desarrolla una funcionalización covalente entre LMPE y grafeno mediante el empleo de tres reacciones de tipo click: cicloadición catalizada por cobre entre azidas y alquinos (CuAAC), acoplamiento entre grupos tioles con grafeno (tiol-eno) y grafeno modificado con grupos alquino (tiol-ino). Se analiza el efecto de las reacciones químicas utilizadas en las propiedades finales de los grafenos

modificados. Además, tratando de conseguir la máxima interacción con la interfase, se utilizan estos tres grafenos modificados como carga a su vez de una matriz de PE de alta densidad (HDPE). La caracterización mecánica, térmica y eléctrica de los materiales se realiza con el fin de detectar las posibles interacciones entre los componentes, y la influencia provocada por el tipo y concentración de la carga que contienen. También se analizan los factores que determinan la morfología de los nanocompuestos durante su síntesis, y el efecto que tiene la morfología concreta de cada nanocompuesto sobre sus propiedades.

En una segunda parte el grafeno se funcionaliza con grupos tiol con el fin de realizar estudios preliminares de acoplamiento click de tipo tiol-epoxi entre grafeno y polimetacrilato de glicidilo (PGMA). Así mismo se ensayan dos tipos de PGMA procedentes de métodos de polimerización distintos. El nanocompuesto obtenido se utiliza como refuerzo de una matriz de polimetacrilato de metilo (PMMA) y se estudian las propiedades de los nanocompuestos.

En el capítulo V se proporcionan fundamentos teóricos sobre los polímeros conjugados y sus aplicaciones en optoelectrónica.

Primeramente se aborda un caso modelo basado en interacciones supramoleculares entre el grafeno y un copolímero de fluoreno-fenileno funcionalizado con unidades de 9,10-antraquinona (ANT). Se estudian las propiedades electroquímicas y fotofísicas de estos copolímeros aislados y cuando experimentan interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  con el grafeno.

En una segunda parte se investiga la unión covalente de grafeno a un copolímero de fluoreno funcionalizado con grupos azida a través de una reacción CuAAC. Las propiedades ópticas y electrónicas de este material se comparan con las del copolímero de partida y se estudian las distintas conformaciones que adopta el material según su afinidad por distintos disolventes.

Con el objetivo de profundizar en el estudio de los polímeros conjugados se llevó a cabo la síntesis de polímeros conjugados con bajo gap electrónico. Inicialmente se estudió el acoplamiento entre el grafeno y una molécula sencilla de dicetopirrolpirrol (DPP) funcionalizada con grupos azida. La misma reacción se realiza con un derivado de fullereno con el fin de

comparar las propiedades de ambos compuestos y sacar conclusiones sobre el efecto del grafeno.

Por último, el estudio se extiende a polímeros formados por unidades de DPP alternadas con unidades de tiofeno. La interacción covalente de dicho polímero con el grafeno se estudia tanto óptica como electroquímicamente.

Las conclusiones generales del trabajo desarrollado a lo largo de estos dos capítulos se describen en el capítulo VI.



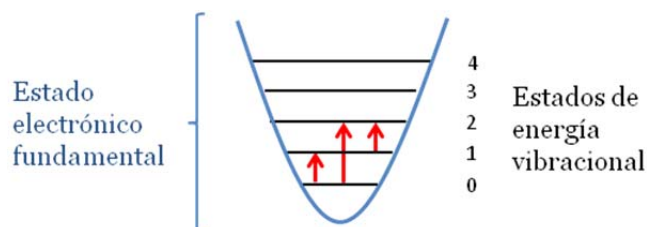
### **III. Técnicas de caracterización**

---



### 3.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja permite la identificación de los grupos funcionales presentes en un compuesto. Su funcionamiento se basa en la absorción de determinadas frecuencias definidas dentro del rango infrarrojo (IR) que son resonantes con alguna de las posibles transiciones entre estados vibracionales del material iluminado. No obstante, no todos los modos vibracionales pueden ser observados mediante esta técnica, sino que sólo son activos aquellos que conlleven un cambio en el momento dipolar del compuesto (Figura 18). El número de bandas que se obtiene en un espectro IR depende del número de átomos y de la simetría del material, mientras que su posición e intensidad son función de la naturaleza química del mismo.



**Figura 18.** Representación esquemática del proceso de absorción IR. Las flechas representan tipos de transiciones vibracionales: de izquierda a derecha se observan un modo fundamental, un modo armónico y una banda caliente (transiciones entre estados vibracionales poblados térmicamente y distintos del estado fundamental) respectivamente.

El espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier permite la adquisición de espectros a una velocidad notable con una relación señal-ruido elevada. La espectroscopia infrarroja de reflexión total atenuada (Attenuated Total Reflectance, ATR) es una técnica de muestreo basada en el uso de un cristal de alto índice de refracción y buenas propiedades de transmisión de la radiación IR. Al hacer pasar radiación IR por este cristal con un ángulo de incidencia igual o superior al crítico, la radiación experimenta reflexión total en la interfaz muestra-cristal que crea una onda evanescente que penetra en la muestra. Para que se produzca este efecto es necesario un contacto íntimo de la

muestra con el cristal. La técnica de ATR es un método apropiado para el análisis de películas.<sup>171,172</sup>

Los espectros de FTIR fueron adquiridos mediante un espectrómetro Perkin-Elmer System 2000 FTIR. Las muestras de los materiales en estado sólido fueron pulverizadas con KBr para la preparación de pastillas por compresión, que se emplearon en la adquisición del espectro en el intervalo entre 4000 y 500  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ , realizándose 10 barridos por cada muestra. Por otra parte, los espectros de ATR se registraron en un espectrómetro Perkin- Elmer Spectrum One acoplado a un accesorio de ATR que dispone de soportes con cristal de diamante o de ZnSe.

### 3.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que aprovecha la dispersión inelástica de la radiación para obtener información sobre los estados vibracionales de la materia.

Cuando un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  incide sobre una muestra, la dispersión de la radiación puede tener lugar de forma elástica, es decir, tanto el fotón incidente como el dispersado poseen la misma energía (dispersión Rayleigh), o puede producirse de manera inelástica, existiendo una diferencia en energías entre el fotón incidente y el dispersado (Figura 19). A este efecto se le denomina efecto Raman en honor a su descubridor.<sup>173</sup> Existen dos tipos de dispersión Raman:

a) *Dispersión Raman Stokes*: tras la excitación de la molécula a un estado virtual<sup>†</sup> la posterior desexcitación se produce hasta un estado de mayor

---

<sup>171</sup> D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principles of instrumental analysis*. Belmont, USA: Thomson Brooks/cole, **2007**.

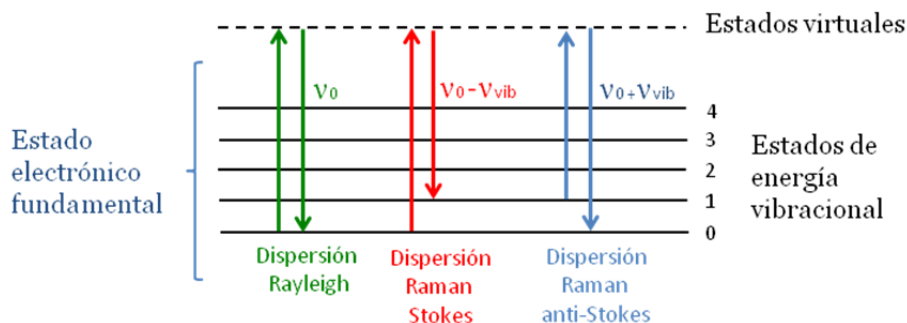
<sup>172</sup> G. Socrates, *Infrared and Raman characteristics group frequencies*. New York, USA: Wiley, **2001**.

<sup>173</sup> C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature* **1928**, *121*, 501.

<sup>†</sup> Se denominan estados virtuales a aquellos que no pertenecen a la densidad de estados vibracionales de la molécula sino que solo existen como resultado de la interacción con la radiación incidente y poseen un tiempo de vida medio muy corto.

energía que el estado vibracional inicial y, por tanto, el fotón dispersado posee una energía menor que el incidente ( $\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$ ).

b) *Dispersión Raman anti-Stokes*: La desexcitación se produce hasta un estado de menor energía que el inicial y, por tanto, el fotón dispersado tiene una energía mayor que el incidente ( $\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$ ).



**Figura 19.** Representación esquemática de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman.

El proceso de dispersión Raman es seis órdenes de magnitud más débil que la dispersión Rayleigh, prevaleciendo las dispersiones Stokes frente a las anti-Stokes.

Si bien la diferencia entre la frecuencia de los fotones incidentes y la de los dispersados inelásticamente ha de coincidir con la de alguno de los modos normales de vibración del material, no todos los modos vibracionales son observables en Raman sino que solo son activos aquellos que produzcan un cambio en la polarizabilidad del enlace.

Aunque en principio se trata de una técnica de caracterización no destructiva, en ocasiones la gran intensidad de luz empleada (necesaria por el bajo porcentaje de dispersiones inelásticas) puede generar problemas con algunos tipos de materiales. La profundidad del análisis se extiende solo unos

pocos nanómetros, por lo que es considerada como una técnica de caracterización superficial.<sup>171,174</sup>

El empleo de un microscopio acoplado a un espectrómetro Raman permite mejorar la resolución espacial, que en este caso queda definida por el tamaño del haz del láser en el punto de enfoque. Por otra parte, si se quiere obtener información de capas finas de la muestra en función de la profundidad se debe recurrir a la microscopía raman confocal.

En este trabajo los espectros Raman se obtuvieron con un microscopio Raman confocal del tipo Renishaw InVia Reflex, utilizando un láser de Ar-Kr con una longitud de excitación de 514 nm y un filtro tipo EDGE o bien un láser de diodos con una longitud de excitación de 785 nm y un filtro de tipo NOTCH, según el tipo de muestra.

### **3.3. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica cualitativa y cuantitativa de análisis superficial capaz de determinar la estequiometría, estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en una muestra. El fundamento de la técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, según el cual cuando se irradia una superficie con una frecuencia superior a cierta frecuencia umbral (dependiente del material), absorberá los fotones incidentes emitiendo electrones. Aunque es una de las técnicas de caracterización superficial más ampliamente utilizadas hoy en día, el hecho de que requiera condiciones de ultra alto vacío (UHV) limita su campo de aplicaciones.

Para la obtención del espectro XPS, se hace incidir un haz de rayos X de energía conocida sobre la superficie de una muestra, de la que salen emitidos electrones con una amplia distribución de energías cinéticas debido al efecto fotoeléctrico.

---

<sup>174</sup> S. Amer, *Raman spectroscopy, fullerenes and nanotechnology*. Dayton, USA: Royal Society Publisher, **2010**.

Cada una de estas energías cinéticas se corresponde con la diferencia entre la energía de los fotones incidentes y la energía de enlace del electrón expulsado (es decir, la energía necesaria para arrancar dichos electrones de la muestra), lo que permite extraer información sobre el tipo de átomo al que se hallaba ligado dicho electrón.

La XPS es una técnica de análisis superficial (generalmente unos 12 nm de profundidad) ya que, aunque los fotones de los rayos X penetran en el sólido varias micras, sólo aquellos electrones que han sido emitidos suficientemente cerca de la superficie de la muestra escapan del material sin sufrir dispersiones inelásticas y pueden ser por tanto detectados. Debido a que la energía de enlace de un electrón en un determinado orbital varía ligeramente dependiendo del entorno del átomo, esta técnica nos permite también obtener información sobre el estado de oxidación y el tipo de coordinación del átomo.

Los espectros de fotoemisión de rayos X (XPS) fueron obtenidos utilizando un sistema de ultra alto vacío, con presión en el orden de  $10^{-7}$  Pa. El analizador utilizado fue un analizador de energía de electrones hemiesférico en el modo de transmisión constante (FAT), y utilizando energías de paso típicas de 20 eV para los niveles profundos. La radiación fue producida por un tubo de rayos X con fotones correspondientes a la línea de  $Al_{K\alpha}$ , con energía de 1486.6 eV.

### **3.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)**

Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron medidos en equipos Avance 300, y AMX 500. Los desplazamientos químicos han sido referenciados con la señal a 0.0 ppm del tetrametilsilano (TMS) para  $^1H$ -RMN y a 77.00 ppm del  $CDCl_3$  para  $^{13}C$ -RMN. Se han empleado las siguientes notaciones: s (singlete), d (doblete), t (triplete) y m (multiplete). Para la asignación de los espectros de  $^1H$ -RMN se ha empleado: *Ant* (antraquinona), *Th* (tiofeno) y *Ph* (fenilo).

### **3.5. Espectroscopia UV-Vis**

Los espectros de UV-Vis se registraron en un espectrofotómetro Varian Cary 50.

### **3.6. Espectroscopia electroquímica**

Los experimentos se realizaron empleando un potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT-302 en una celda de medida con tres electrodos: un electrodo de trabajo de platino, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Como electrolito soporte se ha empleado hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP) en medio orgánico.

### **3.7. Espectrometría de masas y análisis elemental**

Los espectros de masas fueron registrados mediante técnicas MALDI-TOF y FAB/IE en equipos Bruker Reflex 2 y FAB/IE MAT95 XP Thermofisher respectivamente.

Los análisis elementales se realizaron en un equipo Perkin-Elmer EA 2400.

### **3.8. Análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico o termogravimetría es una técnica de análisis térmico que suministra información sobre la pérdida o ganancia de masa de una muestra cuando se la somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Dicho programa es por lo general dinámico, calentando la muestra mediante una rampa de temperatura prefijada en el interior de un horno. La variación de masa experimentada por la muestra se va registrando mediante una microbalanza de alta precisión. También pueden realizarse ensayos isoterms evaluándose las variaciones de la masa de la muestra en función del tiempo.

Los experimentos se llevan a cabo en atmósfera controlada mediante un circuito que permite el flujo de gases ( $O_2$ ,  $N_2$ , Ar o  $H_2$ ) en el interior del horno. Además, los equipos poseen un circuito de purga que permite la extracción de los gases introducidos para generar la atmósfera así como de los volátiles producidos por la degradación del material.

Con el fin de facilitar el análisis de los resultados se suele representar la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura, encontrándose máximos a la temperatura de pérdida de peso.

El estudio de la estabilidad térmica de los compuestos así como de los materiales de partida fue realizado utilizando una termobalanza TA Instrument Q50 en un rango de temperaturas comprendido entre 50 y 800 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C  $min^{-1}$  y bajo atmósfera de nitrógeno con un caudal de 60  $cm^3 min^{-1}$ . Los crisoles que se utilizaron para albergar la muestra eran de platino. Las muestras se analizaron usando el programa TA Instruments Universal Analysis 2000 (versión 4.5A, Build 4.5.0.5). Para realizar las isotermas, las muestras se calentaron a una velocidad de 10 °C  $min^{-1}$  desde temperatura ambiente hasta 650 °C, manteniendo esa temperatura durante 8 horas, o hasta que se alcanzó peso constante.

### **3.9. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido permite el estudio de aquellos procesos en los que se producen cambios de entalpía asociados a las transiciones térmicas que experimentan los materiales, por ejemplo determinación de calores específicos, puntos de fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.<sup>175</sup>

Esta técnica cuantitativa se basa en la energía que el equipo debe suministrar o extraer de la muestra cuando esta experimenta un proceso endotérmico o exotérmico, para que su temperatura sea igual a la de referencia al someter a ambas a un mismo programa de temperatura. La variación de la energía se registra de forma continua en función del tiempo, si se realiza un

---

<sup>175</sup> R. Benavente, M. L. Cerrada, *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos, Vol.1*. Madrid: Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, **2014**, cap. 9.4, 487.

experimento isotérmico, o en función de la temperatura, en el caso de un experimento dinámico.

El análisis de las transiciones termodinámicas de primer orden, asociadas a las endotermas de fusión y exotermas de cristalización, se realiza mediante la identificación de los máximos y mínimos de dichas transiciones, obteniéndose así las temperaturas a las que se producen. La entalpía aparente del proceso,  $\Delta H_{ap}$ , puede calcularse mediante integración de las áreas de los picos asociados a estas transiciones. La determinación de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , se realiza tomando como valor la temperatura en el punto medio del salto que experimenta el calor específico durante la transición entre el estado amorfo vítreo y el estado amorfo elastómero.

Los análisis por DSC de esta tesis se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido Mettler TA4000/DSC30 en atmósfera de nitrógeno con un flujo de  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . La velocidad de calentamiento y enfriamiento utilizada en todos los casos fue de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Como portamuestras se utilizaron cápsulas de aluminio selladas con un orificio en la parte superior.

### **3.10. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido se basa en el análisis de los electrones secundarios que se extraen de un material al hacer incidir un haz de electrones sobre el mismo. Este tipo de microscopía proporciona mayor resolución que la microscopía óptica, ya que esta última está limitada por la longitud de onda de la luz visible.<sup>176</sup>

En esta técnica es necesario acelerar los electrones en la columna del microscopio mediante una diferencia de potencial del orden de pocas decenas de kV para después focalizarlos mediante lentes sobre la superficie de la muestra, de manera que el haz que incida sobre ella sea lo más pequeño posible, obteniéndose así una mejor resolución. El grado de orientación de la superficie con respecto al haz de electrones incidentes así como el tipo de material influyen en la intensidad que llega al detector, siendo estas diferencias de intensidad las que nos permiten dilucidar la topografía de la muestra.

---

<sup>176</sup> M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, **2011**.

Es necesario recubrir las muestras aislantes con una fina capa metálica para evitar la deflexión del haz incidente por efectos de carga del material. A este proceso se le denomina “sputtering” o pulverización catódica.

El estudio morfológico se llevó a cabo utilizando dos microscopios electrónicos de barrido: un microscopio Phillips XL30 ESEM con una diferencia de potencial de aceleración del haz electrónico incidente de 25 kV y un microscopio SU8000 Hitachi con un voltaje de 2 kV. Todas las muestras fueron fracturadas criogénicamente partiendo de películas prensadas en caliente y posteriormente se recubrieron con una capa de Au/Pd de 5 nm de espesor en un metalizador POLARON SC7640.

### **3.11. Conductividad eléctrica**

Las medidas de conductividad eléctrica se llevaron a cabo en pastillas prensadas (13 mm de diámetro) o películas (cortadas en piezas de 0.6x1.2 cm) perfectamente secadas a vacío durante 24 horas. Las medidas se hicieron utilizando un dispositivo de cuatro puntas equipado con una fuente de corriente baja (LCS-02) y un microvoltímetro digital (DMV-001). La conductividad se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \Rightarrow \rho = 4.5234 t \left(\frac{V}{I}\right) f_1 f_2 \quad (3)$$

t: espesor de la muestra

f<sub>1</sub>: corrección del espesor para muestras gruesas en una superficie aislante

f<sub>2</sub>: corrección finita con la geometría

La corrección del espesor viene dada por la siguiente ecuación:

$$f_1 = \frac{\ln 2}{\ln \left[ \frac{\text{sen } h(t/s)}{\text{sen } h(t/2s)} \right]} \quad (4)$$

s: distancia entre puntas (0.2 cm)

Mientras que la corrección de la geometría,  $f_2$ , depende de la forma de la muestra: para muestras rectangulares es función del espesor y la longitud y para muestras circulares del diámetro y el espesor.

### **3.12. Conductividad térmica**

Como se muestra en la ecuación 5, la conductividad térmica depende de la difusividad térmica ( $\alpha$ ), de la densidad ( $\rho$ ) y del calor específico de los materiales ( $C_p$ ).

$$k = \rho \cdot C_p \cdot \alpha \quad (5)$$

En relación a la densidad, si consideramos que el contenido de refuerzo es muy bajo, podemos asumir que la densidad es constante para todas las muestras.

Las medidas de difusividad térmica se realizaron a temperatura ambiente, basándose en el método de láser pulsado, con un equipo Thermaflash 2200 (Holometrix Inc.). En este método un lado de la muestra (~0.3 a 0.5 mm de espesor) se calienta mediante un láser pulsado (1060 nm, potencia de 15 J), el calor absorbido en la superficie se transmite a través de la muestra y produce un aumento de temperatura en el lado opuesto. Este incremento se refleja como una función del tiempo por un detector infrarrojo (InSb). Los valores obtenidos corresponden a la media de al menos tres muestras.

El valor experimental de la capacidad calorífica ( $C_p$ ) se determinó mediante DSC utilizando una referencia estándar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Me-29595). Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 160 °C, después se mantuvieron a 160 °C durante 1 minuto, se enfriaron desde 160 °C hasta 0 °C y se mantuvieron a esa temperatura durante otro minuto. A continuación se aplicaron tres ciclos de calentamiento / enfriamiento entre 0 y 50 °C a 5 °C  $\text{min}^{-1}$  para verificar la reproducibilidad de los datos. Se usaron cinco ejemplares de cada muestra y el valor experimental de  $C_p$  se tomó como el valor medio, descartando el mayor y menor valor.

### **3.13. Propiedades mecánicas: ensayos de tracción**

Para la caracterización del comportamiento mecánico de los compuestos poliméricos se procedió a la realización de ensayos de tracción. Se trata de un ensayo destructivo que consiste en fijar una pieza de dimensiones normalizadas (generalmente una probeta tipo halterio) del material a evaluar en una máquina de ensayos, que consta de dos mordazas, una fija y otra móvil, una célula de carga y un extensómetro, que permiten registrar la fuerza aplicada y la deformación producida mientras las mordazas se están separando. Durante un ensayo de tracción la máquina provoca la deformación de la probeta al aplicarle una carga progresiva en sentido axial. Esta carga provoca que la probeta se vaya alargando en longitud y estrechando en sección de un modo progresivo hasta alcanzar la fractura de la pieza. Este ensayo mide la resistencia de un material a una fuerza estática o aplicada lentamente.<sup>177</sup>

Hoy en día, algunos equipos cuentan con un videoextensómetro. Se trata de un dispositivo óptico que a la vez que registra el ensayo de tracción mide in situ la distancia entre dos puntos marcados en la probeta antes de iniciar el ensayo y que sirven como referencia, a fin de tener un dato de deformación más preciso.

Para el análisis de las propiedades mecánicas se hace uso de los diagramas esfuerzo-deformación mediante la representación de la tensión, que se obtiene del cociente entre la fuerza aplicada y la sección inicial de la probeta, frente al alargamiento, que se define como la extensión porcentual referida a la longitud inicial.

El análisis de dichos datos nos permite calcular el módulo de tracción como la pendiente de la curva entre el 1% y el 2% de deformación, la resistencia a la tracción como el valor de esfuerzo en el punto de fluencia del material, y el esfuerzo y la deformación a rotura como las coordenadas del punto de rotura del material.

El equipo utilizado para la realización de estos ensayos fue un Instron 4204 con una célula de carga de 100 N controlada por un software Bluehill 2 v.2.24 (2005). Los ensayos se realizaron con una velocidad de deformación de

---

<sup>177</sup> W. D. Callister, D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. USA: John Wiley and Sons, Inc., 2007.

### *Técnicas de caracterización*

---

10 mm min<sup>-1</sup> y una distancia inicial entre mordazas de 15 mm a una temperatura de 22 °C y una humedad relativa del 50±5%. Las probetas utilizadas fueron mecanizadas a partir de filmes de 0.2 mm de espesor con un troquel tipo halterio de 34.5 mm de longitud y 5.8 mm de anchura. Se usaron al menos cinco probetas para cada muestra con el fin de asegurar la reproducibilidad.

## **IV. La química click en la preparación de materiales compuestos con polímeros de alto consumo y grafeno**

---



#### 4.1. Introducción

Una de las aplicaciones más prometedoras del grafeno es su empleo en nanocompuestos poliméricos, los cuales están constituidos por una matriz polimérica que incorpora un material reforzante de dimensiones nanométricas.<sup>107,178, 179</sup>

El refuerzo de polímeros con grafeno permite alterar significativamente las características estructurales y las propiedades de los polímeros sin renunciar a su procesabilidad ni añadir excesivo peso.<sup>180</sup> Mediante el empleo de pequeñas cantidades de grafeno se consiguen mejoras en diversas propiedades tales como: resistencia a la tensión y compresión, capacidad para conducir la corriente eléctrica, mayor temperatura de degradación, retardo de llama, entre otras.

En este tipo de materiales, el control preciso de la interfase y la perfecta dispersión de la carga en la matriz polimérica son aspectos cruciales para la mejora de las propiedades. Sin embargo, debido a su fuerte tendencia a experimentar interacciones de Van Der Waals y su gran área específica superficial, las láminas de grafeno tienden a agregarse de un modo casi irreversible, haciendo muy difícil su dispersión efectiva en la matriz polimérica.<sup>107,108,181</sup> Así, la clave para conseguir una buena dispersión consiste en dotar al grafeno de la funcionalización química adecuada para que sea capaz de interactuar de forma eficaz con el polímero dando lugar a interfases más fuertes.

La preparación de nanocompuestos poliméricos se realiza a través de tres estrategias principalmente:

i) *Mezclado en disolución*: en este procedimiento se dispersa el grafeno o GO en un disolvente adecuado mediante ultrasonidos o agitación mecánica. A continuación se disuelve el polímero en el mismo disolvente, o en

---

<sup>178</sup> T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee, *Prog. Mater. Sci.* **2012**, 57, 1061.

<sup>179</sup> T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'Homme, L. C. Brinson, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 327.

<sup>180</sup> R. A. Vaia, H. D. Wagner, *Mater. Today* **2004**, 7, 32.

<sup>181</sup> R. Verdejo, M. M. Bernal, L. J. Romasanta, M. A. López-Manchado, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 3301.

otro miscible con el anterior. Posteriormente, ambas disoluciones se mezclan y se elimina el disolvente por evaporación o destilación. También puede obtenerse el nanocompuesto mediante precipitación o filtración. Este método es uno de los más utilizados para la preparación de materiales compuestos debido a su simplicidad. De hecho, puede llevarse a cabo tanto en medio acuoso, por ejemplo con poliestireno (PS),<sup>182</sup> como en medio orgánico, con PS,<sup>183</sup> poliuretano (PU)<sup>184</sup> o poli(metilmacrilato) (PMMA).<sup>185</sup> No obstante, cabe señalar que existen estudios acerca de la fuerte adsorción que presentan los disolventes orgánicos sobre la estructura grafitica del GO, de manera que se observa la presencia de trazas de dichos disolventes adheridas al material incluso después de un meticuloso proceso de secado.<sup>186</sup>

ii) *Polimerización in-situ*: en esta estrategia el grafeno o GO se mezcla con monómeros o prepolímeros, y se inicia la polimerización mediante calor, radiación o un iniciador adecuado. La mezcla puede realizarse en presencia o ausencia de disolventes, ya que una característica de este proceso es que los monómeros pueden actuar como disolvente para mantener la dispersión de las nanocargas durante la reacción, permitiendo establecer una mayor interacción con la matriz polimérica. Algunos de los polímeros utilizados en este tipo de polimerización son el PU,<sup>184</sup> PS<sup>187,188</sup> o PMMA.<sup>110</sup>

iii) *Mezclado en fundido*: en este caso el polímero se calienta hasta su temperatura de fusión y se incorpora el grafeno o GO mediante la utilización de una extrusora, generalmente de doble husillo, ajustándose la velocidad de giro del husillo, la temperatura y el tiempo. Este método es ampliamente utilizado a nivel industrial debido a que no requiere disolventes. Sin embargo, presenta dos desventajas: la alimentación de la extrusora con grafeno es problemática debido a la baja densidad de éste, y los nanocompuestos obtenidos presentan un bajo grado de dispersión de la carga en comparación con los que se preparan por mezclado en disolución, lo que se traduce en peores propiedades mecánicas y de transporte. La mayoría de los

---

<sup>182</sup> E. Tkalya, M. Ghislandi, A. Alekseev, C. Koning, J. Loos, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3035.

<sup>183</sup> S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature* **2006**, *442*, 282.

<sup>184</sup> H. Kim, Y. Miura, C. W. Macosko, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3441.

<sup>185</sup> B. Das, K. E. Prasad, U. Ramamurty, C. N. R. Rao, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 125705/1.

<sup>186</sup> F. Barroso-Bujans, S. Cerveny, R. Verdejo, J. J. del Val, J. M. Alberdi, A. Alegria, J. Colmenero, *Carbon* **2010**, *48*, 1079.

<sup>187</sup> M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang, S. Nutt, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1982.

<sup>188</sup> M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang, S. Nutt, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7098.

nanocompuestos preparados por este método utilizan grafeno exfoliado térmicamente y polímeros como PU,<sup>184</sup> polipropileno isotáctico (iPP),<sup>189</sup> poliamida 6 (PA6)<sup>189</sup> o policarbonato (PC).<sup>189,190</sup>

En este capítulo el objetivo es incorporar covalentemente el grafeno en matrices poliméricas de alto interés tecnológico, utilizando para ello estrategias basadas en química click. Es decir, se abordará la incorporación covalente del grafeno en el material polimérico. La primera parte tratará sobre un material polimérico fundamental como es el polietileno. En este apartado se aplicarán reacciones click del tipo CuAAC, y acoplamiento de radicales tiol a grupos insaturados (alquenos y alquinos). La última parte del capítulo tratará el caso de los polímeros de tipo acrílico. Para ello se empleará una estrategia click diferente, basada en el acoplamiento nucleófilo de iones tiolato a grupos epóxidos en poli(metacrilato de glicidilo) (PGMA).

## 4.2. Polietileno

La familia de las poliolefinas, cuyo principal exponente es el polietileno (PE), muestra excelentes propiedades para la preparación de nanocompuestos poliméricos como su bajo coste, buena procesabilidad, facilidad de reciclaje, biocompatibilidad y excelente estabilidad química.

Sin embargo, los nanocompuestos poliméricos basados en polietileno y grafeno no han alcanzado el mismo nivel de desarrollo que otras matrices poliméricas y representan uno de los principales desafíos actuales en el área. La combinación efectiva de un polímero fundamental con un material con el compendio de propiedades del grafeno, daría lugar a nuevos materiales con un gran impacto en automoción, energía, salud, etc.

Los ejemplos de NCs PE-Grafeno ocupan un porcentaje muy bajo en el área y los cambios en las propiedades no han sido de las dimensiones alcanzadas en otras matrices poliméricas, si bien se han logrado importantes avances. Uno de los umbrales más bajos de percolación obtenidos en un nanocompuesto PE-grafeno (0.076% vol) fue logrado por Pang y col.<sup>191</sup>

---

<sup>189</sup> P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, R. Muelhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 316.

<sup>190</sup> H. Kim, C. W. Macosko, *Polymer* **2009**, *50*, 3797.

<sup>191</sup> H. Pang, T. Chen, G. Zhang, B. Zeng, Z. M. Li, *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 2226.

mediante una estructura segregada en la cual las partículas conductoras sólo se localizan en la superficie de la matriz polimérica en vez de estar distribuidas a lo largo de todo el sistema. Mediante tratamiento con ultrasonidos en una mezcla agua/etanol se logró recubrir con rGO la superficie de un polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE). El bajo umbral de percolación medido a partir de películas prensadas en caliente del nanocompuesto se debe a la formación de una red conductora bidimensional como consecuencia de la estructura del material.

Unos años más tarde, Hu y col.<sup>192</sup> lograron disminuir el umbral de percolación del anterior nanocompuesto a 0.028% vol. realizando la síntesis del mismo en dos etapas en vez de en una única etapa como lo había hecho su predecesor: i) recubrimiento de la superficie del UHMWPE con GO y aislamiento del mismo; ii) reducción con hidracina.

En un estudio realizado por el grupo de Mittal<sup>193</sup> se observó que el HDPE reforzado con GO aumentaba en un 7% el valor de su módulo de Young respecto del polímero puro. Sin embargo, al añadir un agente compatibilizante, como el polietileno clorado, con el fin de mejorar la interacción entre la matriz y la carga, el módulo de Young disminuía hasta un 85% respecto del polímero puro, debido al efecto plastificante del polietileno clorado.

El uso de grafeno funcionalizado covalentemente como carga en matrices poliméricas permite mejorar la interacción entre los componentes del nanocompuesto así como sus propiedades. Por ejemplo, el grupo de Kuila reforzó un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con un grafeno modificado covalentemente con dodecilamina.<sup>194</sup> La resistencia a la tracción del compuesto con un 3% en peso de carga aumentó en un 46% y su degradación térmica en 40°C respecto del LLDPE puro.

Recientemente, Beckert y col.<sup>195</sup> han desarrollado un proceso mecanoquímico que en un solo paso permite la síntesis de catalizadores de polimerización de etileno basados en hierro y soportados sobre grafeno y la

---

<sup>192</sup> H. Hu, G. Zhang, L. Xiao, H. Wang, Q. Zhang, Z. Zhao, *Carbon* **2012**, *50*, 4596.

<sup>193</sup> V. Mittal, G. E. Luekachan, N. B. Matsko, *Macromol. Symp.* **2014**, *340*, 37.

<sup>194</sup> T. Kuila, S. Bose, C. E. Hong, M. E. Uddin, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee, *Carbon* **2011**, *49*, 1033.

<sup>195</sup> F. Beckert, S. Bodendorfer, W. Zhang, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **2014**, *47*, 7036.

preparación de nanocompuestos de grafeno/polietileno mediante polimerización *in situ* utilizando dicho catalizador. La clave de este proceso reside en la utilización de un molino de bolas de acero que permite la formación de un grafeno carboxilado selectivamente en los bordes con iones  $\text{Fe}^{2+}$  inmovilizados en su superficie. Si bien el proceso de molienda reduce drásticamente las propiedades mecánicas de este tipo de grafeno para su empleo como refuerzo en los nanocompuestos preparados, se observan mejoras en la conductividad eléctrica y térmica que lo convierten en un buen candidato para otras aplicaciones en ingeniería debido al bajo coste y sencillez del proceso.

En este trabajo, se sintetiza grafeno funcionalizado con polietileno de bajo peso molecular (LMPE) mediante el empleo de tres reacciones de tipo click: cicloadición catalizada por cobre entre azidas y alquinos (CuAAC), acoplamiento entre grupos tioles con grafeno (tiol-eno) y grafeno modificado con grupos alquino (tiol-ino). Se estudia la influencia de las reacciones químicas utilizadas en las propiedades finales de estos materiales.

Por otro lado, estos materiales se emplean en el refuerzo de una matriz de HDPE. La caracterización mecánica, térmica y eléctrica de los materiales nos permite conocer el grado de interacción entre los distintos componentes así como la influencia del tipo y concentración de la carga que contienen sobre las propiedades.

Evidentemente, tanto el material polimérico como el material carbonoso no poseen los grupos funcionales adecuados para llevar a cabo las reacciones click que se mencionan, por lo que se necesita dotar a ambos con los grupos reactivos característicos de cada reacción click. En el caso del grafeno se estudian detalladamente distintos métodos sintéticos para su funcionalización con grupos alquinos para ser utilizado en reacciones CuAAC y acoplamiento tiol-ino. Por otra parte el PE se funcionaliza con grupos azida y tiol para ser empleado en las reacciones click propuestas.

#### **4.2.1. Materiales de partida**

Los reactivos iniciales así como los disolventes se obtuvieron de distintas casas comerciales y se utilizaron directamente. Todos los disolventes se secaron antes de su utilización en las reacciones en atmósfera inerte.

El polietileno de alta densidad comercial (HDPE, MFI = 0.15 dL por 10 min (2.16 kg), densidad = 945 kg/m<sup>3</sup>) fue suministrado por Repsol.

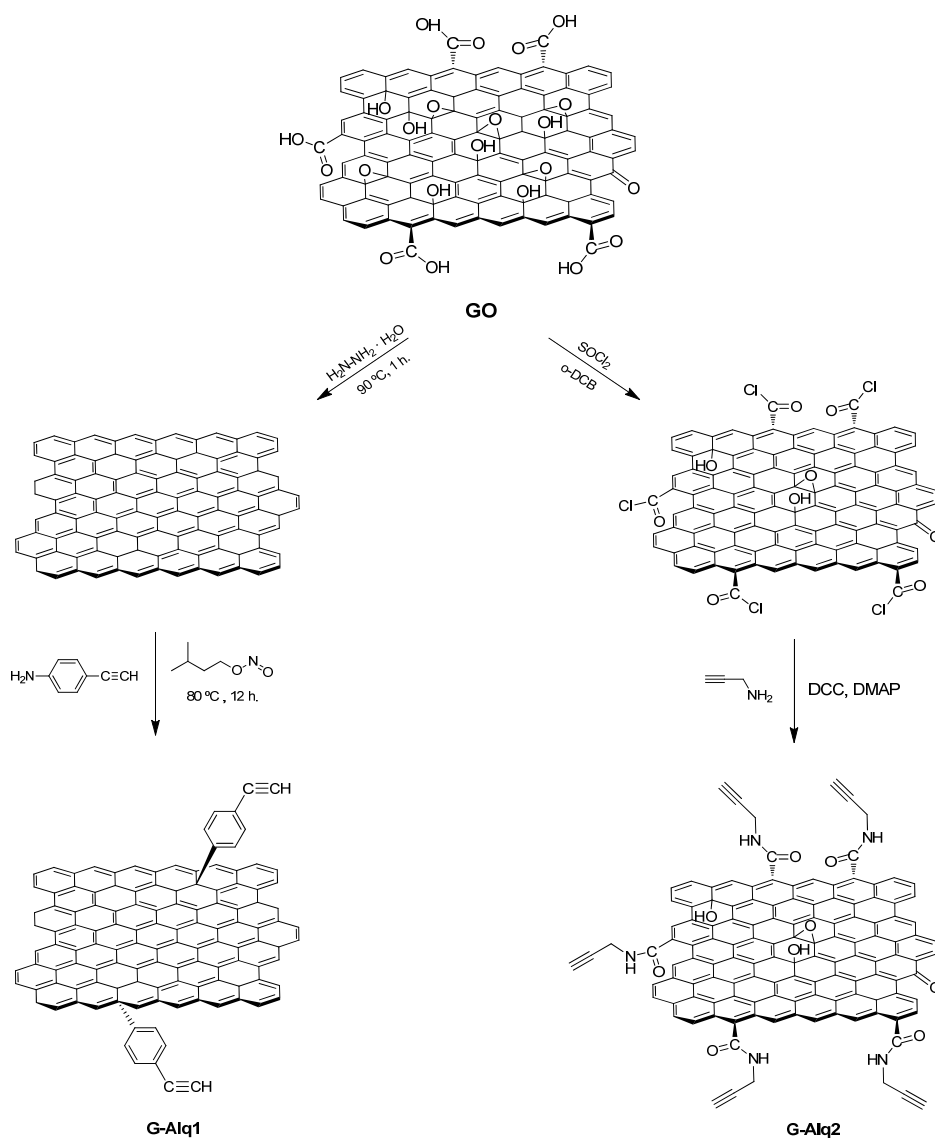
Los nanotubos (Baytubes C 150 P) preparados por deposición química en fase de vapor (CVD, longitud: 1-10 μm, diámetro externo medio: 13 nm, densidad: 150 g L<sup>-1</sup> y pureza: > 95%) fueron una donación de Bayer.

El grafeno (N002-PDR) se adquirió en Angstrom Materials (número medio de capas: 3, espesor: < 1 nm, área específica: 400-800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

#### **4.2.2. Preparación de grafeno modificado con grupos alquino**

La funcionalización del grafeno puede realizarse tanto en sus planos basales como en sus bordes. Se sabe que el acoplamiento con sales de diazonio ocurre en los planos basales de las láminas gráficas. Además, en el caso de derivados oxidados, como el GO, se emplean comúnmente las reacciones de esterificación/amidación aprovechando los grupos carboxílicos de los bordes.

En este apartado se comparan ambas reacciones; así el grafeno se modifica por acoplamiento con la sal de diazonio de la 4-etinilanilina y por esterificación de GO con propargilamina (Esquema 13).



**Esquema 13.** Síntesis de grafeno modificado con grupos alquino mediante acoplamiento con sales de diazonio (G-Alq1) y por esterificación con propargilamina (G-Alq2).

Método 1: Este procedimiento consiste en la reducción de GO y posterior acoplamiento de la sal de diazonio. Sobre una disolución de GO (1 g)

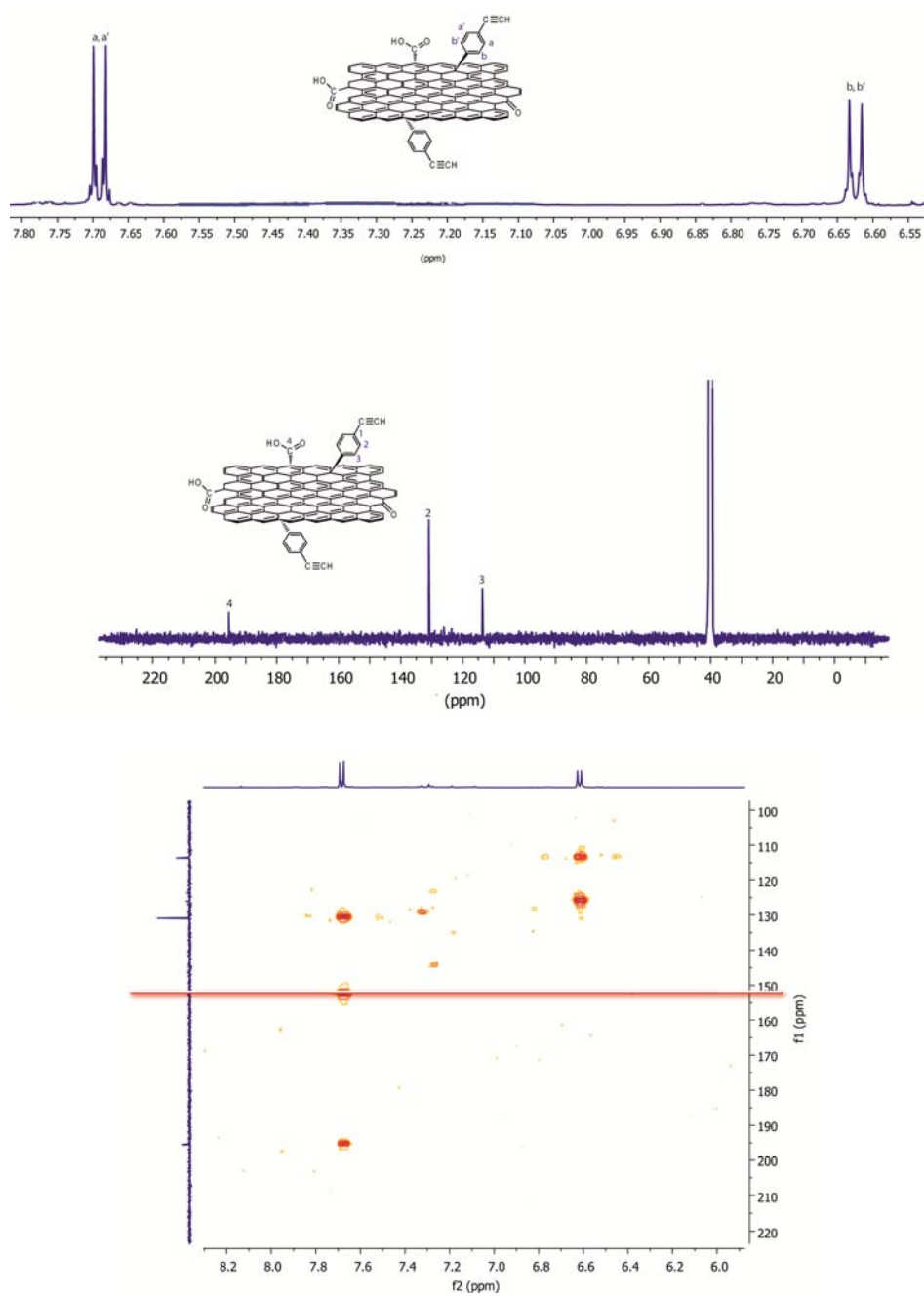
en agua (250 mL) se adicionó hidrato de hidracina al 50% (5 mL) y se ajustó a pH alcalino (~11) con amoniaco, agitándose a 90 °C durante 1 hora. A continuación, se añadió 4-etinilanilina (2.34 g, 20 mmol) y nitrito de isoamilo (3 mL) para generar in-situ la sal de diazonio. La mezcla se mantuvo a 80 °C con agitación magnética durante 12h. Pasado ese tiempo, se dejó que alcanzase temperatura ambiente, se filtró el sólido y se lavó con agua y HCl diluido, secándose a vacío para obtener un sólido negro (84%). El producto se denominó G-Alq1.

Método 2: Bajo atmósfera inerte, se dispersaron 100 mg de GO en 1,2-diclorobenceno anhidro (40 mL) y se calentaron a reflujo en presencia de  $\text{SOCl}_2$  (8 mL) durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se eliminó el exceso de  $\text{SOCl}_2$  y se adicionó N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC, 928 mg, 4.5 mmol), 4-dimetilaminopiridina (DMAP, 550 mg, 4.5 mmol) y propargilamina (165 mg, 3 mmol). La reacción se mantuvo 12 horas a temperatura ambiente y el crudo de reacción se filtró y se lavó con una disolución acuosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$  (40 mL) y brine (20 mL). Se redisolvió en 1,2-diclorobenceno y se vertió sobre metanol para dar lugar a un sólido que fue aislado por filtración, lavado con metanol y secado vacío a 40 °C (76%). El producto se denominó G-Alq2.

Un estudio comparativo de los dos productos muestra que si bien en ambos casos se consigue modificar el grafeno, los productos presentan diferente solubilidad en medio orgánico como DMSO. Mientras G-Alq1 es relativamente soluble, el producto G-Alq2 es muy difícil de disolver, probablemente debido al menor grado de funcionalización y a la mayor polaridad del producto ya que el GO no se reduce en este procedimiento.

#### 4.2.2.1. Espectroscopia RMN

La solubilidad de G-Alq1 ha permitido obtener por primera vez espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN en disolución (Figura 20).



**Figura 20.** Espectros de <sup>1</sup>H-RMN (arriba), <sup>13</sup>C-RMN (medio) y HMQC (abajo) de G-Alq1 en DMSO-d<sup>6</sup>.

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de G-Alq1 muestra la presencia de los protones aromáticos del anillo de fenileno que aparecen como un sistema AA'XX' centrado en 6.62 y 7.69 ppm. Por el contrario, la señal del protón del alquino terminal, situada típicamente entre 3-4 ppm, es difícil de detectar.

Las señales correspondientes al grupo fenileno (114 y 130 ppm) así como los grupos carboxílicos de los bordes del grafeno (195 ppm) se observan claramente en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN, confirmando el éxito de la funcionalización.

La mayor sensibilidad del experimento de correlación heteronuclear HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) nos permite observar la aparición de una nueva especie de carbono a 152 ppm, que no se detectó en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN, y que corresponde al  $\text{C}_{\text{ipso}}$  de los anillos de fenileno.

#### 4.2.2.2. Espectroscopia FTIR

Los espectros FTIR de G-Alq1 y G-Alq2 (Figura 21) muestran la aparición/ desaparición de bandas con respecto al GO de partida. Así, la banda presente en el espectro de GO a  $1628\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al OH del agua adsorbida desaparece, y aparece una nueva banda a  $1650\text{ cm}^{-1}$  (asignada a la tensión de enlace C=C) en los espectros de los grafenos modificados con grupos alquino.

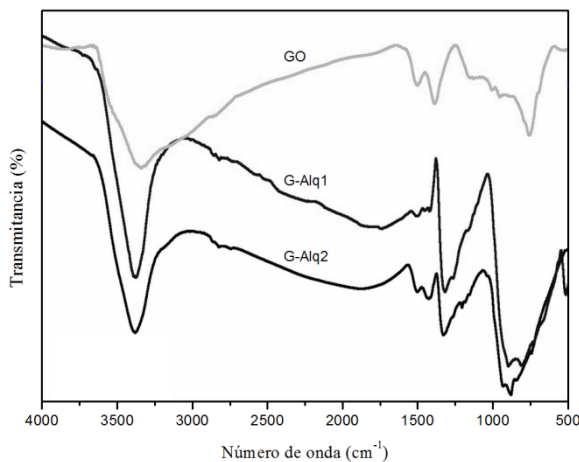


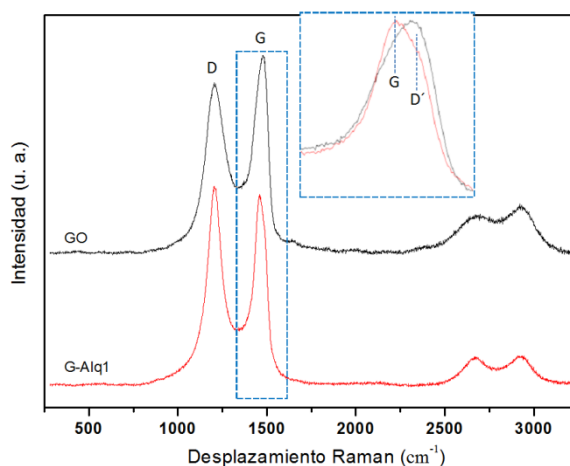
Figura 21. Espectros FTIR obtenidos para GO, G-Alq1 y G-Alq2.

La banda característica de los grupos alquino a  $2150\text{ cm}^{-1}$  es difícil de detectar debido a su alta simetría, aunque pueden observarse señales débiles en ambos espectros en el intervalo entre  $2958\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a las vibraciones de tensión del grupo  $\equiv\text{CH}$ .

Finalmente, la intensa banda del grupo carbonilo procedente de los ácidos carboxílicos en el GO ( $1725\text{ cm}^{-1}$ ) desaparece en el espectro de G-Alq1 y disminuye significativamente en el caso de G-Alq2, lo que era de esperar si se tiene en cuenta que G-Alq2 no sufrió un proceso de reducción mientras que G-Alq1 sí.

#### 4.2.2.3. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de GO y G-Alq1 (Figura 22) muestran claramente tanto las bandas G y D en la zona de primer orden, como las bandas 2D y G+D en la zona de segundo orden. Para el GO, las bandas G y D aparecen a  $1599$  y  $1349\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. La aparición de una pequeña banda a  $1745\text{ cm}^{-1}$  puede deberse a la presencia de una gran cantidad de grupos carbonilo en la superficie del GO.



**Figura 22.** Espectros Raman de GO y G-Alq1. En el recuadro se muestra una ampliación del solapamiento de las bandas G y D'.

La relación de intensidades D/G para el GO tiene un valor de 1.4 mientras que en el G-Alq1 es de 1.6 (un aumento similar a otros existentes en

la literatura para grafenos funcionalizados covalentemente).<sup>196</sup> Este aumento tras la reducción y funcionalización del GO puede deberse a la formación de nuevos dominios grafíticos de menor tamaño que los presentes en el GO.<sup>89</sup> Si se mira con detenimiento esta región puede observarse que en el G-Alq1 la banda D también se encuentra en torno a los  $1349\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo, la banda G aparece desplazada hacia  $1581\text{ cm}^{-1}$ , un valor similar al del grafito de partida. Cabe destacar que en sistemas con un elevado número de defectos, la forma de esta banda depende del solapamiento de las bandas G y D',<sup>197</sup> esta última asociada con los fonones que se activan en Raman debido al confinamiento en la estructura defectuosa.<sup>198</sup> Este comportamiento se observa claramente en la ampliación mostrada en la figura 22. De hecho, la deconvolución de la banda de mayor frecuencia nos permite comparar la contribución relativa de la banda D' con respecto a la banda G, siendo más de tres veces mayor para el GO que para el G-Alq1. Es más, la anchura a media altura de la banda D es significativamente menor para el G-Alq ( $\sim 20\text{ cm}^{-1}$ ). Todas estas observaciones confirman una mejora en el orden al reducir y funcionalizar las láminas de grafeno.

#### 4.2.2.4. Espectroscopia XPS

Una de las técnicas más adecuadas para determinar la composición química de los materiales carbonosos es XPS. En la figura 23 se muestra el análisis de la banda C1s de G-Alq1 y G-Alq2. Las curvas de ambos espectros pueden deconvolucionarse en distintas componentes que se atribuyen a  $\text{C}\equiv\text{C}$  ( $284.0\text{ eV}$ ),<sup>199</sup>  $\text{sp}^2\text{-C}$  ( $284.8\text{ eV}$ ),<sup>200</sup>  $\text{C-OH}$  ( $285.7\text{ eV}$ ),<sup>201</sup>  $\text{C-O}$  ( $286.6\text{ eV}$ ),<sup>202</sup>  $\text{C=O}$  ( $287.5\text{ eV}$ )<sup>200,202</sup> y otros grupos más complejos (como  $\text{C-C=O}$  y  $\text{OH-C=O}$ ) a mayores energías.<sup>200,202</sup>

---

<sup>196</sup> S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, H. Zhang, K. Shepperd, J. Hicks, M. Sprinkle, C. Berger, C. N. Lau, W. A. deHeer, E. H. Conrad, R. C. Haddon, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4061.

<sup>197</sup> R. Tuinstra, J. L. Koeing, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126.

<sup>198</sup> L. G. Cancado, M. A. Cançado, B. R. A. Pimenta, M. S. S. Neves, A. Dantas, A. Jorio, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 247401/1.

<sup>199</sup> N. Freyer, G. Pirug, H. P. Bonzel, *Surface Sci.* **1983**, *125*, 327.

<sup>200</sup> D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice Jr, R. S. Ruoff, *Carbon* **2009**, *47*, 145.

<sup>201</sup> P. G. Ren, D. X. Yan, X. Ji, T. Chen, Z. M. Li, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 055705/1.

<sup>202</sup> L. Tang, Y. Wang, Y. Li, H. Feng, J. Lu, J. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2782.

En ambas muestras se puede observar la presencia de la componente asociada a los grupos  $C\equiv C$ , indicando que la funcionalización ha tenido lugar a través de los dos métodos, sin embargo, los rendimientos obtenidos son diferentes como se deduce del área de dicha componente. El área de dicho pico para G-Alq1 es del 12% mientras que en el G-Alq2 es sólo del 4%, por lo que se puede concluir que el contenido en grupos alquino en el proceso de amidación es un 33% inferior al que se obtiene por acoplamiento con sales de diazonio. Este resultado era de esperar, debido a la mayor densidad de sitios reactivos en los planos basales de las láminas de grafeno para dar acoplamiento con sales de diazonio que en los bordes de las mismas para dar procesos de amidación.

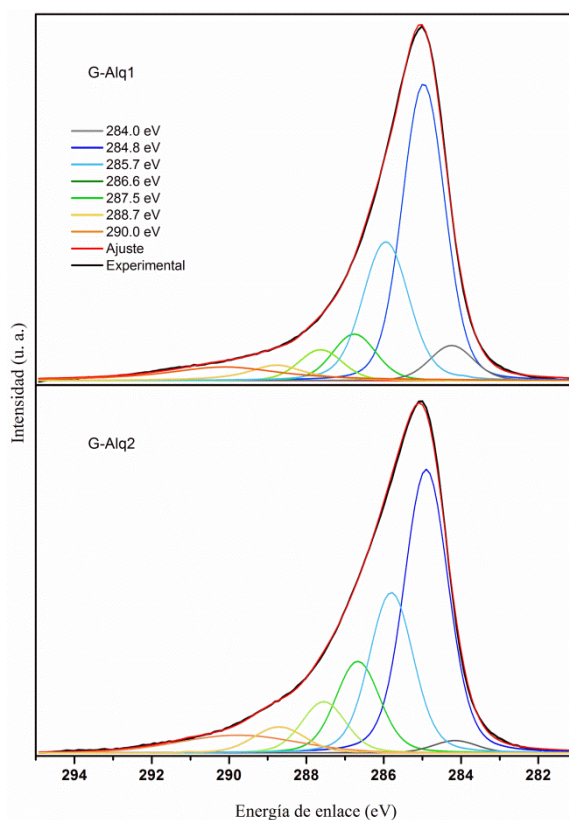


Figura 23. Espectros XPS de la banda C1s del G-Alq1 y G-Alq2.

La asimetría de la banda C1s a altas energías de enlace está directamente relacionada con la presencia de óxidos. El hecho de que una de las muestras haya sufrido un proceso de reducción y la otra no, provoca diferencias en los picos relacionados con dichos óxidos, siendo un 30% mayor en G-Alq2 con respecto a la banda asignada a  $sp^2$ -C. Los mismos resultados se obtuvieron mediante el estudio de la banda O1s.

En resumen, se ha comprobado que ambas estrategias permiten la funcionalización del grafeno con grupos alquinos y se concluye que el procedimiento basado en el acoplamiento con la sal de diazonio de la 4-etinilanilina es el que produce mayor grado de modificación. Por lo tanto, se elige este procedimiento para posteriores reacciones y se decide estudiarlo en mayor detalle utilizando también nanotubos de carbono como material carbonoso, ya que su modificación por sales de diazonio es ampliamente conocida.<sup>148, 149, 203</sup>

#### 4.2.3. Estudio detallado de la diazotación de grafeno y MWNTs

Debido a la alta capacidad de las moléculas orgánicas para adsorberse fuertemente sobre la superficie de las nanoformas de carbono, es necesario determinar y cuantificar la presencia de estas moléculas fisisorbidas, además de aquellas unidas covalentemente. Estas moléculas podrían presentar mayor reactividad en futuras reacciones debido al menor impedimento estérico que presentan. Por lo tanto, en este tipo de reacciones es de gran importancia la determinación del grado de fisisorción y de modificación covalente. Para ello se ha estudiado la diazotación de grafeno y nanotubos de pared múltiple (MWNTs) en ausencia de disolvente<sup>204</sup> y se ha comparado con la diazotación de MWNTs ampliamente investigados en la literatura. Se detalla a continuación la metodología utilizada en la funcionalización del grafeno con grupos alquino a través del acoplamiento con sales de arildiazonio. El empleo de la 4-etinilanilina en la reacción de diazotación permite dotar al grafeno de la

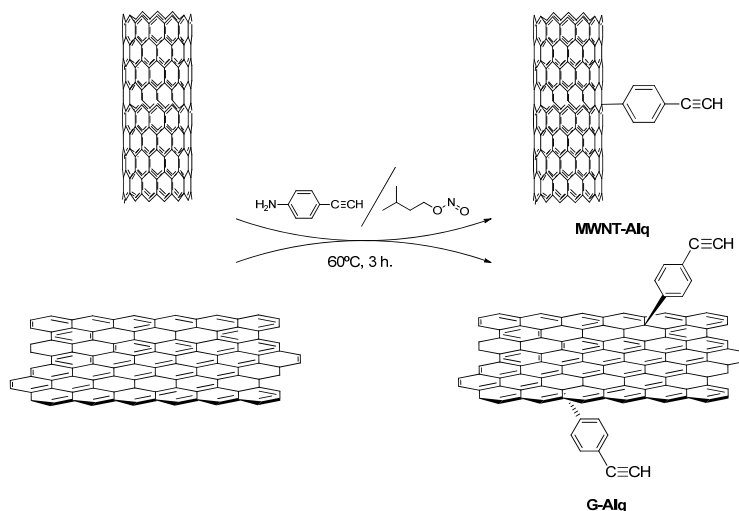
---

<sup>203</sup> N. Nair, W. J. Kim, M. L. Usrey, M. S. Strano, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3946.

<sup>204</sup> S. Mahouche Chergui, A. Ledebt, F. Mammeri, F. Herbst, B. Carbonnier, H. Ben Romdhane, M. Delamar, M. M. Chehimi, *Langmuir* **2010**, *26*, 16115.

funcionalización adecuada para su posterior reacción por CuAAC o acoplamiento tiol-ino.<sup>205,206,207</sup>

La modificación de ambas nanoestructuras de carbono (CNS) se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Chergui y col (Esquema 14).<sup>204</sup>



**Esquema 14.** Diazotación de MWNTs y grafeno con 4-etinilanilina en ausencia de disolvente.

En un reactor se mezclaron mediante agitación vigorosa 200 mg de CNS con 4-etinilanilina (3.9 g, 33.3 mmol). Tras la desoxigenación de la mezcla con nitrógeno durante 15 minutos, se adicionó gota a gota nitrito de isoamilo (4.5 mL, 33.3 mmol). La disolución resultante se calentó con agitación durante 3 horas a 60 °C. El producto se filtró y se lavó con acetona, se redispersó en diclorometano (DCM) y se sonicó en acetonitrilo (ACN) durante 5 minutos. Se filtró de nuevo el producto y se lavó con agua. Este proceso se repitió dos veces. Finalmente, el sólido se lavó con N,N'-dimetilformamida (DMF) y dietiléter y se dejó secando toda la noche en una estufa con vacío a 60 °C. Los nanotubos y el grafeno funcionalizados con grupos alquinos se denominaron MWNT-Alq y G-Alq respectivamente.

<sup>205</sup> M. Castelaín, G. Martínez, P. Merino, J. A. Martín-Gago, J. L. Segura, G. Ellis, H. J. Salavagione, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 4965.

<sup>206</sup> J. L. Segura, H. J. Salavagione, *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 1680.

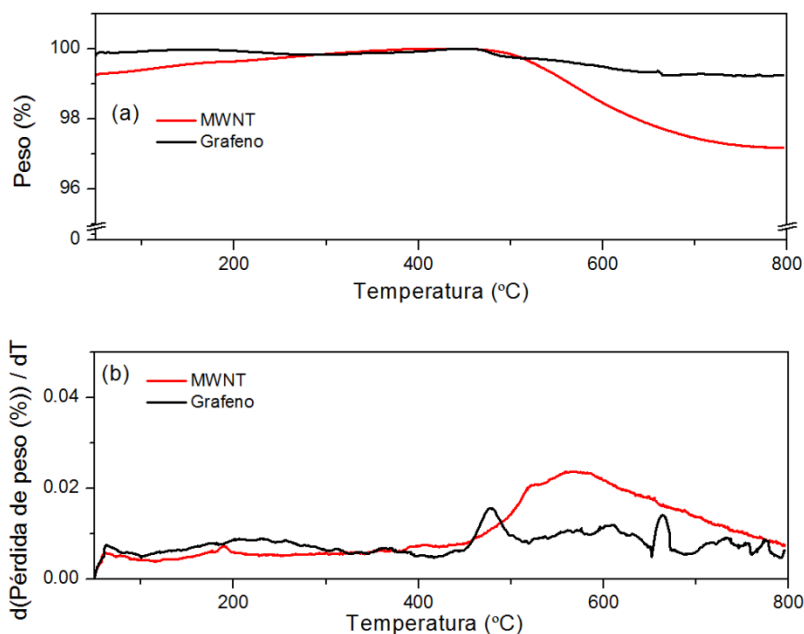
<sup>207</sup> M. Castelaín, H. Salavagione, J. L. Segura, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2798.

El método utilizado para la diazotación de MWNTs y grafeno permite obtener grados de modificación adecuados. Sin embargo, la adición de nitrito de isoamilo en ausencia de disolvente provoca que la reacción se convierta en una espesa pasta, dificultando los lavados y su posterior purificación. Por ello, se debe prestar especial atención en la realización de los lavados, con el fin de obtener los productos en las mejores condiciones para su análisis.

#### 4.2.3.1. Análisis termogravimétrico

Para el estudio de la estabilidad térmica de las nanoestructuras de carbono (CNS) se empleó el análisis termogravimétrico en atmosfera inerte de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  entre  $50$  y  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

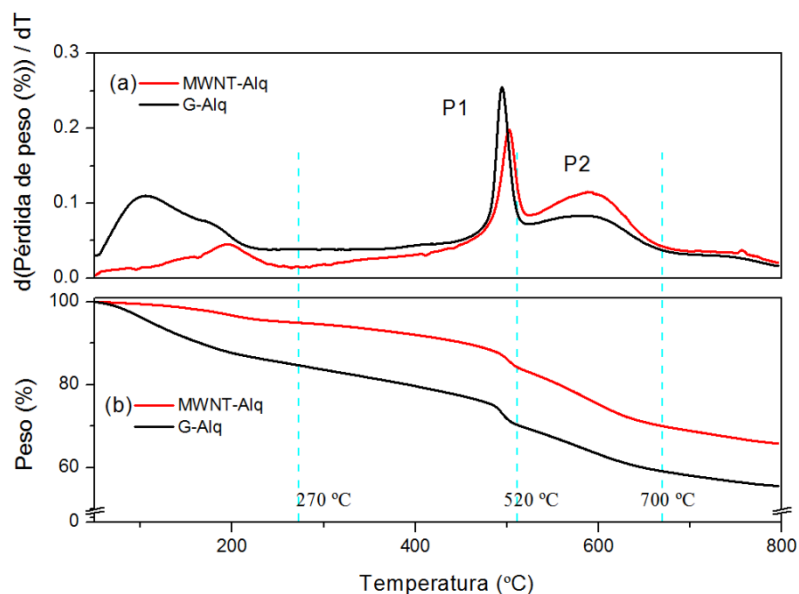
En las siguientes figuras se representan las curvas integrales y diferenciales de pérdida de peso del grafeno y los nanotubos antes (Figura 24) y después de su funcionalización con grupos alquino (Figura 25).



**Figura 24.** Curvas integrales (a) y diferenciales (b) de pérdida de peso correspondientes a la degradación térmica del grafeno y los nanotubos de partida.

Las CNS sin modificar apenas muestran pérdidas de peso en el rango de temperaturas examinado, produciéndose una única pérdida de peso correspondiente al 2% para los MWNTs y una pérdida <1% para el grafeno (Figura 24). Sin embargo, cuando se modifican con grupos alquino se observa un porcentaje de pérdida de peso del 34% para MWNT-Alq y del 44% para G-Alq (Figura 25).

Valores similares de funcionalización con grupos alquino han sido obtenidos utilizando un método analítico específico, conocido como el test de Baeyer.<sup>†208</sup>



**Figura 25.** Curvas diferenciales (a) e integrales (b) de pérdida de peso correspondientes al grafeno y los MWNTs después de ser modificados con grupos alquino. Los picos P1 y P2 corresponden a los máximos de velocidad de degradación para distintos procesos térmicos. Las temperaturas marcadas (270, 520 y 720 °C) indican donde se detuvo el calentamiento con el fin de recoger muestras para su posterior análisis espectroscópico, como se discute más adelante.

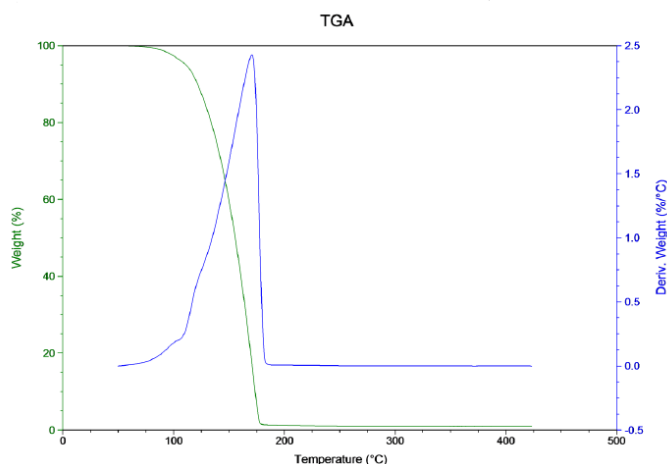
<sup>†208</sup> El test de Baeyer es una prueba analítica que se utiliza para determinar la presencia de insaturaciones mediante oxidación de las mismas con una disolución diluida de  $\text{KMnO}_4$ . Cuando el reactivo, de color morado intenso, reacciona con el compuesto que presenta el doble o triple enlace, el color morado desaparece y se forma un precipitado de color marrón de dióxido de manganeso. En este trabajo se ha utilizado el mismo principio para determinar la concentración de alquinos en cada muestra siguiendo los cambios en el espectro de absorción del  $\text{KMnO}_4$ .

En la Figura 25 puede observarse que tanto MWNT-Alq como G-Alq muestran un comportamiento térmico muy similar en el que pueden distinguirse tres procesos: una pérdida de peso inicial por debajo de los 250 °C, un proceso cuya máxima velocidad de degradación se encuentra bien definida sobre los 500 °C (P1) y otro máximo de mayor anchura que implica el solapamiento de varios mecanismos degradativos en torno a 600 °C (P2).

La pérdida de peso observada por debajo de los 250 °C sugiere que existen diferencias entre las dos muestras objeto de estudio. La curva diferencial de MWNT-Alq muestra un máximo a 194 °C, que se corresponde con un porcentaje de pérdida de peso del 5%, mientras que la curva diferencial correspondiente al G-Alq presenta dos máximos, 105 y 109 °C, que equivalen a una pérdida de peso total del 15%. En esta región de temperaturas las pérdidas de peso se atribuyen a las especies volátiles fisisorbidas sobre la superficie de las nanoestructuras de carbono, procedentes de los disolventes utilizados o de reactivos de partida remanentes como el nitrito de isoamilo (p. e. 99.2 °C)<sup>209</sup> o la 4-etinilanilina, que han podido quedar ocluidos en la red de carbono. La concentración de estas especies es mayor en el caso del G-Alq por lo que se deduce de los porcentajes obtenidos. La presencia de la 4-etinilanilina en las muestras quedó confirmada por un análisis termogravimétrico de la misma, ya que el máximo de velocidad de degradación coincide con el observado en las nanoestructuras modificadas (Figura 26).

---

<sup>209</sup> D. R. Lide, *CRC Handbook Chemistry and Physics*, 85th ed, Boca Raton, FL.: CRC Press LLC, 2004.



**Figura 26.** Curva integral y diferencial de pérdida de peso correspondientes a la degradación térmica de la 4-etinilanilina

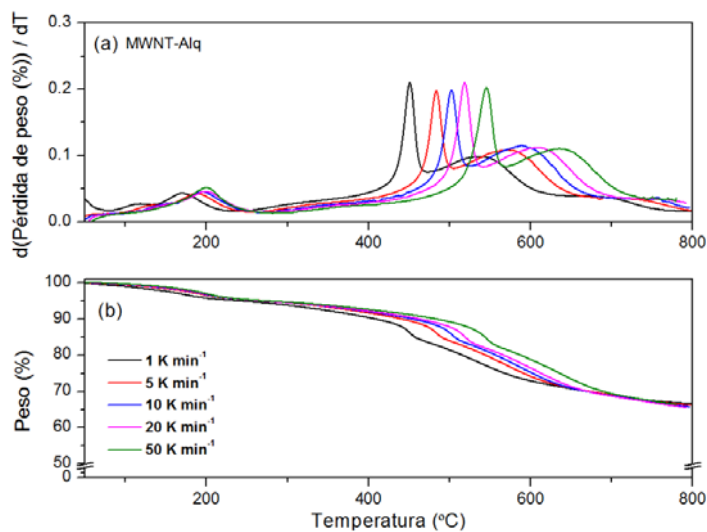
A temperaturas intermedias (270-435 °C) se produce una pérdida gradual y constante de peso del 4.2 y 6.7% para MWNT-Alq y G-Alq respectivamente. Dichas pérdidas pueden estar relacionadas con la escisión de enlaces fuertes, o la disociación de aductos formados por reacciones secundarias durante el proceso de diazotación. En torno a los 500 °C ambas muestras presentan un máximo de velocidad de degradación estrecho (P1) que solapa con otro máximo de mayor achura (P2) situado a 600 °C. Esta es la primera vez que se observa este comportamiento para grafeno y nanotubos modificados químicamente, ya que, hasta ahora, los estudios indicaban la presencia de un único proceso de degradación asociado a la eliminación del grupo modificante.<sup>187,188,210,211</sup> Por esta razón, estos procesos se han estudiado en detalle. Por otra parte, los porcentajes de pérdida de peso de dichos procesos se han utilizado para determinar el grado de funcionalización de ambas nanoestructuras.

Finalmente, en el intervalo de temperaturas entre 700-800 °C se produce una pérdida de peso de 2.5-3% que puede atribuirse a la eliminación de defectos estructurales de la red de carbono generados durante el proceso de funcionalización.

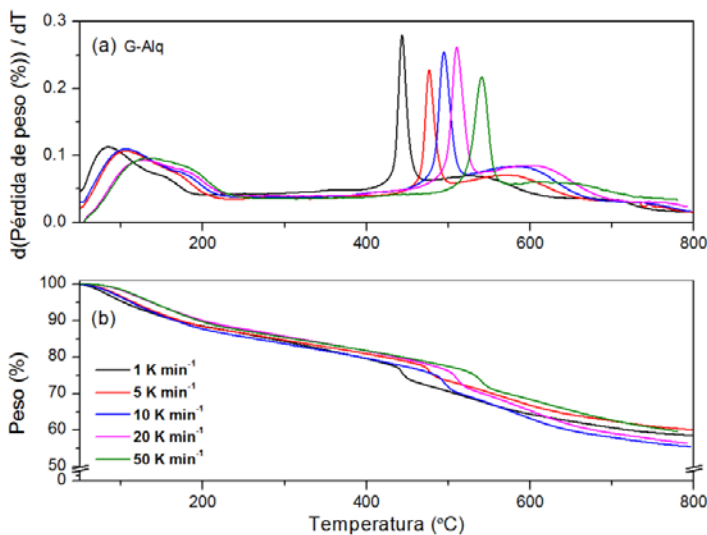
<sup>210</sup> J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W. F. Hwang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16201.

<sup>211</sup> Y. Zhu, A. L. Higginbotham, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5284.

Con el fin de entender el origen de P1 y P2 se realizaron análisis termogravimétricos de MWNT-Alq (Figura 27) y G-Alq (Figura 28) a diferentes velocidades de calentamiento (1, 5, 10, 20 y 50 °C min<sup>-1</sup>) y se recogieron las temperaturas de máxima velocidad de degradación en la Tabla 1.



**Figura 27.** Curvas diferenciales (a) e integrales (b) de pérdida de peso correspondientes a MWNT-Alq realizadas bajo atmósfera de nitrógeno a diferentes velocidades de calentamiento (1, 5, 10, 20 y 50 °C min<sup>-1</sup>).



**Figura 28.** Curvas diferenciales (a) e integrales (b) de pérdida de peso correspondientes a G-Alq realizadas bajo atmósfera de nitrógeno a diferentes velocidades de calentamiento (1, 5, 10, 20 y 50 °C min<sup>-1</sup>).

**Tabla 1.** Temperaturas de máxima velocidad de degradación para MWNT-Alq y G-Alq a diferentes velocidades de calentamiento y bajo atmósfera de nitrógeno.

	Velocidad de calentamiento ( $\beta_H$ )/ $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	P1/ $^{\circ}\text{C}$	P1 $V_{\text{max}}/$ % $^{\circ}\text{C}^{-1}$	P2/ $^{\circ}\text{C}$	P2 $V_{\text{max}}/$ % $^{\circ}\text{C}^{-1}$	P2-P1/ $^{\circ}\text{C}$
<b>MWNT-Alq</b>	1	451	0.210	541	0.098	90
	5	484	0.197	572	0.108	88
	10	503	0.198	593	0.115	90
	20	519	0.209	613	0.112	94
	50	545	0.202	636	0.110	91
<b>G-Alq</b>	1	443	0.280	529	0.070	86
	5	476	0.228	572	0.071	96
	10	494	0.255	583	0.083	89
	20	510	0.261	600	0.085	90
	50	536	0.217	628	0.061	92

Los datos de esta tabla se han utilizado para calcular la energía de activación ( $E_{act}$ ) de los procesos de degradación que ocurren en P1 y P2, mediante el empleo de la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{RT_p^2}{\beta_H}\right) = \frac{E_{act}}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) + \ln\left(\frac{E_{act}}{k_0}\right) \quad (2)$$

$k_0$ : factor pre-exponencial

$T_p$ : temperatura del máximo en grados Kelvin para los procesos P1 y P2 respectivamente

$\beta_H$ : velocidad de calentamiento

En la Figura 29 se muestra la buena correlación existente entre  $T_p$  y  $\beta_H$  para ambas muestras en lo que puede considerarse como dos procesos con alta energía de activación. La diferencia de temperaturas entre ambos procesos es siempre de 90 °C, independientemente de su velocidad de calentamiento, lo que sugiere que estos procesos son de tipo termodinámico y están relacionados con la energía de disociación de los enlaces de los grupos involucrados. Además, la temperatura de estos procesos suele ser superior en unos 10 °C para el MWNT-Alq, ya que la estructura tubular de los nanotubos dificulta la recuperación de la aromaticidad tras la eliminación del grupo modificante. Esto se debe a la gran tensión que soportan los carbonos  $sp^2$  impuesta por la estructura curvada de los nanotubos que favorece, en mayor medida, la formación de enlaces con hibridación  $sp^3$ , en comparación con la estructura plana del grafeno.

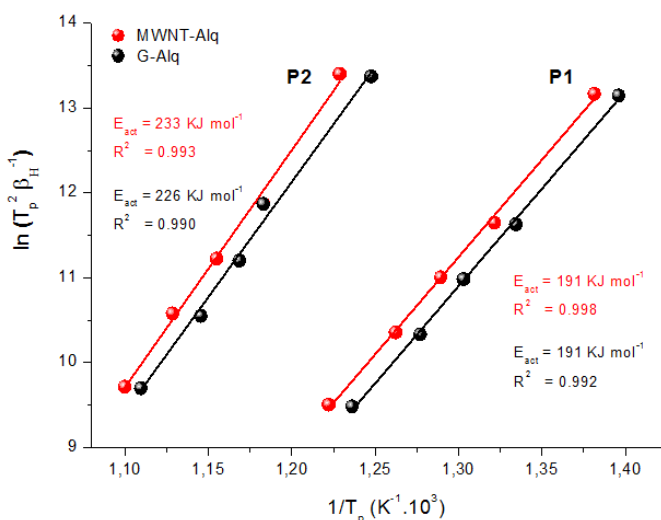


Figura 29. Cálculo de la  $E_{act}$  asociada a los procesos de descomposición P1 y P2 observados para MWNT-Alq y G-Alq

En principio, la disociación del grupo modificante puede llevarse a cabo a través de dos posibles mecanismos: la escisión del grupo acetilénico y la eliminación del anillo bencénico unido a la superficie de la nanoestructura. El hecho de que P1 y P2 se solapen se debe en parte a que las energías de disociación de enlace de ambos procesos son muy similares ( $\sim 480\text{-}500 \text{ KJ mol}^{-1}$

<sup>1</sup>), siendo el proceso de eliminación del anillo ligeramente más energético.<sup>212</sup> Tanto MWNT-Alq como G-Alq presentan la misma energía de activación,  $E_{\text{act}} = 191 \text{ kJ mol}^{-1}$ , para el proceso degradativo con máximo P1, que coincide con la  $E_{\text{act}}$  correspondiente a la escisión del grupo acetilénico, ya que dicho grupo posee el mismo entorno químico en ambas muestras. Por otra parte, P2 presenta una energía de activación ligeramente superior a P1, entre 226 y 233  $\text{kJ mol}^{-1}$ , por lo que este máximo se asocia al proceso de eliminación del anillo de benceno remanente en la superficie carbonácea. Hecho que queda confirmado por la mayor anchura de este máximo, ya que la red de carbono es bastante heterogénea y por tanto el entorno químico varía.

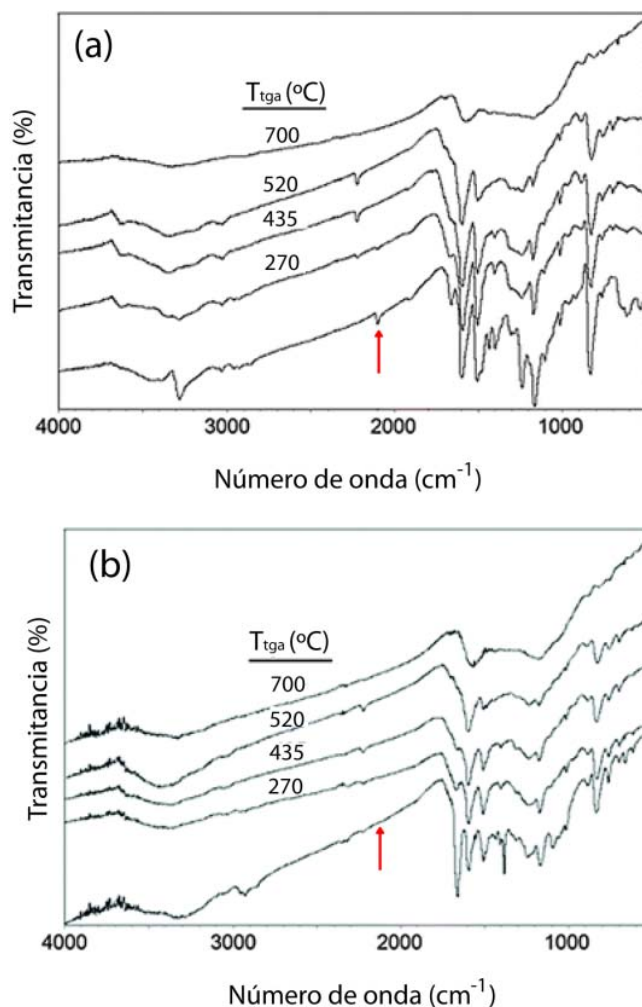
Por todo ello, a la hora de calcular el grado de diazotación conseguido para MWNT-Alq y G-Alq se han tenido en cuenta ambos procesos degradativos, obteniéndose un grado de modificación del 20 y del 22% respectivamente.

#### 4.2.3.2. Espectroscopia FTIR

Con el fin de corroborar tanto el proceso de fisiorción como los mecanismos de degradación en ambas muestras, se empleó la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), adquiriéndose espectros de las muestras calentadas controladamente hasta 270, 435, 520 y 700 °C, como se remarca en la figura 25. La figura 30 muestra la evolución de las bandas IR tras el calentamiento de ambas nanoestructuras modificadas.

---

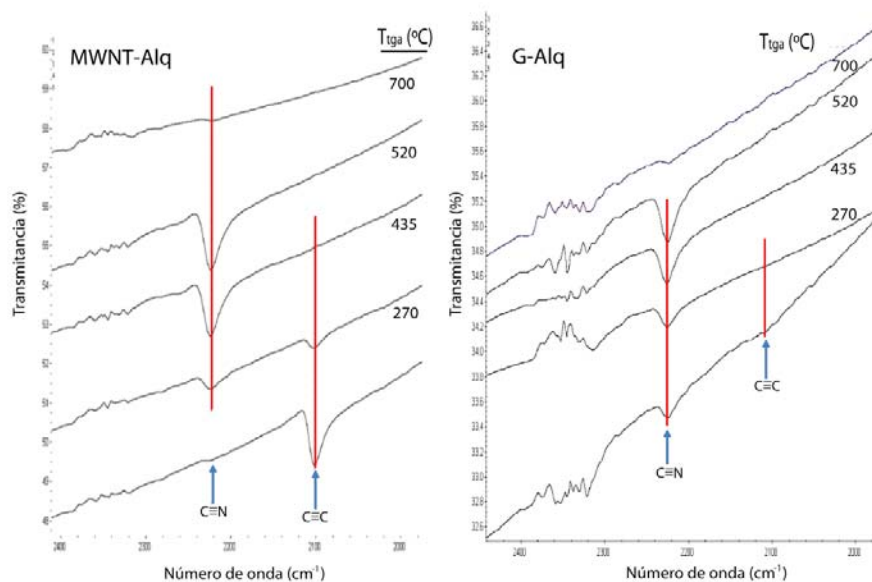
<sup>212</sup> Y.-R. Luo, *Handbook of bond dissociation energies in organic compounds*, Boca Raton, FL.: CRC Press, 2003.



**Figura 30.** Espectros FTIR obtenidos para (a) MWNT-Alq y (b) G-Alq a distintas temperaturas.

El espectro de infrarrojo a temperatura ambiente de MWNT-Alq muestra una débil banda de tensión de triple enlace  $C\equiv C$  en torno a  $2100\text{ cm}^{-1}$  (marcada con una flecha roja). Dicha banda es difícil de distinguir en el caso del G-Alq. Las bandas situadas a  $1600\text{-}1595\text{ cm}^{-1}$ ,  $1507\text{-}1504\text{ cm}^{-1}$ ,  $1435\text{ cm}^{-1}$ ,  $1406\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1237\text{-}1231\text{ cm}^{-1}$ ,  $1172\text{-}1166\text{ cm}^{-1}$ ,  $1104\text{-}1094\text{ cm}^{-1}$  y  $833\text{-}825\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos vibracionales del anillo bencénico p-disustituido del grupo modificante, como se confirmó mediante comparación con el espectro de 4-etinilanilina pura.

Tras el calentamiento de las muestras a 270 °C la intensidad de todas las bandas anteriores disminuye. La banda en torno a 1662  $\text{cm}^{-1}$  presente en ambas nanoestructuras se asocia con la amina primaria que ha quedado sin reaccionar. La desaparición de esta banda junto con la aparición de una banda en torno a 2224  $\text{cm}^{-1}$  indica la posible formación de grupos nitrilo<sup>213</sup> debido al proceso de calentamiento en la termobalanza (Figura 31). El resto de cambios que se observan en las bandas se corresponden con la eliminación de disolventes volátiles residuales así como de grupos modificantes alquino fisisorbidos en la superficie de las muestras.



**Figura 31.** Región ampliada de los espectros FTIR de MWNT-Alq y G-Alq correspondiente a la tensión del triple enlace y del grupo nitrilo.

Cuando las muestras se calientan hasta los 520 °C sólo las bandas de mayor intensidad asociadas con el anillo aromático permanecen (modos de tensión a 1600-1595  $\text{cm}^{-1}$  y 1507-1504  $\text{cm}^{-1}$ , y una característica vibración de aleteo en torno a 829-825  $\text{cm}^{-1}$ ). Esta última banda se desplaza unos 8  $\text{cm}^{-1}$  a frecuencias inferiores en las nanoestructuras sin modificar, debido a que esta

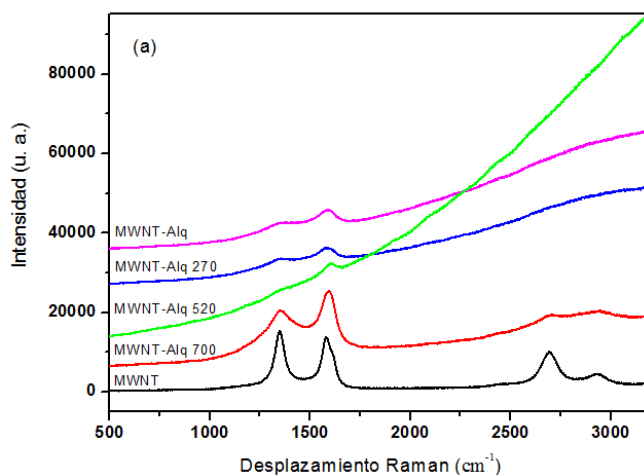
<sup>213</sup> A. Vogel, *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4th ed, New York, USA: Longman Inc., 1978.

vibración es sensible a la densidad electrónica total del entorno.<sup>214</sup> Este hecho confirma que el proceso degradativo con máximo en P1 corresponde a la escisión del enlace entre el grupo alquino y el aromático.

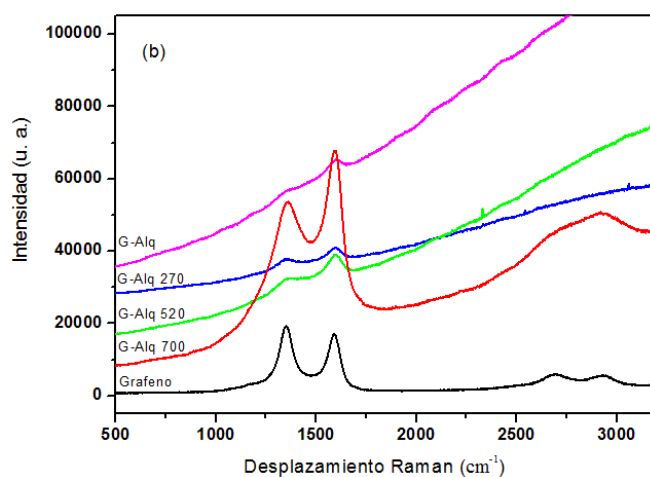
Tras el calentamiento a 700 °C las muestras presentan los espectros típicos de estructuras grafiticas.

#### 4.2.3.3. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de MWNT-Alq y G-Alq antes y después del tratamiento térmico a las distintas temperaturas de estudio se muestran en la figura 32. Es necesario señalar que debido a la naturaleza del grupo aromático se produce un fenómeno de fluorescencia unido al efecto Raman. Este fenómeno origina una banda ancha de fluorescencia que dificulta la observación de las bandas Raman.



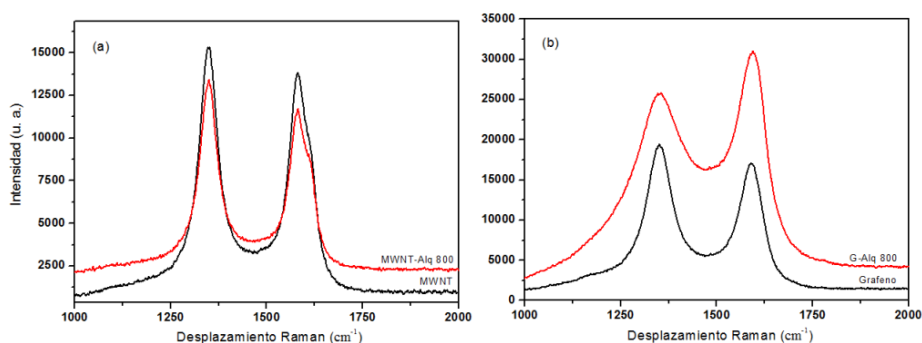
<sup>214</sup> N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd edn, San Diego, USA: Academic Press, 1990.



**Figura 32.** Espectros Raman obtenidos para (a) MWNT-Alq y (b) G-Alq antes y después de su tratamiento a 250, 520 y 700 °C.

Sin embargo, este fenómeno puede utilizarse como un indicador indirecto del grado de funcionalización de las muestras. A medida que aumentamos la temperatura, se eliminan los grupos fluoróforos, disminuye la fluorescencia de fondo y las bandas D y G, típicas de estas estructuras, aparecen con mayor claridad. Llamativamente, las muestras calentadas a 520 °C poseen mayor fluorescencia que aquellas calentadas a 270 °C. Este hecho se debe a que a esta temperatura se eliminan los grupos alquinos que son electroaceptores y que actúan como desactivadores internos de la fluorescencia en la molécula de etinilbenceno, aceptando los electrones en el estado excitado. Este proceso de transferencia electrónica compite con un decaimiento de la fluorescencia que conduce a una disminución en la intensidad de fluorescencia del anillo aromático. Una vez eliminado el grupo acetilénico, el electrón que se encuentra en el estado excitado de la molécula de benceno decae al estado fundamental únicamente a través de un proceso radiativo. El calentamiento de las muestras a 700 °C conduce a la completa eliminación de los fluoróforos restaurando las señales típicas para los nanotubos y el grafeno.

Con el fin de estudiar la estructura de las CNS tras todos los procesos de descomposición se calentaron ambas muestras a 800 °C a 10 °C min<sup>-1</sup> y se compararon con las CNS modificadas sin calentar. En este caso se observan diferencias en función del tipo de CNS (Figura 33 a y b).



**Figura 33.** Ampliación de la región de bandas D y G de los espectros Raman de ambas nanoestructuras con el fin de observar la relación de intensidades D/G tras su modificación química en comparación con los materiales de partida respectivos.

En el caso de los nanotubos se observa que la relación de intensidades D/G aumenta ligeramente ( $\sim 5\%$ ) debido posiblemente a la formación de nuevos dominios grafiticos de menor tamaño tras el tratamiento térmico (Figura 33a). Además, la banda G de MWNT-Alq 800 presenta un hombro a un desplazamiento Raman superior. Se conoce que en sistemas con un número de defectos apreciable la forma de la banda en torno a  $1580\text{ cm}^{-1}$  viene determinada por el solapamiento de las bandas G y D', esta última asociada con fonones que son activos en Raman debido al confinamiento en una estructura defectuosa (defectos de borde). La deconvolución de esta banda muestra un pequeño aumento en la contribución de la banda D' del orden del 7%.

El caso del grafeno modificado es distinto, ya que la relación de intensidades D/G disminuye casi en un 15% tras el tratamiento químico y térmico y no se observan cambios en la forma de la banda G debido a contribuciones de la banda D'. Probablemente la reducción térmica de los grupos oxigenados de la superficie del grafeno provoca una restauración de la red  $sp^2$ .

Por lo tanto, se concluye que la modificación de nanoestructuras de carbono por acoplamiento con sales de diazonio da lugar a productos de naturaleza heterogénea que incluye moléculas tanto absorbidas como unidas

covalentemente. Mientras las moléculas absorbidas físicamente se eliminan a temperaturas inferiores, aquellas unidas covalentemente sufren un proceso de escisión de los grupos acetilénicos, seguido de una eliminación completa de los grupos modificantes desde la superficie de las nanoestructuras de carbono.

#### 4.2.4. Funcionalización de PE con grupos azida y tiol terminales

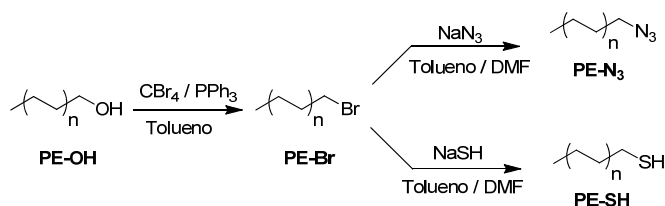
Una vez establecidas las condiciones óptimas de modificación del grafeno con grupos alquinos, se aborda la funcionalización de polietileno con grupos capaces de reaccionar con éstos.

La modificación covalente del polietileno con grupos azida o tiol terminales proporciona al polímero la funcionalidad apropiada para su posterior reacción con grafeno mediante CuAAC o acoplamiento tiol-ino respectivamente. Las reacciones de polímeros de alto peso molecular con grafeno transcurren con bajos rendimientos debido a un elevado impedimento estérico, por lo que en este trabajo se pretende utilizar polietileno de cadena corta, es decir oligómeros de bajo peso molecular.<sup>112,215</sup>

Tanto el PE funcionalizado con grupos azida terminales (PE-N<sub>3</sub>) como con tioles terminales (PE-SH) se prepararon a partir de polietileno monoalcohol (PE-OH) de bajo peso molecular (M<sub>n</sub> = 460 g/mol). Las rutas sintéticas se muestran en el esquema 15 que muestra un primer paso sintético de bromación, común para ambos derivados de PE.

Una disolución de PE-OH (3.0 g, 6.5 mmol) y CBr<sub>4</sub> (2.9 g, 8.7 mmol) en tolueno (120 mL) se calentó con agitación a 65 °C hasta la completa disolución del polímero. Tras enfriarse a temperatura ambiente, se añadió gota a gota una disolución de PPh<sub>3</sub> (2.5 g, 9.5 mmol) en tolueno (10 mL). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 20 minutos más, y después a 65 °C durante 3 horas. Cuando la reacción terminó, se filtró el precipitado blanco y la disolución resultante se precipitó en acetona, obteniéndose 2.3 g (67%) del producto PE-Br (Esquema 15). <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, d8-tolueno, 80 °C), δ (ppm): 3.01 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-Br), 1.58 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Br), 1.35 (m, 2nH, CH<sub>2n</sub>), 0.91 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>215</sup> Y. S. Ye, Y. N. Chen, J. S. Wang, J. Rick, Y. J. Huang, F. C. Chang, B. J. Hwang, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2987.



Esquema 15. Síntesis del PE funcionalizado con grupos azida y tiol terminales.

A continuación el bromo del PE-Br puede convertirse en un grupo azida o tiol mediante ataque nucleófilo con azida sódica (NaN<sub>3</sub>) o hidrogenosulfuro de sodio (NaHS) respectivamente.

En el primer caso, se disolvió el PE-Br (1.45 g, 2.77 mmol) en una mezcla de tolueno (60 mL) y DMF (60 mL) y se calentó con agitación a 65 °C. A continuación se añadió NaN<sub>3</sub> (340 mg, 5.23 mmol) y bromuro de tetrabutilamonio (TBAB, 170 mg, 0.53 mmol). La mezcla se agitó durante 24 horas y la disolución resultante se precipitó en acetona y se lavó con agua y acetona. El polímero obtenido se secó a vacío obteniéndose 1.12 g (83%) de PE-N<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, d8-tolueno, 80 °C), δ (ppm): 2.78 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>), 1.45 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>), 1.35 (m, 2nH, CH<sub>2n</sub>), 0.91 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

En el segundo caso, a una disolución de PE-Br (2.66 g, 5.09 mmol) en tolueno (80 mL) calentada a 100 °C se añadió otra disolución de NaSH (2.80 mg, 0.05 mol) en DMF (10 mL). Tras 90 minutos de reacción, la mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. El producto se lavó con metanol y agua y se secó a vacío obteniéndose 2.12 g (80%) de PE-SH. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, d8-tolueno, 80 °C), δ (ppm): 2.60 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-SH), 2.23 (c, 2H, CH<sub>2</sub>-SH), 1.66 (q, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SH), 1.35 (m, 2nH, CH<sub>2n</sub>), 1.07 (t, 1H, -SH), 0.91 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

La efectiva modificación de PE-OH ha sido comprobada espectroscópicamente y los cambios en el material polimérico han sido analizados mediante TGA y DSC.

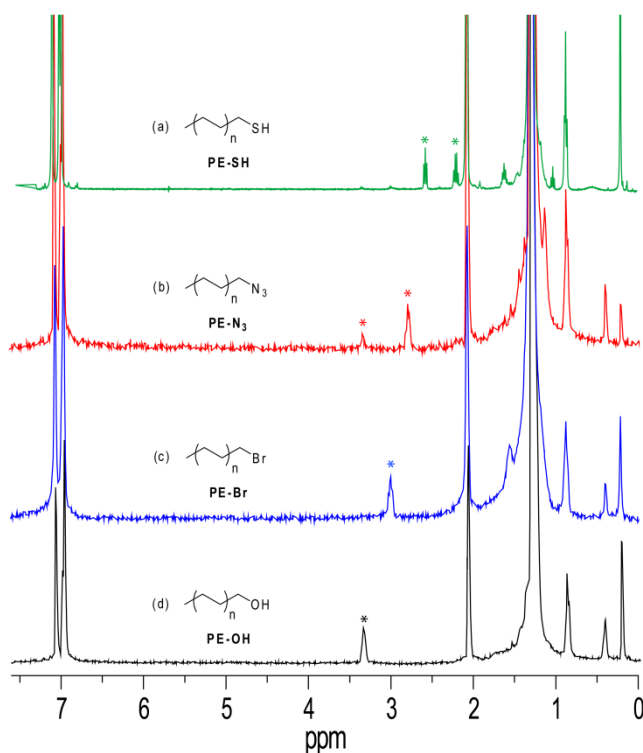
#### 4.2.4.1. Espectroscopia RMN

Los espectros de RMN de protón de los distintos polietilenos funcionalizados muestran señales características del PE de partida (PE-OH), como son el CH<sub>3</sub> a 0.91 ppm y los metilenos de la unidad repetitiva a 1.35 ppm (Figura 34). Los protones metilénicos adyacentes al átomo de bromo en PE-Br se desplazan de 3.01 a 2.78 ppm tras la conversión del bromo terminal en un grupo azida. El PE-Br es muy inestable por lo que durante su conversión a azida hay una parte que revierte a alcohol. Por otra parte, la conversión del bromo en un grupo tiol provoca el desplazamiento de los protones metilénicos contiguos al bromo de 3.01 a 2.23 y 2.60 ppm y la aparición de una nueva señal a 1.07 ppm correspondiente al hidrógeno del grupo tiol.

No se detecta la formación de alquenos terminales por eliminación de H<sub>β</sub> caracterizada por la presencia de protones vinílicos entre 4.90-5.70 ppm y de los metilenos adyacentes a 1.95 ppm.<sup>216</sup>

---

<sup>216</sup> J. Mazzolini, I. Mokthari, R. Briquel, O. Boyron, F. Delolme, V. Monteil, D. Bertin, D. Gígenes, F. D'Agosto, C. Boisson, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7495.



**Figura 34.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de PE-OH, PE-Br, PE- $\text{N}_3$  y PE-SH registrados en tolueno- $\text{d}^6$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . El asterisco indica los protones metilénicos unidos a los distintos heteroátomos.

#### 4.2.4.2. Espectroscopia FTIR

En la figura 35 se comparan los espectros FTIR de PE-SH y PE- $\text{N}_3$  con el PE-OH de partida con el fin de confirmar la funcionalización de los grupos terminales. En todos los espectros pueden apreciarse las bandas características del PE, incluyendo las tensiones simétrica y antisimétrica C-H de los grupos metilénicos a  $2922$  y  $2849\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, las deformaciones de dichos grupos a  $1472/1463\text{ cm}^{-1}$  y la flexión de balanceo a  $730/718\text{ cm}^{-1}$ , desdobladas todas ellas debido a la cristalinidad del PE. El éxito de la reacción de sustitución del bromo por la azida terminal queda claramente confirmado por la aparición de una banda intensa a  $2100\text{ cm}^{-1}$  típica del grupo azida. En el caso del PE-SH, las bandas vibracionales características tanto del enlace C-S como

de los grupos tiol terminales son débiles en IR y muy difíciles de detectar a tan bajas concentraciones. Sin embargo, la desaparición de la banda ancha e intensa situada entre los 3600-3150  $\text{cm}^{-1}$  (tensión del grupo OH) presente en PE-OH así como de la banda de deformación del enlace C-OH (1060  $\text{cm}^{-1}$ ) son una clara evidencia de que se ha llevado a cabo la modificación satisfactoriamente en ambos casos.

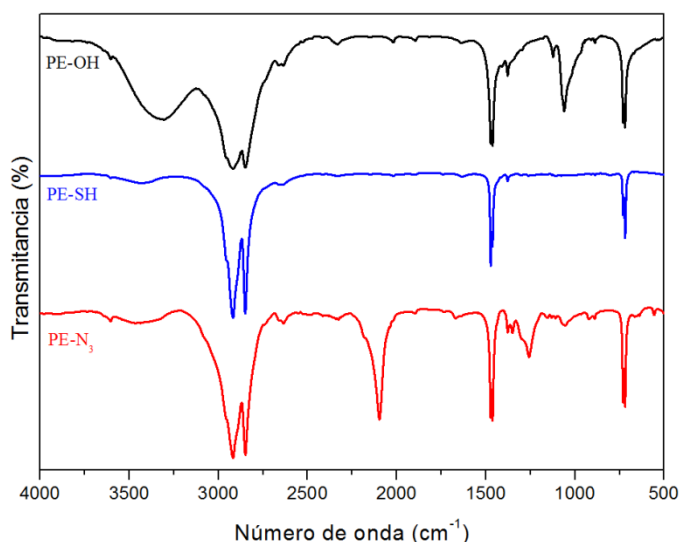
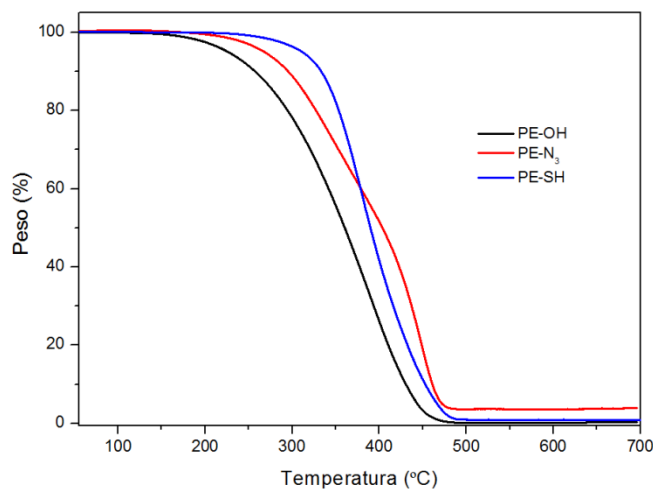


Figura 35. Espectros de FTIR de PE-OH y sus derivados PE-SH, PE-N<sub>3</sub>.

#### 4.2.4.3. Análisis termogravimétrico

Las curvas integrales de pérdida de peso del polietileno funcionalizado con grupos azida o tiol terminales, así como del polietileno de partida, PE-OH, se representan en la figura 36. Si bien la degradación térmica comienza en todos los casos a temperaturas superiores a los 100 °C, las temperaturas de máxima velocidad de degradación de PE-N<sub>3</sub> y PE-SH son ligeramente superiores a las del polietileno de partida. Los procesos de degradación tuvieron lugar en un único paso para PE-OH y PE-SH, sin embargo, en el caso de PE-N<sub>3</sub> el proceso de degradación tuvo lugar en dos pasos.

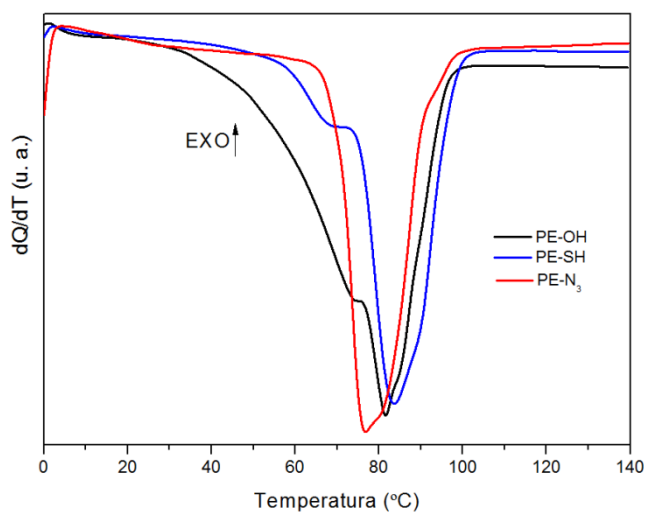


**Figura 36.** Curvas integrales de pérdida de peso de PE-OH, PE-N<sub>3</sub> y PE-SH. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.4.4. Calorimetría diferencial de barrido

Las propiedades térmicas de PE-OH, PE-N<sub>3</sub> y PE-SH se estudiaron por DSC. Tras mantener las muestras a una temperatura de 140 °C durante 5 minutos para borrar la historia térmica, se procedió a un enfriamiento a 10 °C min<sup>-1</sup> observando durante este ciclo de enfriamiento el proceso de cristalización desde el fundido. Tras la cristalización completa de los materiales, se procedió al calentamiento de las muestras desde 0 °C hasta 140 °C a una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup>, obteniendo de este modo las endotermas de fusión de los materiales (Figura 37).

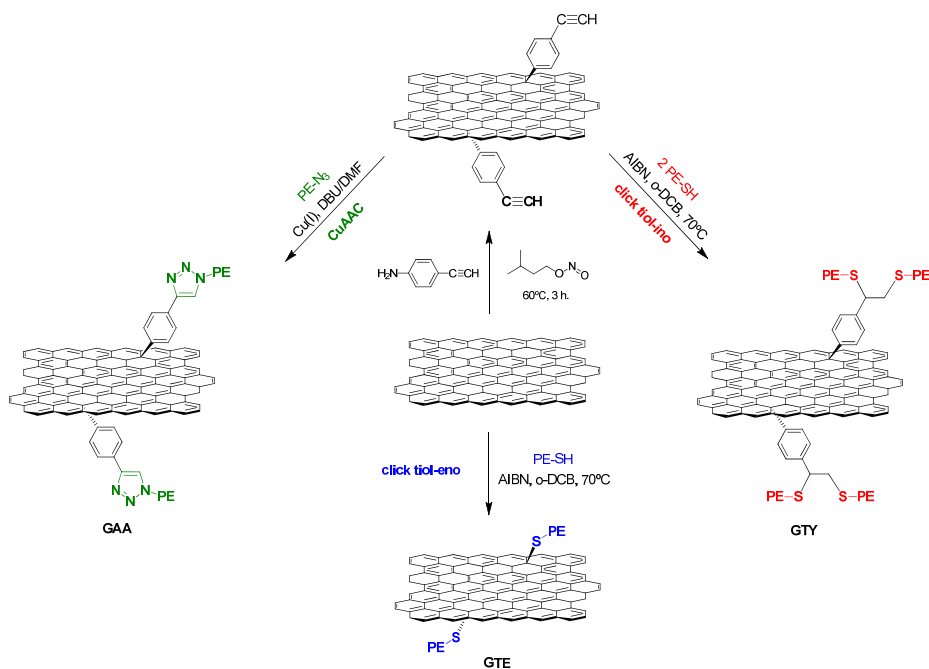
Se observó que la temperatura de fusión,  $T_m$ , es ligeramente superior para PE-SH y ligeramente inferior para PE-N<sub>3</sub> respecto del polietileno de partida. Asimismo, las endotermas de fusión para los polietilenos funcionalizados con azidas y tioles son más estrechas que para el PE-OH, lo que indica una distribución de tamaños cristalinos más estrecha debido a una distribución de cadenas más homogénea tras la modificación del grupo terminal.



**Figura 37.** Termogramas para PE-OH, PE-N<sub>3</sub> y PE-SH: fusión a una velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.5. Modificación de grafeno con PE mediante química click

A continuación se describen las estrategias sintéticas empleadas para la unión de los materiales preparados en los apartados anteriores (4.2.2 y 4.2.4.). Los protocolos empleados se muestran en el Esquema 16.



**Esquema 16.** Procedimientos sintéticos empleados para modificar grafeno con cadenas cortas de PE.

**Método 1: CuAAC.** Esta reacción implica la cicloadición catalizada por cobre entre un grupo alquino y otro azida, proporcionados por el grafeno<sup>217</sup> y el polímero respectivamente, como se detalló anteriormente. Una mezcla de grafeno funcionalizado con grupos alquino (200 mg) y DMF (75 mL) se trató con ultrasonidos hasta alcanzar una óptima suspensión y posteriormente se añadieron el polietileno funcionalizado con azida (232 mg, 0.50 mmol), CuI (190 mg, 1.00 mmol) y DBU (7.6 g, 50.00 mmol). La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno a 60 °C durante 24 h. Después de dejar enfriar a temperatura ambiente, la mezcla se diluyó con 200 mL de THF, se trató con ultrasonidos durante 5 minutos y se filtró a través de una membrana de 200 nm de PTFE. El producto se lavó con THF (5x100 mL), metanol, disolución acuosa de hidróxido amónico (28%), agua, metanol y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1x100 mL cada uno). Finalmente se secó a vacío toda la noche. El producto se denominó GAA.

<sup>217</sup> M. Castelaín, P. S. Shuttleworth, C. Marco, G. Ellis, H. J. Salavagione, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 16806.

Método 2: *Reacciones de acoplamiento tiol-eno.* Este procedimiento utiliza grafeno puro como un alqueno hiper-conjugado y PE con un grupo tiol terminal. Sobre una disolución de 0.5 g de PE-SH en 50 mL de o-DCB anhidro se añadió un iniciador térmico (AIBN 1.72 g, 0.01 mol) y grafeno (0.5 g) bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a 70 °C y se mantuvo con agitación toda la noche. El producto sólido se filtró y lavó con abundantes cantidades de metanol y tolueno caliente para eliminar el exceso de iniciador y polímero sin reaccionar, respectivamente. Se realizó una extracción con soxhlet en tolueno caliente con el fin de eliminar restos de polímero libre, pero no se observó ninguna diferencia después de la extracción. El producto se denominó GTE.

Método 3: *Reacciones de acoplamiento tiol-ino.* Este procedimiento utiliza el mismo polímero que el método 2 y el grafeno modificado con grupos alquino del método 1. Para la reacción click, el iniciador AIBN (1.72 g, 0.01 mol) y el grafeno modificado (0.25 g) se añadieron a una disolución de PE-SH (0.5 g) en 50 mL de o-DCB anhidro bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a 70 °C durante toda la noche. El producto sólido se recogió mediante filtración y se lavó con metanol y tolueno caliente para eliminar el exceso de iniciador y el polímero sin reaccionar, respetivamente. El producto se denominó GTY.

#### **4.2.5.1. Comparación entre las distintas estrategias**

Cabe señalar que mientras el acoplamiento tiol-eno se produce directamente en la superficie del grafeno, las otras reacciones click necesitan una modificación previa de la superficie del grafeno con grupos alquino. Independientemente del origen del grafeno o las condiciones de reacción, todas las reacciones click transcurren con buenos rendimientos y las cadenas de PE se injertaron satisfactoriamente en la superficie del grafeno. A continuación se utilizan distintas técnicas espectroscópicas y térmicas para determinar los porcentajes de modificación e influencia en las propiedades del material modificado.

#### 4.2.5.2. Espectroscopia RMN

El producto de la reacción tiol-ino, GTY, fue el único que presentó la suficiente solubilidad como para poder ser analizado por espectroscopia RMN. Esta reacción permite la introducción de dos cadenas de polímero por grupo funcional alquino, produciéndose un incremento en la concentración final de polímero y por tanto, un aumento en la solubilidad del producto.

El espectro de RMN de protón de PE-SH (Figura 38) presenta un triplete a 1.07 ppm que se corresponde con el hidrógeno del grupo tiol. Dicho triplete desaparece tras la reacción click tiol-ino, y da lugar a dos nuevas señales que pueden observarse en el espectro de GTY: un multiplete que integra por 4H en torno a 6.63-6.61 ppm característico del anillo aromático del grupo alquino unido al grafeno; y un triplete que integra por 1H a 2.42 ppm y que puede asignarse al hidrógeno del carbono unido directamente al anillo aromático ( $H_A$ ). Esto representa una señal inequívoca de que la reacción de acoplamiento tiol-ino ha tenido lugar.

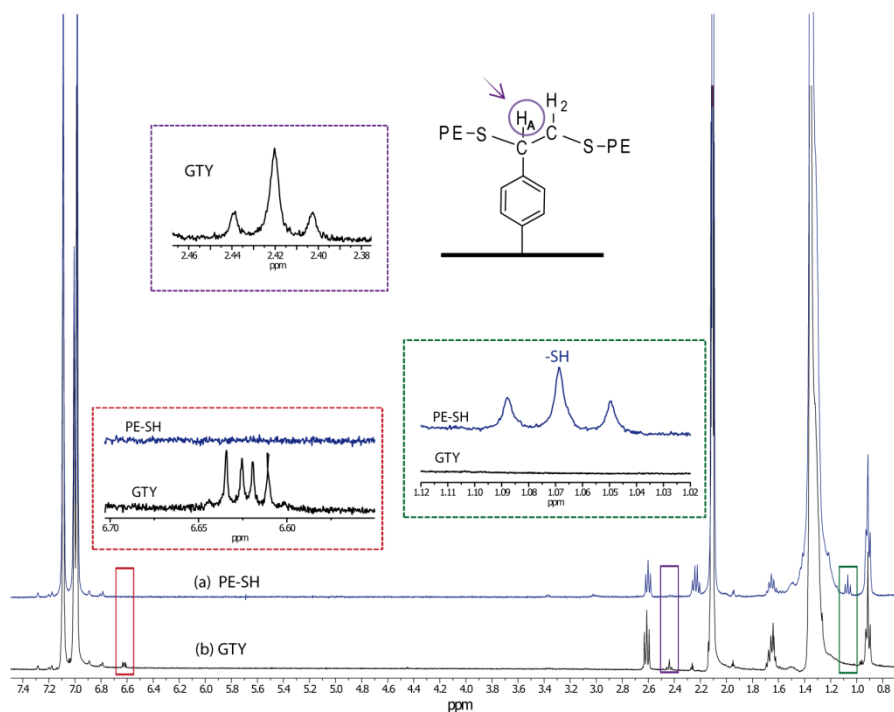
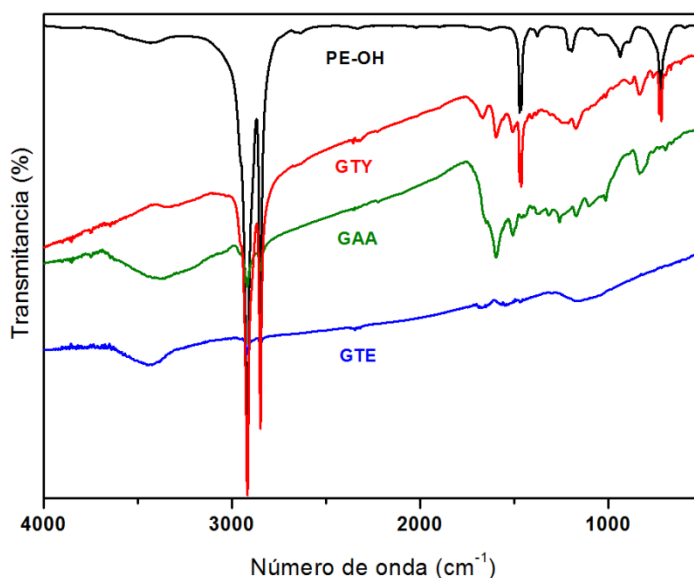


Figura 38. Espectros de  $^1\text{H-RMN}$  de PE-SH y GTY registrados en tolueno- $d^8$  a 80 °C.

### 4.2.5.3. Espectroscopia FTIR

Aunque los productos obtenidos son polvos de color negro o marrón oscuro debido a su alto contenido en grafeno, los espectros de infrarrojo de GAA, GTE y GTY muestran claramente las bandas características de PE (Figura 39).



**Figura 39.** Espectros FTIR de PE-OH y de los productos de las reacciones click: GAA (CuAAC), GTE (tiol-eno) y GTY (tiol-ino).

El producto GTY presenta claramente todas las vibraciones características del PE incluyendo los dobletes a  $1472/1463\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2$  deformación) y a  $730/718\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2$  balanceo) y las tensiones simétrica y antisimétrica C-H de los grupos metilénicos a  $2922$  y  $2849\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. En el caso de los productos GTE y GAA sólo se pudieron detectar las bandas más intensas del PE asociadas con los C-H. Además, los espectros FTIR de los productos GTY y GAA muestran varias bandas adicionales a  $1660$ ,  $1598$ ,  $1506$  y  $830\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los grupos aromáticos del grafeno modificado con grupos alquino (Figura 39).

Las diferencias de intensidad en las bandas de PE en los productos se pueden atribuir a las distintas relaciones de concentración grafeno/PE

obtenidas por las diferentes rutas sintéticas. Como se mencionó anteriormente, la reacción tiol-ino permite la introducción de dos cadenas de polímero por grupo funcional alquino, lo que provoca un incremento en la concentración final de polímero. Por el contrario, el hecho de que la reacción tiol-eno se produzca en la superficie del grafeno sin modificar hace que el grado de modificación sea menor debido a los impedimentos estéricos.<sup>218,219</sup> Finalmente, el caso de GAA es intermedio entre los otros dos, ya que la reacción no ocurre directamente en la superficie del grafeno pero sólo permite la introducción de una cadena de PE por grupo funcional alquino en el grafeno.

Esta hipótesis queda confirmada por los resultados de TGA como se muestra a continuación.

#### 4.2.5.4. Análisis termogravimétrico

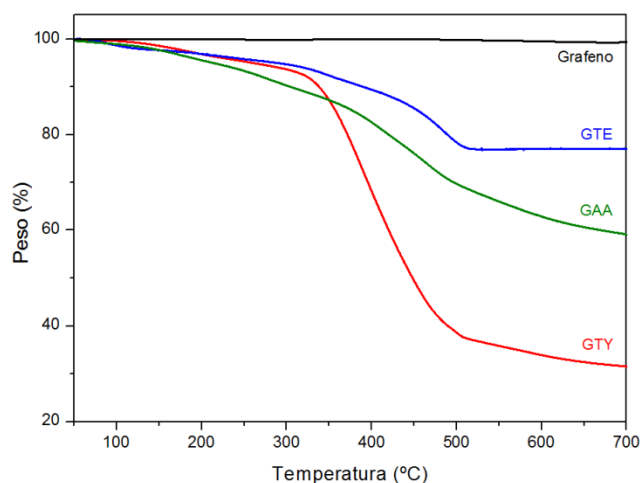
Con el fin de estimar el grado de funcionalización de cada muestra y su estabilidad térmica, se llevaron a cabo medidas de TGA (Figura 40). En las gráficas obtenidas se puede observar un comportamiento muy diferente en función del procedimiento de modificación química. Por debajo de los 250 °C se observa que tanto GAA, GTE como GTY experimentan una pérdida de volátiles, en torno a un 4-5% en peso, procedentes de sus respectivas reacciones. En los tres casos la degradación de los productos comienza a 350-360 °C; sin embargo, la pérdida de peso que se alcanza a 700 °C es distinta: 18, 38 y 64% para GTE, GAA y GTY, respectivamente.

Debido a que en los termogramas dinámicos el peso no alcanza valores constantes (especialmente en GTY y GAA), se realizó una isoterma TGA a 650 °C para verificar los valores de pérdida de peso, obteniéndose 23, 41 y 70% para GTE, GAA y GTY, respectivamente (Figura 41). Aunque los valores observados fueron ligeramente más elevados que los obtenidos por métodos dinámicos, la variación en función del tipo de modificación química empleada es la misma. Estos resultados claramente indican que aunque el número de grupos funcionales a modificar se mantiene constante, la reacción click de tipo tiol-ino es la que permite incorporar mayor cantidad de polímero, concretamente, dos cadenas poliméricas por grupo alquino.

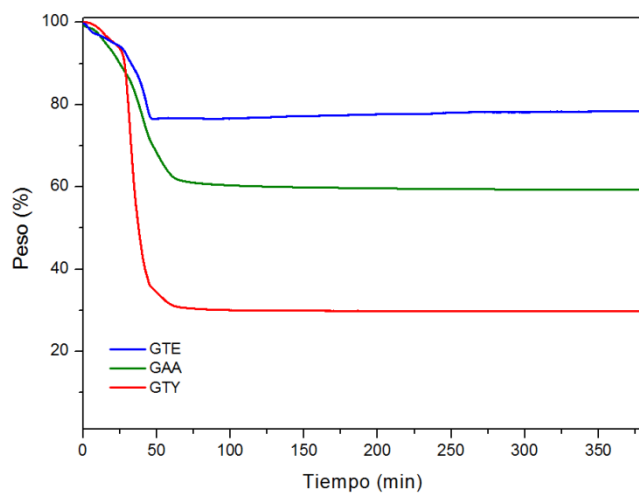
---

<sup>218</sup> A. B. Lowe, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 17.

<sup>219</sup> C. E. Hoyle, C. N. Bowman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1540.



**Figura 40.** Curvas integrales de pérdida de peso correspondientes al grafeno y los productos de las reacciones click: CuAAC (GAA), tiol-eno (GTE) y tiol-ino (GTY).



**Figura 41.** Curvas integrales de pérdida de peso en condiciones isoterma (650 °C) de GAA, GTE y GTY.

Con los datos obtenidos de las curvas TGA podemos estimar aproximadamente el grado de funcionalización alcanzado para cada reacción. En el caso de GTE, el cálculo es simple ya que el PE se une directamente a la superficie del grafeno, obteniéndose un grado de funcionalización de una cadena de PE por 180 átomos de carbono. Para los otros dos productos (GAA y

GTY), la reacción tiene lugar sobre los grupos alquino del grafeno modificado, por lo que se deben considerar otros aspectos, como el grado de funcionalización del grafeno modificado con alquinos y el punto donde ocurre la ruptura del enlace que produce la eliminación de las cadenas de PE modificadas. En primer lugar, se ha determinado mediante TGA que el grafeno modificado con alquinos tiene una pérdida de masa de alrededor del 20% en peso (2.5 mmol por gramo).<sup>217</sup> Utilizando los datos de la TGA, la masa molar del carbono ( $12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y del grupo alquino modificante ( $92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) podemos estimar que la pérdida de peso corresponde a la incorporación de aproximadamente un grupo funcional por cada 34 átomos de carbono. Por tanto, es razonable suponer que tenemos una alta concentración de grupos alquino disponibles para reaccionar con las cadenas de PE. En segundo lugar, de las medidas de TGA podemos concluir que los grupos modificantes se eliminan en un único proceso, y asumir que esto representa la ruptura del enlace del carbono directamente unido a la superficie del grafeno; ya que de ocurrir de manera diferente, las curvas de TGA deberían mostrar algún otro proceso.

Así, en el caso de GAA, observamos que el PE constituye el 75% de la masa (el otro 25% proviene del benceno y del anillo de triazol que conecta el grafeno y el PE), el cual corresponde con 0.64-0.67 mmol de PE unido (ver Esquema 16). Ya que un mol de PE reacciona con un mol de alquino podemos estimar que aproximadamente uno de cada tres grupos alquino se ha unido mediante reacción click a la cadena de PE (fracción de alquino que ha reaccionado = 0.32-0.37). En el caso de GTY, el PE corresponde al 90% de la masa total perdida. Esto equivale a 1.31-1.37 mmol. En esta reacción un grupo alquino reacciona con dos cadenas de PE y la fracción de grupos alquino que han reaccionado es casi idéntica al valor obtenido en el caso previo (0.33-0.36). Sin embargo, la cantidad de polímero es mucho mayor porque cada grupo alquino reacciona con dos cadenas de polímero.

#### 4.2.5.5. Espectroscopia Raman

Los productos fueron también caracterizados mediante espectroscopia Raman (Figura 42). El grafeno puro muestra las bandas típicas D ( $1348 \text{ cm}^{-1}$ ), G ( $1589 \text{ cm}^{-1}$ ), 2D ( $2697 \text{ cm}^{-1}$ ) y D+G ( $2938 \text{ cm}^{-1}$ ). En el caso del producto GTE se observan las mismas bandas que para el grafeno de partida pero con

diferencias en la intensidad y anchura de las mismas. Sin embargo, los productos GAA y GTY muestran una gran fluorescencia debido a la presencia del anillo aromático, lo que dificulta su interpretación y hace necesaria una corrección de la línea base de los espectros.

La relación de intensidades D/G constituye una poderosa herramienta para determinar el grado de modificación covalente de la superficie del grafeno, ya que la banda D está directamente relacionada con la calidad de la red  $sp^2$  del grafeno (Figura 42c).<sup>196, 220, 221</sup> Dicha relación se ha calculado para cada muestra mediante deconvolución de la banda formada por el solapamiento de las bandas D y G, utilizando un ajuste gaussiana-lorentziana (con un 90% de lorentziana). En la figura 42c se observa que el número de defectos  $sp^3$  no aumenta considerablemente para ninguna de las muestras con respecto al grafeno de partida, ya que el grafeno comercial del que se parte es altamente defectuoso. De hecho, su relación D/G es algo elevada, característico de un material defectuoso, y su anchura a media altura (FWMH = 112) sugiere que tiene un tamaño de partícula pequeño por lo que puede considerarse como nanografeno.<sup>222</sup> Este nanografeno presenta una alta contribución de los bordes, los cuales pueden actuar como puntos preferentes para sufrir ataques de radicales. De hecho cuando se hace reaccionar con polímeros, estos tienden a unirse a dichos bordes reactivos, razón por la cual la intensidad de la banda D no cambia mucho después de la reacción.

Sin embargo, tras las distintas modificaciones, el “FWMH” de la banda D se incrementó notablemente, llegando a ser más del doble que en el grafeno puro (Figura 42c y 42d). Estos datos sugieren que el carácter del enlace C-C es similar al del grafeno inicial, mientras que el aumento del desorden implícito debido al aumento en FWMH (42d) puede surgir de la tensión generada al unir las cadenas de polímero.<sup>223,224</sup>

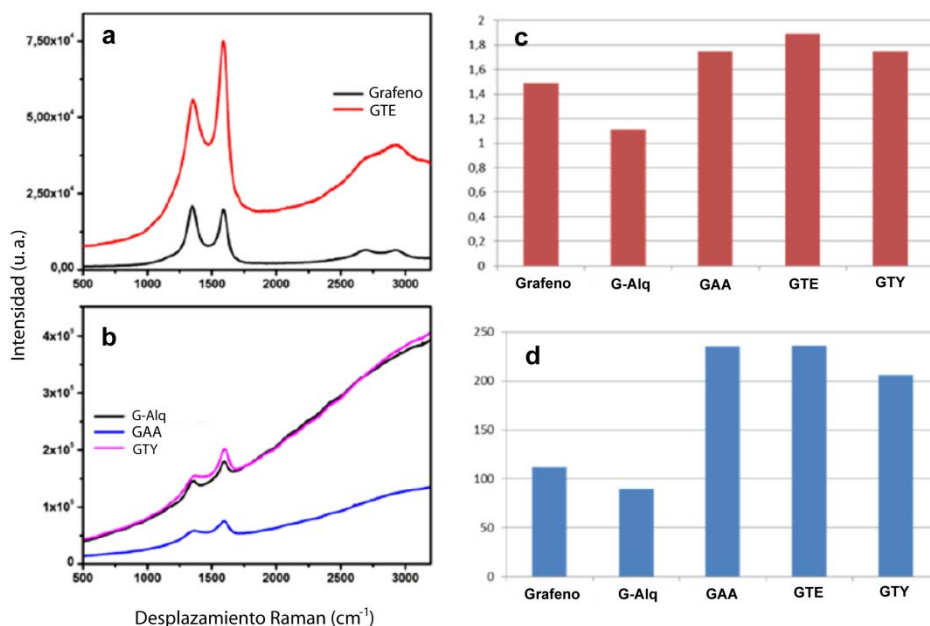
<sup>220</sup> S. Sarkar, E. Bekyarova, R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 673.

<sup>221</sup> S. Bian, A. M. Scott, Y. Cao, Y. Liang, S. Osuna, K. N. Houk, A. B. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9240.

<sup>222</sup> A. C. Ferrari, *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 47.

<sup>223</sup> E. H. Martins Ferreira, M. V. O. Moutinho, F. Stavale, M. M. Lucchese, R. B. Capaz, C. A. Achete, A. Jorio, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *82*, 125429/1.

<sup>224</sup> A. Jorio, E. H. Martins-Ferreira, I. G. Cançado, C. A. Achete, R. B. Capaz, *Measuring disorder in graphene with Raman spectroscopy. In Physics and applications of graphene-Experiments*; Rijeka, Croatia: Intech, **2011**.



**Figura 42.** (a) Espectros Raman del grafeno y de GTE; (b) Espectros Raman de G-Alq, GAA y GTY; (c) Relación de intensidades D/G; (d) Variación de FWHM.

#### 4.2.5.6. Conductividad eléctrica

Con respecto a las propiedades eléctricas de los productos, se observó que la conductividad eléctrica del producto GTE era relativamente alta. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Raman que sugieren que la concentración de defectos no aumentó significativamente después de la modificación. El valor de la conductividad era de  $12.6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente la mitad del valor del grafeno de partida (Tabla 2).

En el caso de los productos obtenidos a partir de G-Alq los valores de conductividad son mucho menores,  $1.52 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para GTY y  $3.35 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para GAA. La razón es que el material de partida, el grafeno modificado con grupos alquino, presenta un valor de conductividad bajo ( $6.3 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). A su vez, el bajo valor que presenta GTY puede deberse a la mayor cantidad de polímero que recubre la superficie de grafeno lo que impide los saltos electrónicos entre sus láminas. Otra posible explicación es que el ataque directo de los radicales tiol a la red de grafeno provoque defectos adicionales, aunque

esta opción es menos probable debido a la baja reactividad intrínseca de los alquenos conjugados.<sup>152</sup> De hecho, los resultados obtenidos por Raman son suficientes para descartar esta última posibilidad (Figura 42b). No obstante, los valores de conductividad se encuentran en el mismo orden de magnitud y están claramente influenciados por la calidad del grafeno de partida.

**Tabla 2.** Valores de la conductividad eléctrica del grafeno, G-Alq y los productos de las reacciones click.

Muestra	Conductividad eléctrica / S·cm <sup>-1</sup>
<b>Grafeno</b>	~ 25
<b>G-Alq</b>	6.30 x 10 <sup>-4</sup>
<b>GAA</b>	3.35 x 10 <sup>-4</sup>
<b>GTE</b>	12.6
<b>GTY</b>	1.52 x 10 <sup>-4</sup>

#### 4.2.6. Preparación de nanocompuestos de grafeno/HDPE: Efecto de la estrategia química empleada

Como se comentó anteriormente, el objetivo final de este capítulo es la incorporación efectiva de grafeno en HDPE. Con ese fin, se prepararon nanocompuestos de HDPE con GAA, GTE y GTY utilizando el mismo protocolo. Asimismo, se preparó un nanocompuesto de HDPE y grafeno comercial (sin ningún tratamiento químico) que se usó como control. Los nanocompuestos se prepararon mezclando 200 mg de grafeno (G) o grafeno modificado (GAA, GTE o GTY) con 200 mg de PE-OH en 20 mL de xileno caliente (90 °C) con agitación fuerte. Posteriormente las mezclas se precipitaron en metanol, se filtraron, se lavaron con metanol y seguidamente se secaron a vacío. Las muestras se denominaron GAA/PE-OH, GTE/PE-OH y GTY/PE-OH, respectivamente.

Estas mezclas, con una composición grafeno/polímero de aproximadamente 50/50, fueron posteriormente utilizadas como refuerzo para nanocompuestos con HDPE. Para ello, todas las cargas se mezclaron con HDPE en xileno para obtener nanocompuestos con un contenido final de carga de ~1%. Las mezclas se precipitaron en metanol y se secaron a vacío. Las

muestras se denominaron G-HDPE, GAA-HDPE, GTE-HDPE y GTY-HDPE. Finalmente, se prepararon películas de todos los nanocompuestos por prensado a 140 °C y una presión de 100 bar, para estudiar sus propiedades. Los nanocompuestos se prepararon mediante la aplicación de un protocolo que puede ser definido como un "gradiente de interfase" (Figura 43), donde el polímero de cadena corta actúa como compatibilizante entre el polietileno de alta densidad (HDPE) y el grafeno. Se optó por el empleo de esta estrategia después de que los intentos iniciales de mezcla directa de los productos de las reacciones click con HDPE no produjeran cambios en las propiedades de interés estudiadas.

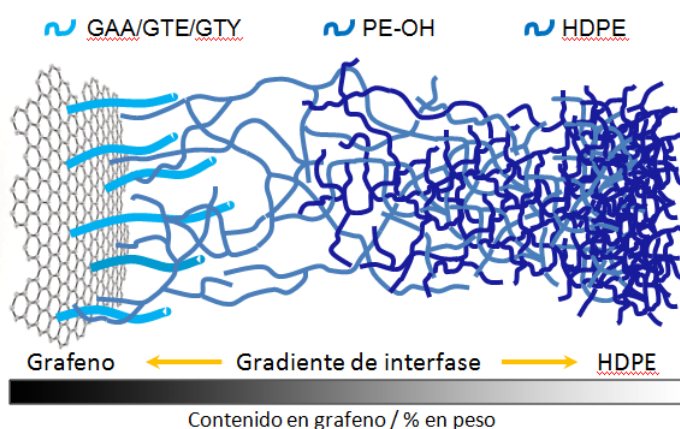
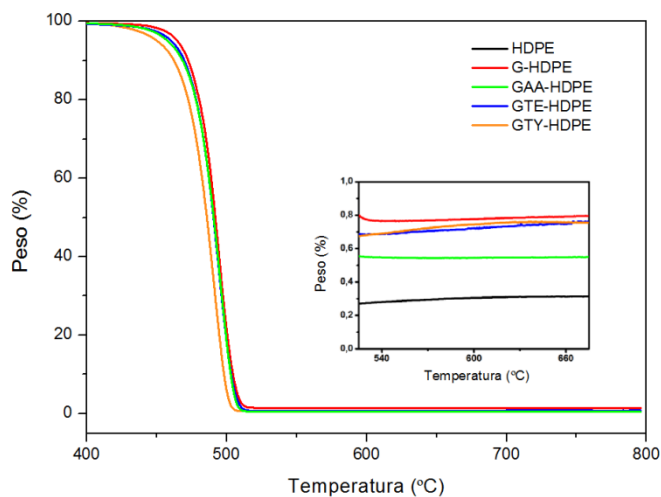


Figura 43. Representación esquemática de la metodología de gradiente de interfase para nanocompuestos.

#### 4.2.6.1. Análisis termogravimétrico

Puesto que el procedimiento se basa en dos etapas que consisten en disolución-precipitación, se puede producir una pérdida de material, por lo que la composición final de los nanocompuestos se determinó por TGA a partir de la masa remanente a 800 °C, una temperatura a la que los materiales poliméricos se eliminan por completo (Figura 44).



**Figura 44.** Curvas integrales de pérdida de peso de HDPE y sus nanocompuestos con grafeno. La imagen insertada en la gráfica muestra una ampliación de la región donde el polímero ha sido completamente eliminado, lo que permite estimar el contenido en grafeno de la ceniza.

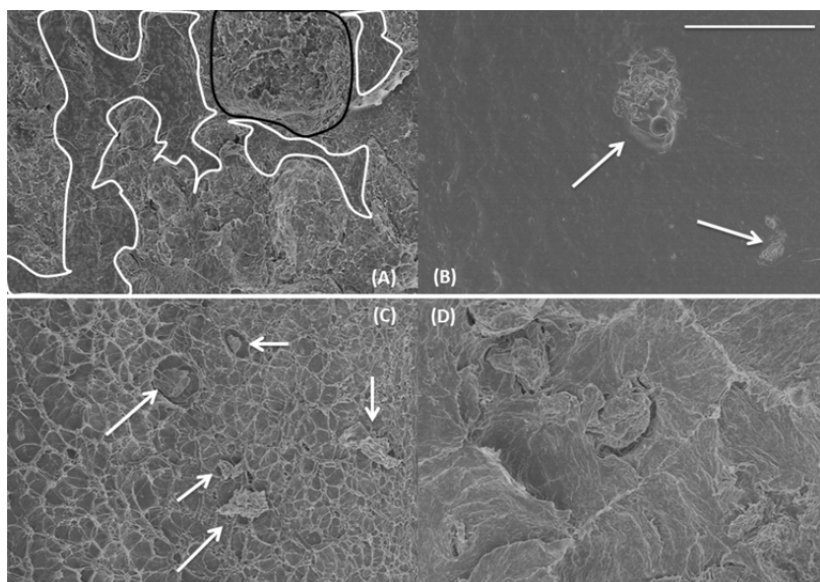
Todas las curvas muestran el mismo comportamiento a excepción de los nanocompuestos reforzados con GTY que parecen algo más inestables. Si se examinan detenidamente dichas curvas es posible estimar la cantidad de grafeno presente en los nanocompuestos tras la completa eliminación del polímero en cada muestra (Tabla 3). Este contenido es similar para todos los productos (aproximadamente 0.75-0.8% en peso) menos para GAA-HDPE que es inferior.

**Tabla 3.** Contenido en grafeno de los nanocompuestos grafeno/HDPE tras su calentamiento a 650 °C.

Muestra	Contenido en grafeno (% en peso)
<b>G-HDPE</b>	0.79
<b>GAA-HDPE</b>	0.56
<b>GTE-HDPE</b>	0.74
<b>GTY-HDPE</b>	0.75

#### 4.2.6.2. Microscopía electrónica de barrido

Con el fin de determinar el grado de dispersión de la nanocarga en la matriz de HDPE, se inspeccionaron las muestras mediante SEM. La Figura 45 muestra las imágenes SEM de las superficies producidas por fractura a baja temperatura de las muestras enumeradas en la Tabla 3. La muestra de referencia, G-HDPE, era algo heterogénea, con regiones compuestas de polímero puro (delimitada con líneas blancas) junto con regiones donde el grafeno se encuentra mejor disperso, y regiones con agregados (línea negra). En las muestras en las que se utilizó grafeno funcionalizado los resultados son muy diferentes. Mientras que las muestras que emplean GTY y GAA muestran grandes agregados de grafeno (indicados con flechas), en la muestra GTE-HDPE (Figura 45D) las láminas de grafeno parecen estar bien dispersas en la matriz de polímero en toda la zona analizada.



**Figura 45.** Microfotografías SEM de (A) G-HDPE, (B) GTY-HDPE, (C) GAA-HDPE y (D) GTE-HDPE. La barra de escala que se muestra en la parte B se aplica a todas las muestras y corresponde a 20  $\mu\text{m}$ .

El éxito en la preparación de nanocompuestos poliméricos basados en grafeno con propiedades mejoradas depende del grado de dispersión de la carga en la matriz polimérica y de la fuerza de la interfase. Esta es la razón por la que se emplearon tres procedimientos químicos diferentes para mejorar la interfase grafeno/HDPE. Sin embargo, los resultados obtenidos son opuestos a los esperados, ya que las muestras con peor dispersión son aquellas en las que la concentración de PE en el grafeno es mayor. Se esperaba que a mayor grado de modificación del grafeno con PE, mayor sería la compatibilización con la matriz polimérica. De hecho, este es uno de motivos por los que se utiliza la modificación covalente del grafeno, para proporcionar funcionalidades capaces de interactuar con otros grupos conduciendo a una mejor incorporación del grafeno en sistemas multicomponentes, aunque esto presente el inconveniente del deterioro de la integridad estructural de la red  $sp^2$  del grafeno. Considerando los resultados mostrados en las figuras 42 y 45, se espera que las mejoras en las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas sólo se produzcan en el caso del grafeno modificado por acoplamiento tiol-eno (GTE-HDPE).

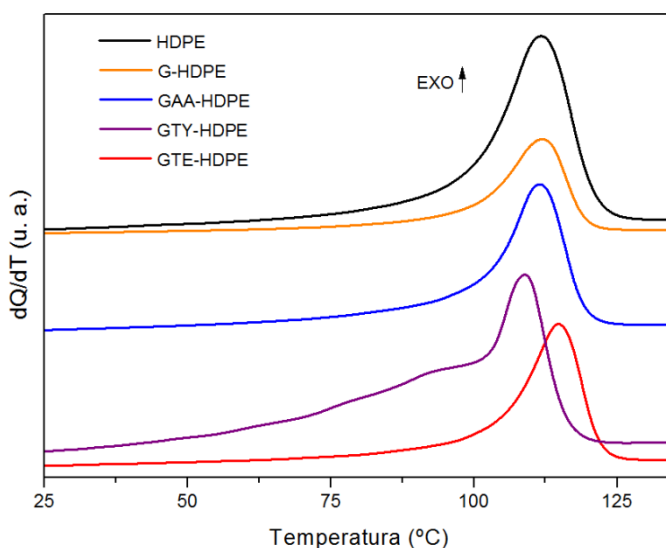
#### 4.2.6.3. Calorimetría diferencial de barrido

En la figura 46 se representan los termogramas correspondientes a todos los nanocompuestos y al HDPE puro. El comportamiento de dichas curvas varía en función de la química utilizada para funcionalizar el grafeno. La temperatura de cristalización ( $T_c$ ) de GTE-HDPE es 5 °C superior a la del resto debido a la presencia de la carga, que dificulta la formación de cristales. El resto de productos muestran una temperatura de cristalización similar a la del HDPE puro. Los valores de cristalinidad se obtienen de dividir la entalpía de cristalización de los nanocompuestos obtenidos a partir de las curvas de DSC (corregida respecto del contenido en HDPE) por el valor de HDPE 100% cristalino ( $286,2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ).<sup>225</sup> La entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ) de la muestra de referencia, G-HDPE, es muy parecida a la del HDPE, pero es menor en el caso de los productos de las reacciones click, sobre todo en el caso de GTY-HDPE (Tabla 4). De lo que se deduce que las muestras son menos cristalinas cuando se usa grafeno químicamente modificado con grupos alquino.

<sup>225</sup> B. Wunderlich, C. M. Cormier, *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Phys.* **1967**, 5, 987.

**Tabla 4.** Entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ) y grado de cristalinidad ( $X_c$ ) de los nanocompuestos grafeno/HDPE

Muestra	$\Delta H_c$ (J g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
<b>HDPE</b>	191.8	67.0
<b>G-HDPE</b>	189.8	66.3
<b>GAA-HDPE</b>	171.4	59.9
<b>GTE-HDPE</b>	172.0	60.1
<b>GTY-HDPE</b>	123.1	43.0



**Figura 46.** Termogramas de HDPE puro y sus nanocompuestos: cristalización desde el fundido a una velocidad de enfriamiento de 10°C min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.6.4. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos se analizaron mediante ensayos de tensión-deformación. El módulo de Young y el alargamiento a la rotura muestran un comportamiento muy interesante que depende de la modificación química utilizada para funcionalizar grafeno (Tabla 5). Respecto al módulo de Young, los valores obtenidos para los nanocompuestos fueron siempre inferiores a los del polímero de partida,

debido probablemente a la utilización de pequeñas cantidades de PE-OH de cadena corta añadidas como compatibilizante. Cabría también la posibilidad de que se produjese el efecto contrario ya que la introducción de dichas cadenas cortas podrían generar un poco de orden que conduciría a un mayor grado de cristalinidad, lo cual se traduce directamente en un aumento del módulo de Young. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la cristalinidad de los nanocompuestos es menor que la del HDPE puro.

Por otra parte, el efecto del grafeno en la variación del módulo de Young, se puede atribuir a la formación de agregados que provocan puntos de ruptura haciendo la muestra más frágil. De hecho las muestras en las que el grafeno no está bien disperso (GTY-HDPE y GAA-HDPE) mostraron valores menores que el polímero puro, e incluso inferiores a los de la muestra de control, G-HDPE. Con respecto al alargamiento a la rotura, se observa un efecto plastificante para todas las muestras que contienen grafeno modificado por vía click debido a la acción de la cadena corta de PE-OH que ayuda a compatibilizar la matriz de HDPE con el grafeno modificado covalentemente (Tabla 5), como demuestra el valor obtenido para PE-OH/HDPE. Sin embargo, debe señalarse que la muestra de control G-HDPE presenta una fuerte disminución de este parámetro, mientras que la muestra GTE-HDPE muestra el valor más alto de los nanocompuestos que contienen grafeno.

**Tabla 5.** Variación de las propiedades mecánicas de HDPE en sus nanocompuestos con grafeno

Muestra	Módulo de Young / MPa	Alargamiento a la rotura / %
<b>HDPE</b>	610 ± 30	535 ± 27
<b>PE-OH/HDPE</b>	369 ± 18	857 ± 53
<b>G-HDPE</b>	519 ± 26	218 ± 11
<b>GAA-HDPE</b>	477 ± 24	593 ± 30
<b>GTE-HDPE</b>	587 ± 29	703 ± 35
<b>GTY-HDPE</b>	272 ± 14	604 ± 30

#### 4.2.6.5. Conductividad eléctrica

Las propiedades relacionadas con el transporte de especies como electrones (conductividad eléctrica) o fonones (conductividad térmica) son

muy sensibles no sólo a la dispersión del grafeno en la matriz de polímero, sino también a la calidad de la red  $sp^2$  del grafeno empleado. Por dicho motivo se espera que los materiales preparados a partir de grafeno modificado químicamente presenten peores propiedades. A pesar del hecho de que todos los métodos utilizados en este trabajo se basan en la modificación covalente de grafeno, el grado de modificación es mayor para los productos GTY y GAA, que muestran una menor conductividad.

Después de la primera etapa de mezcla con PE-OH, sólo la muestra preparada con GTE conserva valores de conductividad razonables ( $9.6 \text{ S cm}^{-1}$ ) que podrían permitir su empleo como carga conductora en HDPE.

#### 4.2.6.6. Conductividad térmica

Por último, se evaluó la conductividad térmica de los nanocompuestos y los resultados se presentan en la Tabla 6. Como se muestra en la ecuación 6, la conductividad térmica depende de la difusividad térmica ( $\alpha$ ), de la densidad ( $\rho$ ) y del calor específico de los materiales ( $C_p$ ).

$$k = \rho \cdot C_p \cdot \alpha \quad (6)$$

En relación a la densidad, si consideramos que el contenido de refuerzo es muy bajo, podemos asumir que la densidad es constante para todas las muestras y usar el valor de densidad del HDPE ( $945 \text{ kg.m}^{-3}$ ).

**Tabla 6.** Variación de la conductividad térmica de HDPE en nanocompuestos con los distintos grafeno funcionalizados.

Muestra	$X_c / \%$	$C_p / \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		$\alpha / 10^7 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\text{K}^a / \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$
		expt	theor		
<b>HDPE</b>	67	$1.79 \pm 0.25$	1.85	1.97	0.34 (0.34)
<b>G-HDPE</b>	66.3	$1.89 \pm 0.15$	1.85	1.96	0.36 (0.34)
<b>GAA-HDPE</b>	59.9	$1.85 \pm 0.14$	1.88	1.76	0.32 (0.31)
<b>GTE-HDPE</b>	60.1	$1.85 \pm 0.15$	1.88	1.97	0.35 (0.35)
<b>GTY-HDPE</b>	43.0	$2.13 \pm 0.08$	1.94	1.50	0.32 (0.28)

<sup>a</sup> Los valores entre paréntesis corresponden a la conductividad térmica calculada a partir de los datos teóricos de  $C_p$ .

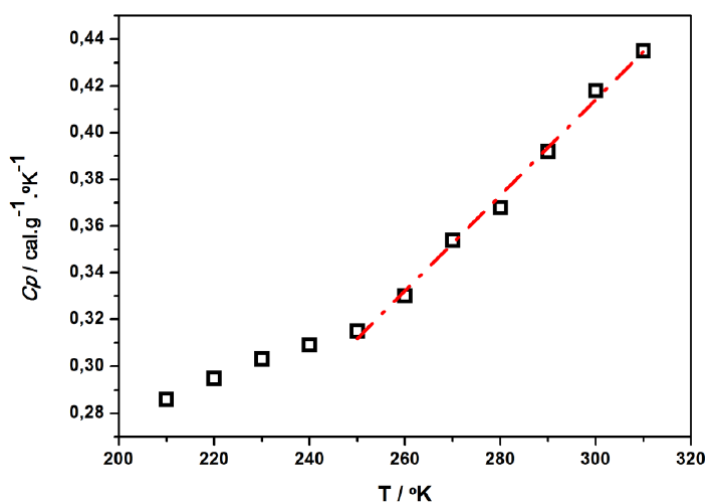
El calor específico ( $C_p$ ) depende de la cristalinidad de las muestras y se ha determinado experimentalmente usando DSC (Figura 46). Los valores de calor específico se calcularon como la suma de las contribuciones de las partes amorfa y cristalina de acuerdo con una serie de ecuaciones experimentales.<sup>226</sup> Esos valores se contrastaron con aquellos obtenidos de cálculos teóricos que relacionan el calor específico con la cristalinidad.

La ecuación 7 muestra la dependencia de  $C_p$  con la temperatura para la fase amorfa:

$$C_p = 0.3985 + 0.538 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (7)$$

Mientras que la variación de  $C_p$  con la temperatura para la fase cristalina viene dada por la ecuación 7 obtenida de la representación de los datos experimentales utilizados en la referencia 226 (Figura 47):

$$C_p = -0.201 + 2.05 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (7)$$



**Figura 47.** Representación de la variación de  $C_p$  con la temperatura para la fase cristalina del PE a partir de los datos de la referencia 127.

<sup>226</sup> B. Wunderlich, *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 1203.

Como puede verse en la tabla 6, existe una buena correlación entre los valores teóricos y experimentales, a excepción de la muestra GTY-HDPE, cuyo valor es un poco mayor de lo esperado.

Finalmente, los valores experimentales de difusividad térmica, obtenidos por el método de láser-flash, son muy similares en todos los casos.

Así, la conductividad térmica para los nanocompuestos no difiere mucho de la obtenida para el polímero de partida. Esta propiedad se comporta de manera diferente a otras propiedades estudiadas ya que mientras que para las muestras GAA-HDPE y GTY-HDPE no se observó ninguna mejoría con respecto al polímero, G-HDPE y GTE-HDPE son ligeramente mejores. Además, los cambios de las propiedades caen dentro del error experimental y una determinación exacta de la densidad podría conducir a una variación en estos valores. Los datos de la Tabla 6 indican que los resultados parecen ser independientes de la modificación química aplicada al grafeno. Sin embargo, las cantidades de grafeno utilizadas en este trabajo son demasiado bajas para permitir visualizar cambios en la conductividad térmica, ya que en este tipo de materiales sólo se obtienen mejoras sustanciales de esta propiedad con cantidades relativamente altas, del orden del 10-15% de grafeno.<sup>227</sup> En otras palabras, las mejoras en la conductividad térmica son más difíciles de conseguir que en la conductividad eléctrica o en las propiedades mecánicas, por lo que estos resultados se esperaban en cierto modo. En realidad, sólo una mínima parte del trabajo de investigación que versa sobre grafeno estudia la conductividad térmica y la mayoría de él está relacionado con su incorporación en resinas epoxi.<sup>227,228,229</sup>

#### **4.2.7. Preparación de nanocompuestos de grafeno/HDPE: Estudio de la concentración de grafeno en los nanocompuestos GTE-HDPE**

Como ya se mencionó anteriormente, tras la primera etapa de mezcla con PE-OH, sólo la muestra que contiene GTE presenta valores de conductividad razonables que podrían permitir su empleo como carga

---

<sup>227</sup> K. M. F. Shahil, A. A. Balandin, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 861.

<sup>228</sup> S. H. Song, K. H. Park, B. H. Kim, Y. W. Choi, G. H. Jun, D. J. Lee, B. S. Kong, K. W. Paik, S. Jeon, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 732.

<sup>229</sup> H. Wu, L. T. Drzal, *Carbon* **2012**, *50*, 1135.

conductora en HDPE. En contrapartida, la adición de PE-OH de bajo peso molecular produce un empeoramiento en las propiedades mecánicas.

Con el fin de averiguar la proporción óptima entre GTE y PEOH, que permita llegar a un compromiso entre las propiedades mecánicas y la conductividad, se prepararon mezclas con distintas concentraciones de ambos.

Las mezclas preparadas de PE-OH con distintas concentraciones de GTE (10, 20 y 50% en peso) se denominaron PE-GTE<sub>x</sub>, siendo x el porcentaje de GTE. Las propiedades térmicas de estos materiales se estudiaron por DSC y TGA, mientras que la conductividad eléctrica se midió mediante el método de las cuatro puntas.

La estabilidad térmica de todos los nanocompuestos es mejor que la del polímero puro en términos de la temperatura de inicio de la degradación y de la temperatura de máxima velocidad de degradación (Figura 48). De todos los nanocompuestos, PE-GTE<sub>50</sub> es el que tiene menor temperatura de inicio de la degradación térmica, posiblemente debido a su alto contenido en grafeno que cataliza la descomposición del polímero. La cantidad de material residual que aparece en las curvas integrales de pérdida de peso nos permite calcular el contenido real de grafeno, que en el caso de PE-GTE<sub>50</sub> es del 41%. Por lo tanto este valor debe ser considerado a la hora de preparar nanocompuestos con HDPE y determinar el contenido final de grafeno.

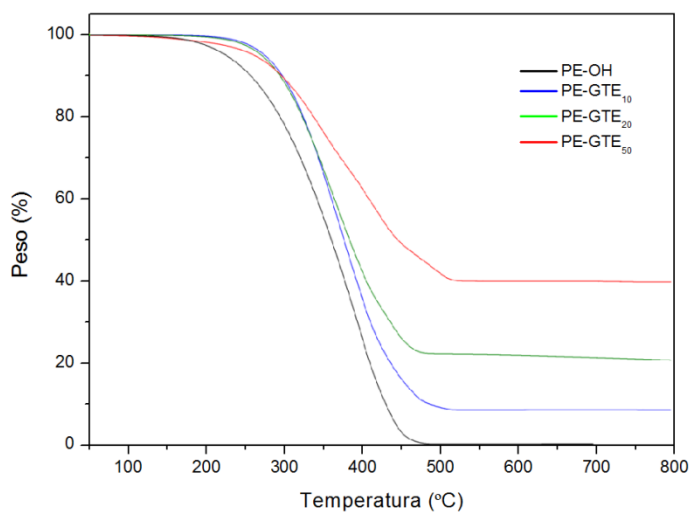
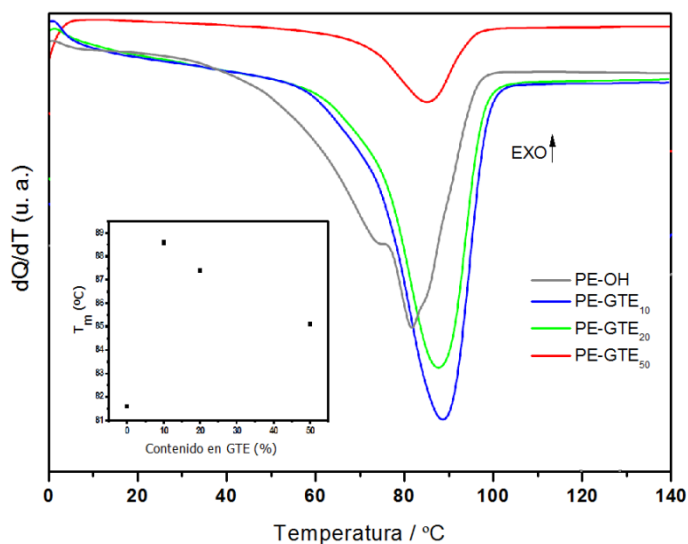


Figura 48. Curvas integrales de pérdida de peso para PE-OH, PE-GTE<sub>10</sub>, PE-GTE<sub>20</sub> y PE-GTE<sub>50</sub>.

En cuanto a las propiedades físicas de las mezclas, los resultados obtenidos por DSC muestran que todos los nanocompuestos tienen una endoterma de fusión más estrecha que la del polímero puro debido a la intensa purificación a la que se ven sometidos tras su proceso de preparación (disolución, precipitación y lavado) que provoca la pérdida de los fragmentos de menor peso molecular (Figura 49). Además, las temperaturas de fusión,  $T_m$ , disminuyen a medida que aumenta el contenido en GTE. Esto sugiere que cualquiera de las mezclas podría usarse como refuerzo en matrices de HDPE.

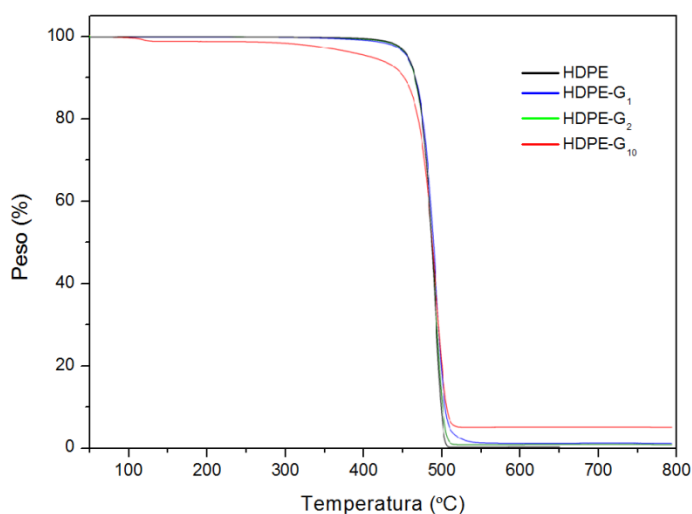


**Figura 49.** Termogramas correspondientes a la fusión de PE-OH, PE-GTE<sub>10</sub>, PE-GTE<sub>20</sub> y PE-GTE<sub>50</sub>. La gráfica insertada en esta figura muestra la variación de  $T_m$  con el contenido en GTE.

Sin embargo los valores de conductividad eléctrica de las mezclas son marcadamente dependientes de la cantidad de grafeno. La conductividad de las mezclas, medida por el método de las cuatro puntas sobre pastillas prensadas (los materiales no formaban películas a partir del fundido debido al bajo peso molecular del polímero utilizado), presenta valores de 0.05, 0.6 y 9.6 S.cm<sup>-1</sup> para PE-GTE<sub>10</sub>, PE-GTE<sub>20</sub>, y PE-GTE<sub>50</sub>, respectivamente. En el caso de los dos primeros los valores de conductividad son demasiado bajos para ser usados como refuerzo en nanocompuestos poliméricos con buenas propiedades

conductoras con bajas concentraciones de refuerzo. Por lo tanto, la mezcla PE-GTE<sub>50</sub> es la elegida para preparar nanocompuestos con HDPE con distintas concentraciones de grafeno. En concordancia con lo presentado en la sección 4.2.7 los nanocompuestos se denominan HDPE-G<sub>x</sub>, donde x indica el contenido de refuerzo (PE-GTE<sub>50</sub>).

El análisis termogravimétrico de los nanocompuestos HDPE-G<sub>x</sub> demuestra que la introducción de las nanocargas no provoca ninguna variación en la estabilidad térmica de la matriz de HDPE (Figura 50). Sólo la muestra con mayor cantidad de carga, PE-GTE<sub>50</sub>, es ligeramente más inestable.



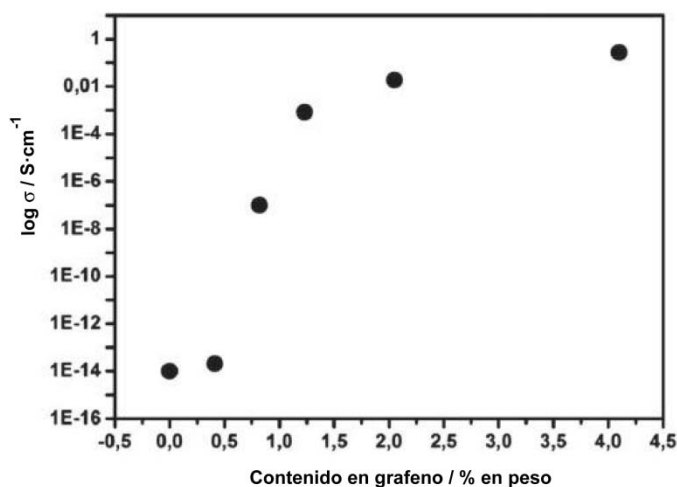
**Figura 50.** Curvas integrales de pérdida de peso para HDPE, HDPE-G<sub>1</sub>, HDPE-G<sub>2</sub> y HDPE-G<sub>10</sub>.

Uno de los objetivos principales de la preparación de nanocompuestos poliméricos con grafeno es la obtención de materiales que mantengan las propiedades de procesamiento de los polímeros pero que incorporen conductividad eléctrica. Esa propiedad se analizó para HDPE reforzado con el tipo (GTE) y cantidad de grafeno (PE-GTE<sub>50</sub>) cuyas condiciones óptimas se han descrito anteriormente.

La Figura 51 muestra los cambios en la conductividad eléctrica de los nanocompuestos HDPE-G<sub>x</sub> en función del contenido final de grafeno. En ella se observa el comportamiento característico de transición de aislante a

conductor a una determinada concentración del componente conductor, conocido como el umbral de percolación, que en este caso reside entre 0.4 y 0.75 % en peso de grafeno. Este cambio de varios órdenes de magnitud en la conductividad ocurre a muy baja concentración de grafeno lo que evidencia la perfecta distribución de grafeno y la fuerza de la interfase polímero/grafeno obtenida mediante el proceso de mezclado por gradiente de concentración (Figura 43) y la adecuada modificación química del grafeno.

Por otra parte cabe resaltar que los valores absolutos de conductividad eléctrica son los más altos obtenidos hasta ahora para HDPE reforzado con tan bajas cantidades de material conductor. Es decir, valores del orden de  $0.02 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  son característicos de materiales conductores y en este caso se observan para un material polimérico como el HDPE, de alto impacto tecnológico.



**Figura 51.** Representación de la variación de la conductividad eléctrica de los nanocompuestos HDPE-G<sub>x</sub> en función de su contenido en grafeno.

En relación a las estrategias químicas abordadas en este trabajo, las reacciones de tipo tiol-eno aparecen como las más eficientes para mejorar la dispersión del grafeno en HDPE y generar, materiales con conductividad eléctrica razonable. Mientras que la reactividad de la red de grafeno, que puede considerarse como un alqueno hiperconjugado, frente al ataque por radicales tiol es bastante baja limitando el porcentaje de modificación, en este caso en particular es positivo ya que permite una ligera modificación del grafeno que

mejora su compatibilización con PE y conserva en gran medida la integridad de la red  $sp^2$ , y consecuentemente sus propiedades conductoras.

### 4.3. Polímeros acrílicos

Otra familia de materiales poliméricos de alto interés tecnológico es la de los polímeros acrílicos. Sus aplicaciones más comunes se sitúan en el campo del acristalamiento de vehículos, lentes de contacto, paneles luminosos, prótesis dentales, pantallas de seguridad y gafas protectoras. El polímero acrílico más utilizado es el poli(metacrilato de metilo) (PMMA). La presencia de los grupos metilo y metacrilato sobre el mismo carbono de la cadena polimérica determina un impedimento estérico importante, por lo que es rígido y relativamente fuerte, dotado de una alta resistencia química, excelente transparencia y completamente amorfo. Su resistencia a la intemperie hace que sea el material idóneo para una gran variedad de aplicaciones al aire libre.

El PMMA ha sido bastante investigado en nanocompuestos reforzados con grafeno.<sup>230-232</sup> Los polímeros acrílicos suelen presentar valores de Tg por encima de la temperatura ambiente, lo que hace que estos materiales sean más duros, tenaces y rígidos que el polietileno (PE) estudiado en el apartado anterior, cuya Tg se encuentra muy por debajo de la temperatura ambiente.

El grafeno ha sido incorporado por distintas estrategias,<sup>230-232</sup> de las cuales las covalentes ocupan una parte importante.<sup>233,234</sup> A modo de ejemplo, Ou y col. lograron funcionalizar láminas de grafeno con bromuro de 2-bromoisobutirilo con el fin de utilizarlo como macroiniciador radicalario para la síntesis de PMMA mediante ATRP.<sup>234</sup> Este tipo de unión covalente es de gran utilidad en la preparación de nanocompuestos de polímeros acrílicos/grafeno, cuyo uso actual se centra en la preparación de fluidos

<sup>230</sup> G. Wang, L. Liu, Z. Dai, Q. Liu, H. Miao, Z. Zhang, *Carbon* **2015**, 86, 69.

<sup>231</sup> Z. Wang, S. Xu, L. Wu, D. Zhuo, *Adv. mater. research* **2014**, 910, 31.

<sup>232</sup> Q. Meng, H. C. Kuan, S. Araby, N. Kawashima, N. Saber, C. Wang, J. Ma, *J Mater Sci* **2014**, 49, 5838.

<sup>233</sup> M. Liras, O. Garcia, I. Quijada-Garrido, G. Ellis, H. J. Salavagione, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 1723.

<sup>234</sup> B. Ou, Z. Zhou, Q. Liu, B. Liao, S. Yi, Y. Ou, X. Zhang, D. Li, *Polym. Chem.* **2012**, 3, 2768.

electrorreológicos (ER).<sup>235,236</sup> En un estudio realizado por el grupo de Zhang<sup>236</sup> se observó que la unión covalente entre microesferas de PGMA modificadas con grupos amino y un recubrimiento de GO daba lugar a fluidos ER más estables y robustos que los obtenidos por adsorción física.<sup>237</sup>

En este apartado se analiza el uso de una nueva estrategia click para la modificación química de grafeno con polimetacrilato de glicidilo (PGMA). El objetivo es la incorporación de grafeno en PGMA mediante el ataque nucleofílico de grupos tioles a epóxidos, reacción conocida como acoplamiento click tiol-epóxido, para posteriormente emplearlo como refuerzo en PMMA.

De la misma manera que en el apartado 4.2 la reacción click entre el grafeno y el material polimérico requiere la previa modificación de éstos con los grupos químicos específicos. En el caso de la reacción click tiol- epóxido el polímero PGMA contiene el grupo epóxido, por lo que resta incorporar los grupos tiol al grafeno.

En este sentido se ha abordado una estrategia basada en la sulfonación de grafeno, seguida por la reducción de los grupos sulfónicos a tiol,<sup>238</sup> como se describe a continuación.

Tanto la reacción de modificación con grupos tioles, como la reacción de acoplamiento tiol-epóxido del grafeno con PGMA y el refuerzo de PMMA con éste constituyen estudios preliminares que, en todos los casos, deben ser estudiados en mayor detalle en trabajos futuros. En esta parte del trabajo se pretende demostrar que la estrategia de funcionalización click de grafeno con polímeros para su posterior empleo como refuerzo de matrices poliméricas comunes, descrita anteriormente para PE, también puede extenderse a polímeros acrílicos, si se selecciona una estrategia química adecuada.

---

<sup>235</sup> J. Oh, J. H. Lee, J. C. Koo, H. R. Choi, Y. Lee, T. Kim, N. D. Luong, J. D. Nam, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9200.

<sup>236</sup> W. L. Zhang, H. J. Choi, Y. Seo, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1415.

<sup>237</sup> K. Zhang, W. L. Zhang, H. J. Choi, *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291*, 955.

<sup>238</sup> J. Ji, G. Zhang, H. Chen, Y. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14498.

### 4.3.1. Síntesis de grafeno modificado con grupos tiol

Como se mencionó anteriormente, el método elegido para la funcionalización de grafeno con grupos tioles es un método indirecto, aunque existe algún ejemplo en la literatura de “tiolación” directa.<sup>239</sup> El método escogido en este trabajo presenta la ventaja de que las reacciones de sulfonación han sido previamente estudiadas por varios grupos de investigación, incluido el nuestro.<sup>240, 241.</sup>

El procedimiento se realiza en dos pasos:

*Sulfonación:* En un matraz de tres bocas se dispersó mediante agitación ácido sulfanílico (2.6 g, 0.015 mol) en una disolución de HCl 1M (150 mL). La mezcla se enfrió en un baño de agua-hielo (3-5 °C) y se le añadió gota a gota un exceso del 10% de una disolución de NaNO<sub>2</sub> 1M (15 mL), obteniéndose una disolución transparente en el interior del matraz. Tras una hora agitando a la misma temperatura se formó la sal de diazonio en forma de precipitado blanco, que se filtró y se lavó con agua.

La sal de diazonio obtenida se disolvió en una mezcla de agua (30 mL) y etanol (30 mL) y se enfrió en un baño de agua-hielo (3-5 °C). A continuación, se adicionaron 90 mg de óxido de grafeno y 30 mL de disolución acuosa de H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> al 50% en peso. Tras agitar la mezcla durante 30 minutos, se volvió a añadir la misma cantidad de H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> y se continuó la agitación durante una hora más. El grafeno sulfonado obtenido (130 mg) se lavó exhaustivamente con agua y se secó a vacío.

*Reducción:* Una vez funcionalizado el grafeno, los grupos -SO<sub>3</sub>H se reducen con LiAlH<sub>4</sub> tras su clorosulfonación. Para ello se adicionó el grafeno sulfonado obtenido anteriormente (300 mg) a una mezcla de tolueno (75 mL) y cloruro de tionilo (20 mL). Se añadieron unas gotas de DMF como catalizador y se calentó a reflujo durante 10 horas. La mezcla resultante se lavó con THF varias veces y el grafeno clorosulfonado se dispersó finalmente en THF (75 mL). A continuación, se adicionó LiAlH<sub>4</sub> a la dispersión y se calentó a reflujo durante 8 horas. Pasado este tiempo, la reacción se paró mediante la adición de HCl 1 M y la suspensión resultante se centrifugó y se lavó varias veces con

<sup>239</sup> J. Debgupta, V. K. Pillai, *Nanoscale* **2013**, 5, 3615.

<sup>240</sup> J. Ji, G. Zhang, H. Chen, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 484.

<sup>241</sup> E. Coskun, E. A. Zaragoza-Contreras, H. J. Salavagione, *Carbon* **2012**, 50, 2235.

HCl 1 M para eliminar los iones de Li y Al. El grafeno funcionalizado con grupos tiol (435 mg) se almacenó bajo atmósfera de nitrógeno para evitar así su oxidación.

El producto final, denominado G-SH, se caracterizó por diferentes técnicas para determinar el grado de modificación.

#### 4.3.1.1. Caracterización

En la figura 52 se comparan los espectros FTIR de G-SO<sub>3</sub>H y G-SH. El espectro infrarrojo de G-SO<sub>3</sub>H muestra una banda ancha e intensa situada a 3429 cm<sup>-1</sup> que denota la presencia de grupos OH del ácido sulfónico, así como de grupos OH remanentes del GO, también presentes en G-SH. Por otra parte, las tensiones simétrica y antisimétrica CH de los anillos aromáticos a 2926 y 2853 cm<sup>-1</sup> sólo se han podido detectar en el espectro de G-SO<sub>3</sub>H. La banda débil localizada a 1641 cm<sup>-1</sup> se corresponde con las vibraciones de las tensiones de los enlaces C-C del anillo aromático. La presencia del grupo sulfónico queda confirmada por la aparición de las bandas situadas a 1215 y 1168 cm<sup>-1</sup> correspondientes a las tensiones simétrica y antisimétrica del grupo sulfonilo y la banda a 1069 cm<sup>-1</sup> debida a la presencia de grupos -SO<sub>3</sub>H. Asimismo, se observa una banda a 674 cm<sup>-1</sup> que indica el enlace S-O del grupo sulfónico y otra a 653 cm<sup>-1</sup> relacionada con el enlace C-S sobre el anillo aromático, presente ésta última también en el espectro de G-SH. En la parte final del espectro se detecta una banda a 619 cm<sup>-1</sup> debida al enlace S-OH.

La banda del grupo -SH, cuya vibración debería aparecer en el espectro de G-SH entre 2600-2540 cm<sup>-1</sup>, es muy difícil de observar en IR debido a su bajo coeficiente de absorción.<sup>46</sup>

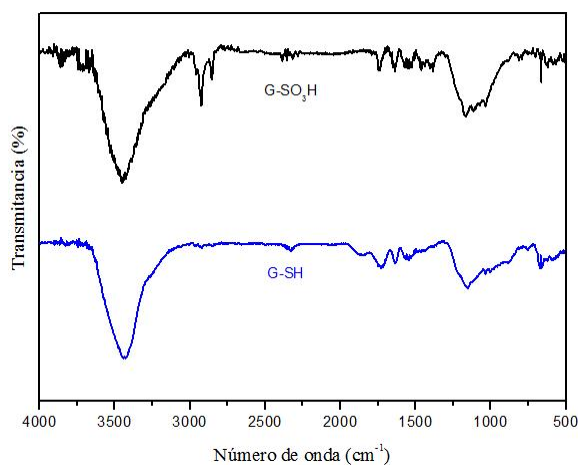


Figura 52. Espectros FTIR de G-SO<sub>3</sub>H y G-SH.

Los productos fueron también caracterizados mediante espectroscopia Raman (Figura 53). Ambos derivados de grafeno muestran en sus espectros las bandas típicas D (1350 cm<sup>-1</sup>), G (1589 cm<sup>-1</sup>), 2D (2680 cm<sup>-1</sup>) y D+G (2929 cm<sup>-1</sup>). En el espectro de G-SH las bandas aparecen encima de otra banda muy ancha debida a una cierta contribución de fluorescencia originada en los grupos aromáticos del modificante. En el caso del G-SO<sub>3</sub>H, el grupo -SO<sub>3</sub>H es electroceptor y actúa como desactivador interno de la fluorescencia en la molécula del ácido bencenosulfónico aceptando los electrones en el estado excitado. Como ya se comentó en el apartado anterior, este proceso de transferencia electrónica compite con un decaimiento de la fluorescencia que conduce a una disminución en la intensidad de fluorescencia del anillo aromático. Una vez que el grupo sulfónico se reduce a tiol (electrodador), el proceso radiativo se ve favorecido lo que produce un aumento en la intensidad de fluorescencia.

De cualquier manera, la relación de las bandas D y G, directamente relacionada con la calidad del material, es similar en ambos materiales y se asemejan al material de partida. Esto sugiere que el acoplamiento con la sal de diazonio del ácido 4-aminosulfónico ocurre en defectos originales en el material de partida<sup>124</sup> y que todo el protocolo químico utilizado no contribuye a la generación de nuevos defectos estructurales.

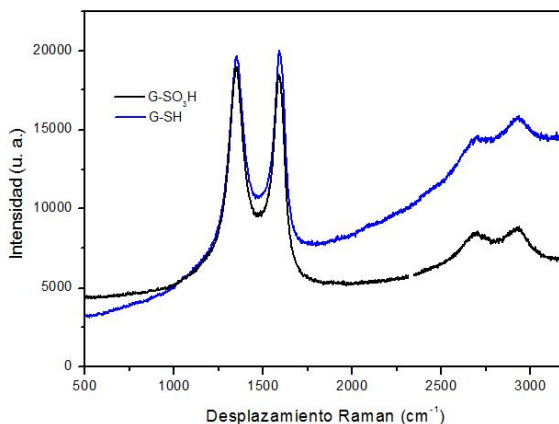


Figura 53. Espectros Raman de G-SO<sub>3</sub>H y G-SH.

#### 4.3.1.2. Propiedades

El análisis termogravimétrico reveló que tanto G-SO<sub>3</sub>H como G-SH muestran una pérdida gradual y constante de peso asociada a la eliminación del grupo modificante y que se inicia alrededor de los 100 °C. Basándonos en los estudios previos realizados con el grafeno modificado con grupos alquinos, se esperaba que en primer lugar se produciría la pérdida del grupo sulfónico o tiol, según correspondiese, seguido de la pérdida del anillo aromático. Sin embargo, ambos procesos degradativos se solapan y no pueden distinguirse claramente. Al final del proceso de degradación de G-SH se observa un porcentaje de cenizas de alrededor del 81%, lo que sugiere que existe un grupo modificante cada 40 átomos de carbono. Sin embargo el G-SO<sub>3</sub>H no llega a estabilizarse.

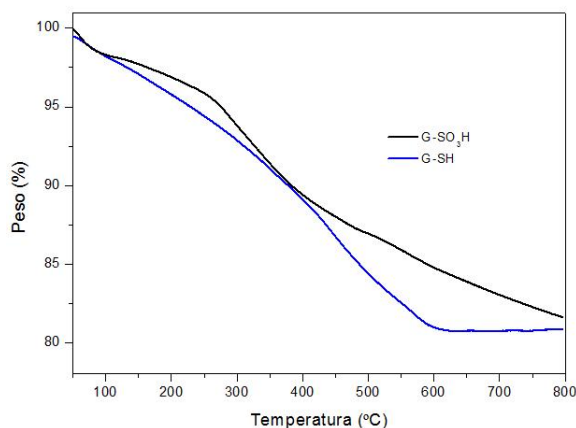


Figura 54. Curvas integrales de pérdida de peso de G-SO<sub>3</sub>H y G-SH.

La conductividad eléctrica del G-SH, medida por el método de las cuatro puntas en pastillas sólidas prensadas es de  $11.55 \text{ S.cm}^{-1}$ , lo que representa la mitad de la que presentaba el material de partida ( $25 \text{ S.cm}^{-1}$ ). Este valor es bastante más elevado que el obtenido para el grafeno modificado con grupos alquinos ( $6.3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ) por lo que las posibilidades de empleo del G-SH como material conductor en nanocompuestos poliméricos son, a priori, prometedoras.

#### 4.3.2. Polimerización de metacrilato de glicidilo (PGMA)

El material polimérico que aporta los grupos epóxidos en la reacción click de interés es el PGMA, obtenido por polimerización en masa. En un tubo Schlenk seco y bajo atmósfera de nitrógeno se añadió el monómero GMA previamente desgasificado (6 g, 42 mmol) y el iniciador AIBN (30 mg, 0.18 mmol). A continuación se sumergió el tubo Schlenk en un baño termostático de aceite a 50 °C durante 20 minutos. La polimerización se detuvo enfriando a temperatura ambiente. El producto de reacción se diluyó con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se precipitó en exceso de MeOH. Tras la filtración, el polímero se secó a vacío hasta que se obtuvo un peso constante. El grado de conversión de GMA fue 9.0%.

El peso molecular se determinó por GPC en  $\text{CHCl}_3$  y usando patrones de PS, obteniéndose los siguientes resultados:  $M_n = 1.8 \times 10^6$  Da;  $M_w = 3.2 \times 10^6$  Da; PDI ( $M_w/M_n$ ) = 1.8.

El polímero se caracterizó por espectroscopia FTIR y RMN y sus propiedades físicas se estudiaron por TGA y DSC.

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de PGMA (Figura 55) muestra las señales características de los protones del anillo del epóxido a 3.23, 2.84 y 2.64 ppm así como las señales de los metilenos unidos al grupo éster entre 3.83 y 4.30 ppm.

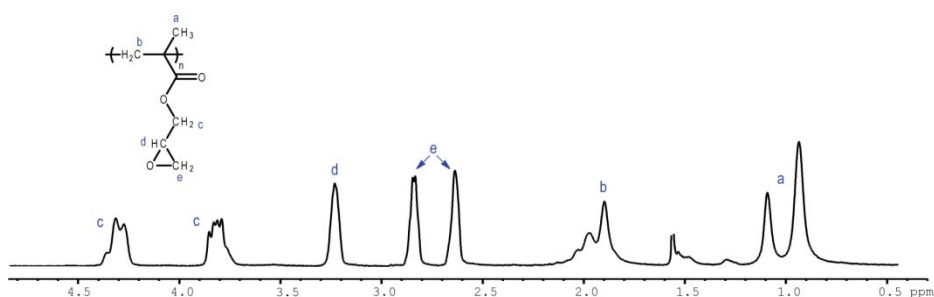


Figura 55. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{CDCl}_3$  de poli(glicidil metacrilato) (PGMA).

Por otra parte, en el espectro infrarrojo del polímero (Figura 56) se pueden observar las señales correspondientes a las tensiones simétrica y antisimétrica C-H de los grupos metilénicos a 2998 y 2948  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, así como las deformaciones de dichos grupos a 1489 y 1452  $\text{cm}^{-1}$ . Característico de este polímero son las tensiones del grupo carbonilo del éster a 1726  $\text{cm}^{-1}$  y la banda de tensión del grupo C-O-C a 1147  $\text{cm}^{-1}$ . Cabe destacar también la presencia de las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces del anillo epoxídico, como son la deformación del anillo a 908  $\text{cm}^{-1}$  y la flexión de balanceo a 842 y 758  $\text{cm}^{-1}$ .

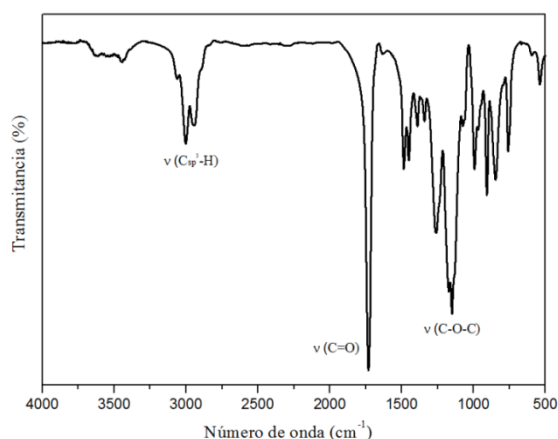


Figura 56. Espectro FTIR de poli(glicidil metacrilato) (PGMA).

En relación a la estabilidad térmica del polímero, la degradación del PGMA implica la escisión de las cadenas poliméricas generando los monómeros de partida.<sup>242</sup> En este caso la degradación se produjo en dos pasos, siendo el primero de ellos mayoritario. La temperatura de inicio del primer proceso de degradación es 220 °C, que corresponde a la ruptura producida en el monómero final de la cadena, es decir, una despolimerización, como ocurre en el PMMA.<sup>243</sup> El segundo proceso se inicia a unos 350 °C produciendo la ruptura de monómeros al azar y generando oligómeros de distinto tamaño (Figura 57).

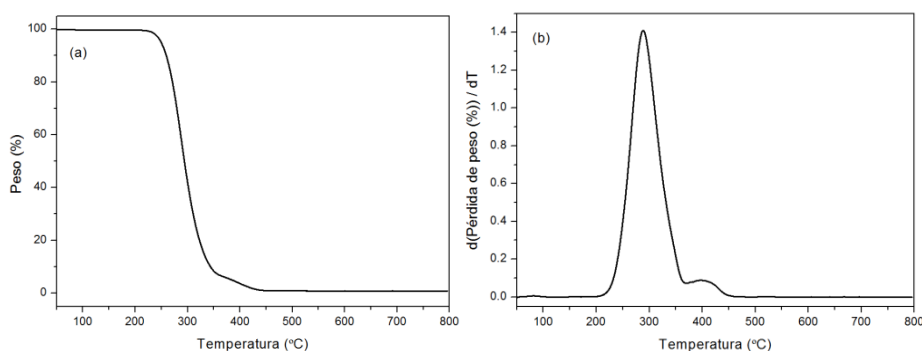
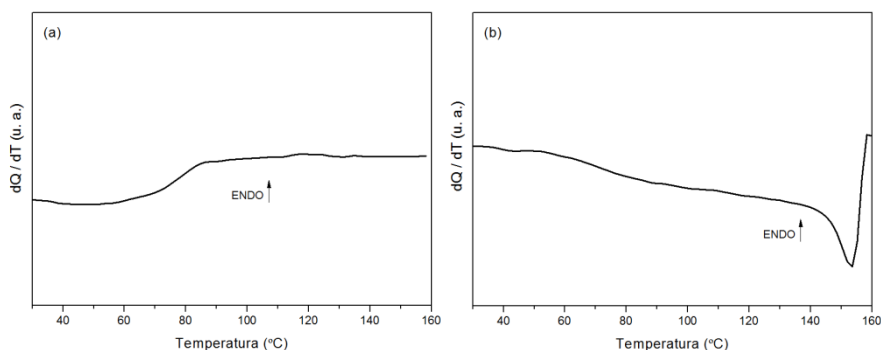


Figura 57. Curva integral (a) y diferencial (b) de pérdida de peso del PGMA.

<sup>242</sup> N. R. Ananthlakshmi, P. P. Wadgaonkar, S. Sivaram, I. K. Varma, *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, 58, 533.

<sup>243</sup> I. C. McNeill, *Eur. Polym. J.* **1968**, 4, 21.

En la figura 58 se representan los termogramas correspondientes al PGMA. Tras mantener la muestra a una temperatura de 160 °C durante 5 minutos para borrar la historia térmica, se procedió a su enfriamiento hasta 0 °C a una velocidad de 10 °C/min y un posterior calentamiento desde 0 °C hasta 160 °C a la misma velocidad. Al tratarse de un material amorfo el termograma no presenta ni endotermas de fusión ni exotermas de cristalización,<sup>244</sup> pero sí puede identificarse la temperatura de transición vítrea del polímero, T<sub>g</sub>, a 77°C.



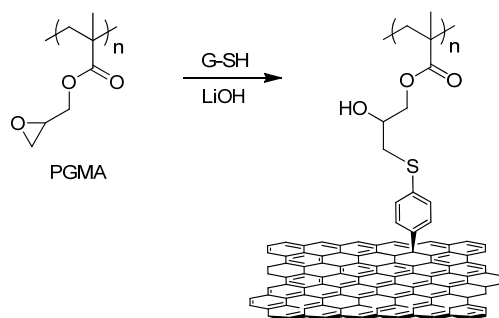
**Figura 58.** Termogramas correspondientes al ciclo de (a) calentamiento y (b) enfriamiento del PGMA.

Estos resultados muestran que el PGMA preparado por polimerización en masa presenta las propiedades características de este material.<sup>155, 242</sup> Por lo tanto disponemos de los grupos complementarios necesarios para el acoplamiento tiol-epóxido con el G-SH, reacción que se describe a continuación.

<sup>244</sup> B. Zhang, Y. Li, P. Ai, Z. Sa, Y. Zhao, M. Li, D. Wang, K. Sha, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5509.

### 4.3.3. Modificación de grafeno con PGMA mediante acoplamiento tiol-epóxido

El método sintético utilizado para la funcionalización de grafeno con PGMA mediante acoplamiento click tiol-epóxido se muestra en el esquema 16.<sup>155</sup>



**Esquema 16.** Funcionalización de grafeno con cadenas de PGMA mediante reacción tiol-epoxi.

Se suspendieron 225 mg de grafeno funcionalizado con grupos tiol (G-SH) y 150 mg ( $8.3 \times 10^{-5}$  mmol) de poli(metacrilato de glicidilo) (PGMA) en 22 mL de NMP a  $0^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos. A continuación se adicionó lentamente LiOH (22 mg, 0.92 mmol) manteniendo la temperatura a  $0^{\circ}\text{C}$ . Una vez terminada la adición se retiró el baño de hielo y se dejó agitando la mezcla a  $60^{\circ}\text{C}$  durante 72 horas. El producto se lavó con agua, THF y metanol y se secó a vacío. Dicho producto se designó como G-PGMA y se caracterizó espectroscópicamente.

El espectro infrarrojo de G-PGMA contiene las bandas características de sus dos componentes, PGMA y grafeno funcionalizado con grupos tiol (Figura 59). En él pueden apreciarse las tensiones simétrica y antisimétrica C-H de los grupos metilénicos a  $2998$  y  $2948\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, así como las deformaciones de dichos grupos a  $1489$  y  $1452\text{ cm}^{-1}$ . Asimismo se observan las tensiones del grupo carbonilo del éster del PGMA a  $1726\text{ cm}^{-1}$  y la banda de tensión del grupo C-O-C a  $1147\text{ cm}^{-1}$ .

La aparición de bandas anchas e intensas entre  $3600$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a la tensión del grupo hidroxilo, así como la práctica

desaparición de las bandas del anillo epoxídico (908, 842 y 758  $\text{cm}^{-1}$ ) confirman el éxito de la reacción tiol-epoxi.

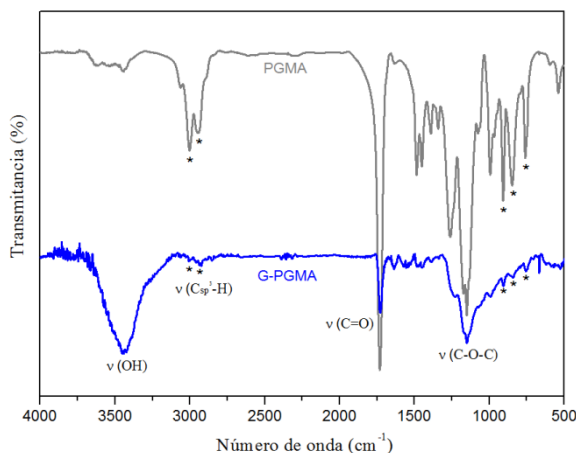
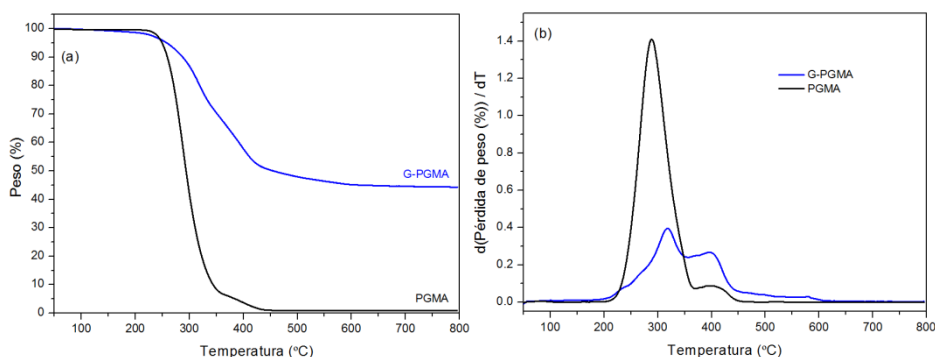


Figura 59. Espectros FTIR de PGMA y G-PGMA.

La Figura 60 muestra las curvas integrales y diferenciales en atmósfera inerte del producto G-PGMA, donde se observa una degradación térmica en dos pasos, similar a la degradación del polímero de partida. Estos dos procesos se deben a distintos mecanismos de degradación del material polimérico. El primer proceso de degradación, que se corresponde con la ruptura producida en el monómero terminal de cadena, pasa de tener un máximo de velocidad de degradación de 288°C en el PGMA puro a 318 °C en G-PGMA, siendo la degradación más progresiva que en el caso del PGMA. Si bien en el PGMA la mayor parte del polímero se degrada en el primer proceso siendo el segundo proceso muy minoritario, en el caso del G-PGMA la contribución de la degradación de monómeros al azar es mayor.

Por lo tanto, la presencia del grafeno parece impedir el mecanismo de despolimerización, aumentando la estabilidad térmica del material.

El análisis del material residual a 800 °C en atmósfera inerte muestra una presencia de grafeno del orden del 45%, lo que sugiere un alto grado de funcionalización con el material polimérico.



**Figura 60.** Curvas integrales (a) y diferenciales (b) de pérdida de peso de PGMA y G-PGMA.

El producto click, G-PGMA presenta una conductividad eléctrica razonable de  $1.25 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Este valor es un orden de magnitud menor que el obtenido por acoplamiento click tiol-eno entre grafeno y PE de cadena corta. Esto es razonable ya que en el caso de PE se trata de cadenas cortas, mientras que en este caso el material polimérico presenta un peso molecular bastante más grande. Es decir, aunque el número de defectos en la lámina sea del mismo orden, lo que se traduce en similar movilidad electrónica en una misma lámina, el polímero de mayor peso molecular recubre en mayor grado las láminas dificultando el salto electrónico entre las mismas.

#### 4.3.4. Preparación de nanocompuestos de grafeno/PMMA

El producto click G-PGMA se empleó como material de refuerzo de PMMA (Aldrich,  $M_w = 1.2 \times 10^5 \text{ Da}$ )

Se prepararon nanocompuestos de PMMA con distintas concentraciones de G-PGMA como refuerzo (0.5, 1, 2 y 10% en peso) y se denominaron G-PMMA-x, donde x representa el porcentaje de G-PGMA. Los productos se prepararon por mezcla de las cantidades adecuadas de polímero y G-PGMA en THF caliente, agitándose hasta completa disolución y se precipitaron en metanol y se secaron a vacío. Para el estudio de las propiedades se prepararon películas prensadas en caliente a  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  y con una presión de 100 bar.

#### 4.3.4.1. Análisis termogravimétrico

La Figura 61 presenta las curvas integrales y diferenciales de pérdida de peso de los distintos nanocompuestos en comparación con el PMMA puro. En ella se observa que la estabilidad térmica de los nanocompuestos aumenta con la cantidad de refuerzo añadido. Un parámetro comúnmente utilizado como un indicador de la desestabilización estructural del sistema es la temperatura a la que se alcanza una pérdida de peso del 50%.<sup>245</sup> Este parámetro se ubica en los 373 °C para el PMMA puro, y aumenta conforme lo hace el porcentaje de refuerzo hasta 377, 380, 382 y 385 °C para los nanocompuestos con 0.5, 1, 2 y 10% de carga, respectivamente.

Generalmente, los polímeros con alta densidad de entrecruzamiento muestran mayores temperaturas de descomposición.<sup>246</sup> La densidad de entrecruzamiento aumenta con el contenido de carga, por lo que puede ser una de las razones de la mejora en la estabilidad térmica de los nanocompuestos. Asimismo, este aumento en la temperatura de descomposición puede deberse a la formación de una barrera protectora frente al calor en la matriz polimérica de PMMA debido a la naturaleza del grafeno. La resistencia al calor en la matriz de PMMA se ve fortalecida al aumentar el contenido de carga. Sin embargo, a medida que se aumenta el contenido de carga, aumenta la densidad de interacciones grafeno-grafeno que comienzan a predominar sobre las interacciones grafeno-matriz. Esto puede llevar a aglomeraciones de grafeno en la matriz que pueden alterar otras propiedades interesantes del material, como las propiedades mecánicas.

Un aspecto interesante que nos muestra la degradación térmica es la presencia de cambios importantes en el mecanismo de degradación térmica del PMMA debido al grafeno. El mecanismo de degradación térmica de los nanocompuestos es similar en todos los casos y muestra dos procesos claramente diferenciables con máximos en torno a 300 y 400 °C. En el caso del PMMA puro aparece un tercer proceso a temperaturas inferiores (215 °C), característico en PMMA.<sup>243,247</sup> Es conocido que la descomposición térmica del PMMA se rige por un mecanismo de despolimerización. La estabilidad térmica del PMMA producido por polimerización de radicales libres se ve

---

<sup>245</sup> A. P. Mathew, S. Packirisamy, S. Thoms, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, 72, 423.

<sup>246</sup> H. H. Horowitz, G. Metzger, *Anal. Chem.* **1963**, 35, 1464.

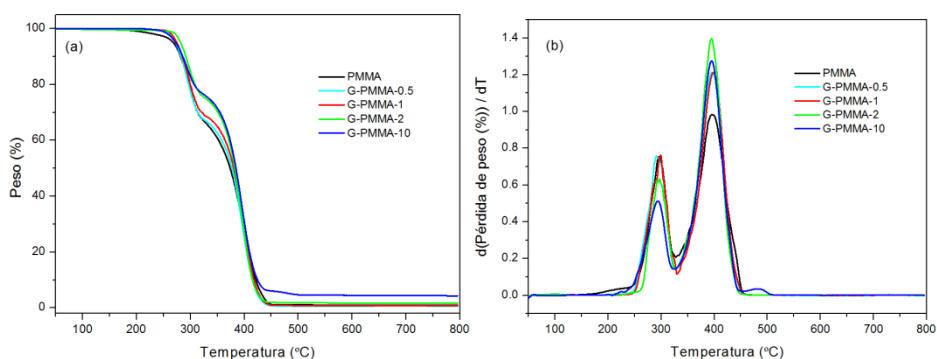
<sup>247</sup> A. Chatterjee, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 116, 3396.

significativamente afectada por la presencia de grupos terminales insaturados y uniones cabeza-cabeza obtenidos durante los pasos de terminación por desproporción o combinación, respectivamente. En consecuencia, la degradación térmica del PMMA de partida ocurre en tres etapas, con máximos alrededor de 216, 295 y 396 °C. Estas etapas de degradación se atribuyen a diferentes modos de iniciación de la despolimerización. El primer pico corresponde a la despolimerización iniciada por ruptura de las uniones cabeza-cabeza; el segundo a la despolimerización iniciada por las cadenas con grupos vinílicos terminales y el tercer pico a la escisión de la cadena principal. A diferencia del PMMA puro, los distintos nanocompuestos presentan sólo dos procesos de degradación, cuyas temperaturas del máximo de la velocidad de degradación son 295 y 395 °C. Se observa que la presencia del grafeno afecta notablemente al mecanismo de degradación del PMMA ya que, además de la desaparición del primer proceso, la contribución relativa de los procesos de degradación mayoritarios cambia conforme se incorpora grafeno al sistema. De la figura se desprende que la presencia de grafeno favorece la rotura de la cadena principal, en detrimento de aquella iniciada en grupos vinílicos terminales. Esto se pone aún más de manifiesto en la figura 61b, donde se observa que el área de los picos originados por la despolimerización iniciada por las cadenas con grupos vinílicos terminales, disminuye a medida que se aumenta el contenido de refuerzo.<sup>248</sup> Asimismo, este aumento en el contenido de carga produce una disminución del porcentaje de pérdida de peso en el primer proceso degradativo y un aumento del mismo en el segundo proceso.

Finalmente, a concentraciones muy grandes de grafeno (10% de G-PGMA, 4.5% de grafeno) se observa la aparición de un proceso a mayor temperatura (~480 °C), cuyo origen deberá ser investigado en mayor detalle.

---

<sup>248</sup> T. Kashiwagi, A. Inaba, J. E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama, E. Masuda, *Macromol.* **1986**, *19*, 2160.

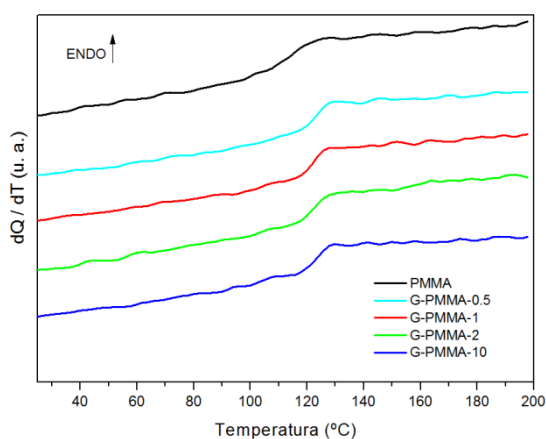


**Figura 61.** Curvas integrales (a) y diferenciales (b) de pérdida de peso de PMMA y sus nanocompuestos con distintos porcentajes de G-PGMA: G-PMMA-x

#### 4.3.4.2. Calorimetría diferencial de barrido

El estudio de las propiedades térmicas de los nanocompuestos por DSC revela un aumento de la rigidez del material conforme aumenta la cantidad de grafeno.

La temperatura de transición vítrea pasa de 114 °C para el PMMA puro a 123 °C para el nanocompuesto con 10% de refuerzo. Estos cambios son significativos, pero bastante menores que los observados en otras matrices poliméricas donde el grafeno se une directamente al polímero.<sup>107,112</sup> Los cambios son lógicos ya que la presencia del grafeno produce una mayor dificultad de las cadenas de PMMA para moverse en el sistema (Figura 62). Independientemente del porcentaje de carga que contiene el nanocompuesto (0.5, 1, 2 ó 10%) la Tg es la misma, por lo que se puede deducir que el PMMA se encuentra saturado de carga incluso con el mínimo porcentaje añadido.



**Figura 62.** Termogramas correspondientes a los procesos de calentamiento para el PMMA y sus nanocompuestos con 0.5, 1, 2 y 10 % de G-PGMA.

#### 4.4. Conclusiones

Se ha estudiado la modificación química de grafeno mediante distintas reacciones químicas de tipo click: CuAAC, acoplamiento tiol-eno y tiol-ino. Estas estrategias han sido empleadas para modificar grafeno con cadenas poliméricas que luego se emplearon como refuerzo en polímeros de alto consumo. Además en el caso de los nanocompuestos de HDPE se ha desarrollado una metodología denominada gradiente de interfase que incluye un tercer componente, PE-OH de cadena corta, cuya influencia en el sistema debe ser tenida en cuenta. Esta metodología combina la modificación del grafeno con polietileno de bajo peso molecular. El uso de pequeñas cantidades de este tipo de polímero representa una nueva estrategia muy prometedora en el diseño de interfases grafeno/polímero, un factor esencial para obtener nanocompuestos basados en grafeno con altas prestaciones.

En relación a las propiedades finales de los nanocompuestos se demostró que la elección del método químico apropiado para la modificación del grafeno, así como la ingeniería de la interfase son cruciales para obtener materiales con propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas superiores. De acuerdo con los resultados se puede sugerir que el mejor método es el que utiliza una reacción click de tipo tiol-eno en combinación con un tratamiento

de premezclado con PE de bajo peso molecular. Además, la reacción se lleva a cabo directamente sobre la superficie de grafeno por lo que no son necesarios pasos previos de modificación del grafeno con grupos activos en reacciones click, razón por la cual el escalado de la metodología parece más viable que otros métodos que sí requieren dicha modificación previa.

Aunque este estudio se centró en el caso de PE, sin duda esta metodología puede extenderse a otras familias de polímeros. De hecho, el caso del PE representa uno de los sistemas más complicados para la preparación de nanocompuestos con propiedades eléctricas superiores, ya sea usando grafeno u otra nanoestructura de carbono como carga.

Se ha intentado extender esta metodología, aunque de manera muy preliminar a polímeros acrílicos. Para esto se desarrolló una estrategia química basada en el acoplamiento click tiol-epóxido de grafeno con PGMA y utilizando el nanocompuesto como refuerzo de PMMA. Estos primeros resultados indican que la “tiolación” del grafeno y posterior acoplamiento con PGMA representa una estrategia útil para la preparación de materiales de refuerzo en polímeros acrílicos. De hecho los primeros estudios apuntan a que el refuerzo de PMMA con G-PGMA produce cambios muy interesantes en la estabilidad térmica de la matriz polimérica. Estos cambios, así como la evaluación de otras propiedades como las conductividades eléctricas y térmicas o el comportamiento electroreológico deberán ser estudiados en más detalle en trabajos futuros.

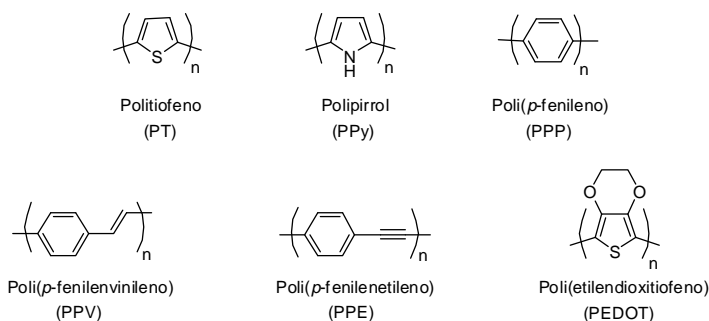
## **V. La química click en la preparación de materiales compuestos con polímeros conjugados y grafeno**

---



## 5.1. Introducción

Durante años, los materiales poliméricos han sido considerados como aislantes de la electricidad; sin embargo, a principios de los años 70, esta visión cambió de forma radical cuando se descubrió que, bajo ciertas circunstancias, eran capaces de conducir la electricidad.<sup>249,250</sup> Los investigadores A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid y H. Shirakawa recibieron el Premio Nobel de Química en el año 2000 por el hallazgo y desarrollo de los polímeros conductores. Este descubrimiento motivó la búsqueda de nuevos polímeros que tuvieran propiedades conductoras, siendo objeto de numerosos estudios los basados en la estructura del politiofeno (PT), polipirrol (PPy), poli(*p*-fenileno) (PPP), poli(*p*-fenilenvinileno) (PPV), poli(*p*-fenilenetileno) (PPE) y poli(etilendioxitiofeno) (PEDOT) entre otros (Figura 63).<sup>251</sup>



**Figura 63.** Algunos ejemplos representativos de polímeros conjugados.

En los polímeros convencionales los electrones de valencia se encuentran formando enlaces químicos entre los átomos por lo que apenas tienen libertad de movimiento y, por tanto, se comportan como aislantes eléctricos. En cambio, la mayoría de los polímeros conductores presentan estructuras conjugadas, en las cuales la cadena carbonada está constituida por enlaces sencillos y dobles (o triples) alternados, lo que permite una

<sup>249</sup> H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.

<sup>250</sup> C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.

<sup>251</sup> T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers, Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*, 3rd edn, Boca Ratón, FL: CRC Press, **2007**.

deslocalización de los electrones de valencia a lo largo del sistema  $\pi$  de la cadena polimérica. El carácter alternante de los enlaces le confiere gran rigidez a la cadena, por lo que los polímeros conjugados no son tan solubles como los convencionales, a menos que se incorporen grupos funcionales laterales en la cadena principal que aumenten la solubilidad. Sin embargo, esta deslocalización electrónica solo permite que el material sea semiconductor, si bien puede convertirse en conductor por reacción con un agente oxidante (dopado de tipo p) o un reductor (dopado de tipo n).<sup>252</sup>

Una de las características principales de estos polímeros es su tendencia a adoptar una geometría plana, ya que ésta favorece el máximo solapamiento entre los orbitales atómicos  $p_z$ , lo que conduce a la formación de orbitales  $\pi$ -enlazantes y  $\pi^*$ -antienlazantes. Estos orbitales generan una banda de valencia (banda ocupada de mayor energía que se origina a partir del HOMO de cada unidad monomérica) y una banda de conducción (banda desocupada de menor energía originada a partir del LUMO de cada unidad monomérica). La separación entre ambas bandas se conoce como *band gap* o gap electrónico ( $E_g$ ), y de él dependen las propiedades ópticas y electrónicas del material.

Dichas propiedades junto con el bajo coste y procesabilidad de los polímeros, convierten a los polímeros conjugados en excelentes candidatos para su empleo como componentes activos en dispositivos (opto)electrónicos, como diodos emisores de luz (OLEDs),<sup>253</sup> láseres,<sup>254,255</sup> transistores orgánicos de efecto campo (OFETs),<sup>256,257</sup> células solares orgánicas (OSCs),<sup>258,259,260</sup> dispositivos electrocrómicos,<sup>261,262</sup> sensores,<sup>263</sup> etc.

---

<sup>252</sup> J. Casanovas, E. Armelin, J.I. Iribarren, C. Alemán, F. Liesa, *Polímeros: Ciencia y Tecnología*, **2005**, *15*, 239.

<sup>253</sup> K. Müllen, U. Scherf, *Organic Light-Emitting Devices*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, **2006**.

<sup>254</sup> E. M. Calzado, J. M. Villalvilla, P. G. Boj, A. Quintana, R. Gómez, J. L. Segura, M. A. Díaz-García *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13595.

<sup>255</sup> I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1272.

<sup>256</sup> A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066.

<sup>257</sup> S. Y. Jang, I. B. Kim, J. Kim, D. Khim, E. Jung, B. Kang, B. Lim, Y. A. Kim, Y. H. Jang, K. Cho, D. Y. Kim, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6907.

<sup>258</sup> R. Gómez, J. L. Segura, *Handbook of Organic Electronics and Photonics*, USA: American Scientific Publishers, **2007**, vol. 3.

<sup>259</sup> L. Hou, J. Hou, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2453.

Por otra parte, la posibilidad de modificar las estructuras de los polímeros mediante la incorporación de distintos grupos funcionales o unidades de interés permite obtener materiales específicos para cada aplicación. De hecho, la incorporación de grafeno en polímeros conjugados, ya sea por interacción supramolecular o unión covalente, ha permitido el desarrollo de una nueva clase de materiales funcionales con mejores propiedades fisicoquímicas que los basados únicamente en polímeros conjugados.<sup>264</sup>

La elevada conductividad térmica del grafeno permite su utilización en sistemas fototérmicos donde se produce una transferencia de energía fotoinducida desde el polímero conjugado al grafeno.<sup>265</sup> Asimismo, el grafeno posee una gran superficie específica, convirtiéndose en un material prometedor en la fabricación de condensadores de alta eficiencia.<sup>266</sup>

Por otra parte, el uso del grafeno en células solares,<sup>80,267</sup> OLEDs<sup>81,268</sup> y OFETs<sup>269,270</sup> permite mejorar el transporte de carga hacia los electrodos debido a la alta movilidad de portadores de carga que presenta el grafeno. Además, la gran relación de aspecto (relación longitud/espesor) del grafeno favorece la formación de una elevada área interfacial cuando éste se mezcla con una matriz polimérica, lo que favorece la movilidad de las cargas a través de la película formada por ambos, minimizando los procesos de recombinación de cargas. Además, el grafeno tiene una excelente eficiencia cuántica interna, prácticamente cada fotón absorbido por el grafeno genera un par electrón-

<sup>260</sup> M. Wang, H. Wang, T. Yokoyama, X. Liu, Y. Huang, Y. Zhang, T. Q. Nguyen, S. Aramaki, Shinji; G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12576.

<sup>261</sup> G. Sonmez, H. Meng, F. Wudl, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 574.

<sup>262</sup> Z. Li, Y. Zhang, A. L. Holt, B. P. Kolasa, J. G. Wehner, A. Hampp, G. C. Bazan, T. Q. Nguyen, D. E. Morse, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1327.

<sup>263</sup> D. S. Correa, E. S. Medeiros, J. E. Oliveira, L. G. Paterno, L. H. C. Mattoso, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 6509.

<sup>264</sup> X. Qi, C. Tan, J. Wei, H. Zhang, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1440.

<sup>265</sup> D. Meng, S. Yang, L. Guo, G. Li, J. Ge, Y. Huang, C. W. Bielawski, J. Geng, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 14345.

<sup>266</sup> N. A. Kumar, H. J. Choi, A. Bund, J. B. Baek, Y. T. Jeong, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12268.

<sup>267</sup> A. Fallahi, M. Alahbakhshi, E. Mohajerani, F. Afshar Taromi, A. R. Mohebbi, M. Shahinpoor, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13144.

<sup>268</sup> V. Gupta, N. Chaudhary, R. Srivastava, G. D. Sharma, R. Bhardwaj, S. Chand, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9960.

<sup>269</sup> J. Y. Choi, W. Kang, B. Kang, W. Cha, S. K. Son, Y. Yoon, H. Kim, Y. Kang, M. J. Ko, H. J. Son, K. Cho, J. H. Cho, B. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 6002.

<sup>270</sup> A. N. Aleshin, I. P. Shcherbakov, A. S. Komolov, V. N. Petrov, I. N. Trapeznikova, *Org. Electron.* **2015**, *16*, 186.

hueco que podría, en principio, convertirse en corriente eléctrica, mejorando así la eficiencia de conversión energética.

En este capítulo el objetivo consiste en incorporar grafeno en matrices de polímeros conjugados. Se abordará la incorporación covalente del grafeno en el material polimérico, mediante estrategias basadas en química click, así como su unión supramolecular. La primera parte tratará sobre la interacción supramolecular entre el grafeno y un copolímero de fluoreno y fenileno funcionalizado con unidades de 9,10-antraquinona (ANT). A continuación se abordará el estudio de las interacciones covalentes, que se dividirá en dos partes: i) unión a un copolímero de fluoreno y ii) unión a polímeros de bajo gap formados por unidades de dicetopirrolpirrol (DPP) alternadas con unidades de tiofeno.

## 5.2. Interacción supramolecular grafeno-polímero

La capa activa de algunos dispositivos optoelectrónicos tales como las células solares orgánicas suele estar formada por una mezcla física de un polímero conjugado dador con moléculasceptoras como fullereno o nanotubos de carbono.<sup>271,272,273,274</sup> La utilización de grafeno como unidad aceptora ha dado lugar a buenos resultados en mezclas con poli(3-octiltiofeno) (P3OT) y poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) como polímeros dadores, obteniéndose dispersiones homogéneas y una buena interacción entre los componentes de la mezcla.<sup>275,276</sup> Siguiendo esta metodología aquí se aborda el estudio de las interacciones supramoleculares entre el grafeno y un copolímero de fluoreno-fenileno funcionalizado con unidades de 9,10-antraquinona (ANT), PFEP-ANT (11).<sup>277</sup> Con el fin de obtener polímeros procesables, se introducen cadenas

---

<sup>271</sup> J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Science* **2007**, *317*, 222.

<sup>272</sup> J. X. Geng, T. Y. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16827.

<sup>273</sup> E. Kymakis, E. Koudoumas, I. Franghiadakis, G. A. J. Amaratunga, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, *39*, 1058.

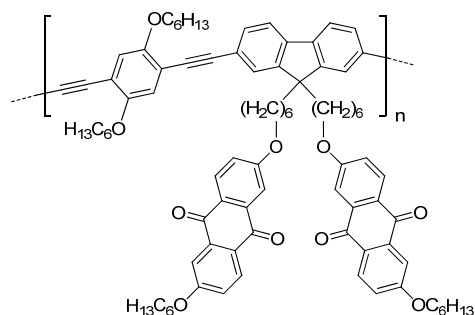
<sup>274</sup> J. L. Delgado, P. A. Bouit, S. Filippone, M. A. Herranz, N. Martin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4853.

<sup>275</sup> Z. Liu, Q. Liu, Y. Huang, Y. Ma, S. Yin, X. Zhang, W. Sun, Y. Chen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3924.

<sup>276</sup> Q. Liu, Z. Liu, X. Zhang, L. Yang, N. Zhang, G. Pan, S. Yin, Y. Chen, J. Wei, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 894.

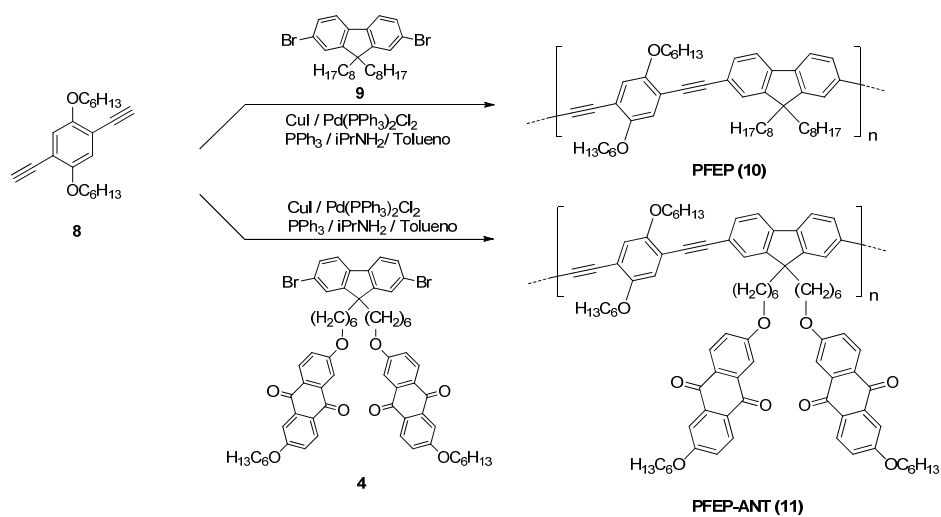
<sup>277</sup> M. Castelaín, H. J. Salavagione, R. Gómez, J. L. Segura, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7677.

alquílicas tanto en la cadena polimérica principal como en las unidades electroceptoras.



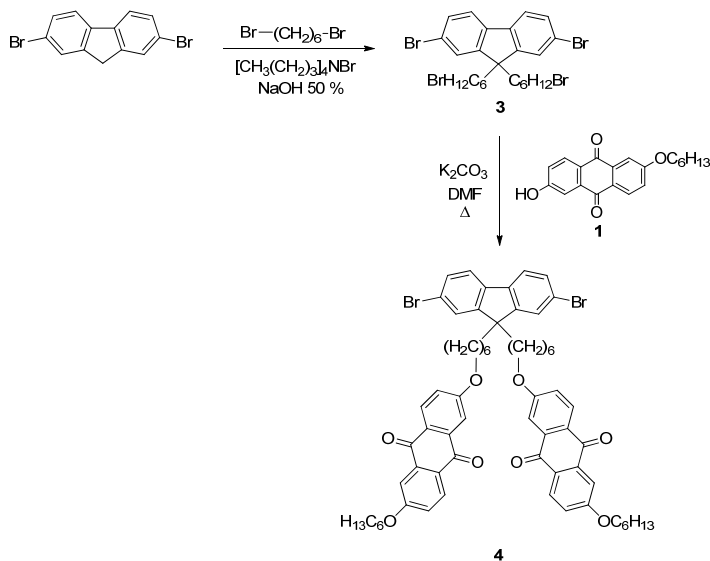
PFEP-ANT (11)

La preparación del copolímero conjugado que incorpora unidades de ANT como sustituyentes laterales, PFEP-ANT (11) y su polímero de referencia, es decir, con la misma cadena polimérica principal pero sin funcionalizar con antraquinona (PFEP-ANT (10)), se llevó a cabo mediante reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio entre comonómeros aromáticos derivados de fluoreno y fenileno, con funcionalidades complementarias de tipo bis(etinilo) o átomos de halógeno. Este método proporciona copolímeros alternantes estructuralmente bien definidos, lo que permite controlar la estructura del polímero, haciendo posible la modulación del potencial redox y de su bandgap óptico, que son factores importantes a la hora de determinar las propiedades de estos materiales. La estrategia sintética utilizada para la síntesis de este copolímero queda reflejada en el Esquema 17:



Esquema 17. Síntesis de los copolímeros dador-aceptor PFEP (10) y PFEP-ANT (11).

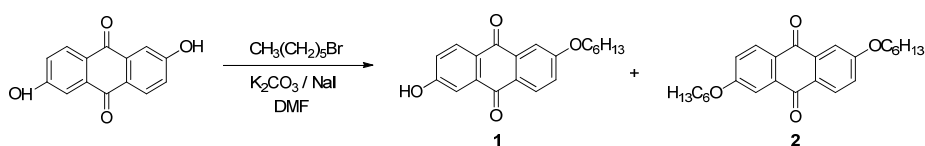
En primer lugar se llevó a cabo la síntesis del comonómero 4, un derivado de fluoreno dihalogenado funcionalizado con unidades electroceptoras de antraquinona (Esquema 18).



Esquema 18. Síntesis del compuesto 3 y del monómero 4.

El 2,7-dibromofluoreno disponible comercialmente, se hizo reaccionar con bromuro de tetrabutilamonio y 1,6-dibromohexano en una disolución acuosa de hidróxido potásico para dar lugar al compuesto **3**, con un rendimiento del 81%.

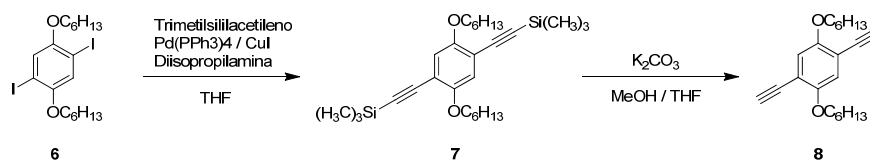
Por otra parte, el derivado funcionalizado de antraquinona **1** fue preparado mediante la alquilación del ácido antraflávic con bromuro de hexilo en condiciones de control estequiométrico (Esquema 19). Mediante cromatografía en columna se pudo separar del derivado dialquilado **2**, que también se forma durante la reacción, con unos rendimientos del 48% para el derivado monoalquilado **1** y del 35% para **2**.



Esquema 19. Síntesis de los derivados de antraquinona **1** y **2**.

Mediante una reacción de eterificación de Williamson se procedió a la unión covalente del derivado de antraquinona **1** con el compuesto **3**, empleando carbonato potásico como base y N,N-dimetilformamida como disolvente (Esquema 18). De este modo se obtuvo el derivado de fluoreno **4**, funcionalizado con unidades electroceptoras y con átomos de bromo reactivos en las condiciones de polimerización, con un rendimiento del 86%.

La reacción de Sonogashira consiste en el acoplamiento entre un derivado halogenado aromático y un alquino terminal usando un catalizador de Pd, una sal de Cu(I) como co-catalizador y una amina que proporcione medio básico. Por lo tanto, a la vista de la funcionalidad presente en **4**, se hace necesaria la síntesis de un derivado con dos grupos alquino terminales, como **8** (Esquema 20). Así, el 1,4-dihexiloxi-2,5-diyodobenceno (**6**) se hizo reaccionar con trimetilsililacetileno en condiciones estándar de reacción de Sonogashira para dar lugar al derivado **7** con un rendimiento del 91%. Finalmente, la desprotección de los grupos alquino terminales en medio básico dio lugar al comonomero **8**, que presenta la funcionalidad adecuada para ser copolimerizado mediante acoplamientos de Sonogashira.



Esquema 20. Síntesis del monómero 8.

La síntesis del copolímero de referencia PFEP (**10**) se llevó a cabo mediante una reacción de policondensación de Sonogashira entre una mezcla equimolecular de 2,7-dibromo-9,9-dioctilfluoreno y 1,4-dietinil-2,5-dihexiloxibenceno en presencia de un catalizador de paladio (II) y trifenilfosfina, empleando tolueno como disolvente (Esquema 17).

Usando un procedimiento análogo al anterior se llevó a cabo la síntesis del polímero dador-aceptor PFEP-ANT (**11**), mediante acoplamiento entre el comonómero **4** y 1,4-dietinil-2,5-dihexiloxibenceno (**8**) en las mismas condiciones que las empleadas para el copolímero sin funcionalizar previamente descrito (Esquema 17). El comonómero **4** está funcionalizado con dos unidades de 9,10-antraquinona con el fin de mejorar las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  entre el polímero y el grafeno. Por otra parte, los espaciadores alquílicos sin conjugar que separan la cadena polimérica de las unidades de antraquinona favorecen la solubilidad y procesabilidad del polímero.

Finalmente, se preparó una dispersión de PFEP-ANT y grafeno en NMP mediante tratamiento por ultrasonidos, **PFEP-ANT/Grf** y se estudiaron sus propiedades fotofísicas y electroquímicas.

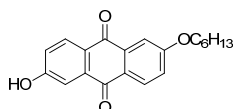
## 5.2.1. Síntesis de materiales

### 5.2.1.1. Síntesis de comonómeros

- Síntesis de 2-hexiloxi-6-hidroxi-9,10-antraquinona (**1**) y 2,6-dihexiloxi-9,10-antraquinona (**2**):<sup>278</sup>

<sup>278</sup> J. L. Segura, R. Gómez, R. Blanco, E. Reinold, P. Bäuerle, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2834.

Sobre una disolución de ácido antraflávicico (1.00 g, 4.16 mmol) en 65 mL de N,N-dimetilformamida anhidra, se añadieron 1-bromohexano (0.6 mL, 4.16 mmol), carbonato potásico (575 mg, 4.16 mmol) y una cantidad catalítica de yoduro potásico bajo atmósfera de argón. La mezcla se calentó a reflujo durante 24 horas y posteriormente se dejó que alcanzase la temperatura ambiente. Se añadió sobre una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1 N y se extrajo con diclorometano. Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente en un rotavapor y el residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, diclorometano/metanol, 95:5), obteniéndose 640 mg (48%) de **1** como un sólido amarillo. Así mismo, se obtienen (hexano/diclorometano, 1:1) 590 mg (35%) de **2** como un sólido amarillo.



(**1**)  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$  (ppm): 7.87 (d, 2H,  $J = 8.3$  Hz, *Ant*), 7.31 (s, 2H, *Ant*), 7.02-6.93 (m, 2H, *Ant*), 4.93 (t, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{OC}_{\text{Ar}}$ ), 1.69 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.30 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.84 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ).

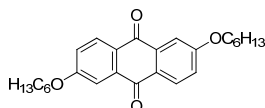
$^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$  (ppm): 183.2 (C=O), 182.9 (C=O), 165.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OR}$ ), 164.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OR}$ ), 136.9, 136.8, 130.8, 130.3, 127.8, 126.9, 121.6, 121.1, 113.4, 111.6, 69.7 ( $-\text{CH}_2-\text{OC}_{\text{Ar}}$ ), 32.6, 30.0, 26.6, 23.5, 14.3.

FT-IR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3232, 2932, 2865, 1665 (C=O), 1570, 1323, 1240, 1152, 1084, 745.

EM (IE) ( $m/z$ , %I): 324 ( $\text{M}^+$ , 48), 240 ( $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_{13}$ , 100).

Anal. calcd. para  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ : C, 74.06 %; H, 6.21 %. Encontrado C, 74.15 %; H, 5.97 %.

P.f. (diclorometano/metanol): 89-92 °C.



(2)  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 8.22 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz, *Ant*), 7.70 (d, 2H,  $J = 2.4$  Hz, *Ant*), 7.22 (dd, 2H,  $J = 8.4, 2.4$  Hz, *Ant*), 4.14 (t, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{OC}_{\text{Ar}}$ ), 1.85 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.49 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.37 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.92 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 182.4 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 164.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OR}$ ), 135.9, 129.7, 127.1, 121.0, 110.6, 68.9 ( $-\text{CH}_2-\text{OC}_{\text{Ar}}$ ), 31.6, 29.1, 25.7, 22.6, 14.1.

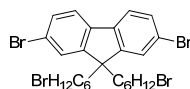
FT-IR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2937, 2920, 2854, 1662 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1587, 1470, 1333, 1311, 1236, 1150, 1045, 927, 746.

EM (IE) ( $m/z$ , %I): 408 ( $\text{M}^+$ , 35), 324 ( $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_{13}$ , 35), 240 ( $\text{M}^+-2\text{C}_6\text{H}_{13}$ , 100).

Anal. calcd. para  $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_4$ : C, 76.44 %; H, 7.90 %. Encontrado C, 75.83 %; H, 8.04 %.

P.f. (hexano/diclorometano): 115-116 °C.

- Síntesis de 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexil)fluoreno (**3**):<sup>279</sup>



Una mezcla de 2,7-dibromofluoreno (5.0 g, 15 mmol), una disolución acuosa de hidróxido sódico (30 mL, 50% w/w), bromuro de tetrabutilamonio (0.1 g, 0.31 mmol) y 1,6-dibromohexano (30 mL, 195 mmol) se agitó a 60 °C durante 4 horas bajo atmósfera de argón. Tras diluir la mezcla de reacción con diclorometano, la fase orgánica se lavó con agua y disolución saturada de NaCl. Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato magnésico anhidro y se eliminó el disolvente en el rotavapor. El 1,6-dibromohexano sin reaccionar se eliminó mediante destilación a vacío y el residuo se vertió sobre hexano para dar lugar al producto **3** como un precipitado blanco que fue aislado por filtración 8.3 g (81%).

$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 7.54 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz, *Fl*), 7.47 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz, *Fl*), 7.43 (s, 2H, *Fl*), 3.29 (t, 4H,  $J = 6.8$  Hz,  $-\text{CH}_2-\text{Br}-$ ), 1.93 (t,

<sup>279</sup> G. Zhou, G. Qian, L. Ma, Y. Cheng, Z. Xie, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Macromolecules* **2005**, 38, 5416.

4H,  $J = 8.3$  Hz,  $-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{puente}}$ ), 1.67 (m, 4H,  $J = 7.1$  Hz,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.20-1.05 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.58 (m, 4H,  $J = 8.0$  Hz,  $-\text{CH}_2-$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 146.4, 133.3, 124.6, 120.3, 115.8, 115.5, 49.8 ( $\text{C}_{\text{puente}}$ ), 34.3, 28.1, 26.9, 23.2, 22.0, 17.7.

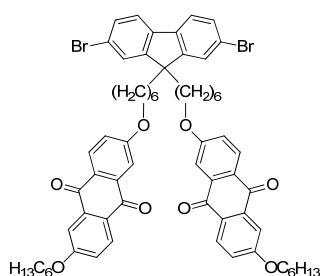
FT-IR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2930, 2855, 1452, 1418, 1004, 810.

EM (FAB) ( $m/z$ ): 651 ( $\text{M}^+ + 1$ ).

Anal. calcd. para  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{Br}_4$ : C, 46.19 %; H, 4.65 %; Br, 49.16 %. Encontrado C, 46.41 %; H, 4.54 %; Br, 49.32 %.

P.f. (hexano/diclorometano): 71-72 °C.

- Síntesis de 2,7-dibromo-9,9-bis{6-[(6-hexiloxi-9,10-antraquinon-2-il)oxi]hex-1-il}fluoreno (**4**):



Sobre una disolución de 2-hexiloxi-6-hidroxi-9,10-antraquinona (**1**) (400 mg, 1.23 mmol) en 60 mL de N,N-dimetilformamida anhidra, se añadieron carbonato potásico (510 mg, 3.69 mmol), 2,7-dibromo-9,9-bis(6'-bromohexil)fluoreno (**3**) (266 mg, 0.41 mmol) y una cantidad catalítica de yoduro sódico bajo atmósfera de argón. La mezcla se calentó a reflujo durante 48 horas y posteriormente se dejó que alcanzase la temperatura ambiente. Se añadió sobre una disolución acuosa de HCl 1N y se extrajo con diclorometano. Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente en el rotavapor y el residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, diclorometano/acetato de etilo, 98:2), resultando 418 mg (86%) de **4** en forma de sólido amarillo.

$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 7.98 (dd, 4H,  $J = 8.6, 3.8$  Hz *Ant*), 7.47 (d, 2H,  $J = 2.6$  Hz), 7.42 (d, 2H,  $J = 2.6$  Hz), 7.28 (m, 6H), 6.98 (dd, 2H,  $J = 8.6, 2.5$  Hz), 6.94 (dd, 2H,  $J = 8.6, 2.5$  Hz), 3.92 (t, 4H,  $J = 6.6$  Hz,  $-\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.81 (t, 4H,  $J = 6.4$  Hz,  $-\text{CH}_2\text{-O}$ ), 1.81-1.71 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.69-1.57 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.52-1.39 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.35-1.22 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.22-1.11 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.11-1.01 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.01-0.89 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.77-0.67 (t, 6H,  $J = 7.0$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 182.3 (C=O), 164.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$ ), 152.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$ ), 139.1, 135.8, 130.4, 129.6, 127.0, 126.2, 121.6, 121.3, 120.9, 120.9, 110.5, 68.8 ( $-\text{CH}_2\text{-O}-$ ), 55.6 ( $\text{C}_{\text{puente}}$ ), 40.1 ( $\text{CH}_2\text{-C}_{\text{puente}}$ ), 31.5, 29.7, 29.5, 29.0, 28.9, 25.6, 23.6, 22.6, 14.0.

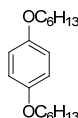
FT-IR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2930, 2858, 1669 (C=O), 1589 (C=C), 1303, 1230, 740.

EM (MALDI-TOF) ( $m/z$ ): 1138 ( $\text{M}^++1$ ).

Anal. calcd. para  $\text{C}_{65}\text{H}_{68}\text{Br}_2\text{O}_8$ : C, 68.66 %; H, 6.03 %; Br, 14.05 %.  
Encontrado C, 68.14 %; H, 6.08 %; Br, 14.16 %.

P.f. (diclorometano/acetato de etilo): 71-72 °C.

- Síntesis de 1,4-dihexiloxibenceno (**5**):<sup>280</sup>



Una suspensión de KOH en polvo (6.55 g, 116.8 mmol) en 52 mL de etanol absoluto, se desgasificó con argón a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación, se adicionó gota a gota una disolución de hidroquinona (5.0 g, 45.4 mmol) en 20 mL de etanol absoluto previamente desgasificado. Seguidamente, fue añadida otra disolución de bromohexano (16.4 mL, 116.8 mmol) en 6.5 mL de etanol absoluto previamente desgasificado. La mezcla se calentó a reflujo durante 24 horas. Transcurrido

---

<sup>280</sup> S. B. Lei, K. Deng, Y. L. Yang, Q. D. Zeng, C. Wang, Z. Ma, P. Wang, Y. Zhou, Q. L. Fan, W. Huang, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4552.

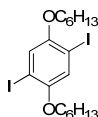
este tiempo, se dejó que el crudo alcanzara la temperatura ambiente y se eliminó el disolvente a presión reducida. A continuación, se adicionó agua sobre el residuo y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con agua, brine y se secó sobre sulfato magnésico anhidro. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, el residuo se purificó mediante recristalización en etanol para dar 8.33 g (66%) de 1,4-dihexiloxibenceno (**5**) como un sólido blanco en escamas.

$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 6.82 (s, 4H, Ph), 3.90 (t, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1.75 (q, 4H,  $-\text{OCH}_2\text{-CH}_2-$ ), 1.51-1.28 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.90 (t, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ).

$^{13}\text{C-RMN}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 153.3 ( $\text{C}_{\text{Ph-O}}$ ), 115.5 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 68.8, 31.6, 29.4, 25.7, 22.8, 14.1 ( $-\text{CH}_3$ ).

P.f. (etanol): 43.9 - 45.3 °C.

- Síntesis de 1,4-dihexiloxi-2,5-diiodobenceno (**6**):<sup>280,281</sup>



Sobre una disolución de 1,4-dihexiloxibenceno (4.46 g, 16.0 mmol) en 36 mL de ácido acético, 2.8 mL de agua y 1.2 mL de ácido sulfúrico concentrado, se añadió yodato potásico (4.11 g, 19.2 mmol) y yodo (4.88 g, 19.2 mmol). La mezcla se calentó a 80 °C durante 24 horas. Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se eliminó la mayor parte del ácido acético a presión reducida. A continuación, se añadió disolución acuosa de sulfito sódico 20% sobre el residuo hasta la neutralización del yodo en exceso. La mezcla se vertió sobre 210 mL de hielo con carbonato sódico (2.03 g, 19.2 mmol) y se extrajo con hexano (3x90 mL). La fase orgánica se lavó con agua, brine y se secó sobre sulfato magnésico anhidro. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, el residuo se purificó mediante recristalización en etanol para dar 4.35 g (51%) de 1,4-dihexiloxi-2,5-diiodobenceno (**3**) como un sólido cristalino blanco.

<sup>281</sup> C. Z. Zhou, T. Liu, J. M. Xu, Z. K. Chen, *Macromolecules* **2003**, 36, 1457.

$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 7.18 (s, 2H, *Ph*), 3.94 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1.80-1.77 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.35-1.31 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.92 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

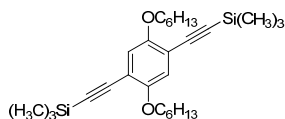
$^{13}\text{C}$ -RMN (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 153.2 ( $\text{C}_{\text{Ph-O}}$ ), 123.1 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 86.8 ( $\text{C}_{\text{Ph-I}}$ ), 70.7 ( $-\text{OCH}_2-$ ), 31.9, 30.2, 26.2, 23.1, 14.6 ( $-\text{CH}_3$ ).

FT-IR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2918, 2856, 1485, 1213, 847.

EM (IE) ( $m/z$ , %I): 530 ( $\text{M}^+$ , 33), 446 (14), 362 (100).

P.f. (hexano/diclorometano): 59-60 °C.

- Síntesis de 1,4-dihexiloxi-2,5-bis(trimetilsililetinil)benceno (**7**):<sup>282</sup>



Sobre una disolución de 1,4-dihexiloxi-2,5-diyodobenceno (**6**) (1.00 g, 1.84 mmol) en 15 mL de tetrahidrofurano anhidro, se añadieron trimetilsililacetileno (1.54 mL, 11.02 mmol), diisopropilamina (216 mg, 0.184 mmol), tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0) (213 mg, 0.184 mmol) y yoduro de cobre (35 mg, 0.18 mmol) bajo atmósfera de argón. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se adicionó diclorometano y se trató sucesivamente con disolución acuosa de cloruro amónico saturada, con agua y con disolución acuosa de cloruro sódico saturada. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/acetato de etilo, 99:1) para dar 831 mg (96%) de 1,4-dihexiloxi-2,5-bis(trimetilsililetinil)benceno (**7**) como un sólido marrón claro.

---

<sup>282</sup> C. Xue, F. T. Luo, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6285.

$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 6.89 (s, 2H, *Ph*), 3.94 (t,  $J = 6.7$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.80-1.75 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.52-1.47 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.35-1.30 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.90 (t,  $J = 6.7$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 0.26 (s, 18H,  $-\text{Si-CH}_3$ ).

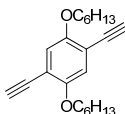
$^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 154.07 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ), 117.23 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 113.98, 101.13, 100.15, 69.49, 31.69, 29.37, 25.77, 22.72, 14.17.

FT-IR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2960, 2939, 2158, 1498, 1224, 841.

EM (IE) ( $m/z$ , %I): 470 ( $\text{M}^+$ , 100).

P.f. (hexano/acetato de etilo): 74-75 °C.

- Síntesis de 1,4-dietinil-2,5-dihexiloxibenceno (**8**):<sup>282</sup>



Sobre una disolución de 1,4-dihexiloxi-2,5-bis(trimetilsililetinil)benceno (**7**) (835 mg, 1.77 mmol) en 15 mL de metanol y 15 mL de tetrahidrofurano, se adicionó carbonato potásico (245 mg, 1.77 mmol). La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y después de eliminar el disolvente a presión reducida, se adicionó diclorometano y se lavó con agua. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/acetato de etilo, 99:1) para dar 560 mg (97 %) de 1,4-dietinil-2,5-dihexiloxibenceno (**8**) como un sólido marrón claro.

$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 6.95 (s, 2H, *Ph*), 3.96 (t,  $J = 6.7$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 3.33 (s, 2H,  $-\text{CH}$ ), 1.83-1.75 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.48-1.43 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.35-1.30 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.90 (t,  $J = 6.7$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 154.01 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ), 117.59 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 113.18, 82.41, 79.78, 69.71, 31.52, 29.11, 25.60, 22.58, 13.98.

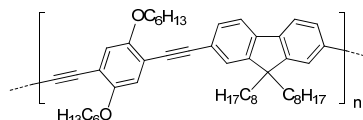
FT-IR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2926, 2854, 2150, 1499, 1221, 862.

EM (IE) ( $m/z$ , %I): 326 ( $M^+$ , 100), 242 (16), 158 (100).

P.f. (hexano/acetato de etilo): 72-73 °C.

### 5.2.1.2. Síntesis de polímeros dador-aceptor

- Síntesis de PFEP (**10**):



Bajo atmósfera de argón, una mezcla de 2,7-dibromo-9,9-dioctilfluoreno (**9**) (123 mg, 0.2 mmol), 1,4-dietinil-2,5-dihexiloxibenceno (**8**) (75 mg, 0.2 mmol), dicloruro de bis(trifenilfosfina) paladio (II) (8 mg,  $6.5 \times 10^{-3}$  mmol), yoduro de cobre (9 mg, 0.05 mmol), trifenilfosfina (60 mg, 0.2 mmol) y diisopropilamina (3 mL) en 50 mL de tolueno anhidro fue desoxigenada y posteriormente calentada a reflujo durante 72 horas. Transcurrido ese tiempo, se dejó que el crudo alcanzase la temperatura ambiente y a continuación se vertió sobre metanol para dar lugar a un precipitado naranja que fue aislado por centrifugación. El sólido obtenido se disolvió en cloroformo y se volvió a precipitar con metanol. Finalmente se sometió a una extracción soxhlet con acetona durante 24 horas para eliminar pequeñas moléculas, oligómeros y restos de catalizador, obteniéndose el polímero PFEP (**10**) como un sólido naranja (90%).

$^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 7.59-7.43 (m, 4H, *Fl*), 7.38-7.32 (m, 2H, *Fl*), 6.96 (s, 2H, *Ph*), 3.93 (m, 4H,  $\text{C}_{\text{Ph-O-CH}_2}$ ), 2.04 (s, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{puente}}$ ), 1.98-1.75 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.63-1.42 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.42-1.30 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.25 (s, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.22-1.16 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.14-1.00 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.92 (m, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 0.82 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-RMN}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 153.0 ( $\text{C}_{\text{Ph-O}}$ ), 147.9, 147.1 ( $\text{C}_{\text{Ph-O}}$ ), 134.8, 133.1, 131.0, 127.8, 117.3 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 115.0 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 109.4, 104.1, 97.5 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 90.6 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 71.8 ( $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ), 69.1 ( $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ), 56.2 ( $\text{C}_{\text{puente}}$ ), 31.6 ( $-\text{CH}_2-$ ), 31.2, 31.0, 30.9, 29.4, 29.1, 29.0, 28.8, 28.6, 28.4, 25.8, 24.9, 22.8, 22.0, 13.6 ( $-\text{CH}_3$ ), 13.4 ( $-\text{CH}_3$ ).



(C≡C), 68.8 (-CH<sub>2</sub>-O-), 68.6 (-CH<sub>2</sub>-O-), 51.0 (C<sub>puente</sub>), 40.1 (-CH<sub>2</sub>-C<sub>puente</sub>), 31.6 (-CH<sub>2</sub>-), 31.5, 31.4, 29.6, 29.4, 29.0, 28.9, 28.8, 25.6, 25.5, 23.6, 23.5, 22.6, 22.5, 14.1 (-CH<sub>3</sub>), 13.9 (-CH<sub>3</sub>).

FT-IR,  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 2929, 2860, 1670 (C=O), 1590 (C=C), 1496, 1472, 1427, 1388, 1302 (C-O), 1214, 1081, 1027, 884, 860, 745.

GPC (vs PS):  $M_w = 25958 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M_n = 61386 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $pd = 2.36$ .

### 5.2.1.3. Síntesis del nanocompuesto PFEP-ANT/Grf

Se preparó una dispersión de PFEP-ANT y grafeno en NMP mediante tratamiento por ultrasonidos. Para ello se mezclaron 6.5 mg de PFEP-ANT y 1.3 mg de grafito expandido electroquímicamente (GE)<sup>283</sup> en 10 mL de NMP durante 30 minutos. Cabe mencionar que el GE presenta una distancia interlaminar bastante mayor que el grafito, por lo que es más fácil de exfoliar. La dispersión se centrifugó durante 10 minutos a 7000 rpm, obteniéndose un sólido (PFEP-ANT/Grf) que se secó a 40 °C a vacío. A continuación se disolvieron 2 mg de dicho sólido en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, obteniéndose una dispersión estable (Figura 64). Una primera evidencia de la adecuada dispersión del grafeno en esta disolución es la presencia de efecto Tyndall.<sup>†</sup>



**Figura 64.** De izquierda a derecha: disolución del polímero PFEP-ANT en NMP; dispersión de grafito expandido y copolímero antes del tratamiento de centrifugación y redispersión y dispersión de PFEP-ANT/Grf tras el tratamiento.

<sup>283</sup> G. M. Morales, P. Schifani, G. Ellis, C. Ballesteros, G. Martínez, C. Barbero, H. J. Salavagione, *Carbon* **2011**, *49*, 2809.

<sup>†</sup> Se conoce como *efecto Tyndall* al fenómeno a través del cual se hace presente la existencia de partículas de tipo coloidal en disoluciones (o gases), debido a que éstas son capaces de dispersar la luz.

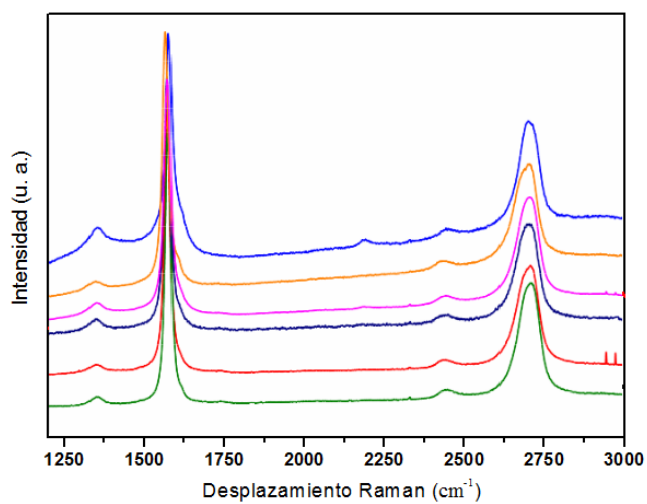
El tratamiento con ultrasonidos separa de manera efectiva las láminas de grafeno, por lo que el copolímero PFEP-ANT penetra en los espacios generados al sonicar y se adsorbe sobre las láminas de grafeno produciéndose interacciones supramoleculares grafeno/polímero. Tras la centrifugación, los apilamientos producidos por estas interacciones precipitan al ser más densos junto con el GE que no ha logrado exfoliarse.

Análogamente, se preparó una dispersión del copolímero PFEP-ANT utilizando grafito como fuente de grafeno, y al nanocompuesto obtenido se le denominó PFEP-ANT/G. En este caso, se espera que la intercalación de polímero no alcance los niveles que en el caso anterior, debido a la menor distancia entre láminas en el grafito.

## **5.2.2. Caracterización y discusión de los resultados experimentales**

### **5.2.2.1. Espectroscopia Raman**

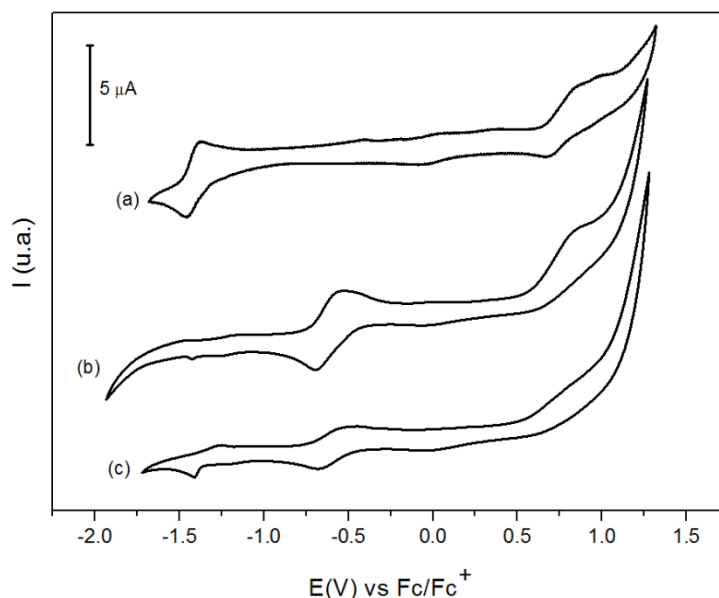
La Figura 65 muestra espectros Raman de distintas zonas del nanocompuesto PFEP-ANT/Grf. El análisis de la banda 2D ( $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ ) indica la presencia de grafeno multicapa y de agregados de pocas láminas. La baja intensidad de la banda D a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , asociada a los defectos, indica que las láminas de grafeno apenas han sufrido daños estructurales durante el proceso de dispersión. Generalmente, los espectros Raman de polímeros conjugados suelen presentar una fuerte banda de fluorescencia que impide la identificación de las señales. La ausencia de fluorescencia en estos espectros es una evidencia indirecta, pero clara, de la existencia de interacciones efectivas polímero/grafeno que producen una desactivación de la fluorescencia del polímero.



**Figura 65.** Espectros Raman de distintas zonas del nanocompuesto PFEP-ANT/Grf.

#### 5.2.2.2. Comportamiento electroquímico

El voltamperograma cíclico del copolímero PFEP-ANT (**11**) y del nanocompuesto PFEP-ANT/Grf empleando diclorometano como disolvente y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP) como electrolito soporte, se muestra en la Figura 66.



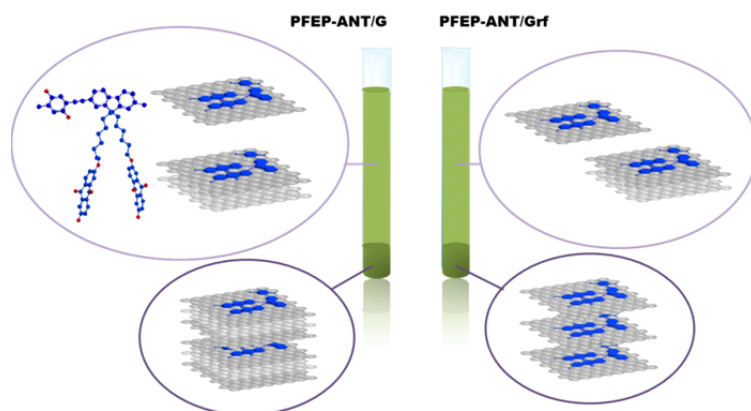
**Figura 66.** (a) Voltamperograma cíclico del copolímero PFEP-ANT (**11**) y de los nanocompuestos (b) PFEP-ANT/Grf y (c) PFEP-ANT/G en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidad de barrido 100 mV/s. Potenciales vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .

Los valores de los potenciales fueron referenciados frente al sistema ferroceno/ferrocinio ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) y se empleó platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo. Para PFEP-ANT, a potenciales negativos, se observa la onda de reducción reversible de las unidades de ANT a -1.42 V, mientras que a potenciales positivos, aparece una onda de oxidación cuasi-reversible alrededor de 0.7 V que puede atribuirse a la oxidación de la cadena polimérica conjugada.

El voltamperograma correspondiente al nanocompuesto PFEP-ANT/Grf muestra una onda de reducción a -0.61 V correspondiente a la reducción de las unidades de ANT, mostrando un desplazamiento anódico muy grande (0.81 V). Un desplazamiento en el potencial de reducción de esta magnitud ha sido observado con anterioridad en compuestos en los que el grupo ANT se encontraba unido a nanotubos de carbono.<sup>284,285</sup>

<sup>284</sup> A. J. Wain, G. G. Wildgoose, C. G. R. Heald, L. Jiang, T. G. J. Jones, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3971.

La concentración de láminas de grafeno obtenidas por tratamiento con ultrasonidos del grafito electroquímicamente expandido es de aproximadamente  $0.6 \text{ mg mL}^{-1}$ . Si se utiliza grafito como fuente de grafeno, la concentración de láminas de grafeno que se obtiene es notablemente menor (aprox.  $0.01 \text{ mg mL}^{-1}$ ). El nanocompuesto obtenido por unión supramolecular del copolímero PFEP-ANT y grafeno obtenido a partir de grafito se ha denominado PFEP-ANT/G. El voltamperograma de este producto (Figura 66c) muestra dos ondas de reducción a  $-1.33$  y  $0.60$  eV. Mientras que la primera onda coincide con el comportamiento de los grupos ANT en PFEP-ANT, la segunda onda se asemeja más al comportamiento de la ANT en presencia de grafeno en el nanocompuesto PFEP-ANT/Grf. Estos resultados sugieren que los grupos antraquinona tienen dos entornos: en un caso están “libres”, es decir no notan la presencia del grafeno, mientras que en el otro interactúan con el grafeno.



**Figura 67.** Tipos de interacciones supramoleculares propuestas entre PFEP-ANT y grafeno procedente de grafito y grafito expandido (GE).

Este hecho prueba que el comportamiento electroquímico no depende sólo de la concentración de grafeno sino también de la interacción

<sup>285</sup> C. G. R. Heald, G. G. Wildgoose, L. Jiang, T. G. J. Jones, R. G. Compton, *Chem. Phys. Chem.* **2004**, *5*, 1794.

polímero/grafeno. Al utilizar grafito como fuente de grafeno la distancia interlaminar es menor por lo que sólo permite la intercalación de pequeñas cantidades de polímero, quedando mucha cantidad de polímero libre. En el caso del grafeno obtenido por grafito expandido el sistema es más homogéneo, interactuando todo el polímero con el grafeno (Figura 67).

Se sabe que algunos compuestos electroactivos (p.e. perilenobisimida,<sup>286,287</sup> clorofila<sup>288</sup>) presentan diferentes potenciales redox en función de si se encuentran o no formando agregados de tipo  $\pi$ - $\pi$ , ya que el apilamiento de moléculas debido a interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  puede producir un solapamiento efectivo entre orbitales intermoleculares.<sup>289</sup> Este solapamiento entre el LUMO de la ANT y la función de trabajo del grafeno se traduce en una gran banda LUMO que coincide con el desplazamiento anódico de la onda de reducción de la antraquinona. Este desplazamiento anódico favorece la transferencia electrónica fotoinducida tras la adición de grafeno. Dado que el solapamiento orbitalico depende de la distancia intermolecular y la orientación,<sup>290</sup> un empaquetamiento más denso puede ser responsable de un solapamiento orbitalico más efectivo y por tanto de una mayor influencia en la respuesta electroquímica de la muestra con grafeno.

### 5.2.2.3. Estudio de los espectros de absorción

Los espectros de absorción UV-Vis del copolímero dador-aceptor PFEP-ANT (**11**), el nanocompuesto PFEP-ANT/Grf y de las referencias PFEP (**10**) y ANT (**2**) se registraron en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , NMP y DMF. Los resultados obtenidos en diclorometano se muestran en la Figura 68. Para todos los compuestos las variaciones de absorción en los tres disolventes empleados apenas son perceptibles, lo que indica la escasa influencia del disolvente en los resultados obtenidos. El espectro UV-Vis del copolímero PFEP-ANT (**11**) consiste en una superposición aproximada de sus dos unidades constitutivas, cadena polimérica conjugada y unidad aceptora, indicando una mínima

<sup>286</sup> F. Montilla, R. Esquembre, R. Gómez, R. Blanco, J. L. Segura, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16668.

<sup>287</sup> A. Syamakumari, A. P. H. J. Schenning and E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3353.

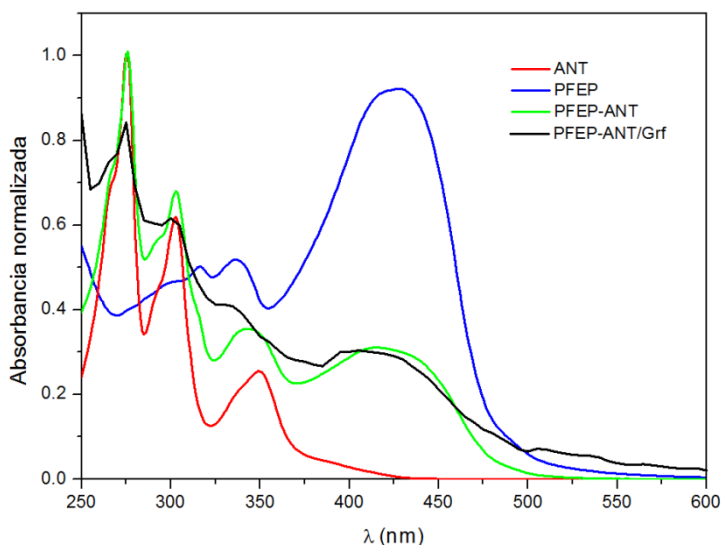
<sup>288</sup> Y. Kuroiwa, Y. Kato and T. Watanabe, *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, *202*, 191.

<sup>289</sup> H. Liu, S. Kang and J. Y. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 5113.

<sup>290</sup> J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva and J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99*, 5804.

interacción de dichas unidades en el estado fundamental. Los espectros muestran una banda de absorción intensa con un máximo a 425 nm debido a las transiciones  $\pi-\pi^*$  de la cadena polimérica conjugada, como se deduce por comparación con el polímero de referencia (**10**). La introducción de comonómeros planos de fluoreno junto con los comonómeros basados en benceno favorece la conjugación, mientras que los enlaces etinileno provocan una mayor longitud de conjugación.

Adicionalmente, las absorciones características del cromóforo de antraquinona (**2**) a 275, 303 y 349 nm también se encuentran presentes en el polímero dador-aceptor (**11**) y en el nanocompuesto. Sin embargo, la banda menos energética de la ANT se desplaza hipsocrómicamente de 349 nm a 331 nm debido a la agregación de las unidades de antraquinona en presencia de grafeno.



**Figura 68.** Espectros de absorción en diclorometano del polímero de referencia PFEP (**10**), de los copolímeros PFEP-ANT (**11**) y PFEP-ANT/Grf, y de la referencia de ANT (**2**).

Del estudio de los potenciales de oxidación de estos materiales se deduce que el nivel HOMO, que habitualmente se encuentra localizado fundamentalmente sobre la cadena polimérica principal, se mantiene aproximadamente constante. Por otra parte, la reducción del gap óptico al

añadir grafeno respecto del copolímero PFEP-ANT (Tabla 7) evidencia una ligera estabilización del nivel LUMO del polímero, ya que los niveles HOMO, calculados a partir de los potenciales de oxidación permanecen aproximadamente constantes.

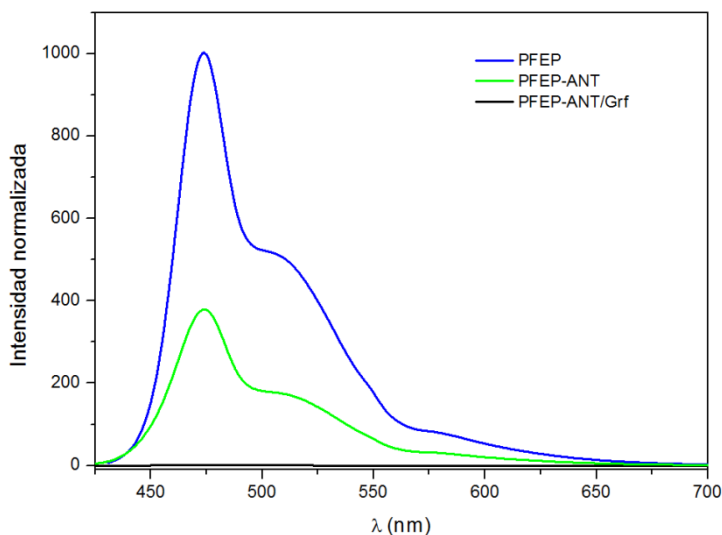
**Tabla 7.** Máximo de absorción, de emisión ( $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{max abs}}$ ) y gap óptico del copolímero PFEP-ANT (**11**), el nanocompuesto PFEP-ANT/Grf y de las referencias PFEP (**10**) y ANT (**2**) en diclorometano.

Compuesto	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	E / eV
ANT ( <b>2</b> )	275, 303, 349	--	--
PFEP ( <b>10</b> )	426	501	2.48
PFEP-ANT ( <b>11</b> )	421	480	2.59
PFEP-ANT/Grf	412	498	2.49

#### 5.2.2.4. Estudio de los espectros de emisión

Los espectros de emisión del copolímero dador-aceptor PFEP-ANT (**11**), el nanocompuesto PFEP-ANT/Grf y de la referencia PFEP (**10**) se registraron en diclorometano (Figura 69) a una densidad óptica fija utilizando la longitud de onda de excitación correspondiente al máximo de absorción de la cadena polimérica, lo cual permite normalizar la intensidad de fluorescencia frente al número de cromóforos. Cabe destacar que las propiedades fluorescentes de la cadena polimérica en el copolímero PFEP-ANT (**11**) se ven afectadas por la presencia de las unidades de antraquinona. El copolímero experimenta una desactivación de la emisión de aproximadamente el 40% en comparación con el espectro de fluorescencia de su referencia PFEP (**10**). Esta desactivación se debe probablemente a un proceso de transferencia electrónica fotoinducida desde la cadena polimérica conjugada en su estado excitado hasta los grupos electroattractores de ANT.<sup>291</sup>

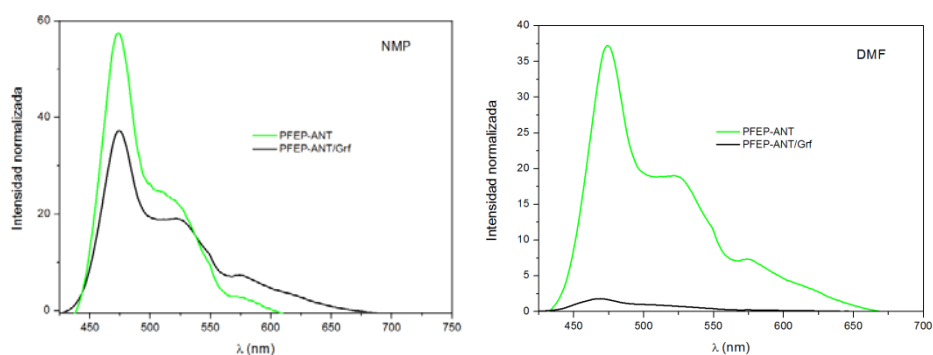
<sup>291</sup> R. Gómez, R. Blanco, D. Veldman, J. L. Segura and R. A. J. Jansen, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4953.



**Figura 69.** Espectros de fotoluminiscencia en diclorometano del copolímero dador-aceptor PFEP-ANT y el nanocompuesto PFEP-ANT/Grf en comparación con su referencia PFEP.

Por otra parte, en el nanocompuesto PFEP-ANT/Grf se produce una fuerte desactivación de la emisión de la cadena principal, confirmándose lo observado en los espectros Raman. El hecho de que el grafeno juega un rol importante en esta desactivación se confirma al registrar el espectro de emisión en NMP, un buen disolvente para dispersar el grafeno, y en DMF, un disolvente menos adecuado para dispersar grafeno. La desactivación de la emisión en el espectro registrado en NMP es tan solo del 38%, mientras que en DMF es del 95% (Figura 70). Estos resultados no son sólo función de la polaridad del disolvente sino que también están relacionados con la afinidad del grafeno por cada disolvente,<sup>292</sup> es decir, cuanto más similares sean la tensión superficial del disolvente y la energía cohesiva de las láminas de grafeno más afín será el grafeno por dicho disolvente.<sup>69,†</sup> Cuando PFEP-ANT/Grf se dispersa en NMP, la buena dispersión del grafeno hace que se aleje del polímero por lo que afecta menos a sus propiedades. En cambio, si se dispersa en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o DMF, la configuración más estable para el grafeno implica su adhesión al polímero.

<sup>292</sup> R. Zacharia, H. Ulbricht, T. Heertel, *Phys Rev. B.* **2004**, *69*, 155406/1.



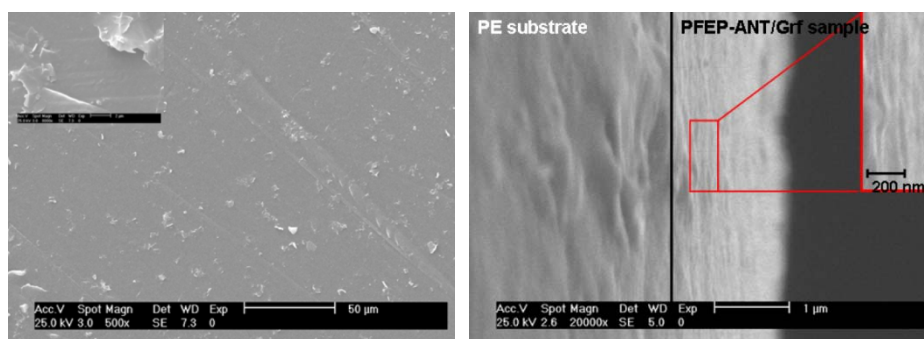
**Figura 70.** Espectros de fotoluminiscencia en NMP y DMF del copolímero PFEP-ANT y el nanocompuesto PFEP-ANT/Grf.

Las razones que explican la desactivación de la emisión de fluorescencia son dos. Por una parte, el fluoróforo excitado de la cadena polimérica se desactiva por interacciones electrónicas en la interfase polímero/grafeno debido al carácter aceptor del grafeno;<sup>276</sup> por otra parte, la transferencia electrónica fotoinducida es más eficiente debido a un aumento en el carácter aceptor de la antraquinona causado por la interacción entre el grafeno y la antraquinona. El primer caso implica una interacción directa entre el polímero y el grafeno mientras que el segundo implica asimismo la interacción entre el grafeno y la antraquinona.

Cuando se realiza una mezcla del copolímero de referencia PFEP y grafeno se produce una desactivación de la fluorescencia del 85%, lo que confirma que debido a la estructura plana del copolímero se dan interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  entre la cadena polimérica y el grafeno. Por otro lado, se sabe que las largas cadenas alquílicas así como las unidades de antraquinona tienen tendencia a interactuar con el grafeno, por lo que ambas interacciones se dan de modo simultáneo siendo preferente la interacción polímero/grafeno.

### 5.2.2.5. Microscopía electrónica de barrido

Como ya se mencionó anteriormente, dado que el solapamiento orbitalico depende de la distancia intermolecular y la orientación, un empaquetamiento más denso puede ser responsable de un solapamiento orbitalico más efectivo. Es por ello que el ensamblaje de polímeros en la superficie grafitica produciendo estructuras laminadas, como queda confirmado por SEM (Figura 71), juega un papel importante en la explicación del comportamiento electroquímico de este material.



**Figura 71.** Microfotografías de SEM de una vista superficial (izquierda) y una vista lateral (derecha) de un film de PFEP-ANT/Grf depositado sobre una lámina de PE. En los laterales de las figuras se muestran las respectivas ampliaciones.

La vista superficial con SEM muestra una película bastante uniforme compuesta por láminas de grafeno de gran tamaño sin apenas agregación. Mientras que la vista lateral de la misma película muestra una estructura laminar con un denso empaquetamiento, con unos 800 nm de espesor.

No obstante, deben tenerse en cuenta otros factores que pueden afectar a los valores obtenidos en la electroquímica, como es el caso del disolvente y del electrolito empleado. Los voltamperogramas registrados en acetonitrilo (ACN) y DMF muestran un desplazamiento anódico de la onda de reducción de la antraquinona a potenciales menos negativos que los observados en diclorometano. La influencia del disolvente en el desplazamiento de dicha onda es función de la polaridad del disolvente y de su tensión superficial, como quedó confirmado por los resultados obtenidos en fluorescencia.

Asimismo, se ha estudiado la influencia del electrolito soporte utilizado mediante la capacidad del anión radical de la ANT para formar pares

iónicos.<sup>284</sup> Ya que el efecto de par iónico es más evidente cuando se utilizan metales alcalinos con pequeños radios catiónicos, se han añadido diferentes cantidades de LiClO<sub>4</sub> al electrolito soporte ACN/TBAHFP. En presencia de LiClO<sub>4</sub> la onda de reducción de la ANT en el nanocompuesto PFEP-ANT/Grf se reduce a potenciales ligeramente menos negativos, si bien estos desplazamientos son muy pequeños en comparación con los producidos por el efecto del grafeno.

Como conclusión, se ha sintetizado un copolímero de fluoreno y fenileno (PFEP) funcionalizado con unidades de 9,10-antraquinona (ANT) y se han estudiado sus propiedades fotofísicas y electroquímicas y el efecto sobre estas de la presencia de grafeno. El solapamiento orbitalico entre el LUMO de la antraquinona y la función de trabajo del grafeno concuerda con el desplazamiento anódico de la onda de reducción de la ANT. Este desplazamiento anódico favorece la transferencia electrónica fotoinducida tras la adición de grafeno, provocando una desactivación de la fluorescencia.

### 5.3. Interacción covalente

Uno de los inconvenientes de las interacciones supramoleculares en dispositivos (opto)electrónicos es la separación de fases con el tiempo lo que conduce a modificaciones en la nanomorfología de la mezcla dador-aceptor que afecta a las prestaciones de los dispositivos.<sup>293</sup> En este sentido, es interesante mencionar que aunque la funcionalización no covalente de grafeno con polímeros conjugados no altera su estructura sp<sup>2</sup> manteniendo sus propiedades intrínsecas, la presencia de interacciones supramoleculares en dispositivos (opto)electrónicos no evita completamente que se produzca separación de las fases con el tiempo. Con el objetivo de solucionar esta limitación se aborda a continuación la unión covalente entre grafeno y polímeros conjugados.

Así, para abordar este problema se propuso la preparación de materiales donde la especie electrodadora y electroaceptora se unen covalentemente, con el fin de controlar simultáneamente las propiedades morfológicas y electrónicas. Una de las estrategias seguidas en este campo

---

<sup>293</sup> J. M. Nunzi, *C. R. Physique* **2002**, 3, 523.

consiste en la síntesis de materiales que combinan un polímero  $\pi$ -conjugado electrodonador covalentemente unido a unidades aceptoras como cadenas laterales. A este tipo de estructuras se las conoce como “polímeros de cable doble”.<sup>294,295,296</sup>

La estructura primaria de estos materiales, en la que las unidades electroactivas están unidas covalentemente, controla la segregación de fases y favorece que la estructura secundaria de la macromolécula forme una red continua, lo que incrementa la superficie de la interfase donador/aceptor.

En este tipo de polímeros las cargas fotogeneradas migran por el material de dos formas distintas: los huecos mediante difusión dentro de la cadena polimérica y los electrones mediante saltos entre las unidades electroceptoras. Además, la posibilidad de variar su estructura química permite modular propiedades como su capacidad de absorción y de emisión, su comportamiento redox o el bandgap HOMO-LUMO, factores determinantes a la hora de conseguir elevadas eficiencias en la conversión de energía.<sup>297,298</sup> No obstante, existen otros factores (movilidad electrónica y de huecos, estabilidad de los materiales, etc.) que también deberán ser optimizados antes de que los materiales orgánicos puedan ser utilizados en dispositivos realmente prácticos.

En este apartado el objetivo se centra en la unión covalente entre grafeno y un copolímero de fluoreno funcionalizado con grupos azida a través de una reacción CuAAC. Se estudian las propiedades ópticas y electrónicas de este material y se comparan con las de un polímero análogo sin funcionalizar.

### 5.3.1. Polifluoreno y derivados

El polifluoreno (PF) y sus derivados han sido ampliamente empleados en dispositivos optoelectrónicos debido a sus elevadas eficiencias fotoluminiscentes, su excelente estabilidad térmica y química y su versatilidad sintética. La facilidad de funcionalizar la posición C9 de la unidad de fluoreno

---

<sup>294</sup> F. Ouhib, A. Khoukh, J. B. Ledeuil, H. Martinez, J. Desbrieres, C. Dagron-Lartigau, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9736.

<sup>295</sup> R. Blanco, R. Gomez, C. Seoane, J. L. Segura, E. Mena-Osteritz, P. Bauerle, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2171.

<sup>296</sup> A. Cravino, *Polym. Int.* **2007**, *56*, 943.

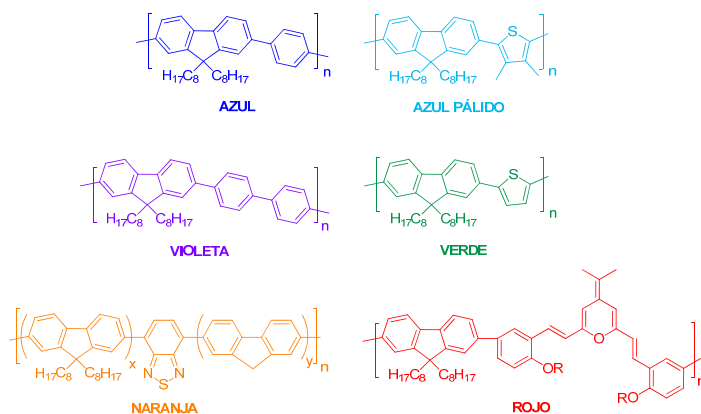
<sup>297</sup> J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 31.

<sup>298</sup> A. Gorgues, P. Hudhomme, M. Sallé, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5151.

ofrece la posibilidad de modelar las propiedades optoelectrónicas del fluoreno y mejorar su solubilidad y capacidad de formar películas.<sup>299,300</sup>

Una de las estrategias más desarrolladas para mejorar las prestaciones del PF en dispositivos optoelectrónicos como diodos emisores de luz y células solares orgánicas ha consistido en la modificación del polímero mediante incorporación de unidades de interés o grupos funcionales y la preparación de copolímeros.<sup>301</sup> Lo que se persigue es modular la longitud de onda de absorción y emisión del polímero conduciendo a una mejora de la eficiencia de los dispositivos. La copolimerización de una o varias unidades de fluoreno con otros comonómeros, dadores o aceptores, favorece los procesos de separación de carga.

A diferencia de los homopolímeros de fluoreno, que emiten generalmente en el azul, los copolímeros basados en fluoreno emiten en un amplio rango del espectro visible que va del rojo al azul en función del comonómero que acompaña al fluoreno (Figura 72).



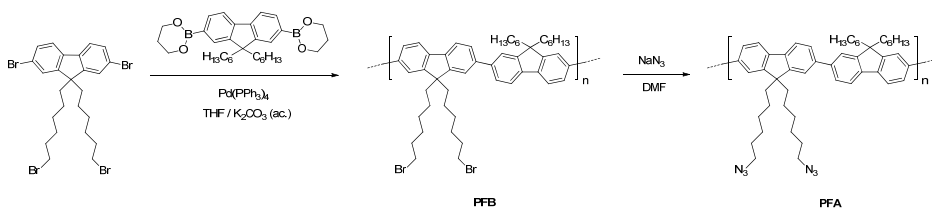
**Figura 72.** Copolímeros de fluoreno utilizados en OLEDs que emiten en distintas regiones del visible.

<sup>299</sup> R. Gómez, D. Veldman, R. Blanco, C. Seoane, J. L. Segura, R. A. J. Janssen, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2760.

<sup>300</sup> M. C. Baier, J. Huber, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14267.

<sup>301</sup> C. Zhong, S. Liu, F. Huang, H. Wu, Y. Cao, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4870.

Considerando el potencial de los PF como excelentes candidatos para dispositivos optoelectrónicos, se llevó a cabo la síntesis de un copolímero de fluoreno y su posterior unión covalente mediante química click a grafeno. La ruta sintética seguida para la obtención de este copolímero queda reflejada en el Esquema 21:

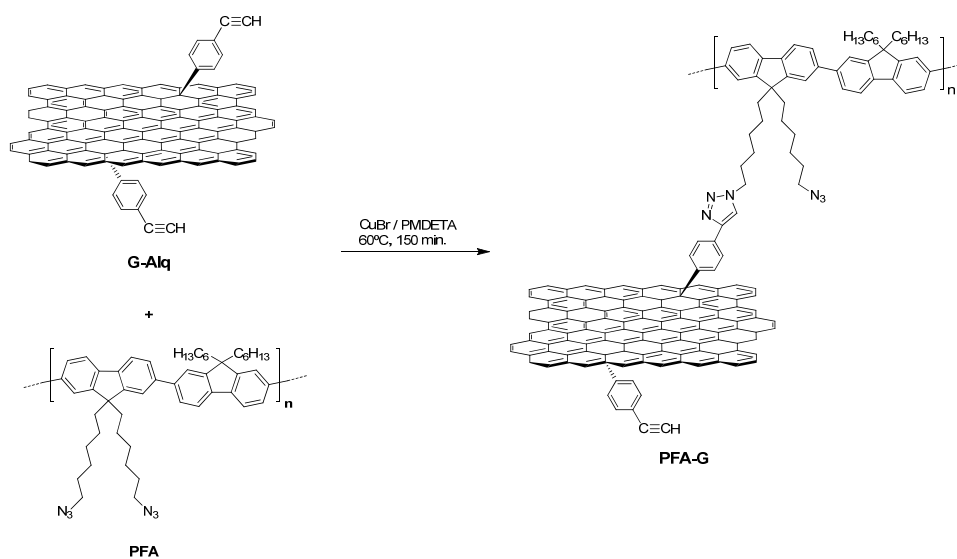


Esquema 21. Síntesis de los copolímeros PFB y PFA.

El polímero PFB fue obtenido mediante acoplamiento de Suzuki entre 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexil)fluoreno y 2,7-bis(1,3,2-dioxaborinano-2-il)-9,9-dihexilfluoreno en presencia de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  como catalizador en una mezcla de THF y disolución acuosa de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  2M, con un rendimiento del 64%.

Los dos átomos de bromo terminales del PFB se convierten en grupos azida mediante un ataque nucleófilo con azida sódica, obteniéndose el copolímero PFA con un rendimiento del 75%.

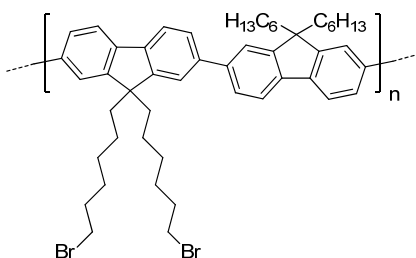
Por último, se llevó a cabo la reacción de cicloadición 1,3-dipolar catalizada por Cu(I) (CuAAC) entre PFA y grafeno modificado con grupos alquino en presencia de  $\text{CuBr}$  y  $\text{PMDETA}$  en DMF (Esquema 22).



Esquema 22. Síntesis del nanocompuesto PFA-G.

### 5.3.1.1. Síntesis de materiales

- Síntesis de PFB:



Bajo atmósfera de argón, una mezcla del monómero 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexil)fluoreno (600 mg, 0.92 mmol), 2,7-bis(1,3,2-dioxaborinano-2-il)-9,9-dihexilfluoreno (462 mg, 0.92 mmol), tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (17 mg, 0.015 mmol) en 14 mL de tetrahidrofurano anhidro y 12 mL de disolución acuosa de carbonato potásico 2M fue desoxigenada y posteriormente calentada a reflujo durante 48 horas. Transcurrido ese tiempo, se dejó que el crudo alcanzase la temperatura ambiente y a continuación se vertió sobre metanol para dar lugar a un precipitado que fue aislado por

centrifugación. El sólido obtenido se disolvió en cloroformo. La disolución se lavó con H<sub>2</sub>O y se concentró a presión reducida. El concentrado se precipitó con metanol y el sólido fue aislado por centrifugación y redisoluto en THF. Se precipitó una vez más con metanol y se recogió el precipitado por filtración secándose a vacío para dar lugar al polímero PFB como un sólido amarillo (486 mg, 64%).

<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 7.85 (m, 12H), 3.32 (t, 4H, *J* = 6 Hz), 2.16 (m, 4H), 1.71 (m, 4H), 1.22 (m, 24H), 0.84 (m, 14H).

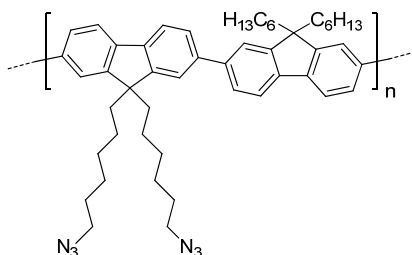
<sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 151.8, 150.1, 140.6, 140.4, 140.1, 126.3, 126.1, 121.4, 121.3, 120.1, 120.0, 89.4, 78.6, 77.3, 77.0, 76.8, 75.3, 55.4 (C<sub>puente</sub>), 55.3 (C<sub>puente</sub>), 40.4 (CH<sub>2</sub>-C<sub>puente</sub>), 33.9, 34.2 (CH<sub>2</sub>-Br), 33.6, 31.5, 29.7, 29.5, 28.7, 28.4, 26.4, 23.9, 22.6, 14.1 (-CH<sub>3</sub>).

FT-IR, ν (cm<sup>-1</sup>): 3055 (CH-), 2927 (CH-), 2854 (CH-), 1604 (C=C), 1458 (C=C), 753 (C-Br).

GPC (*vs* PS): *M<sub>w</sub>* = 20400 g.mol<sup>-1</sup>; *M<sub>n</sub>* = 38700 g.mol<sup>-1</sup>; pd = 1.90.

- Síntesis de PFA:

Bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución de PFB (300 mg, 0.36 mmol) y NaN<sub>3</sub> (60 mg, 1.08 mmol) en 5 mL de DMF anhidro y se calentó a 60 °C durante 24 horas. La mezcla se diluyó con agua y se extrajo con éter etílico. Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre CaCl<sub>2</sub> y se concentró a presión reducida. El concentrado se precipitó con metanol y se recogió el precipitado por centrifugación secándose a vacío para dar lugar al polímero PFA como un sólido amarillo (202 mg, 75%).



$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 7.86 (d, 4H,  $J = 7.7$  Hz), 7.80-7.61 (m, 8H), 3.15 (t, 4H,  $J = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-N}_3$ ), 2.29-1.97 (m, 4H), 1.59 (m, 4H), 1.35-0.99 (m, 8H), 0.85-0.77 (m, 4H).

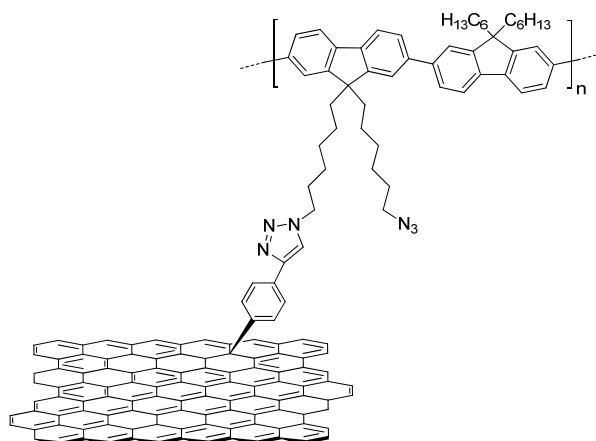
$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 151.8, 150.1, 140.6, 140.4, 140.1, 126.3, 126.1, 121.4, 121.3, 120.1, 120.0, 89.4, 78.6, 77.3, 77.0, 76.8, 75.3, 55.4 ( $\text{C}_{\text{puente}}$ ), 55.3 ( $\text{C}_{\text{puente}}$ ), 51.4 ( $\text{CH}_2\text{-N}_3$ ), 40.4 ( $\text{CH}_2\text{-C}_{\text{puente}}$ ), 33.9, 32.6, 31.5, 29.7, 29.5, 28.7, 28.4, 26.4, 23.9, 22.6, 14.1 ( $-\text{CH}_3$ ).

FT-IR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3055 (CH-), 2927 (CH-), 2854 (CH-), 2093 ( $-\text{N}_3$ ), 1604 (C=C), 1458 (C=C).

GPC (*vs* PS):  $M_w = 20400$   $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M_n = 36100$   $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\text{pd} = 1.77$ .

- *Síntesis del nanocompuesto PFA-G:*

Bajo atmósfera de nitrógeno se preparó una suspensión de grafeno modificado con grupos alquino (50 mg, G-Alq) en DMF (50 mL). Sobre la misma se adicionaron 40 mg de PFA y se mantuvo en agitación 30 minutos. Por otra parte, se preparó una solución de CuBr (200 mg, 1.3 mmol) en DMF (30 mL) y se trató con ultrasonidos durante 15 minutos para asegurar su completa disolución, desoxigenando la mezcla posteriormente. Esta disolución se añadió a la suspensión de grafeno, seguido de la adición de PMDETA (294  $\mu\text{L}$ , 1.4 mmol). La mezcla se calentó a 60 °C durante 150 minutos con agitación continua. El producto se aisló por centrifugación y se lavó abundantemente con DMF y diclorometano para obtener el nanocompuesto PFA-G (20 %).



FT-IR,  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3750-3059 (OH), 2927 (CH-), 2854 (CH-), 2100 (-N<sub>3</sub>), 1726 (C=O), 1620 (C=C), 1460 (triazol), 1087 (triazol), 1026, 815.

### 5.3.1.2. Caracterización y discusión de los resultados experimentales

Tras la reacción click, el polímero originalmente soluble en disolventes orgánicos comunes (CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMF, THF) pierde su solubilidad, lo que indica que se ha producido la unión covalente con el grafeno que es insoluble.

#### 5.3.1.2.1. Espectroscopia FTIR

El espectro FTIR del producto PFA-G muestra una clara disminución en la intensidad de la banda de azida en torno a 2100 cm<sup>-1</sup>, aunque no desaparece por completo (Figura 73). La aparición de nuevas bandas a 1460 y 1087 cm<sup>-1</sup> (atribuidas al anillo de triazol), 1726 cm<sup>-1</sup> (relacionada con los grupos carboxílicos remanentes en las láminas de grafeno) y 1620 cm<sup>-1</sup> (tensiones C=C de los anillos aromáticos del grafeno), confirman que ha tenido lugar la reacción de acoplamiento entre ambos compuestos.

A pesar de la presencia de un exceso de grupos alquino, es razonable que no todos los grupos azida experimenten la reacción click debido al impedimento estérico causado por el grafeno. De hecho, si cada azida reaccionase con un alquino para dar lugar a un anillo de triazol no se debería

observar la presencia de la banda de azida en el producto final PFA-G. Por lo que esta posibilidad queda descartada.

Cada unidad del polímero posee dos grupos azida. Si uno de esos grupos azida reacciona con un alquino, el impedimento estérico que presenta la lámina de grafeno impediría que la otra azida reaccionase con otro alquino, obteniendo una disminución en la intensidad de la banda de la azida del 50%.

La extensión de la reacción se ha determinado mediante la relación de las integrales de las bandas de la azida ( $2100\text{ cm}^{-1}$ ) y del metileno del polímero ( $2922\text{ cm}^{-1}$ ). La relación  $\text{N}_3/\text{CH}_2$  es de 0.95 y 0.77 para PFA y PFA-G respectivamente, lo que sugiere que ha reaccionado aproximadamente un 20% de los grupos azida.

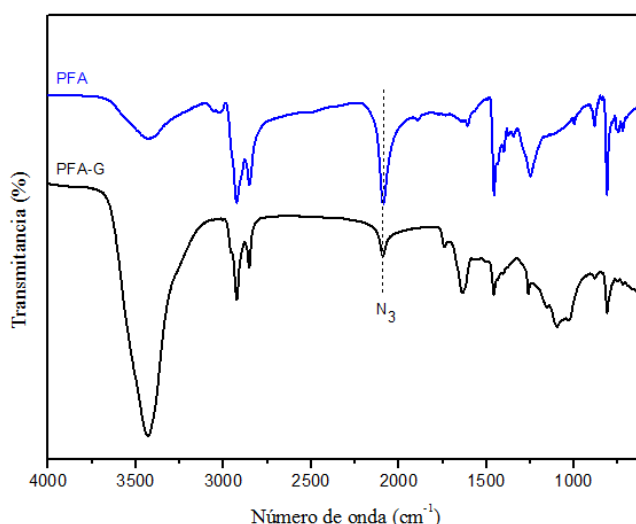


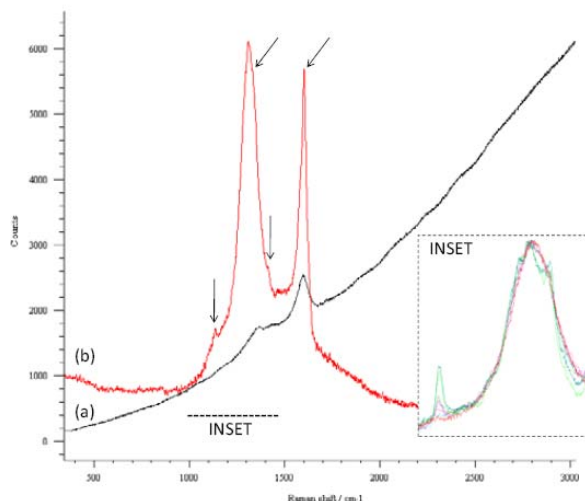
Figura 73. Espectros FTIR de PFA y PFA-G.

#### 5.3.1.2.2. Espectroscopia Raman

El espectro Raman del PFA fue imposible de obtener mediante excitación con un láser a 514.5 nm debido a la intensa fluorescencia generada, por lo que hubo que utilizar un láser de menor energía (785 nm). La fluorescencia observada en el espectro Raman de PFA-G obtenido mediante excitación con un láser a 514.5 nm sugiere la presencia de cadenas de polímero

unidas covalentemente a la superficie de grafeno. Aunque es imposible obtener el espectro del polímero irradiando a esta longitud de onda, sí se observan las bandas D y G del grafeno, debido posiblemente a la desactivación de la fluorescencia que produce el grafeno como ya hemos observado en otros sistemas descritos anteriormente.

La presencia de las cadenas de polímero en el producto click pudo observarse mediante irradiación con láser de 785 nm. En la Figura 74 se indican mediante flechas las bandas correspondientes al polifluoreno centradas a 1134, 1280, 1347, 1415 y 1605  $\text{cm}^{-1}$ . La obtención de espectros Raman en diferentes zonas del producto click permitió establecer que la unión covalente no es homogénea ya que se observó que la intensidad de las bandas del polímero, en relación con la banda D del grafeno, no es la misma en todos los casos, como puede observarse en la ampliación de la Figura 74.



**Figura 74.** Espectros Raman del producto click PFA-G obtenidos mediante irradiación con láseres de distinta energía a (a) 514.5 nm y (b) 785 nm. La imagen insertada en la gráfica muestra una ampliación de la región comprendida entre 1000-1500  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.1.2.3. Espectroscopia RMN

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del producto click PFA-G muestra una serie de señales en la región aromática correspondientes al polifluoreno junto con un singlete bien definido a 6.64 ppm característico del anillo de triazol. Los

protones aromáticos del anillo de fenileno aparecen como un sistema AA'XX' centrado en 7.17 y 6.91 ppm. Además, se observa la presencia de un triplete a 2.36 ppm del grupo metileno adyacente a los grupos azida sin reaccionar. El espectro se completa con las señales de las cadenas alquílicas a desplazamientos químicos menores.

#### 5.3.1.2.4. Análisis mediante XPS

El análisis de fotoespectroscopía electrónica de Rayos X (XPS) de PFA y PFA-G de la señal de N1s se presenta en la Figura 75. En el espectro de PFA, utilizado como referencia, se pueden distinguir dos componentes, localizados a 399.7 eV y 404 eV. La primera se atribuye al enlace C-N (Figura 75, pico b)<sup>200</sup> mientras que la componente a 404 eV puede asociarse a átomos de nitrógeno cargados positivamente del grupo azida ( $\overset{+}{N}=\bar{N}=\text{N}-\text{C}$ ) (Figura 75, pico a). El N que porta la carga negativa da lugar a un hombro a 397.8 eV (Figura 75, pico c). Estas tres componentes, en especial la de 404 eV, nos indican claramente la presencia de grupos azida en PFA. Dicha componente no aparece en el espectro del producto click PFA-G, formado por una sola contribución, lo que sugiere que una cantidad razonable de grupos azida han reaccionado con los alquinos. La reacción click de tipo CuAAC genera anillos de triazol, lo que produce un aumento en la componente a 399.7 eV a expensas de la componente a 404 eV.

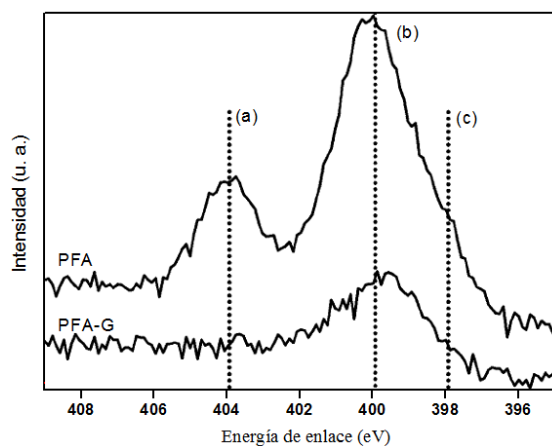
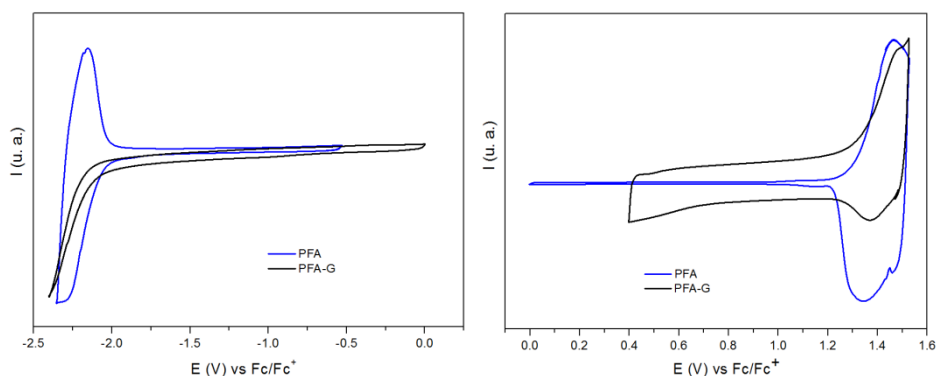


Figura 75. Espectros XPS de la banda N1s del PFA y PFA-G.

### 5.3.1.2.5. Comportamiento electroquímico

El voltamperograma cíclico del polímero PFA y del nanocompuesto PFA-G empleando acetonitrilo como disolvente y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP) como electrolito soporte, se muestra en la Figura 76.



**Figura 76.** Voltamperogramas cíclicos de PFA y PFA-G en acetonitrilo: dopado n (izquierda) y dopado p (derecha). Potenciales vs.  $Fc/Fc^+$ .

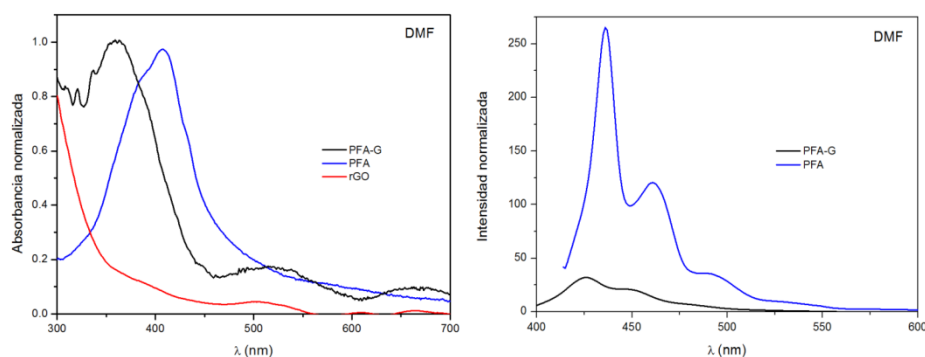
Los valores de los potenciales fueron referenciados frente al sistema ferroceno/ferrocinio ( $Fc/Fc^+$ ) y se empleó óxido de estaño dopado con flúor (FTO)/vidrio como electrodo de trabajo.

Con el fin de observar el dopado n es necesario alcanzar potenciales muy negativos, unos  $-2.5/-2.8$  V vs ferroceno. A dichos potenciales existen varios procesos electroquímicos que interfieren, principalmente la reducción de posibles trazas de agua presentes en el acetonitrilo si no está totalmente seco, la propia reducción del acetonitrilo por debajo de  $-2.7$  V, o la reducción del oxígeno disuelto (por lo que se mantiene una atmósfera inerte para evitar la presencia de trazas de oxígeno). Además dependiendo del electrodo de trabajo que se use podemos encontrarnos con otro tipo de problemas. Por ejemplo, el platino es un electrodo muy electrocatalítico para reducir agua y oxígeno, por lo que su uso a esos potenciales es problemático, y es más recomendable utilizar oro. Si se usan electrodos de óxidos metálicos (como el ITO) a esos potenciales en presencia de agua también se pueden dar procesos de reducción del óxido de estaño. Los electrodos de FTO son más estables que los anteriores por lo que se han seleccionado para su uso en este tipo de medidas.

Como puede observarse en la figura 76, en el polímero PFA se pudo medir dopado p y dopado n, sin embargo el nanocompuesto sólo da respuesta de dopado p, de lo que se deduce que el grafeno no afecta a la inyección de huecos en la cadena polimérica (no modifica el HOMO). Sin embargo, durante el barrido hacia potenciales negativos la carga se inyecta al grafeno lo que impide la inyección de electrones al polímero. Esto no quiere decir que cambie el nivel LUMO de la cadena, sino que el grafeno se lleva las cargas negativas inyectadas aunque no da lugar a ningún pico discreto en el voltamperograma ya que no es una molécula.

### 5.3.1.2.6. Estudio de los espectros de absorción y emisión

Se ha estudiado el efecto de la presencia del grafeno en los espectros de absorción y emisión del PFA-G tanto en buenos disolventes para dispersar grafeno, NMP y o-DCB, como en otro poco afín, DMF, y se han comparado con los resultados obtenidos para PFA puro. En el espectro de absorción del PFA-G en DMF el máximo de absorción ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) a 360 nm se desplaza hipsocromicamente  $\sim 50$  nm con respecto al máximo de absorción del PFA (Figura 77). Cuando el PFA-G se dispersa en o-DCB (Figura 78) o en NMP (Figura 79), la banda de absorción del PFA no se ve afectada, sin embargo, al dispersarse en DMF se desplaza hacia mayores energías. Los parámetros de absorción y emisión obtenidos en los distintos disolventes se recogen en la Tabla 8.



**Figura 77.** Espectros de absorción (izquierda) y de fotoluminiscencia (derecha) en DMF de PFA y PFA-G. [PFA] = 0.01 mg/mL; [PFA-G] = 0.1 mg/ml. El espectro de absorción del rGO se muestra con fines comparativos.

La aparición de una banda ancha en el espectro de absorción en DMF entre 500-600 nm puede deberse a la formación de polarones y bipolarones en el polímero, como ocurre en sistemas similares<sup>302,303</sup> o a la presencia del GO. La ausencia de esta banda en o-DCB y NMP confirma el efecto del grafeno en la formación de la estructura polarónica del PFA cuando ambos están próximos.

**Tabla 8.** Máximos de absorción y emisión del PFA y PFA-G en disolventes de distinta polaridad.

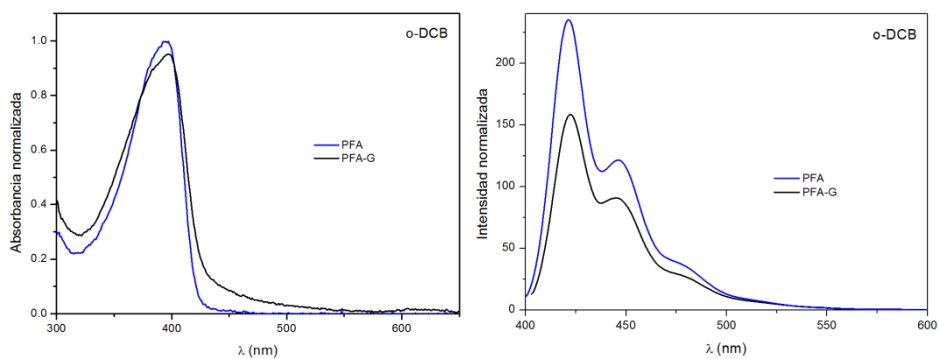
Disolvente	Polaridad	PFA		PFA-G		Desactivación* / %
		$\lambda_{\text{abs}} /$ nm	$\lambda_{\text{em}} /$ nm	$\lambda_{\text{abs}} /$ nm	$\lambda_{\text{em}} /$ nm	
o-DCB	2.7	395	421	397	422	18.0
DMF	6.4	407	436	360	425	87.3
NMP	6.7	404	425	402	426	23.8

\* Desactivación =  $(I_{\text{PFA}} - I_{\text{PFA-G}}/I) \times 100$  a la  $\lambda_{\text{max}}$  del PFA

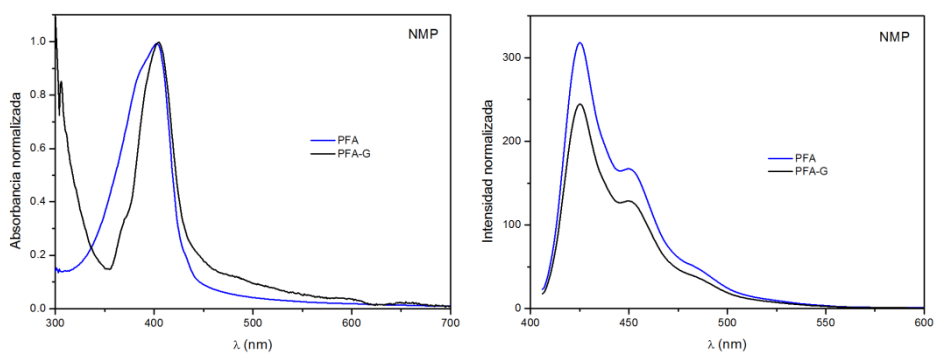
En el espectro de emisión en DMF (Figura 77) el máximo de emisión ( $\lambda_{\text{emis}}$ ) también se desplaza hacia el azul (~11nm) y se produce una fuerte desactivación de la fluorescencia. Sin embargo, esta desactivación es mucho menor si los espectros se registran en o-DCB o NMP (Figuras 78 y 79). Esta pequeña disminución en la intensidad de fluorescencia puede deberse al hecho de que las láminas de grafeno pueden afectar la movilidad de las cadenas a las cuales están unidas covalentemente.

<sup>302</sup> Y. Gao, H. L. Yip, K. S. Chen, K. M. O'Malley, O. Acton, Y. Sun, G. Ting, H. Chen, A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1903.

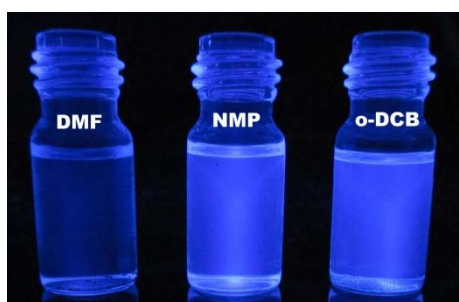
<sup>303</sup> N. Takeda, S. Asaoka, J. R. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16073.



**Figura 78.** Espectros de absorción (izquierda) y de fotoluminiscencia (derecha) en o-DCB de PFA y PFA-G. [PFA] = 0.01 mg/mL; [PFA-G] = 0.1 mg/mL

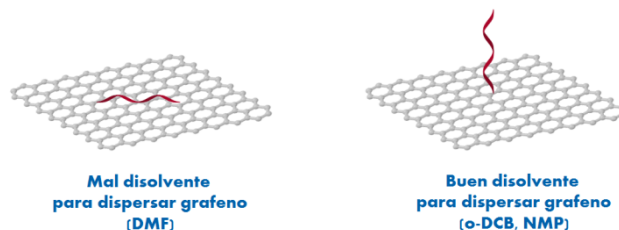


**Figura 79.** Espectros de absorción (izquierda) y de fotoluminiscencia (derecha) en NMP de PFA y PFA-G. [PFA] = 0.01 mg/mL; [PFA-G] = 0.1 mg/mL



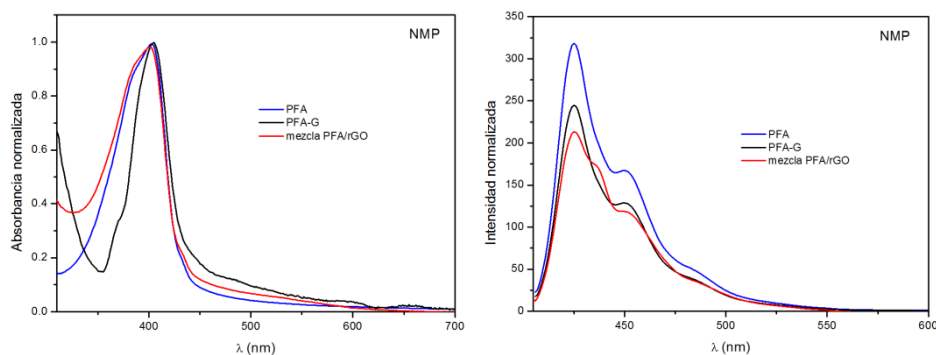
**Figura 80.** Suspensiones de PFA-G en varios disolventes fotografiados bajo exposición a luz UV.

Los efectos observados no pueden explicarse solo en función de la polaridad del disolvente, sino que también están relacionados con la afinidad del disolvente por el grafeno en términos de la energía superficial, como ya se explicó con anterioridad. El grafeno está unido al PFA a través de espaciadores alifáticos relativamente largos, por lo que el sistema posee cierta flexibilidad. El grafeno, y consecuentemente el polímero, puede adoptar diferentes estructuras dependiendo del entorno que le rodee, es decir, del disolvente. Cuando el disolvente es *o*-DCB o NMP, el grafeno se dispersa eficazmente, lo que minimiza su influencia sobre las cadenas poliméricas. En este caso el polímero conserva su configuración normal extendida y sus propiedades apenas se ven afectadas por la presencia del grafeno (Figura 81). Sin embargo, cuando se disuelve en un disolvente con energía superficial muy alejada de la del grafeno, éste se ve repelido por el disolvente y el polímero se pliega para adoptar la configuración más estable. Esta nueva configuración puede producir dos efectos: a) permitir una transferencia de carga o energía eficiente del grafeno al polímero; b) debido a la unión covalente el grafeno puede provocar una distorsión en la planaridad del polímero lo que se traduce en un desplazamiento a mayores energías de las bandas de absorción y emisión.



**Figura 81.** Representación esquemática de los cambios que sufre la estructura del PFA-G en función del disolvente que le rodea.

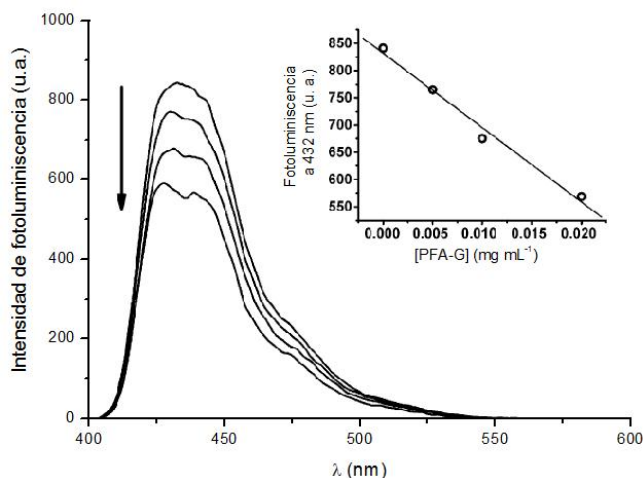
Con el fin de comprobar el efecto del enlace covalente grafeno/polímero sobre la fluorescencia del PFA se prepararon mezclas físicas de rGO y PFA. Mediante tratamiento con ultrasonidos durante 20 minutos se dispersaron 20 mg de rGO en 10 mL de una disolución de NMP que contenía 0.01 g de PFA previamente disueltos. El espectro de absorción del sobrenadante es idéntico a los del PFA y PFA-G (Figura 82). Por otra parte se produce una ligera desactivación de la emisión, confirmando que además del enlace covalente, la organización del sistema mediante interacciones supramoleculares también influye sobre la fluorescencia del polímero.



**Figura 82.** Espectros de absorción (izquierda) y de fotoluminiscencia (derecha) en NMP de PFA, PFA-G y la mezcla supramolecular PFA/rGO.

La aplicación de este tipo de materiales directamente en células solares no es posible debido a que la concentración de grafeno es demasiado alta. Si bien la alta movilidad de portadores de carga convierte al grafeno en un candidato ideal para células solares, su concentración no debería ser superior al 2% en peso.<sup>276</sup> Como se ha mencionado anteriormente la reacción no es estequiométrica debido a los impedimentos estéricos, lo que dificulta el control de la composición del material. Sin embargo, es posible realizar mezclas con diferentes proporciones del producto click PFA-G y derivados de polifluoreno para ajustar la cantidad de grafeno a la requerida para aplicaciones en este tipo de dispositivos.

A modo de estudio preliminar se prepararon nanocompuestos de PFA-G con el derivado bromado del fluoreno precursor de la azida (PFB). Para ello se prepararon disoluciones de PFB y PFA-G de concentración 1 mg/mL y se mezclaron diferentes volúmenes de ambas con el fin de variar la relación PFA-G/PFB. Como se observa en la Figura 83, PFB muestra elevada fotoluminiscencia mientras que PFA-G actúa como desactivante de la misma. Dicha intensidad de fluorescencia decrece linealmente a medida que la concentración del producto click aumenta, lo que demuestra la buena interacción entre ambos.



**Figura 83.** Espectros de fotoluminiscencia de PFB mezclado con diferentes concentraciones de PFA-G. La gráfica insertada en la figura muestra la dependencia lineal del máximo de la intensidad de fotoluminiscencia con la concentración de PFA-G.

Como conclusión, se ha conseguido unir covalentemente grafeno con un copolímero de fluoreno funcionalizado con grupos azida a través de una reacción CuAAC. A pesar de la dificultad que conlleva la incorporación de láminas de grafeno en sistemas poliméricos la reacción transcurre con un rendimiento moderado. Las propiedades electrónicas del producto click muestran una clara dependencia con el disolvente. Los espectros de absorción y emisión del producto click son similares a los del polímero de referencia en disolventes adecuados para dispersar el grafeno (NMP, o-DCB), mientras que el máximo de absorción se desplaza y la fluorescencia desaparece en disolventes poco adecuados (DMF).

El empleo de estrategias basadas en química click permite la funcionalización de forma sencilla del grafeno con polímeros, constituyendo un avance significativo en el campo de la ciencia de los materiales. Este tipo de modificación covalente puede aplicarse a una gran variedad de polímeros conjugados, incluyendo los de alto valor añadido como son los polímeros de bajo gap. Con el fin de profundizar más en el estudio de las interacciones covalentes en el próximo apartado se va a abordar la síntesis y estudio tanto de moléculas discretas como de polímeros de bajo gap unidos a grafeno mediante química click.

### 5.3.2. Polímeros de bajo gap

Los polímeros semiconductores tienen una diferencia de energía entre su banda de valencia y de conducción superior a 2.0 eV (620 nm), absorbiendo un máximo del 23% de los fotones disponibles en el espectro solar.<sup>304</sup> La utilización de polímeros de bajo gap ( $E_g < 1.8$  eV) con mayor solapamiento entre la absorción del polímero y el espectro de emisión solar, permite incrementar el número de fotones absorbidos y, con ello, las prestaciones de los dispositivos (opto)electrónicos en los que se aplican.

La molécula de dicetopirrolpirrol (DPP) es una de las unidades electroactivas más estudiadas de los últimos años y ha sido incorporada tanto en polímeros<sup>305,306,307</sup> como en moléculas discretas<sup>308,309</sup> para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.<sup>310,311</sup> Debido a su estructura plana conjugada y al carácter aceptor de sus grupos lactama, la unidad de DPP resulta una gran candidata para su uso en materiales de bajo gap. La presencia de una unidad de DPP en la cadena polimérica permite modular tanto la energía de los orbitales como la longitud de onda a la que absorbe dicho polímero.

Existen varios métodos de síntesis del DPP,<sup>312,313,314</sup> siendo la síntesis a partir del éster succínico la más utilizada (Esquema 23).<sup>312,313</sup> En ella, se produce la reacción del éster succínico con un nitrilo aromático mediante condensación pseudo-Stobbe en presencia de una base fuerte. La clave del mecanismo es la formación del éster pirrónico a partir del enaminoéster formado inicialmente, pudiendo así reaccionar con otra molécula de tiofeno carbonitrilo en medio básico. Por último, el cierre del segundo anillo de

<sup>304</sup> E. Bundgaard, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 954.

<sup>305</sup> J. C. Bijleveld, A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. M. Wienk, M. Turbiez, D. M. de Leeuw, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16616.

<sup>306</sup> A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. G. R. Turbiez, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2240.

<sup>307</sup> M. F. Falzon, A. P. Zoombelt, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 8931.

<sup>308</sup> K. A. Mazzio, M. J. Yuan, K. Okamoto, C. K. Luscombe, *ACS Appl. Mater. Interface* **2011**, *3*, 271.

<sup>309</sup> Y. Zhang, C. Kim, J. Lin, T. Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 97.

<sup>310</sup> M. A. Naik, S. Patil, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4241.

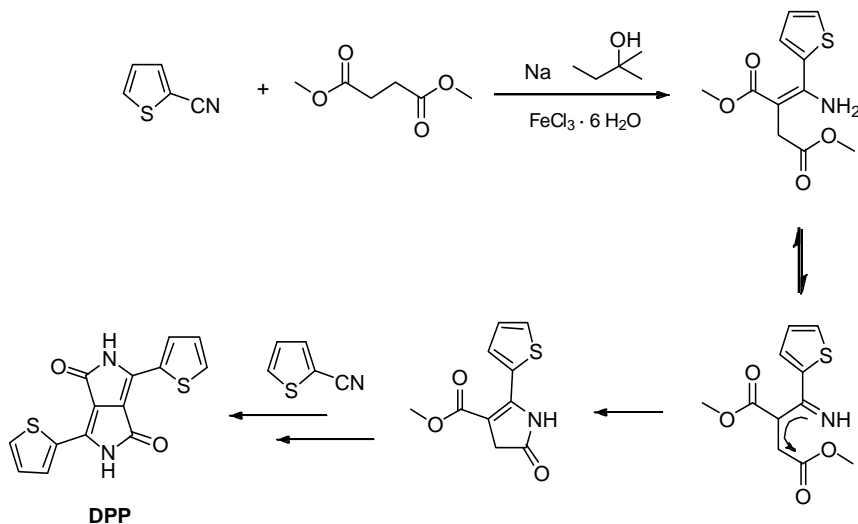
<sup>311</sup> D. Chandran, K. S. Lee, *Macromol. Res.* **2013**, *21*, 272.

<sup>312</sup> A. Iqbal, M. Jost, R. Kirchmayr, J. Pfenninger, A. Rochat, O. Wallquist, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, *97*, 615.

<sup>313</sup> A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal, EP94911A2, **1983**.

<sup>314</sup> F. Closs, R. Gompper, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1987**, *26*, 552.

lactama proporciona el DPP deseado. El rendimiento obtenido en este trabajo de tesis para este compuesto (54%) se asemeja al descrito en la bibliografía de 60%.<sup>312,313</sup>



Esquema 23. Síntesis de DPP mediante la ruta del éster succínico.

Una característica común de los derivados de DPP es su relativamente elevado potencial de oxidación, lo que conduce a estados de separación de cargas muy energéticos cuando se combinan con fullerenos, y consecuentemente altos voltajes al utilizarlos en células solares.<sup>311</sup>

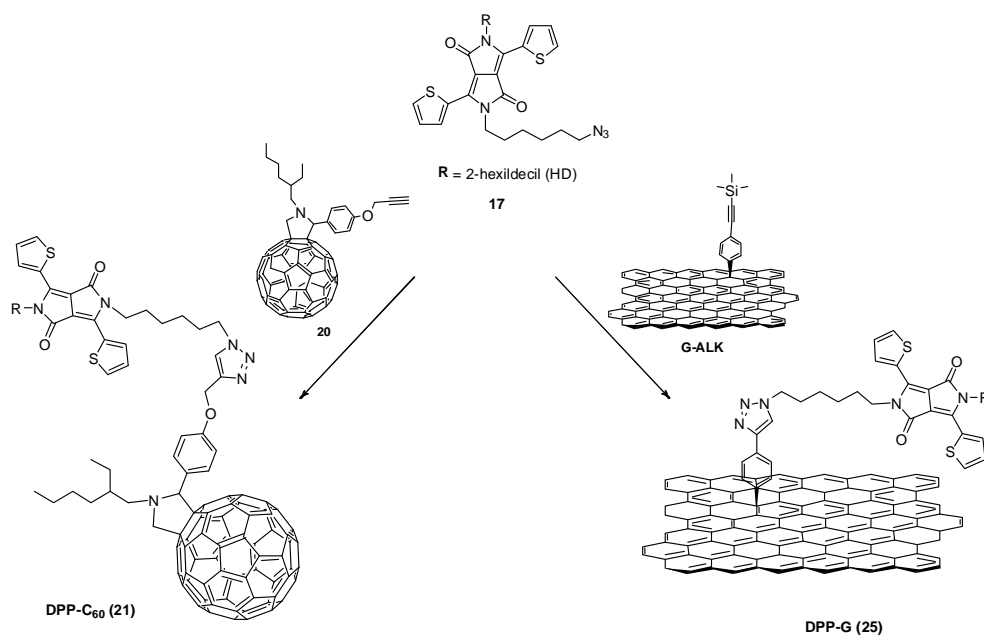
Al principio la mayoría de los derivados de DPP descritos en la bibliografía se obtenían mediante una doble N-alkilación con halogenuros o sulfonatos de alquilo con el fin de mejorar la solubilidad del material y una sustitución electrofílica/nucleofílica de los anillos aromáticos, obteniéndose así derivados simétricos de DPP.<sup>315,316,317</sup> Con el fin de modular la energía de los orbitales y la longitud de onda de las moléculas discretas o polímeros de los que iba a formar parte comenzaron a introducirse diferentes sustituyentes en

<sup>315</sup> S. L. Suraru, U. Zschieschang, H. Klauk, F. Wuerthner, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1767.

<sup>316</sup> Y. Qiao, Y. Guo, C. Yu, F. Zhang, W. Xu, Y. Liu, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4084.

<sup>317</sup> B. P. Karsten, R. K. M. Bouwer, J. C. Hummelen, R. M. Williams, R. A. J. Janssen, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, 9, 1055.

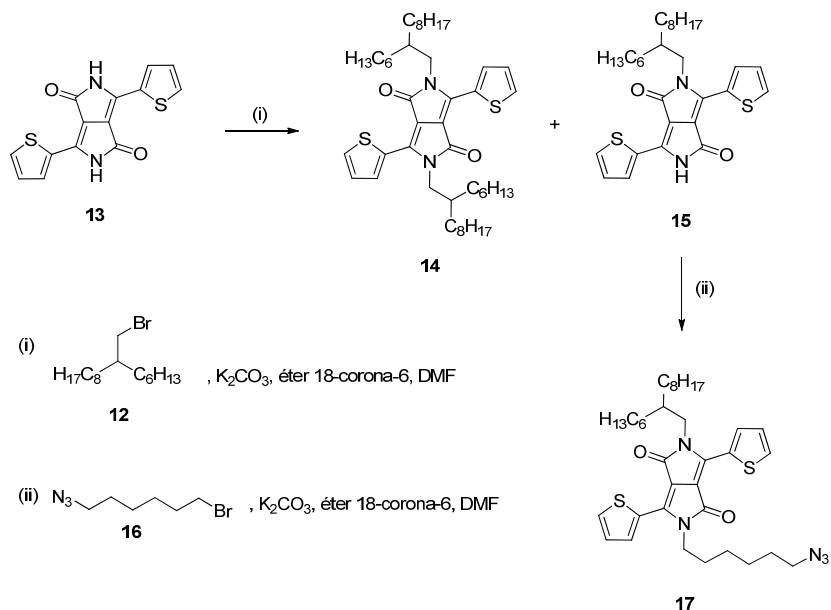
los anillos aromáticos, lográndose así derivados de DPP asimétricos con diferentes propiedades.<sup>318</sup> No obstante estos derivados asimétricos del DPP requieren un gran trabajo sintético para su preparación. En esta parte de la tesis se describirá la síntesis de un derivado asimétrico de DPP (**17**) que tiene la particularidad de portar una azida en una de las unidades de pirrol del núcleo de DPP mientras que en la otra unidad se ha introducido una cadena de hexildecilo para mejorar la solubilidad del material. La incorporación de una azida a la unidad de DPP nos permitirá su posterior unión mediante química click no sólo a derivados de fullereno (**DPP-C<sub>60</sub>** (**21**)) sino también a otras nanoestructuras, en principio menos reactivas, como es el caso del grafeno (**DPP-G** (**25**)) (Esquema 24).



**Esquema 24.** Reacciones click para la síntesis de DPP-C<sub>60</sub> (**21**) y DPP-G (**25**).

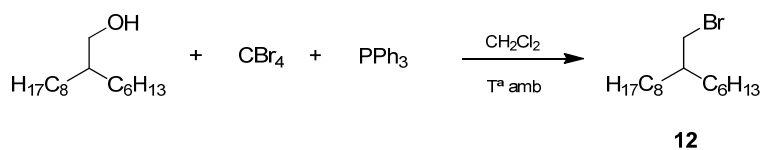
<sup>318</sup> T. W. Holcombe, J. H. Yum, J. Yoon, P. Gao, M. Marszalek, D. Di Censo, K. Rakstys, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10724.

La estrategia sintética utilizada para la obtención del derivado asimétrico DPP-N<sub>3</sub> (**17**) queda reflejada en el Esquema 25:



Esquema 25. Síntesis del derivado de DPP-N<sub>3</sub> (**17**).

El derivado bromado (**12**) se sintetizó por reacción de 2-hexil-1-decanol con tetrabromuro de carbono y PPh<sub>3</sub> mediante la reacción de Appel (Esquema 26).<sup>319</sup>



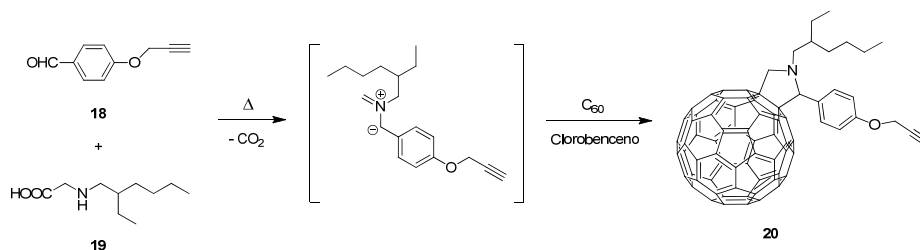
Esquema 26. Síntesis del 1-bromo-2-hexildecano (**12**).

Posteriormente, se llevó a cabo la N-alquilación del derivado **13**. La reacción del DPP (**13**) con 1-bromo-2-hexildecano (**12**) en condiciones de

<sup>319</sup> R. Appel, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1975**, *14*, 801.

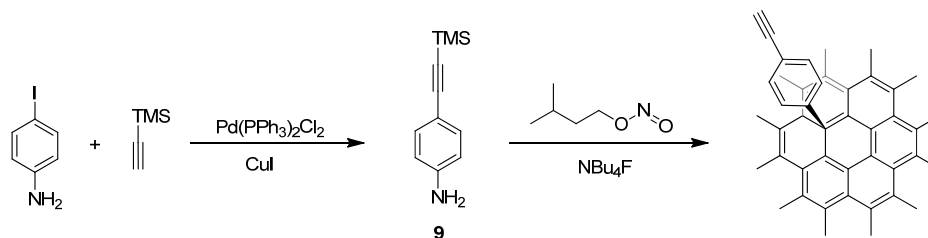
control estequiométrico da lugar a una mezcla de los derivados dialquilado (**14**) y monoalquilado (**15**) con un rendimiento del 33 y el 25% respectivamente. Ambos derivados pueden separarse mediante cromatografía en columna. Finalmente, la reacción del derivado monoalquilado (**15**) con 1-azido-6-bromohexano (**16**) permite obtener el deseado derivado asimétrico de DPP (**17**), que presenta la funcionalidad adecuada para su posterior reacción con nanoestructuras de carbono modificadas con grupos alquino via CuAAC.

La adición 1,3-dipolar de iluros de azometino a  $C_{60}$  es uno de los métodos más conocidos para la obtención de fulleropirrolidinas. Así, mediante descarboxilación oxidativa, la condensación del aldehído **18** con el aminoácido **19** generó la sal de iminio correspondiente cuya descarboxilación permitió obtener el iluro de azometino intermedio (Esquema 27). La posterior adición de dicho iluro a  $C_{60}$  permitió obtener la fulleropirrolidina **20**.



Esquema 27. Síntesis de la fulleropirrolidina **20**.

Por otra parte, se llevó a cabo la funcionalización de grafeno con grupos alquino a través del acoplamiento con sales de arildiazonio. La 4-iodoanilina se hizo reaccionar con trimetilsililacetileno en condiciones estándar de reacción de Sonogashira para dar lugar a 4-(2-trimetilsilil)etilanilina (**22**) con un rendimiento del 62% (Esquema 28).



Esquema 28. Síntesis de G-Alq (**24**).

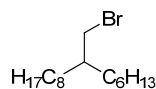
Los grupos alquino se introdujeron en las láminas de grafeno mediante reacción con el derivado de anilina **22** y nitrito de isoamilo, generándose *in situ* la sal de diazonio con un grupo alquino protegido. Finalmente, la desprotección de los grupos alquino terminales con una disolución de fluoruro de tetrabutilamonio dio lugar al grafeno modificado con grupos alquino, G-Alq (Esquema 28).

Posteriormente se investigó la cicloadición 1,3-dipolar catalizada por Cu (I) (CuAAC) entre el derivado asimétrico de DPP (**17**) y las dos nanoestructuras de carbono previamente funcionalizadas con grupos alquino: la fullerenopirrolidina (**20**) y el derivado de grafeno (**25**). La reacción del derivado de fullereno (**20**) se llevó a cabo en condiciones previamente descritas por nuestro grupo para este tipo de nanocompuestos:  $(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$  en THF durante 3 días a temperatura ambiente y en presencia de un equivalente de cobre en polvo.<sup>320</sup> Una vez confirmado el éxito de dicha reacción, se aplicaron las mismas condiciones para lograr la reacción entre el derivado de DPP (**17**) y el grafeno alquilado (**23**). La presencia del grupo alquino en la superficie del grafeno mejora significativamente la solubilidad pudiendo usar DMF, lo que permite realizar la reacción en fase homogénea (Esquema 24).

### 5.3.2.1. Moléculas discretas: Funcionalización de fullereno y grafeno con un derivado asimétrico de DPP mediante química click

#### 5.3.2.1.1. Síntesis de materiales

- Síntesis de 1-bromo-2-hexildecano (**12**):<sup>321,322</sup>



---

<sup>320</sup> H. B. Bu, G. Goetz, E. Reinold, A. Vogt, S. Schmid, J. L. Segura, R. Blanco, R. Gomez, P. Baeuerle, *Tetrahedron* **2011**, 67, 1114.

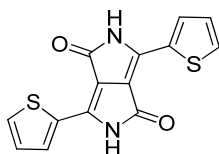
<sup>321</sup> B. Tylleman, G. Gbabwe, C. Amato, C. Buess-Herman, V. Lemaure, J. Cornil, R. Gomez-Aspe, Y. H. Geerts, S. Sergeev, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2789.

<sup>322</sup> S. Stas, S. Sergeev, Y. Geerts, *Tetrahedron* **2010**, 66, 1837.

A temperatura ambiente se disolvieron 17.29 g de tetrabromuro de carbono (52.14 mmol) en 80 mL de diclorometano. A continuación se añadieron 9.71 g de 2-hexil-1-decanol (40.12 mmol) y la mezcla se enfrió a 0 °C en hielo/agua. Mientras la mezcla incolora se enfriaba, se disolvieron 14.68 g de trifenilfosfina (55.97 mmol) en 20 mL de diclorometano y se añadieron gota a gota a la disolución anterior, obteniéndose una disolución color crema. Posteriormente se mantuvo la reacción a 0 °C durante 45 minutos, produciéndose un cambio de color de la disolución a blanca. Transcurrido ese tiempo, se dejó la reacción a temperatura ambiente durante 1 hora y media. Posteriormente se lavó con 160 mL de mezcla éter/hexano (1:4) para eliminar el exceso de trifenilfosfina, formándose un precipitado anaranjado que se filtró a través de gel de sílice y se lavó con hexano (2x50 mL). Después, se eliminó el disolvente del filtrado a presión reducida, obteniéndose un aceite amarillento que se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, hexano) obteniéndose 10.78 g (88%) de 1-bromo-2-hexildecano (**12**) como un aceite incoloro.

$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 3.44 (d, 2H,  $J = 4.7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-Br}$ ), 1.60 – 1.56 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{puente}}$ ), 1.33 – 1.26 (m, 24H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.88 (t, 6H,  $J = 6.5$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ).

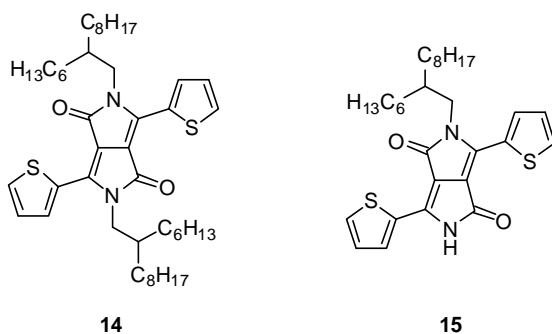
- Síntesis de 3,6-di(tiofen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (**13**).<sup>312,313</sup>



Bajo atmósfera de argón, se disolvieron lentamente 2.94 g de sodio (127.83 mmol) en 60 mL de alcohol terc-amílico mientras se aumentaba la temperatura gradualmente hasta 130 °C. Una vez alcanzada la temperatura se añadió una punta de espátula de tricloruro de hierro hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Una vez disuelto el sodio, se dejó enfriar la mezcla hasta 50 °C y se añadieron 5.94 mL de tiofenocarbonitrilo (65.85 mmol). Después se elevó de nuevo la temperatura hasta 130 °C y se añadieron gota a gota 3.36 mL de dimetilsuccinato (25.68 mmol) disueltos en 30 mL de alcohol terc-amílico. El

crudo de la reacción se dejó 20 horas a 130 °C, adquiriendo color morado oscuro. Transcurrido ese tiempo, se disminuyó la temperatura hasta 50 °C y se añadieron 24 mL de ácido acético glacial y 50 mL de metanol manteniendo la temperatura a 120 °C durante 10 minutos más. Se dejó enfriar la reacción a temperatura ambiente y el crudo de reacción se centrifugó y se filtró. Posteriormente el sólido se lavó con agua, metanol caliente y se secó a vacío. Se obtuvieron 4.14 g (54%) de 3,6-di(tiofen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (**13**) como un sólido rojizo que posteriormente se utilizó sin purificar.

- Síntesis de 2,5-bis(2-hexildecil)-3,6-di(tiofen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (**14**)<sup>322,323,324</sup> y 2-(2-hexildecil)-3,6-di(tiofen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona(**15**):<sup>206</sup>



Bajo atmósfera de argón se suspendieron 1 g de **13** (3.33 mmol), 460 mg de carbonato potásico anhidro (3.33 mmol) y 30 mg de éter 18-corona-6 (0.11 mmol) en 25 mL de N,N-dimetilformamida anhidra. La mezcla se calentó a 120 °C y se añadieron 1.02 g de **12** (3.33 mmol) disueltos en 5 mL de DMF anhidra. El crudo de la reacción se dejó a 120 °C durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, se añadió tolueno y se eliminó el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se disolvió en cloroformo y se lavó con agua (3x100 mL), brine y se secó sobre MgSO<sub>4</sub>. Posteriormente, se eliminó el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido rojo, que se purificó mediante cromatografía en

<sup>323</sup> G. Y. Chen, C. M. Chiang, D. Kekuda, S. C. Lan, C. W. Chu, K. H. Wei, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1669.

<sup>324</sup> E. Zhou, S. Yamakawa, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4055.

columna (gel sílice flash, hexano/ diclorometano 3:7) proporcionando 1.17 g (33%) de 2,5-bis(2-hexildecil)-3,6-di(tiofen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (**14**) como un sólido rojo oscuro. El otro producto de la reacción, 2-(2-hexildecil)-3,6-di(tiofen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (**15**), se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, hexano/acetato 7:3) proporcionando 2.05 g (25%) como un sólido rojo.

**(14)**  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 8.87 (dd, 2H,  $J = 1.1, 3.8$  Hz,  $\text{CHC}_{\text{cuat.tiofenoS}}$ ), 7.62 (dd, 2H,  $J = 1.1, 4.9$  Hz,  $\text{CHS}$ ), 7.26 (dd, 2H,  $J = 3.8, 4.9$  Hz,  $\text{SCHCHCHC}_{\text{cuat.tiofeno}}$ ), 4.01 (d, 4H,  $J = 7.6$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 1.96–1.84 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 1.37–1.11 (m, 48H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89–0.78 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 161.9, 140.6, 135.3, 130.6, 130.0, 128.5, 108.1, 46.3, 37.9, 32.0, 31.9, 31.7, 31.3, 30.1, 29.8, 29.6, 29.4, 26.3, 22.8, 14.3.

EM (MALDI-TOF) ( $m/z$ ): 749.4 ( $\text{M}^+$ ).

Anal. calcd. para  $\text{C}_{46}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ : C, 73.74 %; H, 9.69 %; N, 3.74 %; S, 8.56 %.  
Encontrado: C, 73.50 %; H, 9.36 %; N, 3.93 %; S, 8.31%.

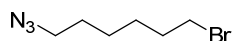
**(15)**  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 8.97 (s, 1H), 8.86 (dd, 1H,  $J = 1.1, 3.9$  Hz), 8.41 (dd, 1H,  $J = 1.1, 3.9$  Hz), 7.69 (dd, 1H,  $J = 1.1, 5.0$  Hz), 7.64 (dd, 1H,  $J = 1.1, 5.0$  Hz), 7.32 (dd, 1H,  $J = 3.9, 5.0$  Hz), 7.27 (dd, 1H,  $J = 3.9, 5.0$  Hz) 4.05 (d, 2H,  $J = 7.7$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 1.98–1.87 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 1.38–1.18 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 0.93–0.83 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 162.3, 161.8, 144.2, 136.5, 135.5, 132.3, 131.0, 130.9, 130.8, 130.0, 129.3, 128.6, 108.6, 46.4, 37.9, 32.0, 31.9, 31.4, 30.1, 29.8, 29.6, 29.4, 26.3, 22.8, 22.7, 14.3, 14.2.

EM (MALDI-TOF) ( $m/z$ ): 524.9 ( $\text{M}^+$ ).

Anal. calcd. para  $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ : C, 68.66 %; H, 7.68 %; N, 5.34 %; S, 12.22%.  
Encontrado: C, 68.53 %; H, 7.57 %; N, 5.44 %; S, 12.14%.

- Síntesis de 1-azido-6-bromohexano (**16**):<sup>325</sup>

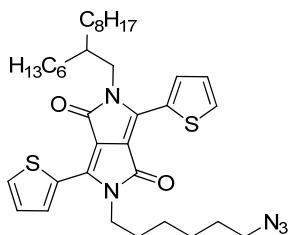


Sobre una disolución de 1,6-dibromohexano (7 g, 28.7 mmol) en 20 mL de DMF a 55 °C, se añadieron 1.24 g de azida sódica (19 mmol) durante un periodo de 25 minutos, y la mezcla se mantuvo a 60 °C durante 12 h. Posteriormente, se adicionaron 90 mL de éter etílico y 100 mL de NaOH 1M y se eliminó el disolvente a presión reducida. A continuación se extrajo con 2x90 mL de éter etílico y se secó sobre MgSO<sub>4</sub>. Posteriormente, se eliminó el disolvente a presión reducida obteniéndose un aceite amarillo, que se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, éter de petróleo) proporcionando 2.07 g (53%) del producto **16** como un aceite incoloro.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 3.43 (t, 2H, *J* = 6.8 Hz), 3.29 (t, 2H, *J* = 6.8 Hz), 1.93-1.84 (m, 2H), 1.67-1.58 (m, 2H), 1.54-1.36 (m, 4H).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 51.3, 33.6, 32.6, 28.7, 27.7, 25.9.

- Síntesis de 2-(2-hexildecil)-5-(6-azidohexil)-3,6-di(tiofen-2-il)pirrolo[3,4-*c*]pirrol-1,4(2*H*,5*H*)-diona, **DPP-N<sub>3</sub>** (**17**):



Bajo atmósfera de argón se suspendieron 100 mg de **15** (0.19 mmol), 26 mg de carbonato potásico anhidro (0.19 mmol) y 1 mg de éter 18-corona-6 (6 μmol) en 6 mL de DMF anhidra. La mezcla se calentó a 120 °C y se añadieron 47 mg de **16** (0.23 mmol) disueltos en 1 mL de DMF anhidra. El crudo de la reacción se dejó a 120 °C durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. El sólido

<sup>325</sup> C. Romuald, E. Busseron, F. Coutrot, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6516.

obtenido se disolvió en cloroformo, se lavó con agua (3x100 mL) y se secó sobre MgSO<sub>4</sub>. Posteriormente, se eliminó el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido rojo, que se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, hexano/ acetato de etilo 9:1) proporcionando 44 mg (36%) de 2-(2-hexildecil)-5-(6-azidohexil)-3,6-di(tiofen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (**17**) como un sólido rojo oscuro.

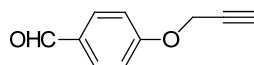
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 8.96 (dd, 1H, *J* = 1.1, 3.9 Hz), 8.84 (dd, 1H, *J* = 1.1, 3.9 Hz), 7.64 (dd, 1H, *J* = 1.1, 5.0 Hz), 7.63 (dd, 1H, *J* = 1.1, 5.0 Hz), 7.29 (dd, 1H, *J* = 3.9, 5.0 Hz), 7.26 (dd, 1H, *J* = 3.9, 5.0 Hz), 4.08 (t, 2H, *J* = 7.7), 4.01 (t, 2H, *J* = 7.7), 3.26 (t, 2H, *J* = 6.7), 1.94–1.70 (m, 2H), 1.67–1.58 (m, 2H), 1.49–1.41 (m, 4H) 1.33–1.12 (m, 24H), 0.90–0.78 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 161.9, 161.5, 140.7, 140.0, 135.6, 135.3, 130.8, 130.0, 129.8, 128.8, 128.5, 108.1, 107.8, 51.5, 46.4, 42.1, 37.9, 32.0, 31.9, 31.3, 30.1, 30.0, 29.8, 29.6, 29.4, 28.9, 26.6, 26.5, 26.3, 22.8, 22.7, 14.3, 14.2.

EM (MALDI-TOF) (*m/z*): 649.9 (M<sup>+</sup>).

Anal. calcd. para C<sub>36</sub>H<sub>51</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C, 66.53 %; H, 7.91 %; N, 10.78 %; S, 9.87%.  
Encontrado: C, 66.74 %; H, 7.84 %; N, 10.56 %; S, 9.60 %.

- Síntesis de 4-prop-2-iniloxibenzaldehído (**18**):<sup>326</sup>



Bajo atmósfera de argón se suspendieron 611.6 mg de p-hidroxibenzaldehído (5 mmol) y 1.038 g de carbonato potásico anhidro (7.5 mmol) en 30 mL de acetona. Se adicionaron lentamente 647 μL de bromuro de propargilo (6 mmol, 80% de disolución en tolueno) y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 6 h. Transcurrido ese tiempo la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, se lavó con agua (100 mL) y diclorometano (2x100 mL)

<sup>326</sup> F. Lu, S. Xiao, Y. Li, H. Liu, H. Li, J. Zhuang, Y. Liu, N. Wang, X. He, X. Li, L. Gan, D. Zhu, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7444.

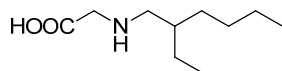
y se secó sobre  $\text{MgSO}_4$ . Posteriormente, se eliminó el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido que se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, éter de petróleo / acetato de etilo 3:1) proporcionando 720 mg (92%) de **18** como un sólido blanco.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 9.93 (s, 1H), 7.89 (d, 2H,  $J = 8.7$  Hz), 7.12 (d, 2H,  $J = 8.7$  Hz), 4.80 (s, 2H), 2.59 (s, 1H).

FT-IR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3210, 2835, 2753, 2121, 1682, 1603, 1576, 1250, 1171, 1019, 833.

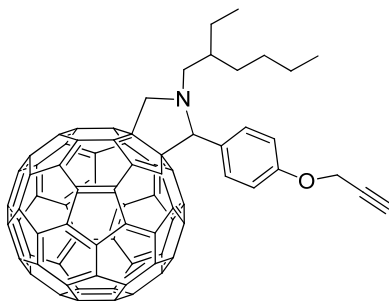
EM (IE) ( $m/z$ , %I): 160 ( $\text{M}^+$ ).

- Síntesis de *N*-etilhexilglicina (**19**):



Sobre una disolución de 6.55 mL de etilhexilamina (0.04 mol) en una mezcla de EtOH (25 mL) y agua (13 mL) enfriada a 0 °C se adicionaron lentamente 2 g de ácido iodoacético (0.01 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 20 h. mientras alcanzaba temperatura ambiente y se vertió sobre 100 mL de acetona. El precipitado obtenido se filtró, se lavó con agua y se secó a vacío obteniéndose 1.3 g (69%) de **19** como un sólido blanco.

- Síntesis de *N*-(2-etilhexil)-2-(4-prop-2-iniloxi-fenil)-3,4-fulleropirrolidina (**20**):<sup>320</sup>



Una disolución de 4-prop-2-iniloxibenzaldehído (630 mg, 3.94 mmol), N-(2-etilhexilglicina) (295 mg, 1.58 mmol) y C<sub>60</sub> (567 mg, 0.79 mmol) en 100 mL de 1,2-diclorobenceno se calentó a reflujo durante 8 h. Transcurrido ese tiempo la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se eliminó el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido que se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, hexano/ tolueno 8:2) proporcionando 271 mg (34%) de **20** como un sólido negro.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 7.73 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz, Ph), 7.00 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz, Ph), 5.07 (d, 1H, *J* = 9.8 Hz, CH<sub>2</sub>-N), 4.99 (s, 1H, CH-N), 4.69 (d, 2H, *J* = 2.3 Hz, CH<sub>2</sub>-O), 4.03 (d, 1H, *J* = 9.8 Hz, CH<sub>2</sub>-N), 2.98 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-), 2.51 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-), 2.43 (m, 1H, CH<), 1.99 (m, 1H, C<sub>2</sub>H), 1.25 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-), 0.95 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

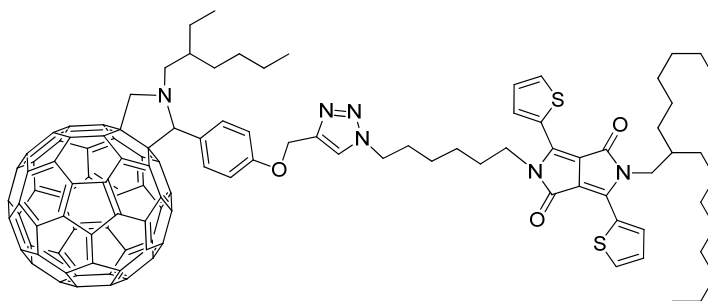
<sup>13</sup>C-RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 158.04, 157.17, 154.77, 154.15, 154.14, 147.72, 147.71, 147.26, 146.94, 146.73, 146.72, 146.67, 146.63, 146.56, 146.54, 146.51, 146.35, 146.33, 146.18, 146.17, 146.02, 146.00, 145.97, 145.94, 145.88, 145.73, 145.68, 145.64, 145.60, 145.58, 145.54, 145.13, 145.07, 144.83, 144.81, 143.57, 143.56, 143.52, 143.40, 143.09, 142.99, 142.96, 142.80, 142.78, 142.70, 142.56, 142.54, 142.53, 142.43, 142.41, 142.39, 142.37, 142.22, 142.08, 141.93, 140.57, 140.53, 140.30, 139.91, 137.19, 137.17, 136.93, 136.91, 136.20, 136.18, 136.10, 131.18, 130.85, 115.27, 82.98, 82.95, 78.87, 77.25, 76.00, 69.36, 69.35, 67.69, 67.59, 58.04, 57.95, 56.31, 38.74, 38.32, 33.34, 31.67, 29.92, 25.84, 24.65, 14.59, 12.16.

FT-IR, ν (cm<sup>-1</sup>): 3293, 2924, 2853, 2134, 1609, 1508, 1461, 1217, 1030, 829.

EM (FAB) (*m/z*): 1006 (M<sup>+</sup>+1).

Anal. calcd. para C<sub>79</sub>H<sub>27</sub>NO: C, 94.32%; H, 2.69%; N, 1.39%. Encontrado C, 93.98%; H, 2.40%; N, 1.28%.

- Síntesis de **DPP-C<sub>60</sub>** (**21**):



Bajo atmósfera de argón, una mezcla de 2-(2-hexildecil)-5-(6-azidohexil)-3,6-di(tiofen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrolo-1,4(2H,5H)-diona (**17**) (50 mg, 77  $\mu\text{mol}$ ), N-(2-etilhexil)-2-(4-prop-2-iniloxi-fenil)-3,4-fulleropirrolidina (**20**) (77 mg, 77  $\mu\text{mol}$ ) y hexafluorofosfato de tetrakis(acetonitrilo)cobre (I) (1.43 mg, 3.85  $\mu\text{mol}$ ) se disolvió en 2.5 mL de THF. A continuación se añadió un equivalente de cobre en polvo (4.89 mg, 77  $\mu\text{mol}$ ), y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 3 días. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se diluyó con cloroformo y el cobre elemental se separó por filtración. Finalmente, se eliminó el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido que se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, hexano/acetato de etilo 3:7) proporcionando 41 mg (32%) de **21** como un sólido rojo oscuro.

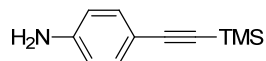
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 8.95 (dd, 1H,  $J = 1.0, 3.9$  Hz, CHCcuat.tiofenoS), 8.83 (dd, 1H,  $J = 1.0, 3.9$  Hz, CHCcuat.tiofenoS), 7.73 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz, Ph), 7.62 (dd, 2H,  $J = 1.0, 4.9$  Hz, CHS), 7.50 (s, 1H, triazol), 7.26 (dd, 2H,  $J = 3.9, 4.9$  Hz, SCHCHCHCcuat.tiofeno), 7.00 (d, 2H,  $J = 8.7$  Hz, Ph), 5.21 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5.06 (dd, 1H,  $J = 2.2, 9.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.97 (d, 1H,  $J = 4.8$  Hz, CH-N), 4.31 (t, 2H,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{N}$  triazol), 4.07 (t, 2H,  $J = 7.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.05 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.01 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.97 (t, 1H,  $J = 11.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.45 (td, 1H,  $J = 3.2, 12.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.07-1.93 (m, 4H), 1.91-1.86 (m, 3H), 1.76-1.66 (m, 3H), 1.64-1.58 (m, 1H), 1.51-1.41 (m, 4H), 1.40-1.32 (m, 4H), 1.31-1.15 (m, 24H), 1.06 (t, 2H,  $J = 7.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.02-0.99 (m, 2H,  $\text{CH}_3$ ), 0.96-0.94 (m, 2H,  $\text{CH}_3$ ), 0.89-0.82 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 161.8 (C=O), 161.5 (C=O), 158.3, 156.9, 154.5, 154.4, 154.0, 153.9, 153.8, 147.4, 146.9, 146.6, 146.5, 146.4,

146.3, 146.2, 146.0, 145.9, 145.9, 145.8, 145.7, 145.6, 145.5, 145.4, 145.3, 145.2, 144.8, 144.7, 144.5, 144.4, 144.2, 143.3, 143.1, 142.8, 142.7, 142.5, 142.5, 142.4, 142.3, 142.2, 142.1, 142.0, 141.8, 141.7, 141.6, 140.7, 140.3, 140.2, 140.0, 139.9, 139.5, 136.9, 136.8, 136.6, 135.9, 135.8, 135.7, 135.3, 130.8, 130.2, 129.9, 129.7, 128.9, 128.5, 122.5 (CH triazol), 108.0, 107.8, 82.7, 82.6, 69.0, 67.4, 67.3, 62.3 (CH<sub>2</sub>-O), 57.7, 57.6, 50.4, 46.3, 41.9, 38.4, 37.9, 37.8, 32.0, 31.9, 31.8, 31.3, 31.2, 30.2, 30.1, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 28.5, 26.3, 26.2, 26.1, 25.5, 24.3, 23.5, 23.3, 22.9, 22.8, 22.7, 14.5, 14.3, 14.2, 14.1, 11.8, 10.6.

EM (MALDI-TOF) (*m/z*): 1656.5 (M<sup>+</sup>).

- Síntesis de 4-(2-trimetilsilil)etinanilina (**22**):<sup>327</sup>



Bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución de 4-iodoanilina (1 g, 4.56 mmol), dicloruro de bis(trifenilfosfina) paladio (II) (88 mg, 0.126 mmol), yoduro de cobre (22 mg, 0.115 mmol) en 25 mL de THF anhidro. Posteriormente se adicionaron 0.78 mL de trimetilsililacetileno (5.5 mmol) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 0.5 h. Por último, se añadieron 25 mL de trietilamina y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas más. Transcurrido este tiempo el THF y la trietilamina se eliminaron a presión reducida obteniéndose un sólido marrón que se purificó mediante cromatografía en columna (gel sílice flash, éter de petróleo/ diclorometano 2:1) proporcionando 530 mg (62%) de **22** como un sólido amarillo.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 7.27 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 6.57 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 3.87 (s, 2H), 0.224 (s, 9H).

EM (IE) (*m/z*, %I): 190.1 (M<sup>+</sup>).

<sup>327</sup> H. X. Wang, K. G. Zhou, Y. L. Xie, J. Zeng, N. N. Chai, J. Li, H. L. Zhang, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5747.

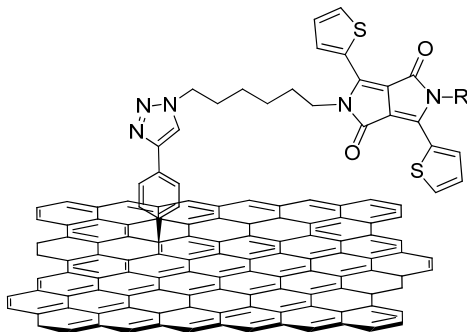
- Síntesis de G-Alq protegido (**23**):

Una mezcla de rGO (15 mg) y 4-(2-trimetilsilil)etilanilina (**22**) (475 mg, 2.5 mmol) en 60 mL de NMP se trató con ultrasonidos durante 30 minutos. Bajo atmósfera de argón, se adicionó sobre la suspensión anterior nitrito de isoamilo (400  $\mu$ L, 3 mmol). La mezcla resultante se calentó a 70 °C durante 12 horas. Transcurrido ese tiempo la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, se filtró con una membrana de PFTE y se lavó varias veces con una mezcla de DMF/diclorometano (1/1) hasta eliminar los restos de reactivos sin reaccionar. El sólido obtenido se redispersó en 60 mL de NMP y se repitió el proceso de filtración y lavado.

- Desprotección de G-Alq (**24**):

A una suspensión de G-Alq (**23**) en 40 mL de DMF a 0 °C se le adicionó una disolución de fluoruro de tetrabutilamonio (NBu<sub>4</sub>F, 1 M in THF, 20  $\mu$ L). La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y se empleó directamente para la síntesis subsiguiente sin posterior purificación.

- Síntesis de DPP-G (**25**)

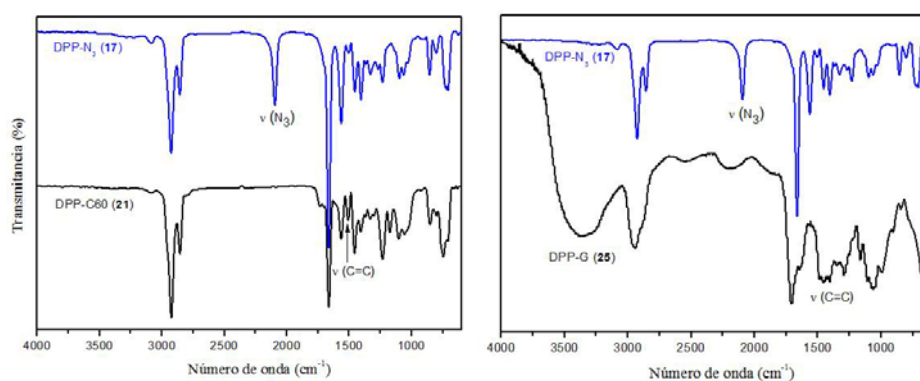


Bajo atmósfera de argón, una mezcla de 2-(2-hexildecil)-5-(6-azidoheptil)-3,6-di(tiofen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (**17**) (30 mg, 46.2  $\mu$ mol), G-Alq desprotegido (**24**) (15 mg) y hexafluorofosfato de tetrakis(acetonitrilo)cobre (I) (0.86 mg, 2.3  $\mu$ mol) se disolvió en 30 mL de DMF. A continuación se añadió un equivalente de cobre en polvo (2.92 mg,

46.2  $\mu\text{mol}$ ), y se calentó la mezcla a 50 °C durante 3 días. Transcurrido este tiempo, la mezcla se filtró con una membrana de PTFE y se lavó varias veces con una mezcla de DMF/agua (4/1) y diclorometano hasta eliminar los restos de reactivos sin reaccionar.

### 5.3.2.1.2. Espectroscopia FTIR

Tanto para el producto DPP-C<sub>60</sub> (**21**) como para el DPP-G (**25**), la conversión de los grupos azida en grupos 1,2,3-triazol queda confirmada por la completa desaparición de la banda de azida a 2092  $\text{cm}^{-1}$  y 2100  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente (Figura 84). Asimismo, puede observarse la aparición de la banda de vibración del doble enlace correspondiente al anillo de triazol a 1504  $\text{cm}^{-1}$  en el caso del DPP-C<sub>60</sub> (**21**) y a 1488  $\text{cm}^{-1}$  para el DPP-G (**25**), así como la tensión C-N de dicho anillo a 1160  $\text{cm}^{-1}$  en ambos casos. Además, la banda correspondiente a la tensión del carbonilo del DPP (1663  $\text{cm}^{-1}$ ) originalmente simétrica y estrecha, muestra dos contribuciones en el caso del DPP-G (**25**), originándose la nueva banda que se observa a mayores frecuencias (1690  $\text{cm}^{-1}$ ) en los grupos carbonilo remanentes en el grafeno.

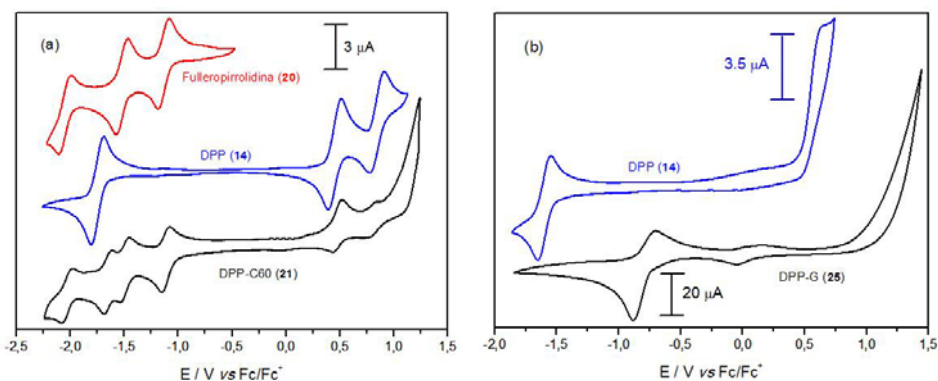


**Figura 84.** Izquierda: Espectros FTIR de DPP-N<sub>3</sub> (**17**) y DPP-C<sub>60</sub> (**21**).  
Derecha: Espectros FTIR de DPP-N<sub>3</sub> (**17**) y DPP-G (**25**).

### 5.3.2.1.3. Comportamiento electroquímico

El voltamperograma cíclico de los productos fulleropirrolidina (**20**), DPP (**14**) y DPP-C<sub>60</sub> (**21**) empleando diclorometano como disolvente y

hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP) como electrolito soporte, se muestra en la figura 85a.



**Figura 85.** Voltamperogramas cíclicos de los productos: (a) Fulleropirrolidina (**20**), DPP (**14**) y DPP-C<sub>60</sub> (**21**) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; (b) DPP (**14**) y DPP-G (**25**) en NMP. Velocidad de barrido 100 mV/s. Potenciales vs. Fc/Fc<sup>+</sup>.

Los valores de los potenciales (Tabla 9) fueron referenciados frente al sistema Ag/AgCl y se empleó platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo. A potenciales negativos, en el producto DPP-C<sub>60</sub> (**21**) se observa la onda de reducción reversible de la unidad de DPP a -1.65 V, así como las tres ondas de reducción cuasi-reversibles del núcleo de fullereno alrededor de -1.11, -1.49 y -2.03 V. A potenciales positivos, aparecen las dos ondas de oxidación reversibles de la unidad de DPP a 0.50 y 0.83 V aunque con menor intensidad que en el derivado simétrico de DPP de referencia (**14**). El hecho de que los valores de los potenciales de oxidación y reducción para el producto DPP-C<sub>60</sub> (**21**) (Tabla 10) sean prácticamente iguales a los observados para las referencias de fulleropirrolidina (**20**) y DPP (**14**) indica que no existe interacción electrónica significativa entre ambas unidades constitutivas en el estado fundamental.

Analizando el potencial de inicio de los procesos de oxidación y reducción se puede determinar un gap electroquímico de 2.04 y 1.34 eV para el derivado de DPP (**14**) y el producto DPP-C<sub>60</sub> (**21**) respectivamente. Mientras que el gap óptico obtenido (Tabla 10) es bastante similar, siendo en el caso del derivado de DPP (**14**) 2.09 eV, y para el DPP-C<sub>60</sub> (**21**) 2.15 eV.

**Tabla 9.** Propiedades electroquímicas de los de los productos DPP (**14**), fulleropirrolidina (**20**), DPP-C<sub>60</sub> (**21**) y DPP-G (**25**) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Valores calculados de acuerdo a las ecuaciones resumidas a pie de tabla:<sup>328</sup>

Producto	E <sub>ox</sub> / V	E <sub>red</sub> / V	E <sub>g</sub> <sup>CV</sup> / eV	E <sub>HOMO</sub> / eV	E <sub>LUMO</sub> / eV	E <sub>HOMO</sub> - E <sub>LUMO</sub>   / eV
DPP ( <b>14</b> )	0.38	-1.66	2.04	-5.64	-3.55	2.09
Fulleropirrolidina ( <b>20</b> )	---	-1.05	---	---	---	---
DPP-C <sub>60</sub> ( <b>21</b> )	0.34	-1.00	1.34	-5.97	-3.82	2.15
DPP-G ( <b>25</b> )	---	-0.74	---	---	---	---

$$* E_g^{CV} = E_{ox} - E_{red}$$

$$E_{HOMO} = -5.23 \text{ eV} - eE_{ox} + 1/2 (E_g^{CV} - E_g^{OPT})$$

$$E_{LUMO} = -5.23 \text{ eV} - eE_{red} - 1/2 (E_g^{CV} - E_g^{OPT})$$

$$|E_{HOMO} - E_{LUMO}| = E_g$$

En la figura 85b se muestra el voltamperograma cíclico de los productos DPP (**14**) y DPP-G (**25**) empleando NMP como disolvente y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP) como electrolito soporte. El comportamiento electroquímico de DPP-G (**25**) es muy distinto del de la diada DPP-C<sub>60</sub> (**21**). Debido a la ventana de potencial del NMP las ondas situadas a potenciales superiores a 1.1 V no pueden observarse ya que se produce la oxidación del propio disolvente. Por otra parte, la onda de reducción correspondiente a la unidad de DPP se desplaza de -1.61 V en el derivado de DPP (**14**) a -0.79 V en el producto DPP-G (**25**) lo que indica una fuerte interacción entre el grafeno y el DPP.

Este gran desplazamiento en el potencial de reducción ha sido observado previamente en otras unidades electroactivas  $\pi$ -conjugadas unidas covalentemente a nanotubos de carbono<sup>284,285</sup> y mediante interacciones supramoleculares con grafeno, como se describió anteriormente en este mismo capítulo.<sup>277</sup> Dicho fenómeno puede atribuirse a la formación de agregados debidos a interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$  que producen un solapamiento efectivo entre los orbitales intermoleculares. Este solapamiento entre el LUMO del DPP y la función de trabajo del grafeno se traduce en una gran banda LUMO que coincide con el desplazamiento anódico de la onda de reducción de la unidad

<sup>328</sup> B. P. Karsten, J. C. Bijleveld, R. A. J. Janssen, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1554.

de DPP. Dado que el solapamiento orbitalico depende de la distancia intermolecular y la orientación,<sup>290</sup> un empaquetamiento más denso puede ser responsable de un solapamiento orbitalico más efectivo y afectar en mayor grado a la respuesta electroquímica de la muestra con grafeno.

#### 5.3.2.1.4. Estudio de los espectros de absorción y emisión

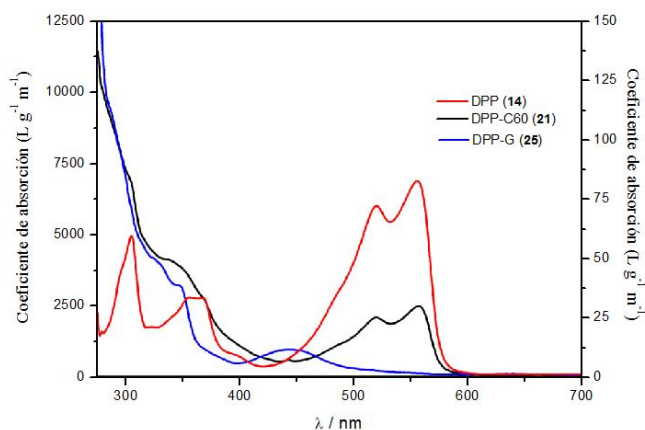
El espectro de absorción de la diada DPP-C<sub>60</sub> (**21**) en NMP (Figura 86) se corresponde aproximadamente con la superposición de sus unidades constitutivas, DPP (**14**) y la correspondiente unidad aceptora, N-etilhexilfulleropirrolidina (**20**). Por tanto, nuevamente no se aprecia interacción electrónica significativa entre ambas unidades en estado fundamental. Los máximos de absorción a 547, 511, 356, 339 y 292 nm correspondientes al derivado de DPP se solapan con una banda ancha de absorción por debajo de los 400 nm correspondiente al fullereno (Tabla 10). Al igual que en otras diadas DPP-fullereno estudiadas previamente no se observan procesos de transferencia de carga.<sup>317</sup>

Los máximos de absorción del derivado de DPP a 511 y 547 nm se encuentran ensanchados y desplazados hipsocrómicamente a 435 nm en el producto DPP-G (**25**). Este ensanchamiento se debe a la fuerte absorción del plasmón  $\pi$  del grafeno que enmascara parcialmente las transiciones del DPP.<sup>329,330</sup> El desplazamiento hipsocrómico se debe probablemente a la elevada planaridad de las unidades de DPP, que tienden a formar apilamientos entre sí y con la superficie del grafeno produciendo un solapamiento efectivo entre los orbitales intermoleculares. Este hecho se ve favorecido por la elección de un espaciador alquílico flexible entre el DPP y el grafeno que permite una elevada libertad conformacional.

---

<sup>329</sup> C. Cioffi, S. Campidelli, C. Sooambar, M. Marcaccio, G. Marcolongo, M. Meneghetti, D. Paolucci, F. Paolucci, C. Ehli, G. M. A. Rahman, V. Sgobba, D. M. Guldi, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3938.

<sup>330</sup> L. Garlaschelli, I. Messina, D. Pasini, P. P. Righetti, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *2002*, 3385.

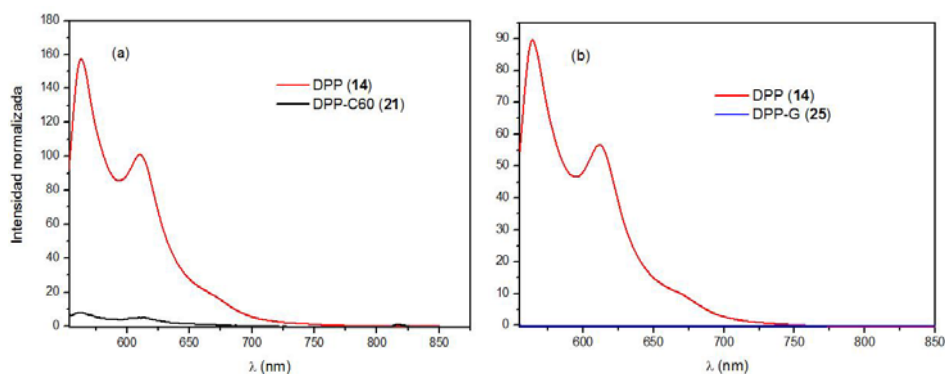


**Figura 86.** Espectros de absorción en NMP de los productos DPP (14), DPP-C<sub>60</sub> (21) (eje y izquierdo) y DPP-G (25) (eje y derecho).

**Tabla 10.** Inicio de la absorción ( $\lambda_{\text{ons}}$ ), máximo de absorción ( $\lambda_{\text{max}}$ ), band gap óptico ( $E_{\text{g}}^{\text{OPT}}$ ) y máximo de fluorescencia ( $\lambda_{\text{max,PL}}$ ) de los productos DPP (14), DPP-C<sub>60</sub> (21) y DPP-G (25).

Producto	$\lambda_{\text{ons}} / \text{nm}$	$E_{\text{g}}^{\text{OPT}} / \text{eV}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max,PL}} / \text{nm}$
DPP (14)	594	2.09	547	563
DPP-C <sub>60</sub> (21)	577	2.15	549	562
DPP-G (25)	486	2.55	435	---

Los espectros de emisión de los productos DPP-C<sub>60</sub> (21), y DPP-G (25) se registraron en diclorometano y NMP respectivamente (Figura 87) a una densidad óptica fija utilizando la longitud de onda de excitación correspondiente al máximo de absorción de cada uno de ellos. La emisión de fluorescencia característica del DPP (14) queda desactivada en la diada DPP-C<sub>60</sub> (21). Esta desactivación se puede atribuir a un proceso de transferencia energética o electrónica desde el DPP en su estado excitado al derivado de fullereno. Por el mismo motivo, el grafeno provoca la completa desactivación de la emisión del producto DPP-G (25).

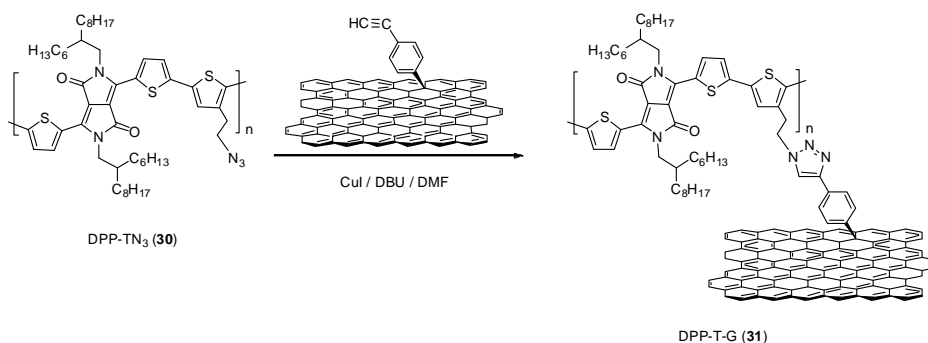


**Figura 87.** Espectros de fotoluminiscencia de los productos (a) DPP (**14**) y DPP-C<sub>60</sub> (**21**) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\lambda_{exc} = 547$  nm) y (b) DPP (**14**) y DPP-G (**25**) en NMP ( $\lambda_{exc} = 433$  nm).

La estrategia de química click abordada en esta parte de la tesis ha permitido comparar las propiedades ópticas y electroquímicas de un componente fundamental de las células solares como es el DPP cuando se une a distintas nanoestructuras de carbono. Las diferencias en cuanto a forma y dimensión del grafeno y el derivado del fullereno hacen que la unidad plana de DPP tenga mayor afinidad por la estructura laminar del grafeno. Cuando la unidad de DPP se encuentra unida al fullereno, incluso en su conformación más estable, sólo puede interactuar con una pequeña parte de la superficie curva del C<sub>60</sub>. Sin embargo, la superficie laminar del grafeno permite que las unidades de DPP se intercalen entre las láminas y solapen completamente con ellas.

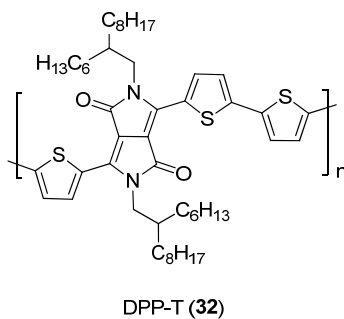
### 5.3.2.2. Polímeros dador-aceptor

En este apartado se presenta la síntesis de un copolímero conjugado compuesto por unidades de DPP y tiofeno, funcionalizado con un grupo azida con el fin de poder unirlos covalentemente mediante el empleo de una reacción de tipo click (CuAAC) a grafeno modificado con grupos alquino (Esquema 29). Este polímero se ha diseñado para estudiar los efectos que ejerce el grafeno sobre los procesos de transferencia electrónica fotoinducida.



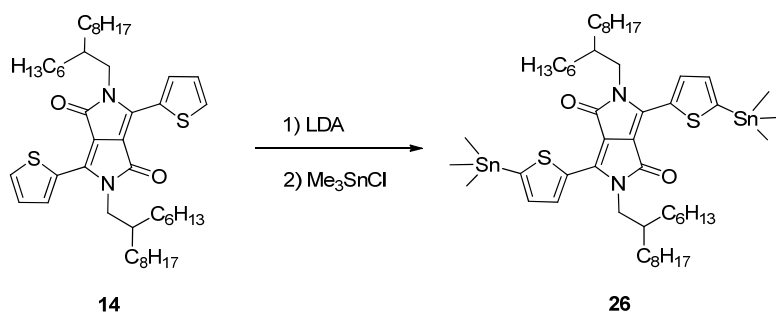
Esquema 29. Síntesis de DPP-T-G (31).

Se estudian las propiedades electroquímicas y fotofísicas de este copolímero, en comparación con un polímero análogo que no está unido covalentemente a grafeno, DPP-T (32). Este copolímero ha sido diseñado para tener una unidad de tertiofeno por cada unidad de DPP a lo largo de la cadena polimérica.<sup>331</sup> En comparación con otros polímeros de DPP que poseen monómeros más complejos o que portan cadenas solubilizantes, el tertiofeno induce una planaridad adicional, lo que conlleva a una mejora en el empaquetamiento y la movilidad de portadores de carga. La utilización de cadenas laterales hexildecilo en el DPP permite compensar la baja solubilidad.



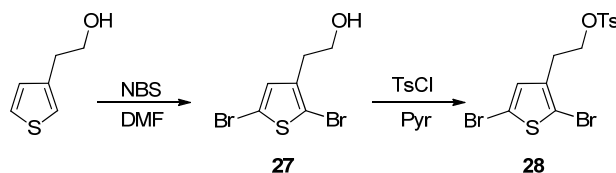
En primer lugar, se llevó a cabo la síntesis del trimetilestannil-DPP (26) a partir del derivado dibromado de DPP (14) mediante tratamiento con *n*-butillitio (*n*-BuLi) y adición de cloruro de trimetilestaño (Me<sub>3</sub>SnCl), obteniéndose el estannil derivado con un 95% de rendimiento (Esquema 30).

<sup>331</sup> Y. Zou, D. Gendron, R. Neagu-Plesu, M. Leclerc, *Macromolecules* **2009**, 42, 6361.



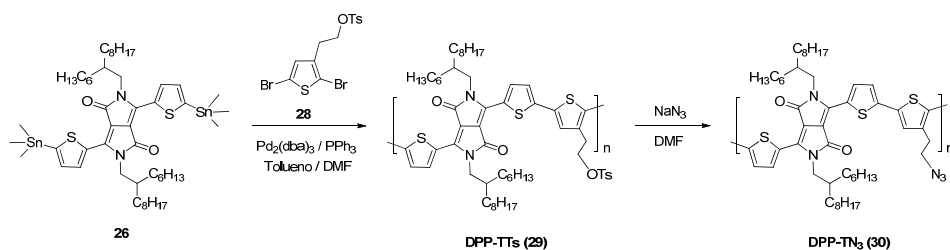
Esquema 30. Síntesis del trimetilestannil-DPP (**26**).

Para obtener los derivados del tiofeno debidamente funcionalizados se partió del reactivo comercial 3-(2-hidroxietil)tiofeno cuya bromación con NBS condujo a la formación del derivado **27**, con un 98% de rendimiento. La protección del grupo alcohol presente en el derivado **27** con cloruro de p-toluensulfonilo (TsCl) dio lugar al compuesto **28**, con un 70% de rendimiento (Esquema 31).



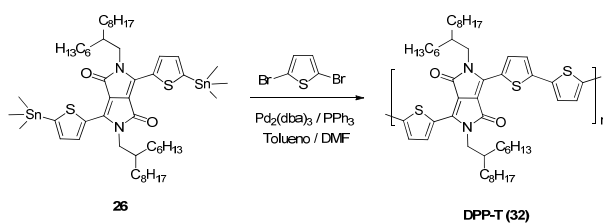
Esquema 31. Síntesis del derivado dibromado de tiofeno **28**.

El acoplamiento de Stille entre el compuesto dibromado **28** y el trimetilestannil-DPP **26** permitió obtener el copolímero DPP-TTs (**29**) empleando como catalizador Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> y una mezcla de tolueno/DMF como disolvente (Esquema 32). La posterior sustitución nucleofílica del grupo OTs del copolímero **29** por un grupo azida nos permite obtener el copolímero **30** con un 94% de rendimiento, que posee la funcionalidad adecuada para su reacción con grafeno modificado con grupos alquino mediante CuAAC (Esquema 29).



Esquema 32. Síntesis del copolímero DPP-TN<sub>3</sub> (30)

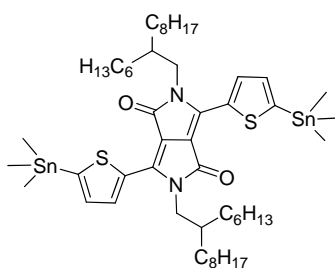
Con el fin de usarlo como polímero de referencia también se sintetizó el copolímero DPP-T (32) análogo al anterior pero sin sustituyentes en la unidad de tiofeno.



Esquema 33. Síntesis del copolímero de referencia DPP-T (32)

### 5.3.2.2.1. Síntesis de materiales

- Síntesis de 2,5-bis(2-hexildecil)-3,6-di(5-(trimetilestannil)tiofen-2-il)pirrolo [3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (26):<sup>332</sup>



<sup>332</sup> L. Zhang, Y. Zhang, Q. Wei, E. Zhou, C. Yang, K. Hashimoto, K. Tajima, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 658.

Bajo atmósfera de argón, se adicionó gota a gota n-butillitio (1.6 M en hexano, 0.9 mL) sobre una disolución a -78 °C de 0.20 mL de diisopropilamina y 10 mL de THF anhidro. Se dejó la mezcla en agitación 1 hora a -78 °C y después 15 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionó sobre la mezcla de reacción a -78 °C una disolución de **14** (300 mg, 0.4 mmol) en 3.5 mL de THF anhidro bajo atmósfera de argón y se dejó agitando durante 2 horas a dicha temperatura. Tras este tiempo se añadió a -78 °C gota a gota una disolución de cloruro de trimetilestano (313 mg, 1.57 mmol) en 1.6 mL de THF anhidro y se dejó agitar 10 minutos a esa temperatura. Finalmente, se dejó que la mezcla alcanzase la temperatura ambiente y se mantuvo con agitación 12 horas más. El crudo se vertió sobre agua y se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se lavó con agua, se secó con sulfato magnésico y se eliminó el disolvente en el rotavapor. Se obtuvieron de 408 mg (95%) de **26** como un aceite morado viscoso que fue usado para la síntesis subsiguiente sin posterior purificación.

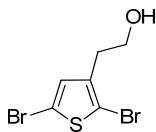
$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 8.97 (d, 2H,  $J = 3.6$  Hz), 7.33 (d, 2H,  $J = 3.9$  Hz), 4.05 (d, 4H,  $J = 7.6$  Hz), 1.96-1.82 (m, 2H), 1.36-1.15 (m, 48H), 0.89-0.78 (m, 12H), 0.43 (s, 18H).

$^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 161.8, 145.8, 139.8, 136.1, 135.9, 135.3, 107.2, 46.1, 37.9, 31.9, 31.4, 30.1, 29.7, 29.5, 26.4, 26.3, 22.7, 22.6, 14.1, 14.0, -8.0.

EM (MALDI-TOF) ( $m/z$ ): 1073 ( $\text{M-H}^+$ ).

Anal. calcd. para  $\text{C}_{52}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Sn}_2$ : C, 58.11%; H, 8.25%; N, 2.61%.  
Encontrado C, 58.06%; H, 8.23%; N, 2.52%.

- Síntesis de 2,5-dibromo-3-(2-hidroxietil)tiofeno (**27**):<sup>333</sup>



---

<sup>333</sup> P. Baeuerle, F. Pfau, H. Schlupp, F. Wuerthner, K. U. Gaudl, M. Balparda Caro, P. Fischer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 489.

Sobre una disolución de 3-(2-hidroxietil)tiofeno (1 g, 7.8 mmol) en DMF (20 mL) se añadió NBS (3.06 g, 17 mmol) a temperatura ambiente y en ausencia de luz. La mezcla se agitó a 40 °C durante 3 horas. Pasado este tiempo se añadió éter (100 mL) y la mezcla se lavó con agua (3x50 mL) y con una disolución de carbonato sódico al 20% (100 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y se eliminó el disolvente en el rotavapor para dar lugar a 2.28 g (98%) de **27** como un aceite amarillo.

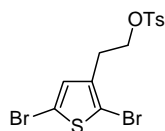
$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 6.88 (s, 1H, Th), 3.82 (t, 2H,  $J = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 2.80 (t, 2H,  $J = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.65 (sa, 1H, OH).

$^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 139.3, 131.4 (CH), 111.0, 109.6, 62.0 ( $\text{CH}_2$ ), 32.9 ( $\text{CH}_2$ ).

FT-IR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3325, 2951, 2926, 2879, 1668, 1542, 1470, 1417, 1348, 1244, 1196, 1044, 1002, 976, 927, 892, 824.

EM (IE) ( $m/z$ , %I): 288 ( $\text{M}^+$ , 48), 286 ( $\text{M}^+$ , 100), 284 ( $\text{M}^+$ , 50).

- Síntesis de (2,5-dibromo-3-tienil)etil 4-metilbencenosulfonato (**28**):



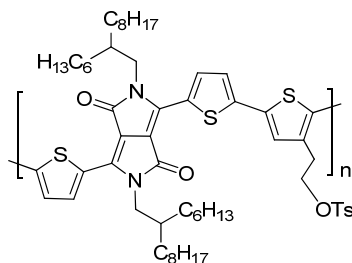
Sobre una disolución de 2,5-dibromo-3-(2-hidroxietil)tiofeno (**27**) (0.5 g, 1.75 mmol) en 5 mL de diclorometano a 0 °C, se adicionaron cloruro de p-toluensulfonilo (508 mg, 2.66 mmol) y piridina (0.2 mL, 2.49 mmol) y se mantuvo la agitación a 0 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se diluyó con éter y se lavó con agua, disolución acuosa de HCl 1 N, disolución saturada de  $\text{NaHCO}_3$  y brine. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente en el rotavapor y el residuo fue purificado mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/acetato de etilo, 95:5) para dar 542 mg (70%) de **28** como un aceite anaranjado.

$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 7.70 (m, 2H, Ph), 7.31 (m, 2H, Ph), 6.67 (s, 1H, Th), 4.16 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.86 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.45 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 145.0, 137.0, 132.9, 131.2, 130.0, 127.9, 111.2, 110.0.

EM (IE) ( $m/z$ , %I): 442 ( $\text{M}^+$ , 48), 440 ( $\text{M}^+$ , 100), 438 ( $\text{M}^+$ , 49).

- Síntesis de DPP-TTs (**29**):

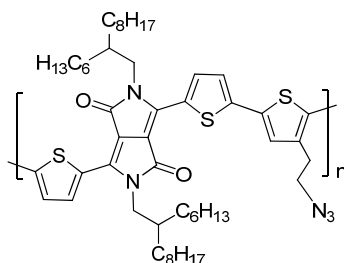


Bajo atmósfera de argón, se disolvió (2,5-dibromo-3-tienil)etil 4-metilbencenosulfonato (**28**) (196 mg, 0.44 mmol) en 10 mL de THF anhidro y 1 mL de DMF anhidra y se adicionó 2,5-bis(2-hexildecil)-3,6-di(5-(trimetilestannil)tiofen-2-il)pirrolo [3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (**26**) (478 mg, 0.44 mmol), trifenilfosfina (11mg, 0.04 mmol) y tris(dibencilidenacetona)dipaladio (0) (9.66 mg, 0.01 mmol). El crudo de reacción se calentó a reflujo durante 16 horas. Finalizado este tiempo, se dejó que la reacción alcanzara la temperatura ambiente, se adicionó 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE) (15 mL) y se vertió sobre metanol para dar lugar a un precipitado que fue aislado por centrifugación y lavado abundantemente con metanol para dar lugar al polímero **29** como un sólido de color azul (11%).

$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 8.90 (m, 2H), 7.71 (m, 3H), 7.21 (m, 2H), 7.07 (m, 1H), 6.91 (sa, 1H), 4.32 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.05 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.94 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.39 (m, 3H), 1.95-1.82 (m, 2H), 1.44-1.12 (m, 48H), 0.89-0.78 (m, 12H).

GPC (vs PS):  $M_w = 4583$  g.mol $^{-1}$ ;  $M_n = 11000$  g.mol $^{-1}$ ; pd = 2.4.

- Síntesis de DPP-TN<sub>3</sub> (**30**):



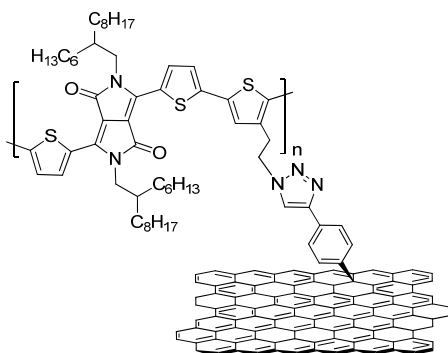
Bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución de DPP-TTs (**29**) (41 mg, 0.04 mmol) y NaN<sub>3</sub> (4 mg, 0.06 mmol) en 5 mL de DMF anhidro y se calentó a 60 °C durante 24 horas. La mezcla se diluyó con agua y se extrajo con diclorometano. Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre CaCl<sub>2</sub> y se concentró a presión reducida. El concentrado se precipitó con metanol y se recogió el precipitado por centrifugación secándose a vacío para dar lugar al polímero DPP-TN<sub>3</sub> (**30**) como un sólido azul (94%).

<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 8.90 (m, 2H), 7.71 (m, 1H), 7.05 (m, 1H), 6.91 (sa, 1H), 4.04 (m, 4H, CH<sub>2</sub>N), 3.14 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 2.18 (m, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 1.95-1.82 (m, 2H), 1.44-1.12 (m, 48H), 0.89-0.78 (m, 12H).

FT-IR, ν (cm<sup>-1</sup>): 2927, 2855, 2097, 1665, 1549, 1434, 1404, 1369, 1264, 1229, 1104, 1028, 808, 730.

GPC (vs PS):  $M_w = 4348 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $M_n = 10000 \text{ g.mol}^{-1}$ ; pd = 2.3.

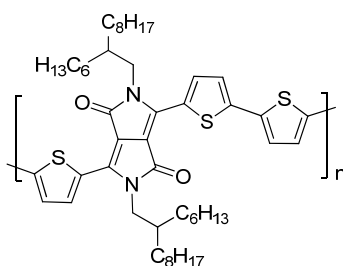
- Síntesis de DPP-T-G (**31**):



Bajo atmósfera de nitrógeno se preparó una suspensión de grafeno modificado con grupos alquino (38 mg, G-Alq) en DMF (10 mL) y se trató con ultrasonidos durante 10 minutos para asegurar una buena dispersión, desoxigenando la mezcla posteriormente. Sobre la misma se adicionaron 34 mg de DPP-TN<sub>3</sub> (**30**), yoduro de cobre (14 mg, 0.08 mmol) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-3-eno (DBU) (578 mg, 3.8 mmol). La mezcla se calentó a 60 °C durante 24 horas. El producto se aisló por centrifugación y se lavó abundantemente con DMF para obtener el nanocompuesto DPP-T-G (**31**) (18 mg).

FT-IR,  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 2986, 2904, 1650, 1601, 1504, 1387, 1312, 1245, 1222, 1162, 1062, 889, 824.

- Síntesis de DPP-T (**32**):



Bajo atmósfera de argón, se disolvió 2,5-dibromotiofeno (106 mg, 0.44 mmol) en 10 mL de THF anhidro y 1 mL de DMF anhidra y se adicionó 2,5-bis(2-hexildecil)-3,6-di(5-(trimetilestannil)tiofen-2-il)pirrolo [3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (**26**) (478 mg, 0.44 mmol), trifenilfosfina (11 mg, 0.04 mmol) y tris(dibencilidenacetona)dipaladio (0) (9.66 mg, 0.01 mmol). El crudo de reacción se calentó a reflujo durante 16 horas. Finalizado este tiempo, se dejó que la reacción alcanzara la temperatura ambiente, se adicionó 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE) (15 mL) y se vertió sobre metanol para dar lugar a un precipitado que fue aislado por centrifugación y lavado abundantemente con metanol para dar lugar al polímero **32** como un sólido de color verde oscuro (84%).

<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm): 8.92 (m, 2H), 7.32 (m, 2H), 7.01 (m, 2H), 4.03 (m, 4H), 1.89 (m, 2H), 1.20-1.00 (m, 48H), 0.80-0.70 (m, 12H).

GPC (vs PS):  $M_w = 17143 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $M_n = 54000 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $pd = 3.15$ .

### 5.3.2.2.2. Espectroscopia FTIR

Los espectros infrarrojo del copolímero DPP-TN<sub>3</sub> (**30**) y del nanocompuesto DPP-T-G (**31**) muestran bandas en torno a  $1660 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los grupos carbonilo de la unidad de DPP (Figura 88). Tras la reacción click, la conversión de los grupos azida en grupos 1,2,3-triazol queda confirmada por la completa desaparición de la banda de azida a  $2100 \text{ cm}^{-1}$  presente en DPP-TN<sub>3</sub> (**30**). Asimismo, puede observarse en el espectro de DPP-T-G (**31**) la aparición de la banda de vibración del doble enlace correspondiente al anillo de triazol a  $1506 \text{ cm}^{-1}$ , así como la tensión C-N de dicho anillo a  $1165 \text{ cm}^{-1}$ .

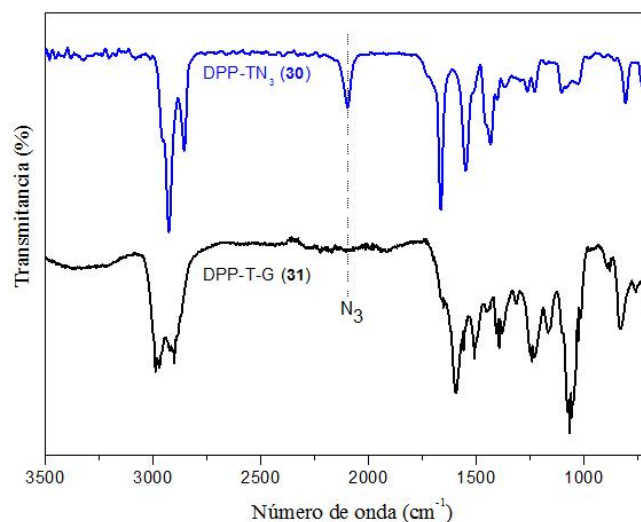
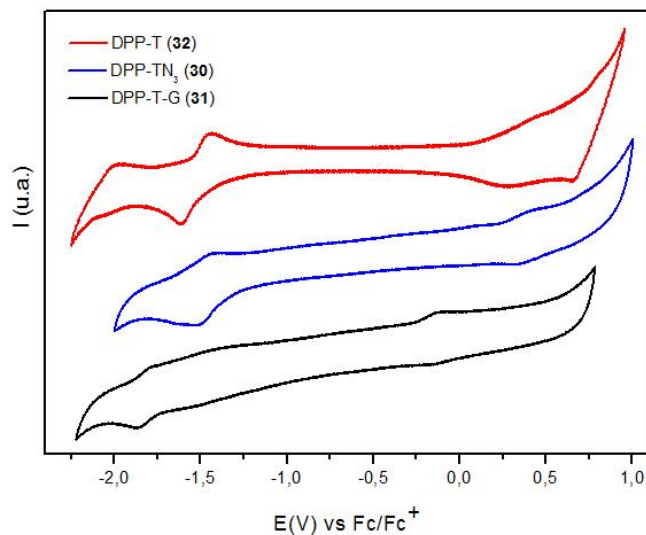


Figura 88. Espectros FTIR del copolímero DPP-TN<sub>3</sub> (**30**) y del nanocompuesto DPP-T-G (**31**).

### 5.3.2.2.3. Comportamiento electroquímico

El voltamperograma cíclico del copolímero DPP-TN<sub>3</sub> (**30**), del nanocompuesto DPP-T-G (**31**) y de la referencia DPP-T (**32**) empleando o-DCB como disolvente y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP) como electrolito soporte, se muestra en la Figura 89.



**Figura 89.** Voltamperogramas cíclicos del copolímero DPP-TN<sub>3</sub> (**30**), del nanocompuesto DPP-T-G (**31**) y del polímero de referencia DPP-T (**32**) en o-DCB/TBAHFP (0.1 M) a temperatura ambiente, velocidad de barrido 50 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc<sup>+</sup>.

Los valores de los potenciales fueron referenciados frente al sistema ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc<sup>+</sup>) y se empleó platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo. Para DPP-T, a potenciales negativos, se observa la onda de reducción reversible de las unidades de DPP a -1.52 V. A potenciales positivos, aparece una onda de oxidación cuasi-reversible a 0.10 V que puede atribuirse a la oxidación de la cadena polimérica conjugada.

La funcionalización de la unidad de tiofeno con un grupo azida en el producto DPP-TN<sub>3</sub> (**30**) provoca un ligero aumento en el potencial de oxidación que es consecuencia de la disminución de la planaridad de la cadena polimérica, que afecta al grado de conjugación en el polímero. El valor del potencial de reducción para el producto es prácticamente igual al observado en el polímero de referencia.

Tras la reacción con grafeno del copolímero DPP-TN<sub>3</sub> se observa un ligero desplazamiento catódico tanto del potencial de oxidación como de reducción así como una pequeña disminución en el bandgap (Tabla 11) lo que sugiere la existencia de interacciones entre el grafeno y el oligómero de DPP.

**Tabla 11.** Propiedades electroquímicas de los productos DPP-TN<sub>3</sub> (**30**), DPP-T-G (**31**) y DPP-T (**32**) en o-DCB. Valores calculados de acuerdo a las ecuaciones resumidas a pie de tabla:<sup>328</sup>

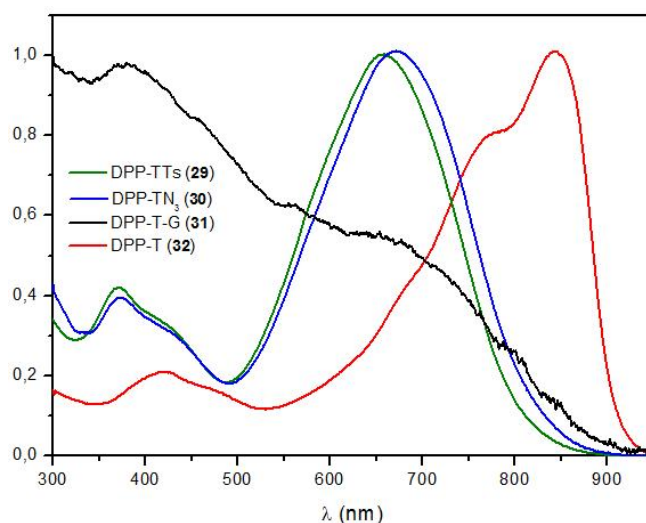
Producto	$E_{ox} /$ V	$E_{red} /$ V	$E_{HOMO} /$ eV	$E_{LUMO} /$ eV	$E_g^{CV} /$ eV
DPP-TN <sub>3</sub> ( <b>30</b> )	0.20	-1.48	-5.32	-3.83	1.68
DPP-T-G ( <b>31</b> )	-0.25	-1.81	-4.91	-3.49	1.56
DPP-T ( <b>32</b> )	0.10	-1.52	-5.20	-3.84	1.62

\*  $E_g^{CV} = E_{ox} - E_{red}$   
 $E_{HOMO} = -5.23 \text{ eV} - eE_{ox} + 1/2 (E_g^{CV} - E_g^{OPT})$   
 $E_{LUMO} = -5.23 \text{ eV} - eE_{red} - 1/2 (E_g^{CV} - E_g^{OPT})$

#### 5.3.2.2.4. Estudio de los espectros de absorción y emisión

Los espectros de absorción UV-Vis de los copolímeros DPP-TTs (**29**) y DPP-TN<sub>3</sub> (**30**), el nanocompuesto DPP-T-G (**31**) y de la referencia DPP-T (**32**) se registraron en o-DCB (Figura 90).

En los espectros de absorción de DPP-TTs (**29**) y DPP-TN<sub>3</sub> (**30**) se observa que la banda de menor energía es una banda de absorción intensa en la región de 500-850 nm, que se puede asignar a transiciones  $\pi-\pi^*$  en la cadena polimérica conjugada. Sin embargo, en el espectro del polímero de referencia, DPP-T (**32**), se observa que esta banda está desplazada batocrómicamente y se ha desdoblado en dos bandas más estrechas. La falta de cadenas alquílicas en el anillo de tiofeno del polímero de referencia DPP-T (**32**) contribuye a la gran planaridad de la cadena polimérica principal, lo que permite observar la estructura vibracional del copolímero. Esta banda de menor energía experimenta un ligero desplazamiento hipsocrómico (Tabla 12) para DPP-T-G (**31**) en comparación con DPP-TN<sub>3</sub> confirmando cierta interacción entre el polímero y el grafeno.



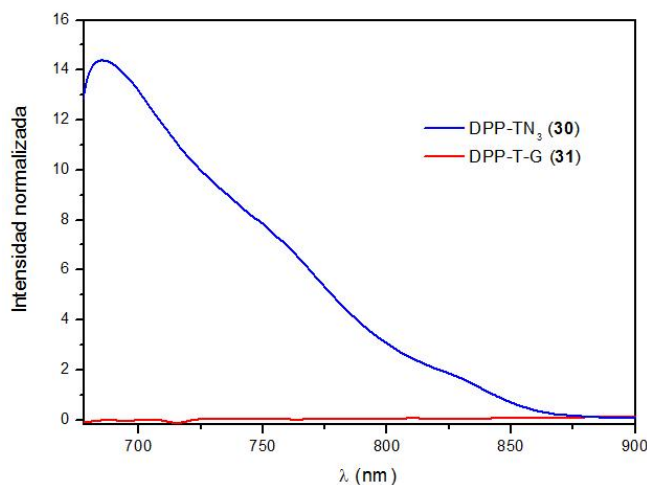
**Figura 90.** Espectros de absorción en o-DCB de los productos DPP-TTs (**29**), DPP-TN<sub>3</sub> (**30**), DPP-T-G (**31**) y del polímero de referencia DPP-T (**32**).

**Tabla 12.** Inicio de la absorción ( $\lambda_{\text{ons}}$ ) y máximo de absorción ( $\lambda_{\text{max}}$ ) de los productos DPP-TTs (**29**), DPP-TN<sub>3</sub> (**30**), DPP-T-G (**31**) y DPP-T (**32**).

Producto	$\lambda_{\text{ons}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$
DPP-TTs ( <b>29</b> )	826	655
DPP-TN <sub>3</sub> ( <b>30</b> )	856	673
DPP-T-G ( <b>31</b> )	871	669
DPP-T ( <b>32</b> )	910	843

Los espectros de emisión de los productos DPP-TN<sub>3</sub> (**30**) y DPP-T-G (**31**) se registraron en o-DCB (Figura 91) a una densidad óptica fija mediante excitación en el máximo de absorción de cada uno de ellos. La emisión de fluorescencia característica del copolímero queda fuertemente desactivada en el nanocompuesto (**31**). Esta desactivación se puede atribuir a un proceso de

transferencia energética o electrónica desde la cadena polimérica en su estado excitado al grafeno.



**Figura 91.** Espectros de fotoluminiscencia de los productos DPP-TN<sub>3</sub> (**30**) ( $\lambda_{exc} = 671$  nm) y DPP-T-G (**31**) ( $\lambda_{exc} = 648$  nm) en o-DCB.

Los resultados mostrados en este último apartado son muy recientes y de marcado carácter preliminar. Se necesita mucha más investigación en trabajos futuros para establecer tanto el alcance de la incorporación de grafeno en este tipo de materiales como el tipo de interacción grafeno/polímero que origina cambios en las propiedades electrónicas del polímero. A priori parece que el efecto del grafeno sobre el comportamiento electroquímico del polímero no es el mismo que en los casos descritos anteriormente.

En consecuencia esta parte de la tesis abre una línea interesante de futuro sobre la preparación de materiales híbridos de grafeno y polímeros derivados del DPP.

#### 5.4. Conclusiones

En la primera parte de este capítulo se ha estudiado el efecto que ejerce el grafeno sobre polímeros conjugados cuando las interacciones entre los componentes son de carácter supramolecular. Para ello, se sintetizó un

copolímero de fluoreno y fenileno (PFEP) funcionalizado con unidades de 9,10-antraquinona (ANT). Mediante tratamiento por ultrasonidos se preparó una dispersión de dicho copolímero con grafito expandido, obteniéndose el nanocompuesto PFEP-ANT/Grf. Las propiedades electrónicas del copolímero cambian notablemente en presencia de grafeno como lo demuestra la total desactivación de la emisión de la fluorescencia del copolímero debido a su interacción supramolecular con el grafeno. Asimismo, se demuestra que el comportamiento electroquímico puede modularse en función de la concentración de grafeno.

Por otra parte se abordó el efecto de la unión covalente entre algunos polímeros conjugados y el grafeno. En primer lugar se sintetizó un derivado de polifluoreno funcionalizado con grupos azida, PFA. La reacción de acoplamiento click se llevó a cabo de manera eficiente por medio del acoplamiento CuAAC. Después de la reacción, el polímero perdió su solubilidad inicial, indicando una efectiva unión covalente con el grafeno. Las propiedades electrónicas de estos materiales cambian notablemente con la presencia del grafeno y, además, muestran una clara dependencia con el disolvente, como reflejan los espectros de emisión/absorción del material. Así, éstos son similares al del polímero en disolventes adecuados para dispersar el grafeno (NMP, o-DCB), mientras que el máximo de absorción se desplaza y la fluorescencia desaparece en disolventes poco adecuados (DMF). La distinta afinidad del grafeno por los disolventes provoca que el producto click adopte distintas conformaciones, lo cual se refleja en las propiedades electrónicas del material.

El estudio se extendió a materiales orgánicos conjugados con bajo gap electrónico. Primeramente se estudió el acoplamiento entre el grafeno y una molécula sencilla de dicetopirrolpirrol (DPP) funcionalizado con grupos azida. La misma reacción se realizó con  $C_{60}$  con el objetivo de comparar las propiedades de los compuestos y sacar conclusiones sobre el efecto del grafeno. Se observa que el efecto del grafeno sobre las propiedades electrónicas de la molécula de DPP es mucho mayor que en el caso del  $C_{60}$ , como reflejan los espectros de absorción y los estudios electroquímicos por voltametría cíclica.

Finalmente el estudio se completó con la preparación de polímeros formados por unidades de DPP alternadas con unidades de tiofeno. Se sintetizó

un copolímero de DPP y tiofeno funcionalizado con grupos azida que se hizo reaccionar a través de una reacción click con grafeno funcionalizado con grupos alquino. La unión covalente del polímero con grafeno da origen a cambios en las propiedades electrónicas del material que deberán ser analizadas en mayor detalle en trabajos futuros. Aunque, en principio, se observa influencia del grafeno sobre las propiedades del polímero su origen no es demasiado claro y se necesitan más estudios para comprender el tipo de sistema que se forma mediante la unión covalente de grafeno con este tipo de materiales conjugados.



## **VI. Resumen y conclusiones generales**

---



Las conclusiones más relevantes del trabajo de investigación descrito a lo largo de esta tesis se detallan a continuación.

### **6.1. Conclusiones capítulo IV**

- Se han investigado distintas rutas sintéticas que permiten la funcionalización del grafeno con grupos alquino, observándose que el procedimiento basado en el acoplamiento con la sal de diazonio de la 4-etinilanilina es el que produce mayor grado de modificación.
- La obtención de nanotubos de carbono y grafeno modificados con grupos alquino por acoplamiento con sales de diazonio da lugar a productos de naturaleza heterogénea que incluyen moléculas tanto adsorbidas como unidas covalentemente. Mientras las moléculas adsorbidas físicamente se eliminan a temperaturas inferiores, aquellas unidas covalentemente sufren un proceso de escisión de los grupos acetilénicos seguido de una eliminación completa de los grupos modificantes desde la superficie de las nanoestructuras de carbono.
- Se ha obtenido una efectiva funcionalización entre el grafeno y un polietileno de bajo peso molecular (PE-OH) mediante el empleo de tres reacciones de tipo click: CuAAC, acoplamiento tiol-eno y acoplamiento tiol-ino. El producto preparado via tiol-eno (GTE) es el que presenta mayor conductividad eléctrica, mientras que el producto preparado via tiol-ino (GTY) es el que contiene mayor cantidad de polímero. El producto preparado mediante CuAAC (GAA) posee propiedades intermedias.
- Se ha llevado a cabo la incorporación de los tres productos click anteriores (GAA, GTE y GTY) en una matriz de polietileno de alta densidad (HDPE). Los nanocompuestos se han preparado mediante la aplicación de un protocolo que puede ser definido como un "gradiente de interfase", donde el polímero de cadena corta actúa como compatibilizante entre el HDPE y el grafeno.
- Los nanocompuestos preparados a partir de GTE son los que presentan mayor módulo de Young y elongación a la rotura. No obstante, debe

tenerse en cuenta que la adición de PE-OH como compatibilizante en los nanocompuestos provoca un efecto plastificante.

- Se ha investigado la proporción óptima entre GTE y PEOH, que permite llegar a un compromiso entre las propiedades mecánicas y la conductividad eléctrica, siendo ésta del 50%. La utilización de dicha proporción como carga en una matriz de HDPE nos ha permitido obtener materiales poliméricos conductores, con un umbral de percolación entre 0.4-0.75% en peso de grafeno y valores de conductividad eléctrica más elevados que los descritos en la bibliografía hasta la fecha para nanocompuestos basados en HDPE, de alto impacto tecnológico.
- La síntesis de grafeno funcionalizado con grupos tiol ha permitido el estudio de un nuevo tipo de reacción click: acoplamiento tiol-epóxido. El grafeno modificado con grupos tiol presenta mayor conductividad eléctrica que el modificado con grupos alquino ( $11.55$  y  $6.3 \times 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> respectivamente).
- Se ha llevado a cabo la reacción de acoplamiento tiol-epóxido del grafeno modificado con grupos tiol y PGMA y se ha utilizado como refuerzo en una matriz de PMMA. La presencia de grafeno mejora la estabilidad térmica del polímero ya que impide la degradación por despolimerización, típica de polímeros acrílicos como el PGMA y el PMMA, favoreciendo la rotura de la cadena principal, en detrimento de aquella iniciada en grupos vinílicos terminales.

## **6.2. Conclusiones capítulo V**

- Se han estudiado las propiedades fotofísicas y electroquímicas de un copolímero de fluoreno y fenileno (PFEP) funcionalizado con unidades de 9,10-antraquinona (ANT) mezclado con grafeno. La presencia de grafeno provoca una estabilización del LUMO del polímero, reduciendo el gap óptico. Si bien las unidades electroceptoras de ANT desactivan en un 40% la emisión de fluorescencia de la cadena polimérica principal, se observa que la interacción supramolecular entre el grafeno y el copolímero funcionalizado con ANT provoca una

desactivación completa de la misma. Asimismo, se demuestra que el comportamiento electroquímico puede modularse en función de la concentración de grafeno.

- Se ha investigado la unión covalente entre grafeno y un copolímero de fluoreno funcionalizado con grupos azida a través de una reacción CuAAC. Las propiedades electrónicas del copolímero cambian en presencia de grafeno y muestran una clara dependencia con el disolvente. Los espectros de absorción/emisión del producto click son similares a los del polímero de referencia en disolventes adecuados para dispersar el grafeno (NMP, o-DCB), mientras que el máximo de absorción se desplaza y la fluorescencia desaparece en disolventes poco adecuados (DMF).
- Se ha estudiado la unión covalente a través de CuAAC de un derivado asimétrico de DPP y dos nanoestructuras de carbono: una fulleropirrolidina y un derivado de grafeno. Las diferencias en cuanto a forma y dimensionalidad del grafeno y el derivado del fullereno hacen que las propiedades del DPP se vean más afectadas por el grafeno y sea por tanto en este producto en el que se observan los mayores cambios electrónicos. El apilamiento entre las unidades de DPP y con la superficie del grafeno provoca un desplazamiento hipsocrómico del máximo de absorción, una desactivación total de la fluorescencia y un desplazamiento anódico en la onda de reducción del DPP de 0.80 V.
- Se han preparado polímeros de bajo gap formados por unidades de DPP alternadas con unidades de tiofeno funcionalizadas con grupos azida que se han unido mediante química click a grafeno y se ha confirmado la interacción electrónica entre las dos unidades electroactivas. Aunque se necesita profundizar en el estudio de las propiedades de estos materiales.



# Summary

---



## **Introduction**

The field of polymer nanocomposites (PNCs) has evolved significantly in the last years, mainly as a consequence of the isolation of individual layer in graphene, one of the best candidates as filler so far. PNCs represent an alternative to conventional composite materials since they achieve specific properties suited to the application by tailoring the composition. Due to their promising performances they have attracted the attention of a growing number of scientifics as well as the industrial community.

Graphene's remarkable properties make it an attractive material for use in polymer composites. Its dispersion in commodity polymers will deliver consumer products with improved mechanical, thermal and electrical properties. In fact it is already used in light-weight stiff materials, food packaging and conductive coatings. On the other hand, graphene has high electron mobility and large specific area making it a compete alternative as electron acceptor material in photovoltaic applications. Functionalization of conductive polymers with graphene offers the possibility of developing novel materials with particular optoelectronic properties.

## **Objectives**

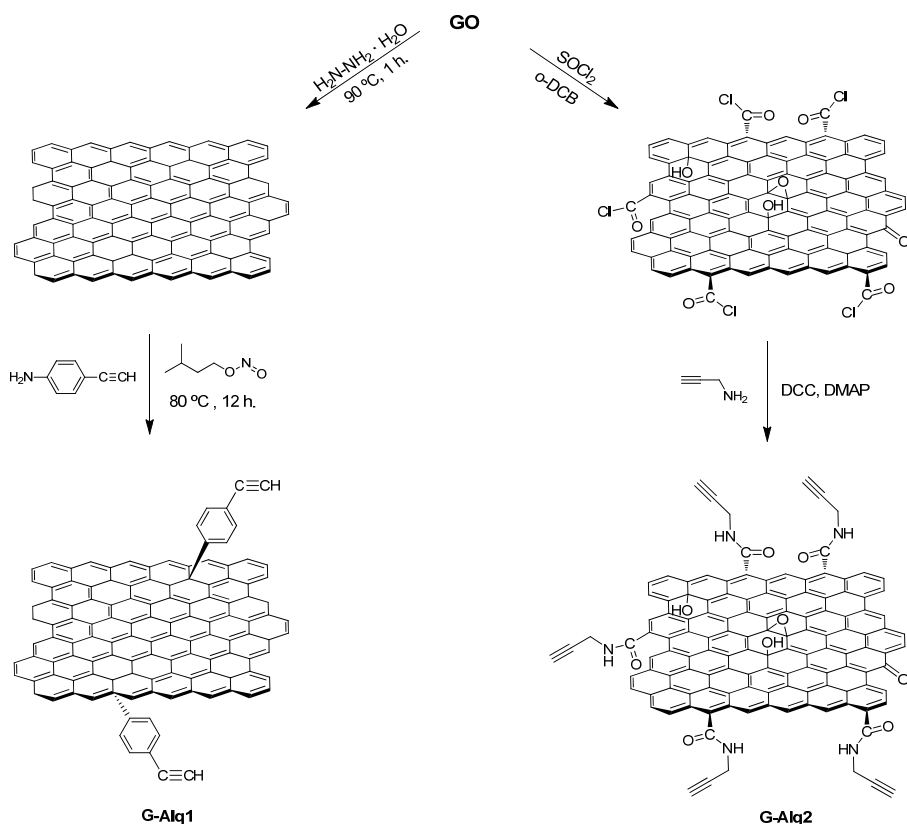
The aim of this thesis is to develop graphene-based polymer nanocomposites, using both conventional and conjugated polymers. The unifying thread of this study is to use different click chemistry based strategies to achieve good compatibility between the components of each nanocomposite, and consequently, an improvement in material's properties.

In particular, of this type of rections, the copper catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) has been the most employed for the modification of graphene. On the other hand, while other click strategies such as thiol-radical approaches (thiol-ene and thiol-yne) have been widely used with polymers, these are in their early stages of implementation with graphene, and the initial results in this work look highly promising.

## Results

### Chapter IV

First of all, different synthetic routes that allow functionalization of graphene with alkyne moieties have been investigated: *i*) diazonium coupling in the basal planes of reduced graphite oxide (GO); and *ii*) amidation on the carboxylic acid groups at the edges of GO (Scheme 1). The XPS, Raman and FTIR results provide direct evidence for the presence of the alkyne moieties and show that the first procedure provides higher yields.

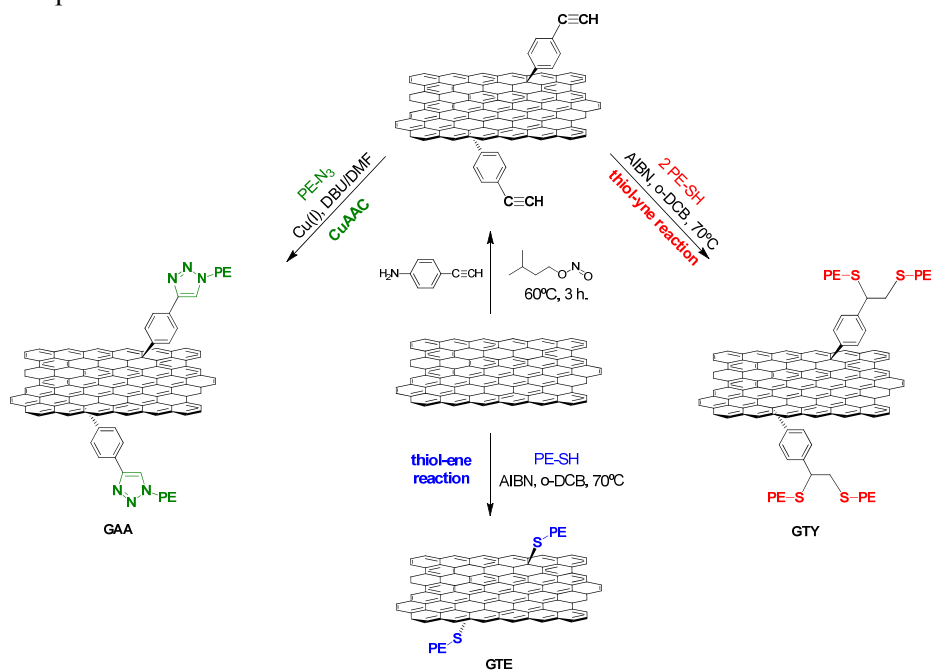


Scheme 1

Functionalization of carbon nanotubes or graphene with diazonium salts can be used as a platform for click coupling with polymers. By combining thermogravimetric analysis with different spectroscopic techniques it has been observed the presence of both covalently linked and physisorbed molecules,

and determine both the degree of functionalization and the degradation mechanism for each modified carbon nanostructure. The alkyne modifying groups undergo an overlapping two-step degradation process: the first one involves the scission of the acetylenic group from the modifying molecule, whilst the second corresponds to the removal of the remaining aromatic groups from the carbon nanostructures surface.

The key to achieve good dispersion consists in furnishing graphene with adequate chemical functionality that is able to effectively interact with the host polymer leading to stronger interfaces. For this reason, the effect of the type of chemical route used to functionalize graphene with short-chain polyethylene on the final properties of graphene-based high density polyethylene nanocomposites has been studied. Three different click reactions have been addressed: copper-catalyzed alkyne-azide (CuAAC), thiol-ene and thiol-yne (Scheme 2). The electrical and thermal conductivity and the mechanical properties strongly depend on the click reaction used to modify graphene. The electrical conductivity of GTE sample has been the highest while the largest degree of functionalization has been obtained for the GTY sample.



Scheme 2

## Summary

---

The nanocomposites were prepared using a method named “gradient interphase” (Figure 1). A plasticizing effect has been observed for all the nanocomposites because of the action of the short-chain PE–OH that helps to compatibilize the HDPE matrix with the covalently modified graphene. The GTE-filled nanocomposite displays the highest Young’s modulus and elongation at break.

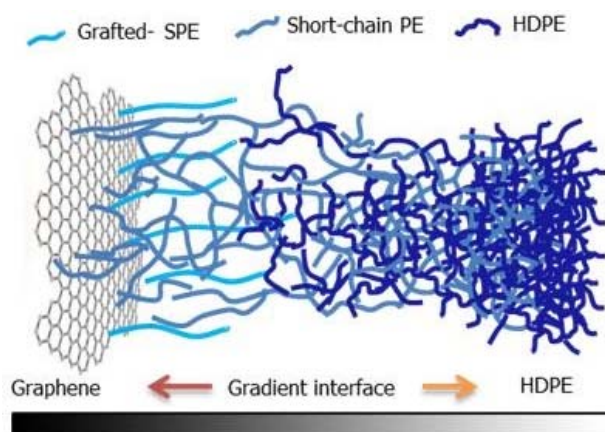
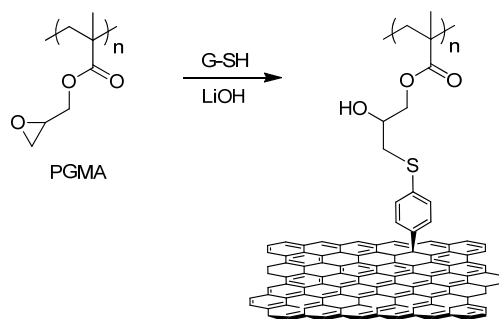


Figure 1

It has been noted that very little graphene, as low as 0.4–0.75 wt%, ensures percolation pathways that raise the conductivity of HDPE several orders of magnitude.

Functionalization of graphene with thiol groups has allowed studying a new type of click reaction: thiol-epoxide coupling (Scheme 3). Thiol-modified graphene has higher electrical conductivity than the modified with alkyne groups ( $11.55$  and  $6.3 \times 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> respectively).



Scheme 3

The reaction between thiol-modified graphene and PGMA via thiol-epoxide reaction has been carried out. The click product has been used as reinforcement in a PMMA matrix. The presence of graphene prevents the thermal degradation of the acrylic polymer by depolymerization.

## Chapter V

Hybrid materials composed of graphene and conjugated poly(fluorene-alt-phenylene) endowed with redox-active anthraquinone moieties (ANT) have been prepared. These materials show interesting electronic properties and electrochemical behaviour. An effective orbital overlap between the LUMO level of the ANT and the graphene work function is in agreement with the anodic shift of the reduction potential of the ANT and the more efficient PL quenching observed.

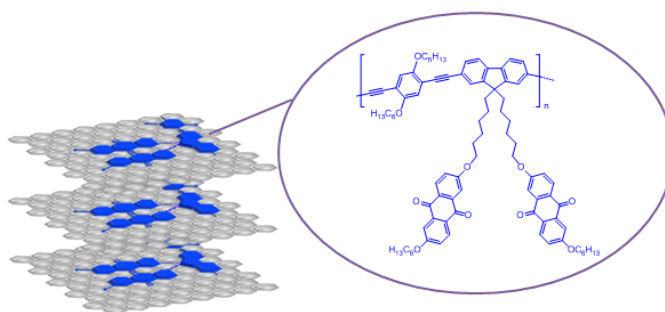


Figure 2

Graphene flakes covalently modified with a conjugated polymer, poly[(9,9-dihexylfluorene)-co-alt-(9,9-bis-(6-azidohexyl)fluorene)] (PFA), have been efficiently synthesized by a CuAAC reaction between alkyne-modified graphene and an azide-functionalized polymer. The click product displays a dependence on the surrounding environment and the electronic properties of the PFA polymer changed as a function of the solvent used (Figure 3). Absorption/emission spectra of the click product are similar to those of the reference polymer in solvents suitable for dispersing graphene (NMP, o-DCB), but are significantly altered in worse solvents for graphene, like DMF.

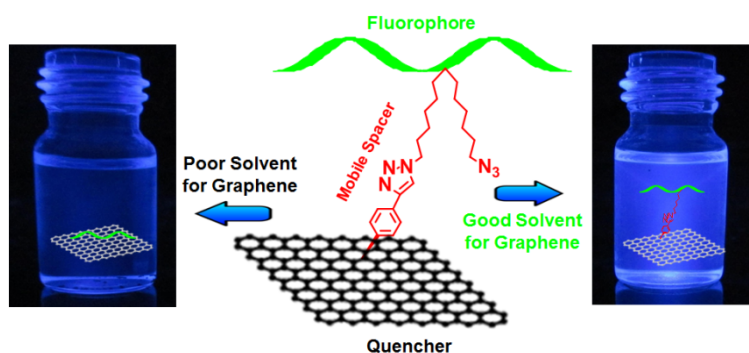
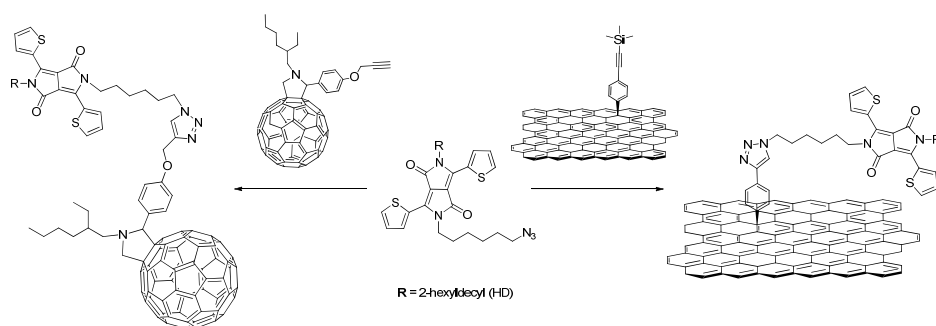


Figure 3

The employment of a modular click approach can be extended to a great variety of conjugated polymers, including low-bandgap polymers. Thereby, the CuAAC of a DPP derivative with fullerene and graphene derivatives endowed with alkyne moieties has been compared (Scheme 4). The differences in size and shape of the two different carbon nanostructures account for the more intimate intramolecular contact and effective interactive crosssection between the planar DPP moiety and graphene.



Scheme 4

Finally, a low-band gap polymer based on DPP with thiophene alternating units along the main chain has been synthesized. Electrochemical and UV-vis characterization confirms the electronic interaction between the polymer and graphene. These are very preliminary results and these materials need to be deeply analyzed in future works.



## **Bibliografía**

---



---

**Referencias Bibliográficas**

- [1] A. K. Geim, K. S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nat. Mater.*, **2007**, 6 (3), 183-191.
- [2] R. E. Peierls, "Quelques propriétés typiques des corps solides", *Ann. Inst. Henri Poincaré*, **1935**, 5 (3), 177-122.
- [3] L. D. Landau, "Zur Theorie der phasenumwandlungen II", *Phys. Z. der Sowjetunion*, **1937**, 11, 26-35.
- [4] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbuecken, "Nucleation and growth of thin films", *Rep. Prog. Phys.*, **1984**, 47 (4), 399-459.
- [5] J. W. Evans, P. A. Thiel, M. C. Bartelt, "Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds", *Surf. Sci. Rep.*, **2006**, 61 (1-2), 1-128.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, **2004**, 306 (5696), 666-669.
- [7] P. R. Wallace, "The band theory of graphite", *Physical Review*, **1947**, 71 (9), 622-634.
- [8] J. W. McClure, "Diamagnetism of graphite", *Physical Review*, **1956**, 104 (3), 666-671.
- [9] G. W. Semenoff, "Condensed-Matter simulation of a three-Dimensional anomaly", *Physical Review Letters*, **1984**, 53 (26), 2449-2452.
- [10] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics Part I*. Oxford: Pergamon Press, **1980**. ISBN: 978-0080230399.
- [11] N. D. Mermin, "Crystalline order in two dimensions", *Physical Review*, **1968**, 176 (1), 250-254.
- [12] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, "The structure of suspended graphene sheets", *Nature*, **2007**, 446 (7131), 60-63.
- [13] K. J. Tielrooij, J. C. W. Song, S. A. Jensen, A. Centeno, A. Pesquera, A. Zurutuza Elorza, M. Bonn, L. S. Levitov, F. H. L. Koppens, "Photoexcitation cascade and multiple hot-carrier generation in graphene", *Nat. Phys.*, **2013**, 9 (4), 248-252.
- [14] X. Wang, L. Zhi, K. Mullen, "Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells", *Nano Lett.*, **2008**, 8 (1), 323-327.
- [15] M. F. El-Kady, R. B. Kaner, "Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage", *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 1475.
- [16] R. Mukherjee, A. V. Thomas, A. Krishnamurthy, N. Koratkar, "Photothermally Reduced Graphene as High-Power Anodes for Lithium-Ion Batteries", *ACS Nano*, **2012**, 6 (9), 7867-7878.

- [17] P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman, N. D. Robinson, "Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices", *ACS Nano*, **2010**, 4 (2), 637-642.
- [18] M. S. Mannoor, H. Tao, J. D. Clayton, A. Sengupta, D. L. Kaplan, R. R. Naik, N. Verma, F. G. Omenetto, M. C. McAlpine, "Graphene-based wireless bacteria detection on tooth enamel", *Nat. Commun.*, **2012**, 3, 763.
- [19] G. Konstantatos, M. Badioli, L. Gaudreau, J. Osmond, M. Bernechea, F. P. G. de Arquer, F. Gatti, F. H. L. Koppens, "Hybrid graphene-quantum dot phototransistors with ultrahigh gain", *Nat. Nano*, **2012**, 7 (6), 363-368.
- [20] Y. Wu, Y. M. Lin, A. A. Bol, K. A. Jenkins, F. Xia, D. B. Farmer, Y. Zhu, P. Avouris, "High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon", *Nature*, **2011**, 472 (7341), 74-78.
- [21] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y. J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", *Nat. Nano*, **2010**, 5 (8), 574-578.
- [22] H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay, "Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide", *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110 (17), 8535-8539.
- [23] Q. Zhou, A. Zettl, "Electrostatic graphene loudspeaker", *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, 102 (22), 223109/1-223109/5.
- [24] D. Cohen-Tanugi, J. C. Grossman, "Water Desalination across Nanoporous Graphene", *Nano Lett.*, **2012**, 12 (7), 3602-3608.
- [25] A. Y. Romanchuk, A. S. Slesarev, S. N. Kalmykov, D. V. Kosynkin, J. M. Tour, "Graphene oxide for effective radionuclide removal", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15 (7), 2321-2327.
- [26] A. F. Young, J. D. Sanchez-Yamagishi, B. Hunt, S. H. Choi, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. C. Ashoori, P. Jarillo-Herrero, "Tunable symmetry breaking and helical edge transport in a graphene quantum spin Hall state", *Nature*, **2014**, 505 (7484), 528-532.
- [27] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, "The electronic properties of graphene", *Reviews of Modern Physics*, **2009**, 81 (1), 109-162.
- [28] J. G. Carmona, M. A. H. Vozmediano, F. Guinea, "Electrónica del grafeno", *Investigación y Ciencia*, Septiembre **2010**, 42-49.
- [29] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene", *Nature*, **2005**, 438 (7065), 201-204.

- [30] A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. K. Geim, “Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature”, *Nano Lett.*, **2011**, *11* (6), 2396-2399.
- [31] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, “Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene”, *Science*, **2008**, *321* (5887), 385-388.
- [32] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, “Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets”, *Nano Lett.*, **2008**, *8* (8), 2458–2462
- [33] R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva, A. K. Geim, “Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes”, *Science*, **2012**, *335* (6067), 442-444.
- [34] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene”, *Nano Lett.*, **2008**, *8* (3), 902-907.
- [35] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*, Park Ridge, NJ: Noyes Publications, **1993**. ISBN: 0-8155-1339-9.
- [36] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, “Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene”, *Science*, **2008**, *320* (5881), 1308.
- [37] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim, “Making graphene visible”, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91* (6), 063124/1-063124/3.
- [38] S. Roddaro, P. Pingue, V. Piazza, V. Pellegrini, F. Beltram, “The Optical Visibility of Graphene: Interference Colors of Ultrathin Graphite on SiO<sub>2</sub>”, *Nano Lett.*, **2007**, *7* (9), 2707-2710.
- [39] J. C. Meyer, C. O. Girit, M. F. Crommie, A. Zettl, “Imaging and dynamics of light atoms and molecules on graphene”, *Nature*, **2008**, *454* (7202), 319-322.
- [40] T. Gokus, R. R. Nair, A. Bonetti, M. Bohmler, A. Lombardo, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. Hartschuh, “Making Graphene Luminescent by Oxygen Plasma Treatment”, *ACS Nano*, **2009**, *3* (12), 3963-3968.
- [41] J. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, P. Peumans, “Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes”, *ACS Nano* **2010**, *4* (1), 43-48.
- [42] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, “Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors”, *Science*, **2008**, *319* (5867), 1229-1232.

- [43] H. Vedala, D. C. Sorescu, G. P. Kotchey, A. Star, “Chemical Sensitivity of Graphene Edges Decorated with Metal Nanoparticles”, *Nano Lett.*, **2011**, *11* (6), 2342-2347.
- [44] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, “A roadmap for graphene”, *Nature*, **2012**, *490* (7419), 192-200.
- [45] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J-H. Ahn, P. Kim, J-Y. Choi, B. H. Hong, “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes”, *Nature*, **2009**, *457* (7230), 706-710.
- [46] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, “Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition”, *Nano Lett.*, **2009**, *9* (1), 30-35.
- [47] P. W. Sutter, J. I. Flege, E. A. Sutter, “Epitaxial graphene on ruthenium”, *Nat. Mater.*, **2008**, *7* (5), 406-411.
- [48] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, “Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties”, *Nano Lett.*, **2009**, *9* (5), 1752-1758.
- [49] A. L. M. Reddy, A. Srivastava, S. R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey, P. M. Ajayan, “Synthesis Of Nitrogen-Doped Graphene Films For Lithium Battery Application”, *ACS Nano*, **2010**, *4* (11), 6337-6342.
- [50] T. Nakajima, M. Koh, M. Takashima, “Electrochemical behavior of carbon alloy C<sub>x</sub>N prepared by CVD using a nickel catalyst”, *Electrochim. Acta*, **1997**, *43* (8), 883-891.
- [51] L. Qu, Y. Liu, J-B. Baek, L. Dai, “Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells”, *ACS Nano*, **2010**, *4* (3), 1321-1326.
- [52] H. J. Salavagione, “Promising alternative routes for graphene production and functionalization”, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2* (20), 7138-7146.
- [53] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, “Ultrathin epitaxial graphite: two-dimensional electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics”, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108* (52), 19912-19916.
- [54] W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski, G. Martinez, “Epitaxial graphene”, *Solid State Commun.*, **2007**, *143* (1-2), 92-100.
- [55] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, “Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene”, *Science*, **2006**, *313* (5789), 951-954.
- [56] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Roehrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, T. Seyller, “Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide”, *Nat. Mater.*, **2009**, *8* (3), 203-207.

- [57] K. Müllen, "Evolution of Graphene Molecules: Structural and Functional Complexity as Driving Forces behind Nanoscience", *ACS Nano* **2014**, *8* (7), 6531-6541.
- [58] L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, "From nanographene and graphene nanoribbons to graphene sheets: chemical synthesis", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51* (31), 7640-7654.
- [59] C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Rader, K. Müllen, "Synthesis of a giant 222 carbon graphite sheet", *Chem. - Eur. J.*, **2002**, *8* (6), 1424-1429.
- [60] L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng, K. Müllen, "Graphene Nanoribbons by Chemists: Nanometer-Sized, Soluble, and Defect-Free", *Angew. Chem.*, **2011**, *123* (11), 2588-2591.
- [61] L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng, K. Müllen, "Graphene nanoribbons by chemists: nanometer-sized, soluble, and defect-free", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50* (11), 2540-2543.
- [62] X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. J. Rader, K. Müllen, "Two-dimensional graphene nanoribbons", *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130* (13), 4216-4217.
- [63] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, "Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons", *Nature*, **2010**, *466* (7305), 470-473.
- [64] J. M. Alonso, A. E. Díaz-Alvarez, A. Criado, D. Pérez, D. Peña, E. Guitián, "[16]Cloverphene: a Clover-Shaped cata-Condensed Nanographene with Sixteen Fused Benzene Rings", *Angew. Chem.*, **2012**, *124* (1), 177-181.
- [65] J. M. Alonso, A. E. Díaz-Alvarez, A. Criado, D. Pérez, D. Peña, E. Guitián, "[16]Cloverphene: a Clover-Shaped cata-Condensed Nanographene with Sixteen Fused Benzene Rings", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51* (1), 173-177.
- [66] B. Schuler, S. Collazos, L. Gross, G. Meyer, D. Pérez, E. Guitián, D. Peña, "From Perylene to a 22-Ring Aromatic Hydrocarbon in One-Pot", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53* (34), 9004-9006.
- [67] K. Xu, P. Cao, J. R. Heath, "Scanning Tunneling Microscopy Characterization of the Electrical Properties of Wrinkles in Exfoliated Graphene Monolayers", *Nano Lett.*, **2009**, *9* (12), 4446-4451.
- [68] A. B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, T. A. Steriotis, A. K. Stubos, "Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes", *Small*, **2009**, *5* (16), 1841-1845.
- [69] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, *3* (9), 563-568.

- [70] S. De, P. J. King, M. Lotya, A. O'Neill, E. M. Doherty, Y. Hernandez, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, "Flexible, transparent, conducting films of randomly stacked graphene from surfactant-stabilized, oxide-free graphene dispersions", *Small*, **2010**, *6* (3), 458-464.
- [71] M. Inagaki, Y. A. Kim, M. Endo, "Graphene: preparation and structural perfection", *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21* (10), 3280-3294.
- [72] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, A. C. Ferrari, "Production and processing of graphene and 2d crystals", *Mater. Today*, **2012**, *15* (12), 564-589.
- [73] R. Hao, W. Qian, L. Zhang, Y. Hou, "Aqueous dispersions of TCNQ-anion-stabilized graphene sheets", *Chem. Commun.*, **2008**, *48*, 6576-6578.
- [74] C. Y. Su, A. Y. Lu, Y. Xu, F. R. Chen, A. N. Khlobystov, L. J. Li, "High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation", *ACS Nano*, **2011**, *5* (3), 2332-2339.
- [75] N. Liu, F. Luo, H. Wu, Y. Liu, C. Zhang, J. Chen, "One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite", *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18* (10), 1518-1525.
- [76] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons", *Nature*, **2009**, *458* (7240), 872-876.
- [77] A. G. Cano-Marquez, F. J. Rodriguez-Macias, J. Campos-Delgado, C. G. Espinosa-Gonzalez, F. Tristan-Lopez, D. Ramirez-Gonzalez, D. A. Cullen, D. J. Smith, M. Terrones, Y. I. Vega-Cantu, "Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes", *Nano Lett.*, **2009**, *9* (4), 1527-1533.
- [78] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, "Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes", *Nature*, **2009**, *458* (7240), 877-880.
- [79] K. Kim, A. Sussman, A. Zettl, "Graphene nanoribbons obtained by electrically unwrapping carbon nanotubes", *ACS Nano*, **2010**, *4* (3), 1362-1366.
- [80] X. F. Zhang, Q. Xi, "A graphene sheet as an efficient electron acceptor and conductor for photoinduced charge separation", *Carbon*, **2011**, *49* (12), 3842-3850.
- [81] H. Wang, D. He, Y. Wang, Z. Liu, H. Wu, J. Wang, "Organic photovoltaic devices based on graphene as an electron-acceptor material and P3OT as a donor material", *Phys. status solidi A*, **2011**, *208* (10), 2339-2343.
- [82] D. Chen, H. Feng, J. Li, "Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications", *Chem. Rev.*, **2012**, *112* (11), 6027-6053.
- [83] B. C. Brodie, "On the Atomic Weight of Graphite", *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1859**, *149*, 249-259.
- [84] L. Staudenmaier, "Method for the preparation of graphitic acid", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1481-1487.

- [85] W. S. Hummers, R. E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1339.
- [86] K. R. Koch and P. F. Krause, "Oxidation by  $Mn_2O_7$ : An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide", *J. Chem. Ed.*, **1982**, *59* (11), 973-974.
- [87] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, "Structure of Graphite Oxide Revisited", *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102* (23), 4477-4482.
- [88] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, "A new structural model for graphite oxide", *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *287*(1-2), 53-56.
- [89] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, **2007**, *45* (7), 1558-1565.
- [90] G. Wang, X. Shen, B. Wang, J. Yao, J. Park, "Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets", *Carbon*, **2009**, *47* (5), 1359-1364.
- [91] H. J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S. M. Yoon, H. K. Park, I. S. Jung, M. H. Jin, H. K. Jeong, J. M. Kim, J. Y. Choi, Y. H. Lee, "Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance", *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19* (12), 1987-1992.
- [92] M. J. Fernandez-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solis-Fernandez, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, "Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions", *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114* (14), 6426-6432.
- [93] Y. Zhu, M. D. Stoller, W. Cai, A. Velamakanni, R. D. Piner, D. Chen, R. S. Ruoff, "Exfoliation of Graphite Oxide in Propylene Carbonate and Thermal Reduction of the Resulting Graphene Oxide Platelets", *ACS Nano*, **2010**, *4* (2), 1227-1233.
- [94] H. M. Ju, S. H. Huh, S. H. Choi, H. L. Lee, "Structures of thermally and chemically reduced graphene", *Mater. Lett.*, **2010**, *64* (3), 357-360.
- [95] Y. H. Ng, A. Iwase, A. Kudo, R. Amal, "Reducing Graphene Oxide on a Visible-Light  $BiVO_4$  Photocatalyst for an Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting", *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1* (17), 2607-2612.
- [96] O. Akhavan, "Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol", *Carbon*, **2010**, *49* (1), 11-18.
- [97] M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang, S. Dong, "Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films", *Chem. - Eur. J.*, **2009**, *15* (25), 6116-6120.
- [98] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide", *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39* (1), 228-240.

- [99] Z. B. Liu, Y. F. Xu, X. Y. Zhang, X. L. Zhang, Y. S. Chen, J. G. Tian, "Porphyrin and Fullerene Covalently Functionalized Graphene Hybrid Materials with Large Nonlinear Optical Properties", *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113* (29), 9681-9686.
- [100] X. Zhang, Y. Huang, Y. Wang, Y. Ma, Z. Liu, Y. Chen, "Synthesis and characterization of a graphene-C60 hybrid material", *Carbon*, **2009**, *47* (1), 334-337.
- [101] Z. Liu, J. T. Robinson, X. Sun, H. Dai, "PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs", *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130* (33), 10876-10877.
- [102] L. M. Veca, F. Lu, M. J. Mezziani, L. Cao, P. Zhang, G. Qi, L. Qu, M. Shrestha, Y. P. Sun, "Polymer functionalization and solubilization of carbon nanosheets", *Chem. Commun.*, **2009**, (18), 2565-2567.
- [103] N. Mohanty, V. Berry, "Graphene-Based Single-Bacterium Resolution Biodevice and DNA Transistor: Interfacing Graphene Derivatives with Nanoscale and Microscale Biocomponents", *Nano Lett.*, **2008**, *8* (12), 4469-4476.
- [104] S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon, R. C. Haddon, "Solution Properties of Graphite and Graphene", *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128* (24), 7720-7721.
- [105] Y. Xu, Z. Liu, X. Zhang, Y. Wang, J. Tian, Y. Huang, Y. Ma, X. Zhang, Y. Chen, "A graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: synthesis and optical limiting property.", *Adv. Mater.*, **2009**, *21* (12), 1275-1279.
- [106] S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, "Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets", *Carbon*, **2006**, *44* (15), 3342-3347.
- [107] H. J. Salavagione, G. Martinez, G. Ellis, "Recent Advances in the Covalent Modification of Graphene With Polymers", *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, *32* (22), 1771-1789.
- [108] H. J. Salavagione, *Innovative Graphene Technologies. Volume one: Developments and Characterization*, A. Tiwari. USA: Smithers-Rapra, **2013**, cap. 6, 175-222. ISBN: 9781847359650.
- [109] H. J. Salavagione, G. Martinez, G. Ellis, *Physics and Applications of Graphene – Experiments*, Croacia: InTech. **2011**, cap. 9, 169-192. ISBN: 978-953-307-217-3.
- [110] S. H. Lee, D. R. Dreyer, J. An, A. Velamakanni, R. D. Piner, S. Park, Y. Zhu, S. O. Kim, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, "Polymer Brushes via Controlled, Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) from Graphene Oxide", *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, *31* (3), 281-288.
- [111] Y. Yang, J. Wang, J. Zhang, J. Liu, X. Yang, H. Zhao, "Exfoliated Graphite Oxide Decorated by PDMAEMA Chains and Polymer Particles", *Langmuir*, **2009**, *25* (19), 11808-11814.

- [112] H. J. Salavagione, M. A. Gomez, G. Martinez, "Polymeric Modification of Graphene through Esterification of Graphite Oxide and Poly(vinyl alcohol)", *Macromolecules*, **2009**, *42* (17), 6331-6334.
- [113] S. Wang, P. J. Chia, L. L. Chua, L. H. Zhao, R. Q. Png, S. Sivaramakrishnan, M. Zhou, R. G. S. Goh, R. H. Friend, A. T. S. Wee, P. K. H. Ho, "Band-like transport in surface-functionalized highly solution-processable graphene nanosheets", *Adv. Mater.*, **2008**, *20* (18), 3440-3446.
- [114] A. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabo, A. Szeri, I. Dekany, "Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids", *Langmuir*, **2003**, *19* (15), 6050-6055.
- [115] H. Yang, C. Shan, F. Li, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, "Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid", *Chem. Commun.*, **2009**, (26), 3880-3882.
- [116] H. Yang, F. Li, C. Shan, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, A. Ivaska, "Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement", *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19* (26), 4632-4638.
- [117] S. Park, D. A. Dikin, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, "Graphene Oxide Sheets Chemically Cross-Linked by Polyallylamine", *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113* (36), 15801-15804.
- [118] M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De, J. N. Coleman, "High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions", *ACS Nano*, **2010**, *4* (6), 3155-3162.
- [119] S. Vadukumpully, J. Paul, S. Valiyaveetil, "Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes", *Carbon*, **2009**, *47* (14), 3288-3294.
- [120] A. S. Wajid, S. Das, F. Irin, H. S. T. Ahmed, J. L. Shelburne, D. Parviz, R. J. Fullerton, A. F. Jankowski, R. C. Hedden, M. J. Green, "Polymer-stabilized graphene dispersions at high concentrations in organic solvents for composite production", *Carbon*, **2012**, *50* (2), 526-534.
- [121] J. M. Englert, J. Roehrl, C. D. Schmidt, R. Graupner, M. Hundhausen, F. Hauke, A. Hirsch, "Soluble Graphene: Generation of Aqueous Graphene Solutions Aided by a Perylenebisimide-Based Bolaamphiphile", *Adv. Mater.*, **2009**, *21* (42), 4265-4269.
- [122] R. A. Schaefer, J. M. Englert, P. Wehrfritz, W. Bauer, F. Hauke, T. Seyller, A. Hirsch, "On the Way to Graphane-Pronounced Fluorescence of Polyhydrogenated Graphene", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, *52* (2), 754-757.
- [123] C. E. Hamilton, J. R. Lomeda, Z. Sun, J. M. Tour, A. R. Barron, "High-Yield Organic Dispersions of Unfunctionalized Graphene", *Nano Lett.*, **2009**, *9* (10), 3460-3462.
- [124] Z. Jin, T. P. McNicholas, C. J. Shih, Q. H. Wang, G. L. C. Paulus, A. J. Hilmer, S. Shimizu, M. S. Strano, "Click Chemistry on Solution-Dispersed Graphene and Monolayer CVD Graphene", *Chem. Mater.*, **2011**, *23* (14), 3362-3370.

- [125] M. Quintana, K. Spyrou, M. Grzelczak, W.R. Browne, P. Rudolf, M. Prato, "Functionalization of Graphene via 1,3-Dipolar Cycloaddition", *ACS Nano*, **2010**, *4* (6), 3527-3533.
- [126] L. H. Liu, M. M. Lerner, M. Yan, "Derivatization of Pristine Graphene with Well-Defined Chemical Functionalities", *Nano Lett.*, **2010**, *10* (9), 3754-3756.
- [127] S. Sarkar, E. Bekyarova, S. Niyogi, R. C. Haddon, "Diels-Alder Chemistry of Graphite and Graphene: Graphene as Diene and Dienophile", *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133* (10), 3324-3327.
- [128] C. K. Chua, A. Ambrosi, M. Pumera, "Introducing dichlorocarbene in graphene", *Chem. Commun.*, **2012**, *48* (43), 5376-5378.
- [129] L. Rodriguez-Perez, M. A. Herranz, N. Martin, "The chemistry of pristine graphene", *Chem. Commun.*, **2013**, *49* (36), 3721-3735.
- [130] X. Zhong, J. Jin, S. Li, Z. Niu, W. Hu, R. Li, J. Ma, "Aryne cycloaddition: highly efficient chemical modification of graphene", *Chem. Commun.*, **2010**, *46* (39), 7340-7342.
- [131] K. S. Subrahmanyam, P. Kumar, U. Maitra, A. Govindaraj, K. R. S. S. Hembram, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, "Chemical storage of hydrogen in few-layer graphene", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2011**, *108* (7), 2674-2677.
- [132] S. Eigler, A. Hirsch, "Chemistry with Graphene and Graphene Oxide—Challenges for Synthetic Chemists", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53* (30), 7720-7738.
- [133] G. L. C. Paulus, Q. H. Wang, M. S. Strano, "Covalent Electron Transfer Chemistry of Graphene with Diazonium Salts", *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46* (1), 160-170.
- [134] Q. H. Wang, Z. Jin, K. K. Kim, A. J. Hilmer, G. L. C. Paulus, C. J. Shih, M. H. Ham, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Kong, P. Jarillo-Herrero, M. S. Strano, "Understanding and controlling the substrate effect on graphene electron-transfer chemistry via reactivity imprint lithography", *Nat. Chem.*, **2012**, *4* (9), 724-732.
- [135] E. Bekyarova, M. E. Itkis, P. Ramesh, C. Berger, M. Sprinkle, W. A. de Heer, R. C. Haddon, "Chemical Modification of Epitaxial Graphene: Spontaneous Grafting of Aryl Groups", *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131* (4), 1336-1337.
- [136] H. C. Kolb, M. G. Finn and K. B. Sharpless, "Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40* (11), 2004-2021.
- [137] D. D. Díaz, M. G. Finn, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, C. J. Hawker, "Cicloadición 1,3-dipolar de azidas y alquinos. I: Principales aspectos sintéticos", *An. Quím.*, **2008**, *104* (3), 173-180.
- [138] C. Barner-Kowollik, F. E. Du Prez, P. Espeel, C. J. Hawker, T. Junkers, H. Schlaad, W. Van Camp, "'Clicking' Polymers or Just Efficient Linking: What Is the Difference?", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50* (1), 60-62.

- [139] R. Huisgen, *1,3-Dipolar cycloaddition, Vol. 1.*, A. Pawda, Michigan: Wiley, **1984**, 26-176. ISBN: 9780471083641.
- [140] W. Lwowski, *1,3-Dipolar cycloaddition, Vol. 1.*, A. Pawda, Michigan: Wiley, **1984**, 621. ISBN: 9780471083641.
- [141] P. Appukkuttan, W. Dehaen, V. V. Fokin, E. Van der Eycken, "A microwave-assisted click chemistry synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles via a copper(I)-catalyzed three-component reaction", *Org. Lett.*, **2004**, 6 (23), 4223-4225.
- [142] L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, "Ruthenium-Catalyzed Cycloaddition of Alkynes and Organic Azides", *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127 (46), 15998-15999.
- [143] M. J. Robb, C. J. Hawker, *Synthesis of Polymers: New Structures and Methods*, A. Schleiter, C. Hawker, J. Sakamoto, Weinheim, Alemania: Wiley-VCH, **2012**, cap. 30, 923-971. ISBN: 978-3-527-32757-7.
- [144] J. E. Hein, V. V. Fokin, "Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper(i) acetylides", *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39 (4), 1302-1315.
- [145] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, "Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates", *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127 (1), 210-216.
- [146] S. Sun, Y. Cao, J. Feng, P. Wu, "Click chemistry as a route for the immobilization of well-defined polystyrene onto graphene sheets", *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20 (27), 5605-5607.
- [147] X. Yang, L. Ma, S. Wang, Y. Li, Y. Tu, X. Zhu, "'Clicking' graphite oxide sheets with well-defined polystyrenes: A new Strategy to control the layer thickness", *Polymer*, **2011**, 52 (14), 3046-3052.
- [148] L. Kou, H. He, C. Gao, "Click chemistry approach to functionalize two-dimensional macromolecules of graphene oxide nanosheets", *Nano-Micro Lett.*, **2010**, 2 (3), 177-183.
- [149] J. L. Bahr, J. M. Tour, "Highly functionalized carbon nanotubes using in situ generated diazonium compounds", *Chem. Mater.*, **2001**, 13 (11), 3823-3824.
- [150] B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia, V. V. Fokin, "Ruthenium-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition: Scope and Mechanism", *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130 (28), 8923-8930.
- [151] R. K. Iha, K. L. Wooley, A. M. Nystrom, D. J. Burke, M. J. Kade, C. J. Hawker, "Applications of Orthogonal 'Click' Chemistries in the Synthesis of Functional Soft Materials", *Chem. Rev.*, **2009**, 109 (11), 5620-5686.
- [152] C. E. Hoyle, A. B. Lowe, C. N. Bowman, "Thiol-click chemistry: a multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis", *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39 (4), 1355-1387.

- [153] Z. Liu, T. Liu, Q. Lin, C. Bao, L. Zhu, "Sequential Control over Thiol Click Chemistry by a Reversibly Photoactivated Thiol Mechanism of Spirothiopyran", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, *54* (1), 174-178.
- [154] F. Fringuelli, F. Pizzo, S. Tortoioli, L. Vaccaro, "Thiolysis of 1,2-epoxides under environmentally friendly conditions", *Targets Heterocycl. Syst.*, **2004**, *8*, 146-161.
- [155] S. De, A. Khan, "Efficient synthesis of multifunctional polymers via thiol-epoxy 'click' chemistry", *Chem. Commun.*, **2012**, *48* (25), 3130-3132.
- [156] I. Gadwal, A. Khan, "Protecting-group-free synthesis of chain-end multifunctional polymers by combining ATRP with thiol-epoxy 'click' chemistry", *Polym. Chem.*, **2013**, *4* (8), 2440-2444.
- [157] A. Braendle, A. Khan, "Thiol-epoxy click' polymerization: efficient construction of reactive and functional polymers", *Polym. Chem.*, **2012**, *3* (12), 3224-3227.
- [158] Q. Zhang, A. Anastasaki, G. Z. Li, A. J. Haddleton, P. Wilson, D. M. Haddleton, "Multiblock sequence-controlled glycopolymers via Cu(0)-LRP following efficient thiol-halogen, thiol-epoxy and CuAAC reactions", *Polym. Chem.*, **2014**, *5* (12), 3876-3883.
- [159] T. Posner, "Contributions for the knowledge of the unsaturated compounds", *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **1905**, *38*, 646-657.
- [160] C. E. Hoyle, T. Y. Lee, T. Roper, "Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, *42* (21), 5301-5338.
- [161] K. L. Poetz, O. Z. Durham, D. A. Shipp, "Polyanhydride nanoparticles by 'click' thiol-ene polymerization", *Polym. Chem.*, **2015**, *6* (30), 5464-5469.
- [162] L. M. Campos, K. L. Killops, R. Sakai, J. M. J. Paulusse, D. Damiron, E. Drockenmuller, B. W. Messmore, C. J. Hawker, "Development of thermal and photochemical strategies for thiol-ene click polymer functionalization", *Macromolecules*, **2008**, *41* (19), 7063-7070.
- [163] B. Liu, R. P. Quirk, C. Wesdemiotis, A. M. Yol, M. D. Foster, "Precision Synthesis of  $\omega$ -Branch, End-Functionalized Comb Polystyrenes Using Living Anionic Polymerization and Thiol-Ene "Click" Chemistry", *Macromolecules*, **2012**, *45* (23), 9233-9242.
- [164] B. D. Fairbanks, T. F. Scott, C. J. Kloxin, K. S. Anseth, C. N. Bowman, "Thiol-Yne Photopolymerizations: Novel Mechanism, Kinetics, and Step-Growth Formation of Highly Cross-Linked Networks", *Macromolecules*, **2009**, *42* (1), 211-217.
- [165] J. W. Chan, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, "Sequential Phosphine-Catalyzed, Nucleophilic Thiol-Ene/Radical-Mediated Thiol-Yne Reactions and the Facile Orthogonal Synthesis of Polyfunctional Materials", *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131* (16), 5751-5753.
- [166] B. Yu, J. W. Chan, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, "Sequential thiol-ene/thiol-ene and thiol-ene/thiol-yne reactions as a route to well-defined mono and bis end-functionalized

- poly(N-isopropylacrylamide)”, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, *47* (14), 3544-3557.
- [167] J. W. Chan, H. Zhou, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, “Photopolymerization of Thiol-Alkynes: Polysulfide Networks”, *Chem. Mater.*, **2009**, *21* (8), 1579–1585.
- [168] H. Y. Park, C. J. Kloxin, T. F. Scott, C. N. Bowman, “Stress Relaxation by Addition–Fragmentation Chain Transfer in Highly Cross-Linked Thiol–Yne Networks”, *Macromolecules*, **2010**, *43* (24), 10188-10190.
- [169] D. A. Boyd, J. Naciri, J. Fontana, D. B. Pacardo, A. R. Shields, J. Verburg, C. M. Spillmann, F. S. Ligler, “Facile Fabrication of Color Tunable Film and Fiber Nanocomposites via Thiol Click Chemistry”, *Macromolecules*, **2014**, *47* (2), 695-704.
- [170] D. A. Boyd, A. R. Shields, J. Naciri, F. S. Ligler, “Hydrodynamic Shaping, Polymerization, and Subsequent Modification of Thiol Click Fibers”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5* (1), 114–119.
- [171] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principles of instrumental analysis*. Belmont, USA: Thomson Brooks/cole, **2007**. ISBN: 978-0030020780.
- [172] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristics group frecuencies*. New York, USA: Wiley, **2001**. ISBN: 978-0470093078.
- [173] C. V. Raman, K. S. Krishnan, “A new type of secondary radiation”, *Nature*, **1928**, *121* (3048), 501-502.
- [174] S. Amer, *Raman spectroscopy, fullerenes and nanotechnology*. Dayton, USA: Royal Society Publisher, **2010**. ISBN: 978-1-84755-240-2.
- [175] R. Benavente, M. L. Cerrada, *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos, Vol. 1*. Madrid: Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, **2014**, cap. 9.4, 487-499. ISBN: 84-609-0967-0.
- [176] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, **2011**. ISBN: 84-00-08093-9.
- [177] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. USA: John Wiley and Sons, Inc., **2007**. ISBN: 978-1118324578.
- [178] T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee, “Chemical functionalization of graphene and its applications”, *Prog. Mater. Sci.*, **2012**, *57* (7), 1061-1105.
- [179] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'Homme, L. C. Brinson, “Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites”, *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, *3* (6), 327-331.

- [180] R. A. Vaia, H. D. Wagner, "Framework for nanocomposites", *Mater. Today*, **2004**, 7 (11), 32-37.
- [181] R. Verdejo, M. M. Bernal, L. J. Romasanta, M. A. López-Manchado, "Graphene filled polymer nanocomposites", *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21 (10), 3301-3310.
- [182] E. Tkalya, M. Ghislandi, A. Alekseev, C. Koning, J. Loos, "Latex-based concept for the preparation of graphene-based polymer nanocomposites", *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20 (15), 3035-3039.
- [183] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, "Graphene-based composite materials", *Nature*, **2006**, 442 (7100), 282-286.
- [184] H. Kim, Y. Miura, C. W. Macosko, "Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity", *Chem. Mater.*, **2010**, 22 (11), 3441-3450.
- [185] B. Das, K. E. Prasad, U. Ramamurty, C. N. R. Rao, "Nano-indentation studies on polymer matrix composites reinforced by few-layer graphene", *Nanotechnology*, **2009**, 20 (12), 125705/1-125705/5.
- [186] F. Barroso-Bujans, S. Cervený, R. Verdejo, J. J. del Val, J. M. Alberdi, A. Alegria, J. Colmenero, "Permanent adsorption of organic solvents in graphite oxide and its effect on the thermal exfoliation", *Carbon*, **2010**, 48 (4), 1079-1087.
- [187] M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang, S. Nutt, "Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains", *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20 (10), 1982-1992.
- [188] M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang, S. Nutt, "Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites", *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19 (38), 7098-7105.
- [189] P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, R. Muelhaupt, "Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide", *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, 30 (4-5), 316-327.
- [190] H. Kim, C. W. Macosko, "Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites", *Polymer*, **2009**, 50 (15), 3797-3809.
- [191] H. Pang, T. Chen, G. Zhang, B. Zeng, Z. M. Li, "An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold", *Mater. Lett.*, **2010**, 64 (20), 2226-2229.
- [192] H. Hu, G. Zhang, L. Xiao, H. Wang, Q. Zhang, Z. Zhao, "Preparation and electrical conductivity of graphene/ultrahigh molecular weight polyethylene composites with a segregated structure", *Carbon*, **2012**, 50 (12), 4596-4599.

- [193] V. Mittal, G. E. Luckachan, N. B. Matsko, "Graphene Oxide Nanocomposites: Interfacial Interactions and Low Temperature Brittleness Reduction", *Macromol. Symp.*, **2014**, *340* (1), 37-43.
- [194] T. Kuila, S. Bose, C. E. Hong, M. E. Uddin, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee, "Preparation of functionalized graphene/linear low density polyethylene composites by a solution mixing method", *Carbon*, **2011**, *49* (3), 1033-1037.
- [195] F. Beckert, S. Bodendorfer, W. Zhang, R. Thomann, R. Mülhaupt, "Mechanochemical Route to Graphene-Supported Iron Catalysts for Olefin Polymerization and in Situ Formation of Carbon/Polyolefin Nanocomposites", *Macromolecules*, **2014**, *47* (20), 7036-7042.
- [196] S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, H. Zhang, K. Shepperd, J. Hicks, M. Sprinkle, C. Berger, C. N. Lau, W. A. deHeer, E. H. Conrad, R. C. Haddon, "Spectroscopy of Covalently Functionalized Graphene", *Nano Lett.*, **2010**, *10* (10), 4061-4066.
- [197] R. Tuinstra, J. L. Koeing, "Raman Spectrum of Graphite", *J. Chem. Phys.*, **1970**, *53* (3), 1126-1130.
- [198] L. G. Cancado, M. A. Cançado, B. R. A. Pimenta, M. S. S. Neves, A. Dantas, A. Jorio, "Influence of the Atomic Structure on the Raman Spectra of Graphite Edges", *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *93* (24), 247401/1-247401/4.
- [199] N. Freyer, G. Pirug, H. P. Bonzel, "Absolute coverage of acetylene and ethylene on platinum(111)", *Surface Sci.* **1983**, *125* (2), 327-334.
- [200] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice Jr, R. S. Ruoff, "Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy", *Carbon*, **2009**, *47* (1), 145-152.
- [201] P. G. Ren, D. X. Yan, X. Ji, T. Chen, Z. M. Li, "Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate", *Nanotechnology*, **2011**, *22* (5), 055705/1-055705/8.
- [202] L. Tang, Y. Wang, Y. Li, H. Feng, J. Lu, J. Li, "Preparation, Structure, and Electrochemical Properties of Reduced Graphene Sheet Films", *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19* (17), 2782-2789.
- [203] N. Nair, W. J. Kim, M. L. Usrey, M. S. Strano, "Structure-Reactivity Relationship for Single Walled Carbon Nanotubes Reacting with 4-Hydroxybenzene Diazonium Salt", *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129* (13), 3946-3954.
- [204] S. Mahouche Chergui, A. Ledebt, F. Mammeri, F. Herbst, B. Carbonnier, H. Ben Romdhane, M. Delamar, M. M. Chehimi, "Hairy Carbon Nanotube@Nano-Pd Heterostructures: Design, Characterization, and Application in Suzuki C-C Coupling Reaction", *Langmuir*, **2010**, *26* (20), 16115-16121.
- [205] M. Castelaín, G. Martínez, P. Merino, J. A. Martín-Gago, J. L. Segura, G. Ellis, H. J. Salavagione, "Graphene Functionalisation with a Conjugated Poly(fluorene) by Click

- Coupling: Striking Electronic Properties in Solution”, *Chem. - Eur. J.*, **2012**, *18* (16), 4965-4973.
- [206] J. L. Segura, H. J. Salavagione, “Graphene in Copper Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition Reactions: Evolution from [60]Fullerene and Carbon Nanotubes Strategies”, *Curr. Org. Chem.*, **2013**, *17* (15), 1680-1693.
- [207] M. Castelaín, H. Salavagione, J. L. Segura, ““Click”-Functionalization of [60]Fullerene and Graphene with an Unsymmetrically Functionalized Diketopyrrolopyrrole (DPP) Derivative”, *Org. Lett.*, **2012**, *14* (11), 2798-2801.
- [208] El test de Baeyer es una prueba analítica que se utiliza para determinar la presencia de insaturaciones mediante oxidación de las mismas con una disolución diluida de  $\text{KMnO}_4$ . Cuando el reactivo, de color morado intenso, reacciona con el compuesto que presenta el doble o triple enlace, el color morado desaparece y se forma un precipitado de color marrón de dióxido de manganeso. En este trabajo se ha utilizado el mismo principio para determinar la concentración de alquinos en cada muestra siguiendo los cambios en el espectro de absorción del  $\text{KMnO}_4$ .
- [209] D. R. Lide, *CRC Handbook Chemistry and Physics*, 85th ed, Boca Raton, FL.: CRC Press LLC, **2004**. ISBN: 0-8493-0485-7.
- [210] J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W. F. Hwang, J. M. Tour, “Diazonium Functionalization of Surfactant-Wrapped Chemically Converted Graphene Sheets”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130* (48), 16201-16206.
- [211] Y. Zhu, A. L. Higginbotham, J. M. Tour, “Covalent Functionalization of Surfactant-Wrapped Graphene Nanoribbons”, *Chem. Mater.*, **2009**, *21* (21), 5284-5291.
- [212] Y.-R. Luo, *Handbook of bond dissociation energies in organic compounds*, Boca Raton, FL.: CRC Press, **2003**. ISBN: 0849315891.
- [213] A. Vogel, *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4th ed, New York, USA: Longman Inc., **1978**. ISBN: 0-582-44250-8.
- [214] N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd edn, San Diego, USA: Academic Press, **1990**. ISBN: 978-0121825546.
- [215] Y. S. Ye, Y. N. Chen, J. S. Wang, J. Rick, Y. J. Huang, F. C. Chang, B. J. Hwang, “Versatile Grafting Approaches to Functionalizing Individually Dispersed Graphene Nanosheets Using RAFT Polymerization and Click Chemistry”, *Chem. Mater.*, **2012**, *24* (15), 2987-2997.
- [216] J. Mazzolini, I. Mokthari, R. Briquel, O. Boyron, F. Delolme, V. Monteil, D. Bertin, D. Gimes, F. D'Agosto, C. Boisson, “Thiol-End-Functionalized Polyethylenes”, *Macromolecules*, **2010**, *43* (18), 7495-7503.
- [217] M. Castelaín, P. S. Shuttleworth, C. Marco, G. Ellis, H. J. Salavagione, “Comparative study of the covalent diazotization of graphene and carbon nanotubes using thermogravimetric and spectroscopic techniques”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15* (39), 16806-16811.

- [218] A. B. Lowe, "Thiol-ene "click" reactions and recent applications in polymer and materials synthesis", *Polym. Chem.*, **2010**, *1* (1), 17-36.
- [219] C. E. Hoyle, C. N. Bowman, "Thiol-Ene Click Chemistry", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49* (9), 1540-1573.
- [220] S. Sarkar, E. Bekyarova, R. C. Haddon, "Chemistry at the Dirac Point: Diels-Alder Reactivity of Graphene", *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45* (4), 673-682.
- [221] S. Bian, A. M. Scott, Y. Cao, Y. Liang, S. Osuna, K. N. Houk, A. B. Braunschweig, "Covalently Patterned Graphene Surfaces by a Force-Accelerated Diels-Alder Reaction", *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135* (25), 9240-9243.
- [222] A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects", *Solid State Commun.*, **2007**, *143* (1-2), 47-57.
- [223] E. H. Martins Ferreira, M. V. O. Moutinho, F. Stavale, M. M. Lucchese, R. B. Capaz, C. A. Achete, A. Jorio, "Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder", *Phys. Rev. B: Condens. Matter Phys.*, **2010**, *82* (12), 125429/1-125429/9.
- [224] A. Jorio, E. H. Martins-Ferreira, I. G. Cançado, C. A. Achete, R. B. Capaz, Measuring disorder in *graphene with Raman spectroscopy*. In *Physics and applications of graphene-Experiments*; Rijeka, Croatia: Intech, **2011**. ISBN: 978-953-307-152-7.
- [225] B. Wunderlich, C. M. Cormier, "Heat of fusion of polyethylene", *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **1967**, *5* (5), 987-988.
- [226] B. Wunderlich, "Motion in Polyethylene. I. Temperature and Crystallinity Dependence of the Specific Heat", *J. Chem. Phys.* **1962**, *37* (6), 1203-1207.
- [227] K. M. F. Shahil, A. A. Balandin, "Graphene-Multilayer Graphene Nanocomposites as Highly Efficient Thermal Interface Materials", *Nano Lett.*, **2012**, *12* (2), 861-867.
- [228] S. H. Song, K. H. Park, B. H. Kim, Y. W. Choi, G. H. Jun, D. J. Lee, B. S. Kong, K. W. Paik, S. Jeon, "Enhanced Thermal Conductivity of Epoxy-Graphene Composites by Using Non-Oxidized Graphene Flakes with Non-Covalent Functionalization", *Adv. Mater.*, **2013**, *25* (5), 732-737.
- [229] H. Wu, L. T. Drzal, "Graphene nanoplatelet paper as a light-weight composite with excellent electrical and thermal conductivity and good gas barrier properties", *Carbon*, **2012**, *50* (3), 1135-1145.
- [230] G. Wang, L. Liu, Z. Dai, Q. Liu, H. Miao, Z. Zhang, "Biaxial compressive behavior of embedded monolayer graphene inside flexible poly (methyl methacrylate) matrix", *Carbon*, **2015**, *86* (0), 69-77.
- [231] Z. Wang, S. Xu, L. Wu, D. Zhuo, "Flammability and Thermal Degradation of PMMA/Graphene Composites", *Adv. mater. research*, **2014**, *910*, 31-34.

- [232] Q. Meng, H. C. Kuan, S. Araby, N. Kawashima, N. Saber, C. Wang, J. Ma, "Effect of interface modification on PMMA/graphene nanocomposites", *J Mater Sci*, **2014**, 49 (17), 5838-5849.
- [233] M. Liras, O. Garcia, I. Quijada-Garrido, G. Ellis, H. J. Salavagione, "Homogenous thin layer coated graphene via one pot reaction with multidentate thiolated PMMAs", *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2 (9), 1723-1729.
- [234] B. Ou, Z. Zhou, Q. Liu, B. Liao, S. Yi, Y. Ou, X. Zhang, D. Li, "Covalent functionalization of graphene with poly(methyl methacrylate) by atom transfer radical polymerization at room temperatura", *Polym. Chem.*, **2012**, 3 (10), 2768-2775.
- [235] J. Oh, J. H. Lee, J. C. Koo, H. R. Choi, Y. Lee, T. Kim, N. D. Luong, J. D. Nam, "Graphene oxide porous paper from amine-functionalized poly(glycidyl methacrylate)/graphene oxide core-shell microspheres", *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20 (41), 9200-9204.
- [236] W. L. Zhang, H. J. Choi, Y. Seo, "Facile Fabrication of Chemically Grafted Graphene Oxide-Poly(glycidyl methacrylate) Composite Microspheres and Their Electrorheology", *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, 214 (13), 1415-1422.
- [237] K. Zhang, W. L. Zhang, H. J. Choi, "Facile fabrication of self-assembled PMMA/graphene oxide composite particles and their electroresponsive properties", *Colloid Polym. Sci.*, **2013**, 291 (4), 955-962.
- [238] J. Ji, G. Zhang, H. Chen, Y. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, "A general strategy to prepare graphene-metal/metal oxide nanohybrids", *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21 (38), 14498-14501.
- [239] J. Debgupta, V. K. Pillai, "Thiolated graphene - a new platform for anchoring CdSe quantum dots for hybrid heterostructures", *Nanoscale*, **2013**, 5 (9), 3615-3619.
- [240] J. Ji, G. Zhang, H. Chen, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, "Sulfonated graphene as water-tolerant solid acid catalyst", *Chem. Sci.*, **2011**, 2 (3), 484-487.
- [241] E. Coskun, E. A. Zaragoza-Contreras, H. J. Salavagione, "Synthesis of sulfonated graphene/polyaniline composites with improved electroactivity", *Carbon*, **2012**, 50 (6), 2235-2243.
- [242] N. R. Ananthakshmi, P. P. Wadgaonkar, S. Sivaram, I. K. Varma, "Thermal behavior of glycidyl methacrylate homopolymers and copolymers", *J. Therm. Anal. Calorim.*, **1999**, 58 (3), 533-539.
- [243] I. C. McNeill, "Thermal degradation of methyl methacrylate polymers and copolymers by thermal volatilization analysis", *Eur. Polym. J.*, **1968**, 4 (1), 21-30.
- [244] B. Zhang, Y. Li, P. Ai, Z. Sa, Y. Zhao, M. Li, D. Wang, K. Sha, "Y-shaped diblock copolymer with epoxy-based block of poly(glycidyl methacrylate): Synthesis, characterization, and its morphology study", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, 47 (20), 5509-5526.

- [245] A. P. Mathew, S. Packirisamy, S. Thoms, "Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks: thermogravimetric analysis", *Polym. Degrad. Stab.*, **2001**, 72 (3), 423-439.
- [246] H. H. Horowitz, G. Metzger, "New analysis of thermogravimetric traces", *Anal. Chem.*, **1963**, 35 (10), 1464-1468.
- [247] A. Chatterjee, "Effect of nanoTiO<sub>2</sub> addition on poly(methyl methacrylate): An exciting nanocomposite", *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 116 (6), 3396-3407.
- [248] T. Kashiwagi, A. Inaba, J. E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama, E. Masuda, "Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates)", *Macromol.* **1986**, 19 (8), 2160-2168.
- [249] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, (16), 578-580.
- [250] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, "Electrical conductivity in doped polyacetylene", *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39 (17), 1098-1101.
- [251] T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers, Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*, 3rd edn, Boca Ratón, FL: CRC Press, **2007**. ISBN: 978-1-4200-4358-7.
- [252] J. Casanovas, E. Armelin, J.I. Iribarren, C. Alemán, F. Liesa, *Polímeros: Ciencia y Tecnología*, **2005**, 15 (4), 239-244.
- [253] K. Müllen, U. Scherf, *Organic Light-Emitting Devices*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, **2006**. ISBN: 978-3-527-31218-4.
- [254] E. M. Calzado, J. M. Villalvilla, P. G. Boj, A. Quintana, R. Gómez, J. L. Segura, M. A. Díaz-García, "Effect of Structural Modifications in the Spectral and Laser Properties of Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Diimide Derivatives", *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111 (36), 13595-13605.
- [255] I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull, "Organic Semiconductor Lasers", *Chem. Rev.*, **2007**, 107 (4), 1272-1295.
- [256] A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, "Organic Semiconducting Oligomers for Use in Thin Film Transistors", *Chem. Rev.*, **2007**, 107 (4), 1066-1096.
- [257] S. Y. Jang, I. B. Kim, J. Kim, D. Khim, E. Jung, B. Kang, B. Lim, Y. A. Kim, Y. H. Jang, K. Cho, D. Y. Kim, "New Donor-Donor Type Copolymers with Rigid and Coplanar Structures for High-Mobility Organic Field-Effect Transistors", *Chem. Mater.*, **2014**, 26 (24), 6907-6910.
- [258] R. Gómez, J. L. Segura, *Handbook of Organic Electronics and Photonics*, USA: American Scientific Publishers, **2007**, vol. 3. ISBN: 978-1-58883-095-5.

- [259] L. Hou, J. Hou, “Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-based conjugated polymers: band gap and energy level control and their application in polymer solar cells”, *Polym. Chem.*, **2011**, 2 (11), 2453-2461.
- [260] M. Wang, H. Wang, T. Yokoyama, X. Liu, Y. Huang, Y. Zhang, T. Q. Nguyen, S. Aramaki, Shinji; G. C. Bazan, “High Open Circuit Voltage in Regioregular Narrow Band Gap Polymer Solar Cells”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136 (36), 12576-12579.
- [261] G. Sonmez, H. Meng, F. Wudl, “Organic Polymeric Electrochromic Devices: Polychromism with Very High Coloration Efficiency”, *Chem. Mater.*, **2004**, 16 (4), 574-580.
- [262] Z. Li, Y. Zhang, A. L. Holt, B. P. Kolasa, J. G. Wehner, A. Hampp, G. C. Bazan, T. Q. Nguyen, D. E. Morse, “Electrochromic devices and thin film transistors from a new family of ethylenedioxythiophene based conjugated polymers”, *New J. Chem.*, **2011**, 35 (6), 1327-1334.
- [263] D. S. Correa, E. S. Medeiros, J. E. Oliveira, L. G. Paterno, L. H. C. Mattoso, “Nanostructured conjugated polymers in chemical sensors: synthesis, properties and applications”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2014**, 14 (9), 6509-6527.
- [264] X. Qi, C. Tan, J. Wei, H. Zhang, “Synthesis of graphene-conjugated polymer nanocomposites for electronic device applications”, *Nanoscale*, **2013**, 5 (4), 1440-1451.
- [265] D. Meng, S. Yang, L. Guo, G. Li, J. Ge, Y. Huang, C. W. Bielawski, J. Geng, “The enhanced photothermal effect of graphene/conjugated polymer composites: photoinduced energy transfer and applications in photocontrolled switches”, *Chem. Comm.*, **2014**, 50 (92), 14345-14348.
- [266] N. A. Kumar, H. J. Choi, A. Bund, J. B. Baek, Y. T. Jeong, “Electrochemical supercapacitors based on a novel graphene/conjugated polymer composite system”, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22 (24), 12268-12274.
- [267] A. Fallahi, M. Alahbakhshi, E. Mohajerani, F. Afshar Taromi, A. R. Mohebbi, M. Shahinpoor, “Cationic Water-Soluble Conjugated Polyelectrolytes/Graphene Oxide Nanocomposites as Efficient Green Hole Injection Layers in Organic Light Emitting Diodes”, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119 (23), 13144-13152.
- [268] V. Gupta, N. Chaudhary, R. Srivastava, G. D. Sharma, R. Bhardwaj, S. Chand, “Luminescent Graphene Quantum Dots for Organic Photovoltaic Devices”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133 (26), 9960-9963.
- [269] J. Y. Choi, W. Kang, B. Kang, W. Cha, S. K. Son, Y. Yoon, H. Kim, Y. Kang, M. J. Ko, H. J. Son, K. Cho, J. H. Cho, B. Kim, “High Performance of Low Band Gap Polymer-Based Ambipolar Transistor Using Single-Layer Graphene Electrodes”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7 (10), 6002-6012.
- [270] A. N. Aleshin, I. P. Shcherbakov, A. S. Komolov, V. N. Petrov, I. N. Trapeznikova, “Poly(9-vinylcarbazole)-graphene oxide composite field-effect transistors with enhanced mobility”, *Org. Electron.*, **2015**, 16, 186-194.

- [271] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, "Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing", *Science*, **2007**, *317* (5835), 222-225.
- [272] J. X. Geng, T. Y. Zeng, "Influence of Single-Walled Carbon Nanotubes Induced Crystallinity Enhancement and Morphology Change on Polymer Photovoltaic Devices", *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128* (51), 16827-16833.
- [273] E. Kymakis, E. Koudoumas, I. Franghiadakis, G. A. J. Amaratunga, "Post-fabrication annealing effects in polymer-nanotube photovoltaic cells", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2006**, *39* (6), 1058-1062.
- [274] J. L. Delgado, P. A. Bouit, S. Filippone, M. A. Herranz, N. Martin, "Organic photovoltaics: a chemical approach", *Chem. Commun.*, **2010**, *46* (27), 4853-4865.
- [275] Z. Liu, Q. Liu, Y. Huang, Y. Ma, S. Yin, X. Zhang, W. Sun, Y. Chen, "Organic Photovoltaic Devices Based on a Novel Acceptor Material: Graphene", *Adv. Mater.*, **2008**, *20* (20), 3924-3930.
- [276] Q. Liu, Z. Liu, X. Zhang, L. Yang, N. Zhang, G. Pan, S. Yin, Y. Chen, J. Wei, "Polymer Photovoltaic Cells Based on Solution-Processable Graphene and P3HT", *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19* (6), 894-904.
- [277] M. Castelaín, H. J. Salavagione, R. Gómez, J. L. Segura, "Supramolecular assembly of graphene with functionalized poly(fluorene-alt-phenylene): the role of the anthraquinone pendant groups", *Chem. Commun.*, **2011**, *47* (27), 7677-7679.
- [278] J. L. Segura, R. Gómez, R. Blanco, E. Reinold, P. Bäuerle, "Synthesis and Electronic Properties of Anthraquinone-, Tetracyanoanthraquinodimethane-, and Perylenetetracarboxylic Diimide-Functionalized Poly(3,4-ethylenedioxythiophenes)", *Chem. Mater.*, **2006**, *18* (12), 2834-2847.
- [279] G. Zhou, G. Qian, L. Ma, Y. Cheng, Z. Xie, L. Wang, X. Jing, F. Wang, "Polyfluorenes with Phosphonate Groups in the Side Chains as Chemosensors and Electroluminescent Materials", *Macromolecules*, **2005**, *38* (13), 5416-5424.
- [280] S. B. Lei, K. Deng, Y. L. Yang, Q. D. Zeng, C. Wang, Z. Ma, P. Wang, Y. Zhou, Q. L. Fan, W. Huang, "Substituent Effects on Two-Dimensional Assembling and Chain Folding of Rigid-Rod Polymer Poly(p-phenyleneethynylene) Derivatives on the Solid/Liquid Interface", *Macromolecules*, **2007**, *40* (13), 4552-4560.
- [281] C. Z. Zhou, T. Liu, J. M. Xu, Z. K. Chen, "Synthesis, Characterization, and Physical Properties of Monodisperse Oligo(p-phenyleneethynylene)s", *Macromolecules*, **2003**, *36* (5), 1457-1464.
- [282] C. Xue, F. T. Luo, "Rapid syntheses of oligo(p-phenyleneethynylene)s via iterative convergent approach", *Tetrahedron*, **2004**, *60* (30), 6285-6294.
- [283] G. M. Morales, P. Schifani, G. Ellis, C. Ballesteros, G. Martínez, C. Barbero, H. J. Salavagione, "High-quality few layer graphene produced by electrochemical intercalation and microwave-assisted expansion of graphite" *Carbon*, **2011**, *49* (8), 2809-2816.

- [284] A. J. Wain, G. G. Wildgoose, C. G. R. Heald, L. Jiang, T. G. J. Jones, R. G. Compton, "Electrochemical ESR and voltammetric studies of lithium ion pairing with electrogenerated 9,10-anthraquinone radical anions either free in acetonitrile solution or covalently bound to multiwalled carbon nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109* (9), 3971-3978.
- [285] C. G. R. Heald, G. G. Wildgoose, L. Jiang, T. G. J. Jones, R. G. Compton, "Chemical derivatisation of multiwalled carbon nanotubes using diazonium salts", *Chem. Phys. Chem.*, **2004**, *5* (11), 1794-1799.
- [286] F. Montilla, R. Esquembre, R. Gómez, R. Blanco, J. L. Segura, "Spectroelectrochemical Study of Electron and Energy Transfer in Poly(fluorene-alt-phenylene) with Perylenediimide Pendant Groups", *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112* (42), 16668-16674.
- [287] A. Syamakumari, A. P. H. J. Schenning and E. W. Meijer, "Synthesis, optical properties, and aggregation behavior of a triad system based on perylene and oligo(p-phenylene vinylene) units", *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8* (15), 3353-3361.
- [288] Y. Kuroiwa, Y. Kato and T. Watanabe, "Negative shift of chlorophyll a oxidation potential by aggregation in acetonitrile/ionic liquid mixed solvents", *J. Photochem. Photobiol. A*, **2009**, *202* (2-3), 191-195.
- [289] H. Liu, S. Kang and J. Y. Lee, "Electronic Structures and Charge Transport of Stacked Annelated  $\beta$ -Trithiophenes", *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115* (18), 5113-5120.
- [290] J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva and J. Cornil, "Organic semiconductors: a theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2002**, *99* (9), 5804-5809.
- [291] R. Gómez, R. Blanco, D. Veldman, J. L. Segura and R. A. J. Jansen, "Synthesis and photophysical properties of conjugated polymers with pendant 9,10-anthraquinone units", *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112* (16), 4953-4960.
- [292] R. Zacharia, H. Ulbricht, T. Heertel, "Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons", *Phys Rev. B*, **2004**, *69* (15), 155406/1-155406/7.
- [293] J. M. Nunzi, "Organic photovoltaic materials and devices", *C. R. Physique*, **2002**, *3* (4), 523-542.
- [294] F. Ouhib, A. Khoukh, J. B. Ledeuil, H. Martinez, J. Desbrieres, C. Dagron-Lartigau, "Diblock and Random Donor/Acceptor "Double Cable" Polythiophene Copolymers via the GRIM Method", *Macromolecules*, **2008**, *41* (24), 9736-9743.
- [295] R. Blanco, R. Gomez, C. Seoane, J. L. Segura, E. Mena-Osteritz, P. Bauerle, "An Ambipolar Peryleneamidine Monoimide-Fused Polythiophene with Narrow Band Gap", *Org. Lett.* **2007**, *9* (11), 2171-2174.
- [296] A. Cravino, "Conjugated polymers with tethered electron-accepting moieties as ambipolar materials for photovoltaics", *Polym. Int.*, **2007**, *56* (8), 943-956.

- [297] J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi, "Materials for organic solar cells: the C60/ $\pi$ -conjugated oligomer approach", *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34 (1), 31-47.
- [298] A. Gorgues, P. Hudhomme, M. Sallé, "Highly Functionalized Tetrathiafulvalenes: Riding along the Synthetic Trail from Electrophilic Alkynes", *Chem. Rev.*, **2004**, 104 (11), 5151-5184.
- [299] R. Gómez, D. Veldman, R. Blanco, C. Seoane, J. L. Segura, R. A. J. Janssen, "Energy and Electron Transfer in a Poly(fluorene-alt-phenylene) Bearing Perylenediimides as Pendant Electron Acceptor Groups", *Macromolecules*, **2007**, 40 (8), 2760-2772.
- [300] M. C. Baier, J. Huber, S. Mecking, "Fluorescent Conjugated Polymer Nanoparticles by Polymerization in Miniemulsion", *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131 (40), 14267-14273.
- [301] C. Zhong, S. Liu, F. Huang, H. Wu, Y. Cao, "Highly Efficient Electron Injection from Indium Tin Oxide/Cross-Linkable Amino-Functionalized Polyfluorene Interface in Inverted Organic Light Emitting Devices", *Chem. Mater.*, **2011**, 23 (21), 4870-4876.
- [302] Y. Gao, H. L. Yip, K. S. Chen, K. M. O'Malley, O. Acton, Y. Sun, G. Ting, H. Chen, A. K. Y. Jen, "Surface Doping of Conjugated Polymers by Graphene Oxide and Its Application for Organic Electronic Devices", *Adv. Mater.*, **2011**, 23 (16), 1903-1908.
- [303] N. Takeda, S. Asaoka, J. R. Miller, "Nature and Energies of Electrons and Holes in a Conjugated Polymer, Polyfluorene", *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128 (50), 16073-16082.
- [304] E. Bundgaard, F. C. Krebs, "Low band gap polymers for organic photovoltaics", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**, 91 (11), 954-985.
- [305] J. C. Bijleveld, A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. M. Wienk, M. Turbiez, D. M. de Leeuw, R. A. J. Janssen, "Poly(diketopyrrolopyrrole-terthiophene) for Ambipolar Logic and Photovoltaics", *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131 (46), 16616-16617.
- [306] A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. G. R. Turbiez, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, "Small band gap polymers based on diketopyrrolopyrrole", *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20 (11), 2240-2246.
- [307] M. F. Falzon, A. P. Zoombelt, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, "Diketopyrrolopyrrole-based acceptor polymers for photovoltaic application", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13 (19), 8931-8939.
- [308] K. A. Mazzio, M. J. Yuan, K. Okamoto, C. K. Luscombe, "Oligoselenophene Derivatives Functionalized with a Diketopyrrolopyrrole Core for Molecular Bulk Heterojunction Solar Cells", *ACS Appl. Mater. Interface*, **2011**, 3 (2), 271-278.
- [309] Y. Zhang, C. Kim, J. Lin, T. Q. Nguyen, "Solution-Processed Ambipolar Field-Effect Transistor Based on Diketopyrrolopyrrole Functionalized with Benzothiadiazole", *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22 (1), 97-105.

- [310] M. A. Naik, S. Patil, "Diketopyrrolopyrrole-based conjugated polymers and small molecules for organic ambipolar transistors and solar cells", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2013**, *51* (20), 4241-4260.
- [311] D. Chandran, K. S. Lee, "Diketopyrrolopyrrole: a versatile building block for organic photovoltaic materials", *Macromol. Res.*, **2013**, *21* (3), 272-283.
- [312] A. Iqbal, M. Jost, R. Kirchmayr, J. Pfenninger, A. Rochat, O. Wallquist, "Synthesis and properties of 1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrroles", *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1988**, *97* (8-9), 615-643.
- [313] A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal, "1,4-Dioxopyrrolo[3,4-c]pyrroles", EP94911A2, **1983**.
- [314] F. Closs, R. Gompper, "2,5-Diazapentalenes", *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1987**, *26* (6), 552-554.
- [315] S. L. Suraru, U. Zschieschang, H. Klauk, F. Wuerthner, "Diketopyrrolopyrrole as a p-channel organic semiconductor for high performance OTFTs", *Chem. Commun.*, **2011**, *47* (6), 1767-1769.
- [316] Y. Qiao, Y. Guo, C. Yu, F. Zhang, W. Xu, Y. Liu, D. Zhu, "Diketopyrrolopyrrole-Containing Quinoidal Small Molecules for High-Performance, Air-Stable, and Solution-Processable n-Channel Organic Field-Effect Transistors", *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134* (9), 4084-4087.
- [317] B. P. Karsten, R. K. M. Bouwer, J. C. Hummelen, R. M. Williams, R. A. J. Janssen, "Charge separation and (triplet) recombination in diketopyrrolopyrrole-fullerene triads", *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2010**, *9* (7), 1055-1065.
- [318] T. W. Holcombe, J. H. Yum, J. Yoon, P. Gao, M. Marszalek, D. Di Censo, K. Rakstys, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, "A structural study of DPP-based sensitizers for DSC applications", *Chem. Commun.*, **2012**, *48* (87), 10724-10726.
- [319] R. Appel, "Tertiary Phosphane/Tetrachloromethane, a Versatile Reagent for Chlorination, Dehydration, and P-N Linkage", *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1975**, *14* (12), 801-811.
- [320] H. B. Bu, G. Goetz, E. Reinold, A. Vogt, S. Schmid, J. L. Segura, R. Blanco, R. Gomez, P. Baeuerle, "Efficient post-polymerization functionalization of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) via click'-reaction", *Tetrahedron*, **2011**, *67* (6), 1114-1125.
- [321] B. Tylleman, G. Gbabode, C. Amato, C. Buess-Herman, V. Lemaure, J. Cornil, R. Gomez-Aspe, Y. H. Geerts, S. Sergeyev, "Metal-Free Phthalocyanines Bearing Eight Alkylsulfonyl Substituents: Design, Synthesis, Electronic Structure, and Mesomorphism of New Electron-Deficient Mesogens", *Chem. Mater.*, **2009**, *21* (13), 2789-2797.
- [322] S. Stas, S. Sergeyev, Y. Geerts, "Synthesis of diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives comprising bithiophene moieties", *Tetrahedron*, **2010**, *66* (10), 1837-1845.

- [323] G. Y. Chen, C. M. Chiang, D. Kekuda, S. C. Lan, C. W. Chu, K. H. Wei, "Synthesis and characterization of a narrow-bandgap polymer containing alternating cyclopentadithiophene and diketo-pyrrolo-pyrrole units for solar cell applications", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2010**, 48 (7), 1669-1675.
- [324] E. Zhou, S. Yamakawa, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, "Synthesis and photovoltaic properties of diketopyrrolopyrrole-based donor-acceptor copolymers", *Chem. Mater.*, **2009**, 21 (17), 4055-4061.
- [325] C. Romuald, E. Busseron, F. Coutrot, "Very Contracted to Extended co-Conformations with or without Oscillations in Two- and Three-Station [c2]Daisy Chains", *J. Org. Chem.*, **2010**, 75 (19), 6516-6531.
- [326] F. Lu, S. Xiao, Y. Li, H. Liu, H. Li, J. Zhuang, Y. Liu, N. Wang, X. He, X. Li, L. Gan, D. Zhu, "Synthesis and Chemical Properties of Conjugated Polyacetylenes Having Pendant Fullerene and/or Porphyrin Units", *Macromolecules*, **2004**, 37 (20), 7444-7450.
- [327] H. X. Wang, K. G. Zhou, Y. L. Xie, J. Zeng, N. N. Chai, J. Li, H. L. Zhang, "Photoactive graphene sheets prepared by "click" chemistry", *Chem. Commun.*, **2011**, 47 (20), 5747-5749.
- [328] B. P. Karsten, J. C. Bijleveld, R. A. J. Janssen, "Diketopyrrolopyrroles as acceptor materials in organic photovoltaics", *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, 31 (17), 1554-1559.
- [329] C. Cioffi, S. Campidelli, C. Sooambar, M. Marcaccio, G. Marcolongo, M. Meneghetti, D. Paolucci, F. Paolucci, C. Ehli, G. M. A. Rahman, V. Sgobba, D. M. Guldi, M. Prato, "Synthesis, Characterization, and Photoinduced Electron Transfer in Functionalized Single Wall Carbon Nanohorns", *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129 (13), 3938-3945.
- [330] L. Garlaschelli, I. Messina, D. Pasini, P. P. Righetti, "Fullerene Ylidene Malonate Supramolecular Triads", *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 2002 (20), 3385-3392.
- [331] Y. Zou, D. Gendron, R. Neagu-Plesu, M. Leclerc, "Synthesis and Characterization of New Low-Bandgap Diketopyrrolopyrrole-Based Copolymers", *Macromolecules*, **2009**, 42 (17), 6361-6365.
- [332] L. Zhang, Y. Zhang, Q. Wei, E. Zhou, C. Yang, K. Hashimoto, K. Tajima, "Effects of Block Length in Copolymers Based on Regioregular Oligothiophenes Linked With Electron-Accepting Units", *Macromol. Rapid. Commun.*, **2012**, 33 (8), 658-663.
- [333] P. Baeuerle, F. Pfau, H. Schlupp, F. Wuerthner, K. U. Gaudl, M. Balparda Caro, P. Fischer, "Thiophenes. 8. Synthesis and structural characterization of alkyl oligothiophenes - the first isomerically pure dialkylsexithiophene", *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1993**, (3) 489-494.