



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**“Estudio De La Funcionalización Química De Dos
Nanomateriales De Carbono: Óxido De Grafeno Y
Nanodiamante”**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Erika Natalia Alzate Carvajal

Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva (E. V. Basiuk)

CCADET-UNAM

Ciudad de México, Junio de 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio de bionanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET)-UNAM bajo la asesoría de la **Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva**, con el apoyo económico otorgado por DGAPA-UNAM (IN-100112), DGAPA-UNAM (IN-100815), DGAPA-UNAM (IN200516), CONACyT (Proyecto No. 250655) y Beca doctoral (Nº Becario 254298).

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. José Manuel Saniger Blesa	CCADET-UNAM
Vocal	Dra. Lioudmila Fomina	Instituto de Inv. Materiales -UNAM
Vocal	Dr. Mikhail Zolotukhin	Instituto de Inv. Materiales -UNAM
Vocal	Dr. Rodolfo Zanella Specia	CCADET-UNAM
Secretario	Dr. Edgar Álvarez Zauco	Facultad de Ciencias-UNAM

Los resultados obtenidos fueron divulgados en los siguientes eventos:

- **N. Alzate-Carvajal**, V. A. Basiuk, M. H. Farías-Sánchez, L. A. Pérez-Rey, V. Meza-Laguna, E. V. Basiuk. “*Solvent-Free Covalent Functionalization of Graphene Oxide and Nanodiamonds with Amines*”. MRS Fall Meeting, Boston, USA, 2016.
- **N. Alzate-Carvajal**, E. V. Basiuk, and V. A. Basiuk. “*One-step covalent functionalization of graphene oxide and nanodiamonds with amines*”. EMN Summer Meeting & Photodetectors Meeting, Cancún, México, 2016.
- **N. Alzate-Carvajal**, L. V. Henao-Holguín, V. Meza-Laguna, A. Moreno- Bárcenas, J. F. Pérez-Robles, E. Rybak-Akimova, V. Basiuk, E. V. Basiuk. “*One-Step Synthesis of Graphene Oxide Hybrids With High-Spin Nickel (II) Tetraazamacrocyclic Complexes*”. 6th International Conference on Advanced Nanomaterials, Aveiro, Portugal, 2015.
- **N. Alzate-Carvajal**, L. V. Henao-Holguín, V. Meza-Laguna, A. Moreno-Bárcenas, J. F. Pérez-Robles, E. Rybak-Akimova, V. Basiuk, E. V. Basiuk. “*Coordination Functionalization of Graphene Oxide and Nanodiamond with Tetraazamacrocyclic Complexes of Nickel (II)*”. EMN Cancún Meeting, Cancún, México, 2015.
- **N. Alzate-Carvajal**, L. V. Henao-Holguín, V. Meza-Laguna, A. Moreno-Bárcenas, J. F. Pérez-Robles, E. Rybak-akimova, V. Basiuk, E. V. Basiuk. “*Coordination Functionalization of Graphene Oxide and Nanodiamond with Nickel (II) Tetraazamacrocyclic Complexes*”. 249th ACS National Meeting, Denver, USA, 2015.

Además, parte de los resultados del proyecto fueron publicados en:

- **Natalia Alzate-Carvajal**, Elena V. Basiuk, Víctor Meza-Laguna, Iván Puente-Lee, Mario H. Farías, Nina Bogdanchikova, Vladimir A. Basiuk. “*Solvent-free one-step covalent functionalization of graphene oxide and nanodiamond with amines*”. *RSC Advances* 2016, 6, 113596–113610.
- Vladimir A. Basiuk, **Natalia Alzate-Carvajal**, Laura V. Henao-Holguín, Elena V. Rybak-Akimova, Elena V. Basiuk. “*Coordination functionalization of graphene oxide with tetraazamacrocyclic complexes of nickel (II): Generation of paramagnetic centers*”. *Applied Surface Science* 2016, 371, 16–27.

AGRADECIMIENTOS

- A la Universidad Nacional Autónoma de México y su Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por brindarme el privilegio de realizar mis estudios doctorales.
- Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico CCADET-UNAM, por poner a mi disposición sus instalaciones y espacio para llevar a cabo el presente trabajo de investigación.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca 254298, la cual me fue otorgada para realizar mis estudios de doctorado, además de la beca mixta concedida para la realización de la estancia de investigación en el departamento de química de la Universidad de Tufts (Boston, Estados Unidos)
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por los rubros concedidos en el proyecto CONACyT – 250655
- A la Dirección General de Asuntos de Personal Académico por los recursos otorgados a través de los proyectos DGAPA-UNAM (IN-100112), DGAPA-UNAM (IN-100815) y DGAPA-UNAM (IN-200516)
- A la Coordinación de Estudios de Posgrado de la UNAM, por la beca PAEP concedida para la presentación de los resultados obtenidos en el congreso internacional *6th International Conference on Advanced Nanomaterials* (Aveiro, Portugal), además de la beca de movilidad concedida para la realización de la estancia.
- A mi asesora, la Dra. Elena Golovataya, por permitirme ser parte de su grupo de trabajo y dirigir mi proyecto doctoral con su sabiduría, dedicación, conocimiento y motivación.
- Al Dr. Vladimir Basiuk del ICN-UNAM, por su apoyo incondicional y sus acertados aportes para la realización del presente trabajo.
- A la Dra. Elena Rybak-Akimova del departamento de química de la Universidad de Tufts (Boston, Estados Unidos), por brindarme la oportunidad de realizar una estancia de investigación.
- Al Dr. Víctor Mesa Laguna del ICN-UNAM por su apoyo con las diferentes técnicas de caracterización utilizadas y sus aportes realizados a lo largo de este trabajo.
- Al Dr. Edgar Álvarez Zauco de la Facultad de Ciencias-UNAM, por facilitarme el uso del equipo de caracterización TGA.

- A los miembros de mi comité tutor: Dra. María Isabel Aguilar Laurents, Dra. Elena Golovataya y el Dr. Mikhail Zolotukhin por sus valiosos comentarios y asesoría durante mi formación doctoral.
- A los miembros del Honorable jurado: Dr. José Manuel Saniger Blesa, Dra. Lioudmila Fomina, Dr. Rodolfo Zanella Specia, Dr. Mikhail Zolotukhin y Dr. Edgar Álvarez Zauco, por dedicar su valioso tiempo a la revisión de esta tesis y por sus apreciables comentarios que enriquecieron el trabajo.
- Al M. en C. Iván Puente Lee de la Facultad de Química- UNAM, por las mediciones de microscopía electrónica de transmisión.
- A mis compañeros de laboratorio Itzel Ramírez Calera, Luis Pérez, Edgar Abarca y Diego Acevedo por su apoyo con la preparación y caracterización de muestras durante todos estos años.
- Al personal del Posgrado en Ciencias Químicas por su constante apoyo administrativo.
- A toda mi familia en Colombia por su apoyo incondicional y todos mis amigos en México por hacerme sentir como en casa.

Infinito amor y Gratitude a mi familia
Jesús, Lucia, Viviana, Luciana y David

The important thing is not to stop questioning. Curiosity has its own reason for existing

Albert Einstein

TABLA DE CONTENIDO

	Página
Resumen	
Abstract	
1. ANTECEDENTES GENERALES	1
1.1. GRAFENO (G)	1
1.1.1. Propiedades del grafeno	2
1.1.2. Óxido de grafeno (GO)	3
1.1.3. Reactividad y funcionalización de GO	5
1.1.3.1. Funcionalización de grupos carboxílicos	6
1.1.3.2. Funcionalización de grupos hidroxilo	7
1.1.3.3. Funcionalización de grupos epóxido	7
1.1.4. Papel de óxido de grafeno	8
1.1.5. Aplicaciones del GO	9
1.2. NANODIAMANTE (ND)	9
1.2.1. Propiedades del ND	10
1.2.2. Reactividad y funcionalización de ND	11
1.2.3. Aplicaciones del ND	12
1.3. QUÍMICA VERDE Y RUTAS DE FUNCIONALIZACIÓN DESARROLLADAS EN EL GRUPO DE INVESTIGACIÓN	13
CAPÍTULO I	
Funcionalización libre de disolventes de óxido de grafeno y nanodiamante con aminas	
1. INTRODUCCIÓN	19
2. OBJETIVOS	21
3. MATERIALES Y MÉTODOS	22
3.1. Procedimiento de funcionalización	22
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
4.1. Funcionalización de óxido de grafeno con aminas	24
4.2. Funcionalización de nanodiamante con aminas	37
5. CONCLUSIONES	49
6. PERSPECTIVAS	50
CAPÍTULO II	
Funcionalización de óxido de grafeno por coordinación con complejos tetraaza- macrocíclicos de níquel (II)	
1. INTRODUCCIÓN	54
2. OBJETIVOS	58
3. MATERIALES Y MÉTODOS	58
3.1. Obtención de los complejos de Ni (II)	58
3.2. Procedimiento de funcionalización	59

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
5. CONCLUSIONES PARCIALES	75
6. PERSPECTIVAS	76

CAPÍTULO III

Obtención y funcionalización en fase de gas de papel de óxido de grafeno

1. INTRODUCCIÓN	80
2. OBJETIVOS	82
3. MATERIALES Y MÉTODOS	82
3.1. Obtención del papel	82
3.2. Procedimiento de funcionalización	83
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	84
5. CONCLUSIONES	96
6. PERSPECTIVAS	97
	99

CONCLUSIÓN GENERAL

ANEXO I: Referencias	103
-----------------------------	-----

ANEXO II: Consideraciones experimentales generales

• Materiales	111
• Técnicas de caracterización	111
• Caracterización de las aminas de partida	113

ANEXO II: Publicaciones derivadas del trabajo

1. Solvent-free one-step covalent functionalization of graphene oxide and nanodiamond with amines
2. Coordination functionalization of graphene oxide with tetraazamacrocyclic complexes of nickel(II): Generation of paramagnetic centers

RESUMEN

El presente trabajo de investigación está basado en el estudio de la funcionalización de dos nanomateriales de carbono con diferente estructura, el nanodiamante y el óxido de grafeno, los cuales poseen grupos funcionales oxigenados similares en su superficie. Por lo tanto, se detallarán las comparaciones de la aplicabilidad de técnicas ecológicamente amigables desarrolladas en nuestro grupo de trabajo, para la modificación química de estos materiales y la posterior evaluación del cambio en sus propiedades físico-químicas. Para este fin, el presente texto se encuentra dividido en 3 capítulos principales.

En el primer capítulo, se discutirán los resultados obtenidos para la funcionalización de óxido de grafeno (GO) y nanodiamante (ND) con aminas alifáticas y aromáticas, llevada a cabo por medio de una técnica en fase gas y libre de disolventes. La reacción fue elaborada en un solo paso y tiene como ventaja el aprovechamiento de los grupos funcionales oxigenados intrínsecos en los nanomateriales, lo cual evita el uso de agentes químicos adicionales. Por medio del análisis por técnicas de FTIR y XPS, se demostró que la amidación es la única ruta posible para la modificación del ND, mientras que para GO se observó (adicional a la amidación) la adición nucleofílica a los grupos epóxido. El análisis termogravimétrico (TGA) demostró que el mayor contenido de amina se presentó para octadecilamina (ODA).

En el segundo capítulo, se describirá un nuevo acercamiento hacia la generación de híbridos de óxido de grafeno con propiedades paramagnéticas, por medio de la modificación química por enlace de coordinación con dos complejos macrocíclicos de Ni (II). Esta transformación fue llevada a cabo en fase líquida con un procedimiento sencillo que no requiere de altas temperaturas u otras condiciones drásticas. La modificación de GO con macrociclos de Ni (II), causó cambios considerables en los espectros obtenidos por FTIR y XPS observándose el esperado enlace Ni-O, lo que confirmó satisfactoriamente la formación del enlace de coordinación entre los grupos COOH del GO y los cationes de Ni (II) de los complejos macrocíclicos. El porcentaje de Ni determinado por TGA y análisis elemental fue alrededor de 1%, a pesar de ser un contenido bajo, las mediciones de susceptibilidad magnética detectaron la aparición de propiedades paramagnéticas en los híbridos obtenidos.

Por último, con el fin de acercar el GO hacia posibles aplicaciones, en el tercer capítulo se enseña el desarrollo de una metodología para la obtención de un material laminar nanoestructurado conocido como papel de óxido de grafeno. Conjuntamente, se estudió

la aplicabilidad de la técnica en fase de gas para la modificación química del papel con aminas. La caracterización demostró un comportamiento similar al polvo de GO, con evidencia de funcionalización en el análisis de FTIR. Los papeles obtenidos, mostraron un incremento en la estabilidad mecánica en medio acuoso en comparación con el papel prístino. Finalmente, al realizar mediciones de conductividad se encontró un aumento importante de hasta 7 órdenes de magnitud, en consecuencia, se determinó que la funcionalización de papel de GO (aislante) con aminas aromáticas permite la generación de un material semiconductor.

En conjunto, los resultados obtenidos amplían el espectro de nanomateriales de carbono oxidados que pueden ser funcionalizados utilizando técnicas fáciles, rápidas y amigables con el medio ambiente, tanto en fase líquida como en fase gaseosa. La síntesis de materiales híbridos por medio de secuencias simples y eficientes ayuda a evitar el uso de reactivos dañinos para el medio ambiente.

ABSTRACT

The present work is based on the study of the functionalization of two structurally different carbon nanomaterials known as nanodiamond and graphene oxide, which have similar oxygenated functional groups on their surface. Therefore, the comparison of the applicability of ecologically friendly techniques developed in our research group is detailed, for the chemical modification of these materials and the subsequent evaluation of the changes in their physicochemical properties. To this purpose, the present text is divided into 3 main chapters.

In the first chapter, the results for the functionalization of graphene oxide (GO) and nanodiamond (ND) with aliphatic and aromatic amines is discussed, the modification was carried out by means solvent-free gas-phase technique. This procedure was developed in a single step and has the advantage of exploiting the intrinsic oxygenated functional groups in the nanomaterials, which avoids the use of additional chemical agents. FTIR and XPS techniques, demonstrated that amidation is the only possible route for the modification of ND, whereas in the case of GO the nucleophilic addition to the epoxide groups was observed, in addition to the amidation. The TGA analysis showed that the highest amine content was presented for octadecylamine (ODA).

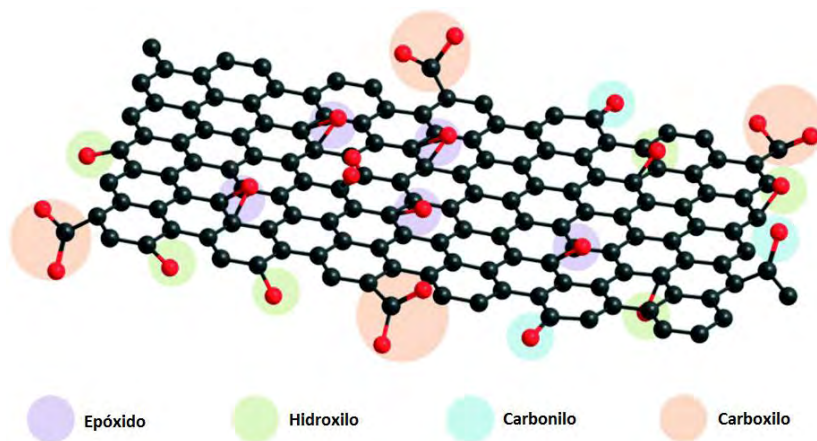
In the second chapter, a new approach is described for the generation of graphene oxide hybrids with paramagnetic properties, through its chemical modification by coordination bond with two Ni (II) macrocyclic complexes. This transformations were carried out in liquid phase with a straightforward procedure which does not require high temperatures or other harsh conditions. The modification of GO with Ni (II) macrocycles caused considerable changes in the spectra obtained by FTIR and XPS, detecting the expected Ni-O bond, which confirmed satisfactorily the formation of the coordination bond between the COOH groups of the GO and the macrocyclic complexes. The percentage of Ni determined by TGA and elemental analysis was found around 1%, despite being a low content, magnetic susceptibility measurements detected the appearance of paramagnetic properties in the obtained hybrids.

As a final point, in order to bring the GO closer to possible applications, the third chapter explains the development of a methodology for obtaining a nanostructured paper-like material known as graphene oxide paper. At the same time, the applicability of the gas-phase technique for the chemical modification of the obtained paper with amines was studied. The initial characterization showed a similar behavior to the GO powder, with

evidence of functionalization found in the FTIR analysis. The obtained papers showed an increase in mechanical stability in aqueous media compared to pristine paper. Finally, conductivity measurements showed a significant increase (up to 7 orders of magnitude). Consequently, it was determined that the functionalization of GO paper (insulator) with aromatic amines allows the generation of a semiconductor material.

As a whole, the results obtained further broaden the spectrum of oxidized carbon nanomaterials which can be functionalized by using facile, fast and environmentally friendly techniques, both liquid and gas-phase. Synthesizing hybrid materials in simple and efficient sequences helps to avoid the use of harmful reagents to the environment.

ANTECEDENTES GENERALES



1. ANTECEDENTES GENERALES

El carbono como elemento químico existe en abundancia en el universo y puede ser encontrado desde las estrellas hasta en los diferentes planetas. En la tierra es el cuarto elemento más abundante después del hidrogeno, helio y oxígeno, presentándose principalmente como hidrocarburos. Este importante elemento tiene la habilidad de formar una gran variedad de formas alotrópicas debido a que en su configuración electrónica ($1s^2 2s^2 2p^2$) existen dos orbitales p parcialmente llenos, lo cual le permite enlazarse y generar orbitales híbridos sp^3 , sp^2 y sp . Las formas alotrópicas más conocidas son el grafito con una hibridación sp^2 y el diamante con hibridación sp^3 .^[1] Los alótropos del carbono, a pesar de estar constituidos por el mismo elemento, presentan diferentes propiedades físicas y químicas, por ejemplo, mientras que el diamante es un material con una dureza excepcional, aislante y transparente en el espectro visible; el grafito puede ser muy suave; opaco y buen conductor de la electricidad. Estas diferencias son debidas a las variadas configuraciones que tienen sus estructuras atómicas.^[2]

Además de los alótropos ya mencionados, en los últimos años se han descubierto diferentes materiales de carbono, los cuales han abierto el campo de las investigaciones dedicadas a los nanomateriales de carbono (NMC); un ejemplo de estos materiales es el grafeno, el cual fue descubierto en el año 2004 y por el cual los investigadores Andre Geim y Konstantin Novoselov obtuvieron el premio nobel de física en el año 2010.^[3]

1.1. Grafeno (G):

Los estudios sobre el grafeno iniciaron de manera teórica, en donde las investigaciones arrojaban resultados sobre las impresionantes propiedades físicas y químicas que un material de este tipo podría tener, sin embargo, se pensaba que obtener una lámina de un átomo de espesor no era posible. En el año 2004, Novoselov y colaboradores aislaron el grafeno por primera vez, partiendo de un bloque de grafito, del cual con una cinta adhesiva extrajeron una capa de grafeno. El grafeno es un material compuesto únicamente de carbono con hibridación sp^2 , que se puede traducir como una capa de grafito de un átomo de espesor en la cual los átomos de carbono forman una red hexagonal que se asemeja a una red tipo panal de abeja. La celda de G unitaria está compuesta por dos átomos de carbono, cada átomo tiene un orbital s y dos orbitales p en el plano que son los responsables de la estabilidad mecánica de la hoja de grafeno. El orbital p



restante, se encarga de formar el orbital p^* (banda de conducción) y el orbital p (banda de valencia), los cuales explican la inigualable conducción del grafeno.^[4] Teniendo en cuenta esta estructura, el grafeno el cual es un material en dos dimensiones, es considerado como la estructura principal para la formación de los diferentes nanomateriales de carbono, como son los fullerenos (cero dimensionales), los nanotubos de carbono (una dimensión) y el grafito (tres dimensiones) como se representa en la Figura 1.

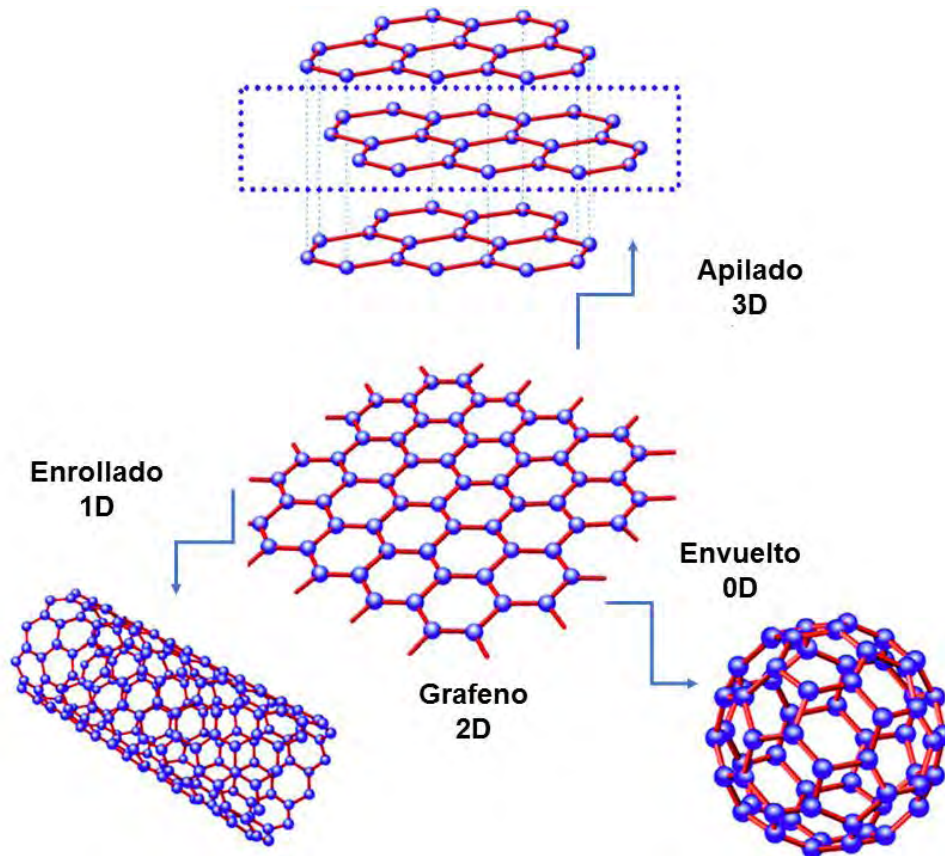


Figura 1. Representación de la formación de diferentes nanomateriales de carbono a partir de una hoja de grafeno.

1.1.1. Propiedades de grafeno:

La particular estructura del grafeno ha demostrado una gran variedad de extraordinarias propiedades como la conductividad eléctrica ($15000 \text{ S/cm}^2 \text{ V}$), excelente conductividad térmica (entre 1500 hasta $2500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), un área superficial de $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ y unas propiedades mecánicas superiores con un módulo de Young de hasta 1 TPa .^[5, 6] Las posibles aplicaciones del



grafeno son muy variables y van desde los dispositivos optoelectrónicos hasta el desarrollo de tecnología para el almacenamiento y producción de energías renovables. [5, 7, 8] Sin embargo, este material presenta una desventaja importante y es su baja dispersión en disolventes orgánicos lo cual es crucial para su uso en las distintas aplicaciones. Debido a esto, se ha utilizado en los últimos años el grafeno oxidado (u óxido de grafeno) el cual tiene la estructura principal del grafeno pero ha sido tratado con oxidantes fuertes durante la síntesis, lo cual le confiere al material diferentes grupos oxigenados en la estructura, aumentando su solubilidad en disolventes orgánicos. La estructura y propiedades serán explicadas a continuación.

1.1.2. Óxido de grafeno (GO):

Como se mencionó anteriormente, el grafeno está compuesto por una red de átomos de carbono con hibridación sp^2 y es posible obtenerlo mediante la exfoliación del grafito, realizando así la separación de sus hojas. Por otra parte, cuando se utilizan diferentes agentes oxidantes para oxidar el grafeno, se introducen en la estructura diferentes grupos funcionales oxigenados.^[9] Este procedimiento genera un material altamente hidrófilo que puede ser fácilmente exfoliado en agua generando así un material conocido como óxido de grafeno (Figura 2). El óxido de grafeno es un material compuesto principalmente de átomos de carbono sp^2 (red principal tipo grafeno) y algunos átomos de carbono sp^3 introducidos mediante el tratamiento con oxidantes;^[10] debido a la presencia estos grupos, éste se dispersa fácilmente en diversos disolventes orgánicos, sin embargo estos grupos funcionales afectan directamente las propiedades del GO en comparación con el grafeno. Por ejemplo, el grafeno es un conductor inigualable de la electricidad mientras que el GO es aislante debido a la interrupción de la red de carbono sp^2 .

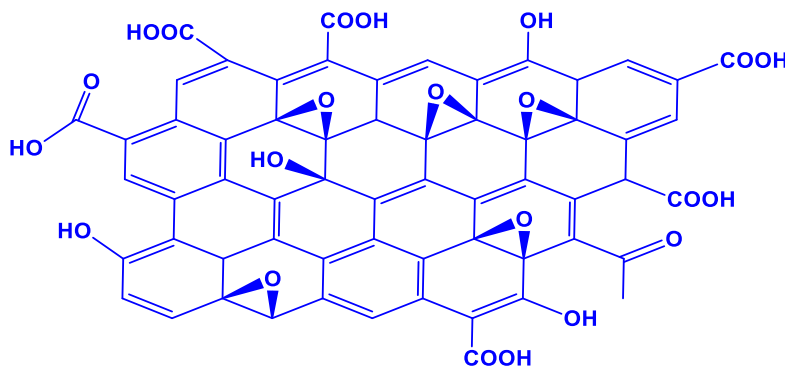


Figura 2. Estructura general del óxido de grafeno.



El método de síntesis de GO más empleado en la actualidad es el denominado método de Hummer el cual fue desarrollado en la década de los sesentas, pero se continúa utilizando sin mayores modificaciones,^[11] en este método, se utiliza grafito como material de partida. La oxidación del grafito se lleva a cabo mediante el uso de partes iguales de grafito, ácido sulfúrico y nitrato de sodio en tratamiento con baño ultrasónico por 2 horas, después se añade permanganato de potasio y se agita la reacción por 2 días, después de estos tratamientos el grafito oxidado es exfoliado para dar paso a hojas individuales de GO. Por último se lava la reacción con ácido clorhídrico y agua desionizada. La oxidación del grafito distorsiona la red de carbono sp^2 generando arrugas y dobleces en las hojas de GO como se observa en la Figura 3. La distancia entre las hojas de grafito es de 3.35 \AA , la oxidación causa que esta distancia se incremente a 6.8 \AA para GO en polvo.^[12]

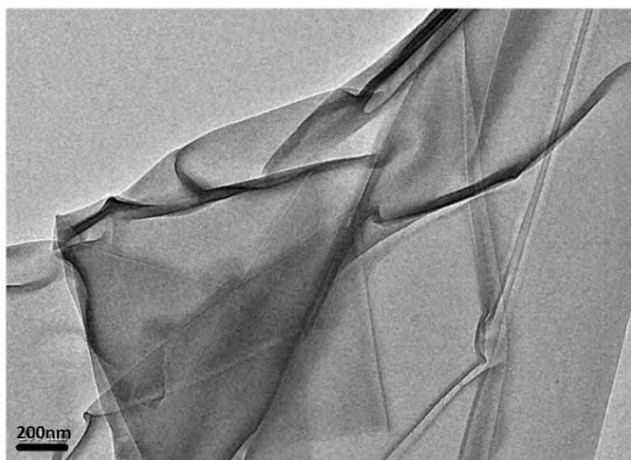


Figura 3. Micrografía TEM de óxido de grafeno. Imagen tomada de referencia [13]

La estructura del GO ha sido un tema de amplio estudio debido a que la estequiometría puede ser variable dependiendo de los agentes oxidantes empleados y el grafito de partida utilizado.^[14] En la Figura 4 se muestran las diferentes estructuras que han sido propuestas hasta el momento para este material, no obstante, la estructura propuesta por Lerf-Klinowski es la más aceptada en la actualidad; por lo tanto se puede decir que el GO está compuesto por dos regiones diferentes: la primera región está dominada por átomos de carbono con hibridación sp^2 (átomos tipo grafeno) y en la segunda región los átomos de carbono sp^3 predominan. En esta estructura, se puede observar que los grupos epóxido e hidroxilo se encuentran principalmente en el plano basal de las hojas de GO, mientras que en los bordes de las hojas se encuentran los grupos



carboxílicos.^[15, 16] Debido a las diferencias que pueden existir en la estructura química del GO, éste puede ser considerado como una familia de materiales tanto por su composición como por las diferentes propiedades que se pueden encontrar, por lo tanto es necesario realizar una caracterización completa del GO a utilizar antes de realizar algún tratamiento o modificación.

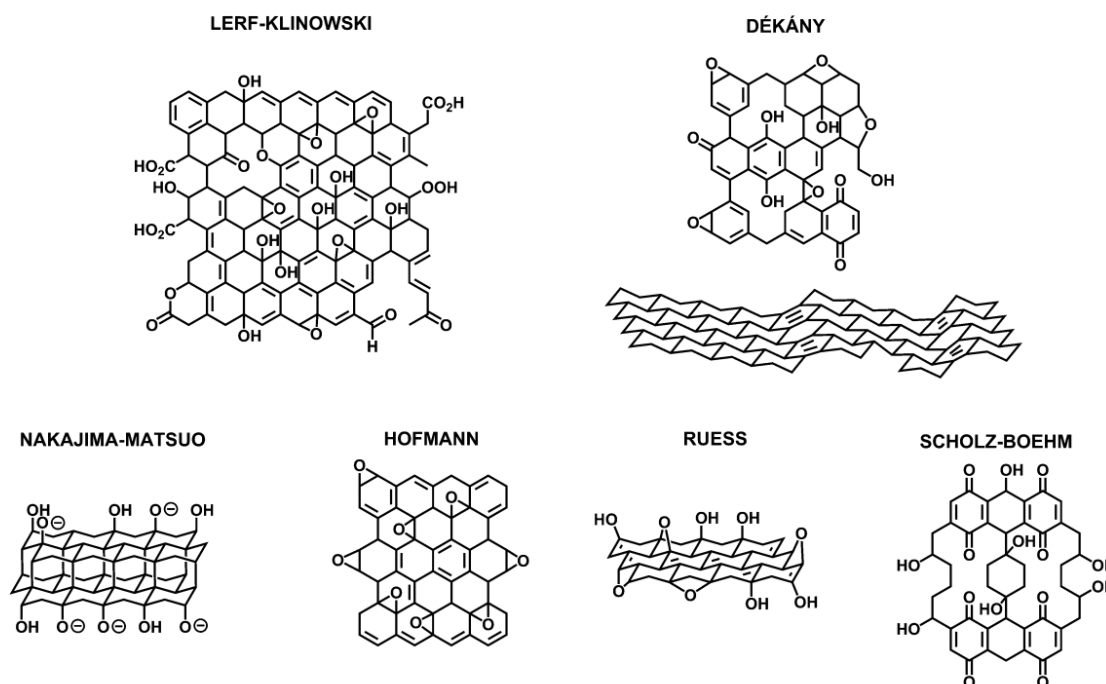


Figura 4. Representación de las diferentes estructuras propuestas para GO. Imagen tomada de referencia [14]

1.1.3. Reactividad y funcionalización de GO:

Al poseer una gran cantidad de grupos funcionales oxigenados, el GO presenta la posibilidad de ser modificado mediante diversas reacciones como la amidación, esterificación, sustitución nucleofílica, entre otras.^[16] Estas modificaciones se realizan por medio de la funcionalización covalente o no covalente de la superficie con el fin de modular las propiedades físico-químicas del GO, como la hidrofobicidad, conductividad eléctrica, además de su estabilidad térmica y mecánica.^[17-19]

En la Figura 5 se muestran diferentes rutas posibles de funcionalización de GO, tanto por reacción de los ácidos carboxílicos como por la apertura de los epóxidos, la mayoría de estas



reacciones se llevan a cabo mediante el uso de reactivos químicos peligrosos y diferentes disolventes, además de tiempos largos de reacción; por consiguiente dan como resultado la generación de una gran cantidad de desechos tóxicos.

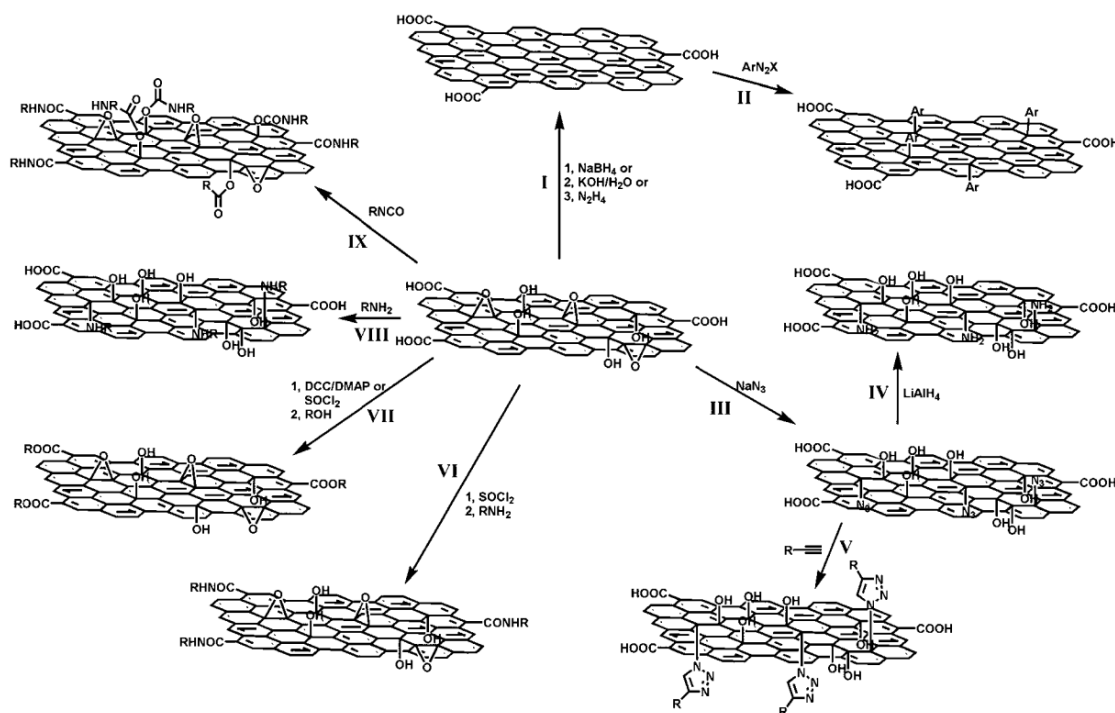


Figura 5. Modificación química de la superficie de GO e introducción de diferentes grupos funcionales en la estructura. Imagen tomada de referencia [20]

1.1.3.1. Funcionalización de los grupos carboxílicos:

Las reacciones de derivatización tradicionales utilizadas en los ácidos carboxílicos (amidación, esterificación, entre otras), pueden ser empleadas en la funcionalización de GO. Diferentes grupos de investigación han realizado la modificación de las propiedades del GO mediante la activación de los grupos carboxílicos utilizando cloruro de tionilo (SOCl_2)^[21] o carbodiimidas^[22] ($\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$) que generan grupos cloruro de acilo o ésteres altamente reactivos, los cuales en presencia de un nucleófilo (como aminas o alcoholes) reaccionan fácilmente generando así GO modificado con amidas o ésteres (Figura 5, VI y VII). En este tipo de reacciones, el GO se exfolia del grafito oxidado en disolventes como el THF y posteriormente el material se lleva a reflujo con exceso del agente de activación seguido de la adición del nucleófilo deseado. Como



es el caso reportado por Zhuang Liu y colaboradores, en el cual se funcionalizó GO con polietilenglicol (PEG) y polietilenimina (PEI) y ADN; la transformación se llevó a cabo mezclando el GO con PEG y adicionando 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC) bajo tratamiento ultrasónico por 6 horas (Figura 6). La purificación se realizó lavando la reacción con agua seguida de filtración y centrifugación.^[23] La modificación del GO dio como resultado la obtención de un polímero estable de un tamaño pequeño. Cuando realizaron la comparación entre el polímero y los componentes por separado (PEG y PEI), el polímero mostró una disminución en la citotoxicidad, además de un aumento en la transferencia de genes.

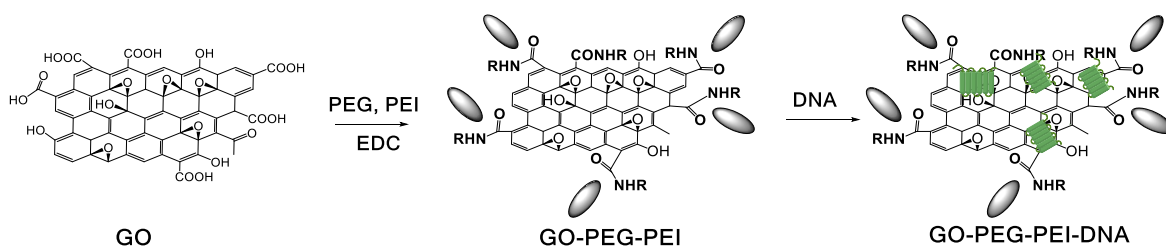


Figura 6. Ruta de síntesis usada por Zhuang Liu y colaboradores para la funcionalización de GO con PEG, PEI y ADN. Imagen modificada de referencia [23]

1.1.3.2. Funcionalización de los grupos hidroxilo:

La modificación del GO por medio de reacciones con los grupos hidroxilos ocurre de manera similar que con los grupos COOH. Este tipo de reacciones pueden ser llevadas a cabo mediante acoplamiento con carbodiimidas, donde el grupo hidroxilo del nanomaterial actúa como nucleófilo. El grupo de Shifeng Hou reportó la modificación química de GO con ácido N-(trimetoxisililpropil)etilendiamino triacético (EDTA-Silano), la reacción fue llevada a cabo en etanol, mezclando GO con EDTA-Silano, calentando a 60° y baño ultrasónico por 12 horas, después la reacción fue lavada con metanol y agua. La película de GO-silano obtenida presentó buena conductividad eléctrica además de buena dispersión en agua.^[24]

1.1.3.3. Funcionalización de los grupos epóxido:

La funcionalización de los grupos epóxido puede llevarse a cabo aprovechando su reactividad (tensión anular), para lograr así la apertura del anillo;^[25] para este fin, el ataque nucleofílico al carbono α por medio de aminas ha sido una estrategia utilizada en la química de NMC (Figura



5.VIII). En un reciente reporte por Saptal y colaboradores, se funcionalizó GO con aminas mediante el uso de 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), la reacción fue llevada a cabo mediante el reflujo de APTM con GO (disuelto en etanol). El tratamiento de la reacción se llevó a cabo mediante procesos de filtración, lavado y secado; el material obtenido fue probado como catalizador en la oxidación química de CO_2 .^[26]

1.1.4. Papel de óxido de grafeno:

Gracias a la naturaleza hidrófila del GO es posible dispersarlo fácilmente en agua y obtener una solución estable del material, la cual está formada de hojas individuales de GO dispersadas. Esta propiedad hace que sea posible ensamblar un material macroscópico nanoestructurado que es conocido como papel de óxido de grafeno (PGO) (Figura 7).^[27] El papel puede ser obtenido fácilmente mediante evaporación simple de las soluciones de GO, por medio de procesos de *spin-coating* o filtración direccional en las cuales se realiza el depósito de materiales multicapa partiendo de GO en solución, después del secado el PGO puede tener un espesor entre 1 a 30 μm . El papel de GO tiene las propiedades principales del GO a escala nanométrica, sin embargo a escala macroscópica, diferentes estudios han demostrado que este material tiene mejores propiedades mecánicas que el papel obtenido de nanotubos de carbono (*Buckypaper*),^[28] también debido a que está formado por hojas apiladas de GO permite que este papel tenga una gran área superficial la cual puede ser modificada y posteriormente utilizada para fabricar diferentes sensores,^[29] celdas de combustible^[30] y filtros químicos.^[31] Adicionalmente, teniendo en cuenta que el PGO está formado por hojas apiladas de GO, es posible encontrar los mismos grupos funcionales oxigenados en la estructura, siendo posible realizar los mismos procedimientos de funcionalización utilizados para óxido de grafeno.



Figura 7. Papel de óxido de grafeno obtenido.



1.1.5. Aplicaciones del GO:

Las aplicaciones del GO tanto en polvo como en papel son muy diversas, en la actualidad diferentes dispositivos electrónicos han sido diseñados a partir de este material, el grupo de Junhong Chen reportó el uso de GO reducido en el desarrollo de un sensor de gases, el sensor presentó una buena respuesta en la detección de NO_2 y NH_3 diluidos en aire, cuando se utilizó GO en el canal conductor.^[32] En el año 2010, Yong Liu y colaboradores reportaron el ensamble de un sensor de glucosa biocompatible, éste fue producido mediante la funcionalización covalente de los grupos carboxilo del GO con las aminas de la glucosa oxidada.^[33] También, el GO ha sido utilizado en el campo de la purificación de agua, donde se ha encontrado que los grupos funcionales oxigenados funcionan como sitios activos para atrapar iones Cu (II) .^[34] Asimismo, el PGO presenta una mayor capacidad de absorción de iones de Cd(II) , Co(II) , Au(III) , Pd (II) y Pt (IV) gracias a su estabilidad estructural.^[35] El GO es utilizado también en el diseño de supercapacitores, dispositivos de almacenamiento, conversión de energía y diferentes aplicaciones biomédicas.^[36, 37]

1.2. Nanodiamante (ND):

Las nanopartículas de diamante o nanodiamante pueden ser encontradas en el espacio exterior principalmente en los meteoritos y las nebulosas. Sin embargo, fueron producidos por primera vez por el grupo de Danilenko en los años sesenta como parte de las investigaciones dedicadas a los materiales superduros;^[38] fue hasta el final de los años noventa cuando emergieron una significativa cantidad de reportes sobre el estudio de este material.^[39] El método más común de síntesis del ND, es por medio de detonación de alguna fuente rica en carbono, como el grafito, la cual es mezclada con explosivos como el TNT (trinitrotolueno) y sometida a presiones y temperaturas elevadas dando como resultado un material a escala nanométrica (2-6nm). Como se muestra en la Figura 8, estas nanopartículas se componen de un núcleo de átomos de carbono tipo diamante con hibridación sp^3 , este núcleo se encuentra recubierto por un “cascarón” tipo fullereno constituido de átomos de carbono sp^2 los cuales a su vez son estabilizados por medio de enlaces sp^3 con grupos funcionales oxigenados como se muestra en la Figura 8.^[40]



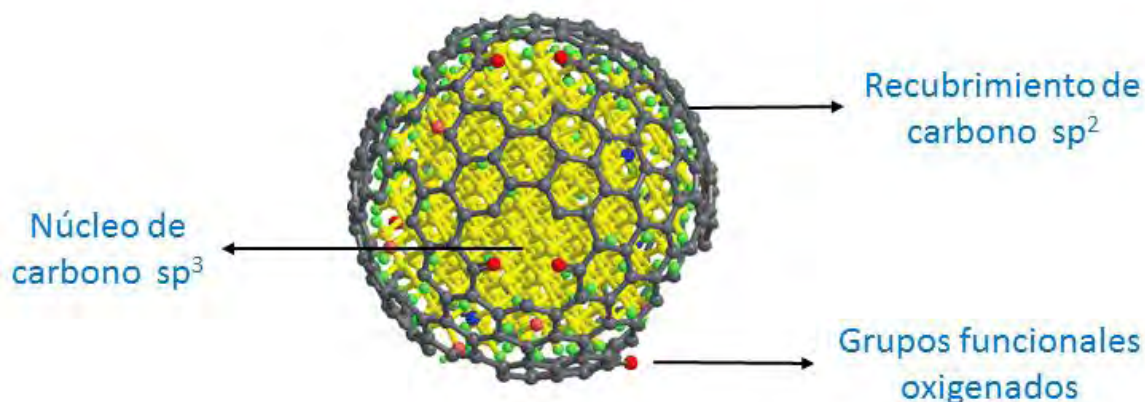


Figura 8. Estructura de partículas de nanodiamante después del proceso de purificación. Imagen modificada de referencia [41].

1.2.1. Propiedades del ND:

La morfología y las propiedades físico-químicas del nanodiamante han sido ampliamente estudiadas por medio de técnicas microscópicas y espectroscópicas. La caracterización microscópica ha mostrado que el ND sintetizado por detonación se encuentra en forma esférica con un núcleo tipo diamante bien ordenado y con un tamaño de partícula de entre 2 y 10 nm (Figura 9a). La estructura cristalina ha sido estudiada por medio de difracción de rayos X, encontrando que este material posee una red cristalina cúbica con defectos estructurales, principalmente átomos de nitrógeno introducidos en la red desde la síntesis.^[42] También es conocido que existen en la estructura algunos centros vacantes de nitrógeno que le dan al material propiedades fluorescentes.^[43] La superficie del ND está compuesta por diferentes grupos funcionales oxigenados, donde predominan los grupos carboxílicos e hidroxilos.^[44] El hecho de que se presenten estos grupos en la superficie contribuye fuertemente a la aglomeración de las partículas debido a la formación de puentes de hidrógeno; estos aglomerados pueden llegar a alcanzar tamaños de hasta algunos micrómetros (Figura 9b).^[40] El nanodiamante presenta la dureza característica del carbono sp^3 , sin embargo, cuando el ND se encuentra aglomerado, debido a que está formado por partículas nanométricas esta propiedad es menor que la del diamante. Por otra parte, observando el núcleo de ND, éste conserva las características principales del diamante como son la dureza, la elasticidad y la resistencia al desgaste.^[45]



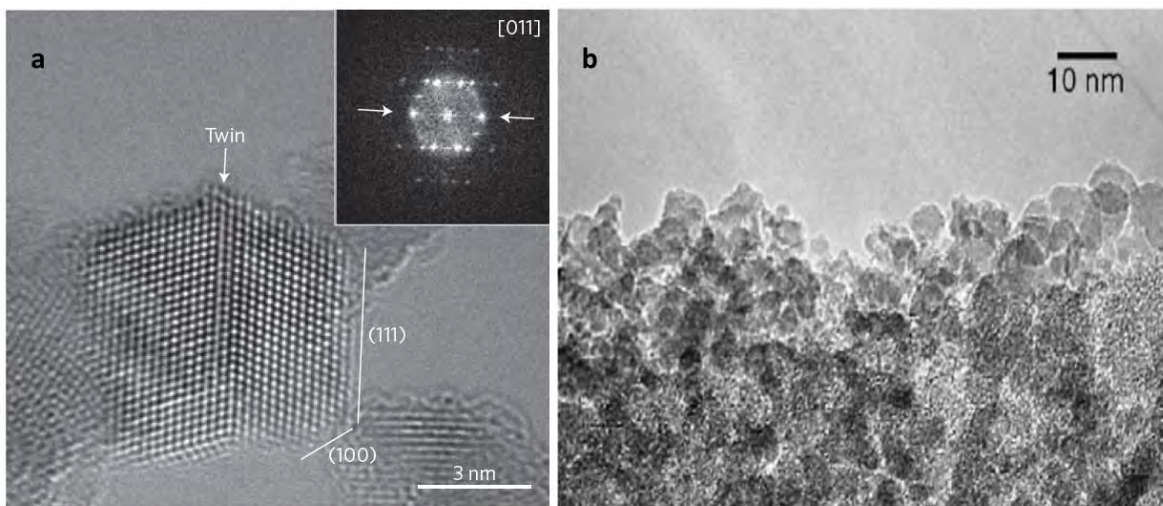


Figura 9. Micrografía HR-TEM de una partícula de nanodiamante con un núcleo definido de carbono sp^3 . Tomado de referencia [46] b) Micrografía TEM de agregados primarios de ND. Imagen tomada de referencia [47].

1.2.2. Reactividad y funcionalización de ND:

La reactividad del material está basada en la riqueza de grupos funcionales en su superficie, estos grupos varían dependiendo del método de síntesis del ND. Por ejemplo, el método de detonación y la posterior purificación con ácidos fuertes, los grupos funcionales encontrados más comúnmente carboxílicos y los hidroxilos.^[44] Ahora, conociendo los grupos funcionales, se pueden llevar a cabo un gran número de reacciones químicas con el fin de modificar la superficie del material sin alterar el núcleo y por consiguiente sin alterar las propiedades tipo diamante. La modificación de la estructura se hace con el fin de introducir diferentes especies químicas las cuales pueden promover la desagregación de las partículas y por consiguiente ampliar el rango de aplicación del ND.

Los procedimientos más comunes son por ejemplo, el tratamiento de ND con plasma de hidrógeno utilizando microondas y a temperaturas de 700°C el cual reduce completamente los grupos COOH produciendo nanodiamante hidrogenado.^[48] Por otra parte, el tratamiento con cloruro de tionilo permite la generación de cloruros de acilo que son fácilmente atacados por nucleófilos como las aminas formando amidas, las cuales son útiles para su uso en otro tipo de reacciones como es el anclaje de moléculas biológicas (proteínas, ADN entre otras).^[49] También



es posible llevar a cabo reacciones de esterificación en la superficie del ND que permiten mejorar la dispersión en disolventes orgánicos (Figura 10).^[40]

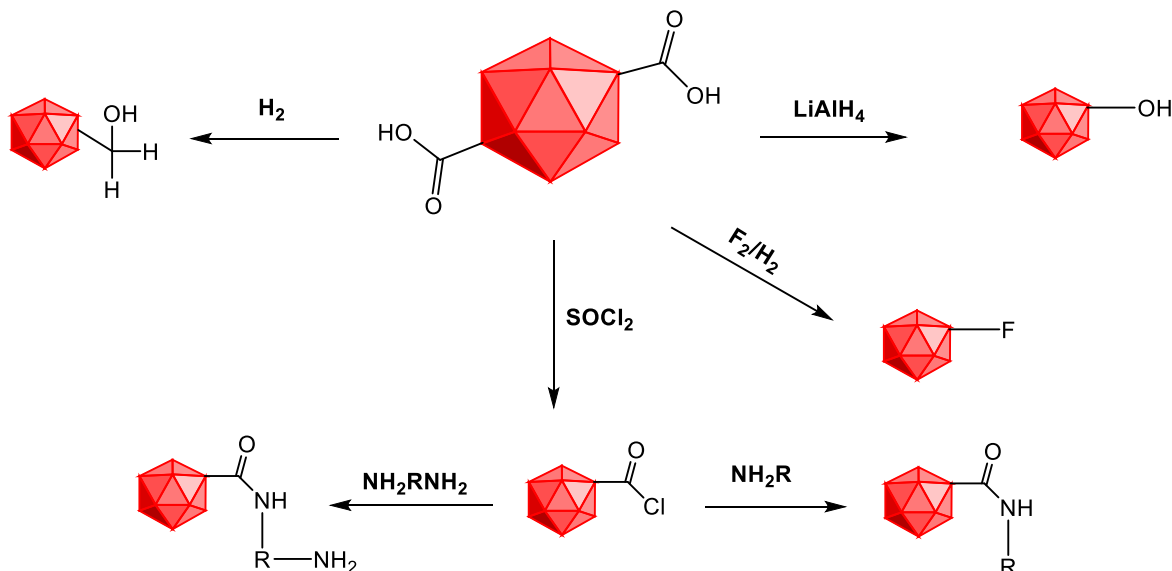


Figura 10. Modificación química de la superficie de nanodiamante e introducción de diferentes grupos funcionales en la estructura.

1.2.3. Aplicaciones del ND:

Debido a las diferentes propiedades que este material posee, el rango de aplicaciones es muy amplio; el nanodiamante prístino existe en grandes aglomerados que son utilizados en tribología encontrándose buenos resultados en el pulido y acabado de superficies.^[50] A su vez, las estabildades térmicas y mecánicas del material, además de la riqueza de grupos funcionales de la superficie hacen que el nanodiamante sea un buen candidato para la formación de compositos.^[51] Una de las aplicaciones más importantes se da en el área biológica, gracias a su tamaño nanométrico, baja toxicidad y buena dispersión en agua, que expanden la posibilidad de investigar la biocompatibilidad del ND para ser utilizado como transportador de fármacos. Además, se ha investigado su uso también como soporte en la ingeniería y crecimiento de tejidos.^[52] Como se mencionó anteriormente, el ND tiene propiedades fluorescentes por lo cual es posible utilizarlos para la generación de imágenes de diagnóstico.

Diversos grupos de investigación han dedicado sus estudios a la modificación química de la superficie tanto de óxido de grafeno como de nanodiamante; la mayoría de estos reportes utilizan



metodologías que son llevadas a cabo en varios pasos de reacción, empleando reactivos altamente tóxicos. Además, estos procesos requieren de largos tiempos y tratamientos para el lavado y purificación de los materiales. Esta problemática hace necesaria la búsqueda de nuevas rutas de funcionalización que sean responsables con el medio ambiente para la obtención de nanomateriales de carbono híbridos.

1.3. Química verde y rutas de funcionalización desarrolladas en el grupo de investigación.

La exploración de la química covalente dedicada al óxido de grafeno y nanodiamante, es un paso indispensable para el desarrollo de materiales híbridos que incluyan nuevas y mejoradas propiedades para llevar estos materiales al desarrollo de diferentes aplicaciones como son, los sistemas para la liberación de fármacos, materiales compuestos, sensores, nanocatálisis, entre otras. Se entiende como modificación química el cambio intencional de la naturaleza química con el fin de ajustar o modular las propiedades químicas, físicas y mecánicas de los materiales. En nuestro caso en particular, esta modificación puede ser realizada mediante la introducción de nuevos grupos funcionales en la superficie del nanodiamante y los planos basales y bordes de las hojas de grafeno. Desafortunadamente, como cualquier otro procedimiento químico, la producción de nanomateriales híbridos contribuye a la contaminación debida a los altos volúmenes de disolvente demandados, los tiempos de reacción excesivos, generando desechos tóxicos en gran cantidad. Es por esto, que en los últimos años los estudios dedicados a los procesos químicos amigables con el medio ambiente han atraído la atención de la comunidad científica; debido a que es necesario desarrollar rutas de síntesis que no empleen grandes cantidades de disolventes, agentes químicos tóxicos y que no requieran de purificaciones difíciles.

En nuestro grupo de investigación se ha desarrollado una técnica en fase de gas, libre de disolventes y en un solo paso, basada en la activación térmica, la cual ha sido utilizada para la funcionalización de nanotubos de carbono y fullerenos con diferentes moléculas.^[53, 54] Aplicando esta técnica, Basiuk et. al., reportaron la aminación directa de nanotubos de carbono (NTC) con aminas alifáticas de cadena larga, la modificación de los nanotubos de carbono se llevó a cabo en un solo paso y el método aplicado fue eficiente, obteniéndose NTC con solubilidad y morfología diferentes (Figura 11).^[55] También, por medio de este método, se ha realizado la funcionalización no covalente de NTC con compuestos macrocíclicos tipo tetraaza.^[56] Por



último, se logró demostrar que la técnica es aplicable a la funcionalización de papel de nanotubos de carbono conocido como “Buckypaper”, logrando realizar la modificación con aminas aromáticas y alifáticas aplicando la misma metodología descrita.^[57]

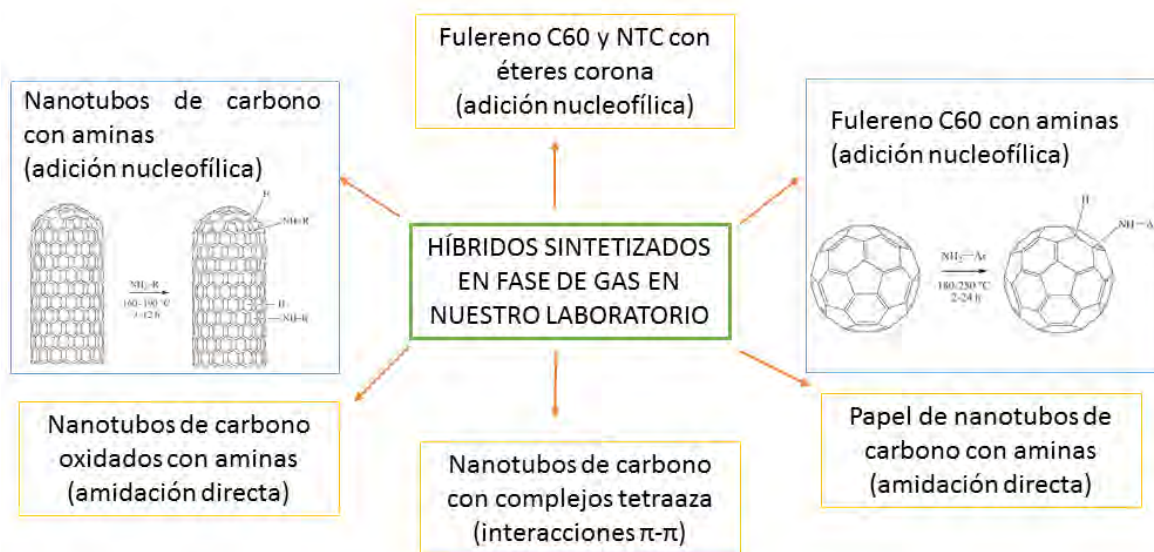


Figura 11. Principales híbridos basados en nanomateriales de carbono sintetizados por la técnica en fase de gas.

Por lo tanto, hasta el momento se han modificado tres nanomateriales de carbono aplicando esta técnica, fulerenos, nanotubos de carbono y nanodiamante. Actualmente, la aplicación de este tipo de técnicas para la funcionalización de grafeno y óxido de grafeno ha sido inexplorada.

Una de las ventajas de la técnica en fase de gas, es que puede ser considerada como amigable con el medio ambiente debido a que se acerca hacia la definición de química verde y cumple al menos cuatro principios. La definición de química verde expresa que es necesaria la búsqueda de formas creativas e innovadoras para reducir los residuos, conservar la energía, y reemplazar el uso de sustancias peligrosas. Por lo tanto, por medio de la técnica en fase de gas, se evita el uso de agentes como el SOCl_2 y las carbodiimidas, además de ser libre de disolventes. También el hecho de no ser necesario ninguna metodología adicional para la purificación y lavado de las reacciones. Los 12 principios de la química verde son enlistados en la Figura 12, la técnica de funcionalización en fase de gas cumple con los principios uno, dos, tres y seis principalmente. También es importante mencionar que la técnica es sencilla y permite obtener materiales híbridos



en tiempos cortos de síntesis además de que no contienen contaminación de agentes químicos adicionales



Figura 12. Representación de los doce principios de la química verde.

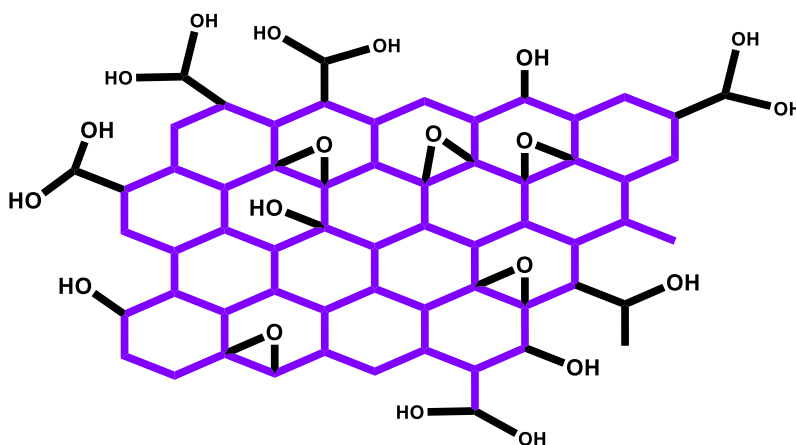
En el presente trabajo, se propone evaluar la versatilidad de la técnica de funcionalización en fase gas además de la implementación de una técnica sencilla en fase líquida. Es por esto, que se valorará el uso de estas técnicas en la funcionalización de ND y GO con aminas de diferente estructura, debido a que, aunque ambos materiales presenten una morfología estructural diferente, ambos contienen grupos funcionales similares en su superficie. Por lo tanto, las mismas reacciones de funcionalización pueden ser aplicadas con el fin de estudiar el comportamiento de estos.





CAPÍTULO I

FUNCIONALIZACIÓN LIBRE DE DISOLVENTES DE ÓXIDO DE GRAFENO Y NANODIAMANTE CON AMINAS



1. INTRODUCCIÓN

Conociendo las propiedades principales y la estructura del GO y el ND, es de resaltar la importancia de la investigación dedicada a su funcionalización covalente (y no covalente) para la obtención de materiales híbridos.¹ Ya que a través de las modificaciones químicas y morfológicas realizadas en los híbridos, es posible modular sus propiedades con el fin de llevar estos materiales a aplicaciones como liberación de fármacos, materiales compuestos, nanocatálisis y sensores.^{[40,}

58]

La presencia de grupos funcionales semejantes en los dos materiales estructuralmente diferentes GO y ND, hace posible aplicar estrategias de funcionalización similares. Para esto, existen un gran número de compuestos posibles para la modificación estructural de estos nanomateriales. Sin embargo, la introducción de grupos amino en la estructura de GO y ND da como resultado materiales que pueden ser utilizados en diferentes aplicaciones biomédicas debido a las fuertes interacciones electrostáticas entre los grupo amino y los componentes biológicos; por lo tanto, se puede dar una inmovilización estable de este tipo de componentes en la estructura de los NMC.^[59]

Como se mencionó previamente, la ruta principal de funcionalización con aminas consiste en su reacción con los grupos carboxilo de los nanomateriales, principalmente mediante la activación con cloruro de tionilo. Un ejemplo de este método de reacción fue reportado por Shanmugaraj et. al.^[21] en el cual se preparó GO funcionalizado con decilamina, hexadecilamina y octadecilamina; para este fin, el GO fue mezclado con SOCl_2 y calentado a 70°C por 24 horas, posteriormente las aminas fueron adicionadas, la reacción se mantuvo en calentamiento por 2 horas adicionales (Figura 13a). Después de la reacción, el exceso de amina fue lavado varias veces con etanol, seguido de filtración del sólido y éste fue lavado varias veces con etanol para purificar el material obtenido. También, Navaee y colaboradores^[60] reportaron la síntesis de GO con aminas mediante la reacción de Bucherer, la cual utiliza GO, amoniaco y bisulfito de sodio como catalizador como se muestra en la Figura 13b, la reacción fue catalizada por bisulfito de sodio. La reacción se llevó a cabo en un tubo de autoclave a 170°C , el material resultante se lavó y se centrifugó tres veces y se re-dispersó en agua para eliminar el catalizador y el amoniaco sin

¹ Material híbrido: Se llaman materiales híbridos a aquellos compuestos por materiales de distinta naturaleza, por ejemplo, orgánica e inorgánica; sin embargo para los fines de este proyecto se conoce como material híbrido a las nanopartículas cuyas superficies han sido modificadas químicamente.



reaccionar. Las muestras obtenidas mostraron buena actividad catalítica para la reducción de oxígeno.

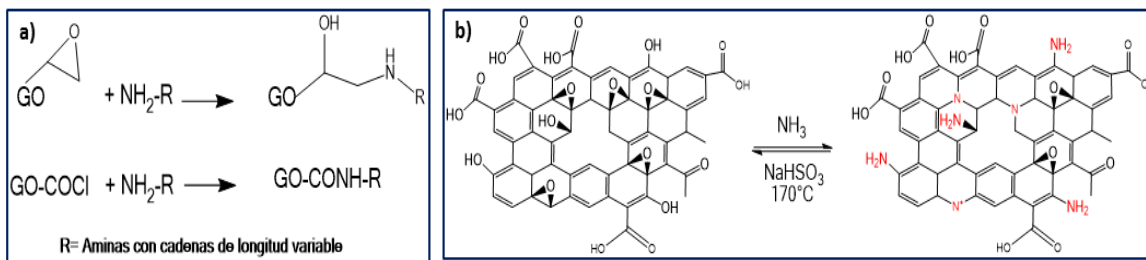


Figura 13. a) Ruta propuesta por Shanmugharaj para la funcionalización de GO con aminas. Figura modificada de referencia [21] b) Ruta de reacción entre GO y amoníaco propuesta por Navaee y Salim. Figura modificada de referencia [60].

En el caso de las reacciones utilizadas para ND: El grupo de Gogotsi ^[61] realizó la funcionalización de ND con octadecilamina (ODA) por medio de reflujo de ND con un exceso de $SOCl_2$ adicionando N,N-dimetilformamida como catalizador de la reacción a $70^\circ C$ por 24 horas, seguida de agitación con ODA a $90-100^\circ C$ por 96 horas. El protocolo incluye la separación, lavado y secado del ND con grupos cloruro de acilo seguido de la reacción con ODA (Figura 14). Posteriormente, el exceso de ODA fue removido por lavado con metanol anhidro de 4 a 5 veces, para después llevarse a cabo una extracción con metanol caliente en un aparato Soxhlet. El material híbrido purificado fue dispersado en cloroformo y presentó propiedades fluorescentes las cuales son útiles para aplicaciones ópticas.

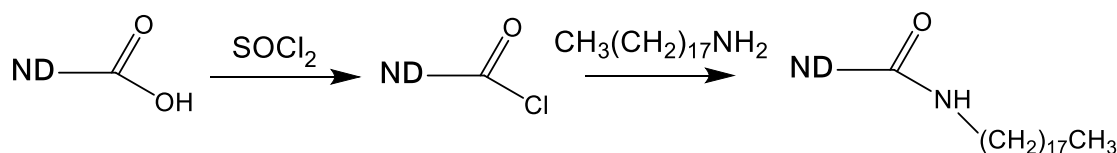


Figura 14. Ruta de funcionalización de ND con ODA propuesta por Gogotsi. Figura modificada de referencia [61].

De lo antes mencionado, se puede resaltar que las rutas convencionales para la funcionalización de ND y GO con aminas son usualmente llevadas a cabo en disolventes orgánicos con el uso de reactivos químicos auxiliares. Por lo cual, es inevitable el uso de procedimientos complementarios como ultrasonido, filtración, lavado y secado, lo que incrementa el costo de los materiales además de tener como consecuencia la generación excesiva de desechos químicos.



Es por esto, que en este capítulo se propone utilizar y evaluar la eficiencia de una ruta alternativa de síntesis “*one-pot*” y libre de disolventes para la amidación directa de los grupos COOH presentes en ND y GO con una amina alifática octadecilamina (ODA) y dos aminas aromáticas 2-aminofluoreno (AF) y 1-aminopireno (AP). Se prevé que la formación del enlace amida sea mediada por la activación térmica de los grupos COOH; el uso de temperatura, permite adicionalmente remover del material las moléculas de amina sin reaccionar.

2. OBJETIVOS

2.1. *Objetivo general*

Obtener materiales híbridos nanoestructurados con base en nanodiamante y óxido de grafeno, con aminas de diferente estructura y aplicando técnicas de funcionalización ecológicamente amigables.

2.2. *Objetivos específicos*

- Funcionalizar de manera covalente GO con una amina alifática octadecilamina (ODA) y dos aminas aromáticas 2-aminofluoreno (AF) y 1-aminopireno (AP), a través de activación térmica de los grupos oxigenados, por medio de una técnica en fase de gas y libre de disolventes.
- Funcionalizar covalentemente ND con una amina alifática octadecilamina (ODA) y dos aminas aromáticas 2-aminofluoreno (AF) y 1-aminopireno (AP), mediante la activación térmica de los grupos carboxílicos presentes en ND, generando el enlace amida correspondiente mediante una técnica en fase de gas y libre de disolventes.
- Caracterizar los materiales híbridos obtenidos por técnicas espectroscópicas y microscópicas.



3. MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales y las técnicas de caracterización aplicadas al presente capítulo se encuentran en el anexo II.

3.1. Procedimiento de funcionalización:

Para la funcionalización covalente de ND y GO se utilizó un procedimiento previamente estandarizado en el grupo de investigación.^[62, 63] Este procedimiento fue llevado a cabo en un reactor de vidrio Pyrex, en el cual, el polvo de ND o GO y las diferentes aminas (en una relación 1:1 en peso y mezcladas mecánicamente). Se pesaron 50 mg de nanomaterial de carbono y 50 mg de amina y se introdujeron en el reactor. La estructura de las aminas utilizadas es representada en la Figura 15

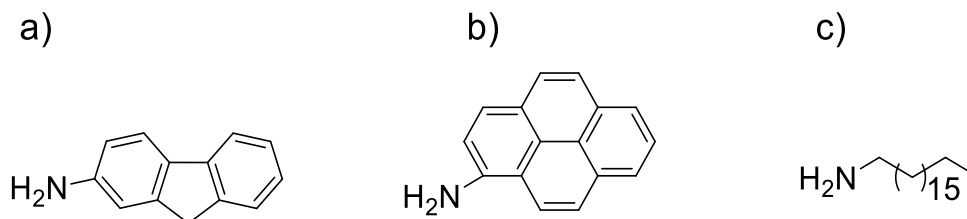


Figura 15. Estructuras químicas de 2-aminofluoreno (AF) (a), 1-aminopireno (AP) (b) y 1-octadecilamina (ODA).

Como tratamiento previo a la reacción, los componentes mezclados fueron desgasificados por 1 hora a 100°C con vacío dinámico (cercano a 10⁻² Torr). Después, el reactor fue calentado a 180°C con vacío intermitente² por 2 horas para la funcionalización con AP y AF, y a 150°C con el reactor cerrado al vacío para ODA por 2 horas. Durante este tiempo, las aminas son sublimadas (evaporadas) lo que hace que puedan penetrar y estar en contacto con los materiales, realizándose así los enlaces químicos esperados. Una vez completada la reacción, el exceso de amina, la cual se condensa en las paredes del reactor, fue removida a vacío dinámico por 1 hora

² Vacío intermitente se refiere a que la llave de paso entre el reactor y la bomba de vacío fue abierta cada 20 minutos para ayudar a llevar las aminas aromáticas a fase de gas.



calentando a 150°C. Las muestras obtenidas fueron identificadas como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Muestras obtenidas después de la modificación química de GO y ND con aminas

NMC/amina	2-aminofluoreno (AF)	1-aminopireno (AP)	1-Octadecilamina (ODA)
GO	GO+AP	GO+AF	GO+ODA
ND	ND+AP	ND+AF	ND+ODA



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

A continuación, se muestran los resultados para la obtención de materiales híbridos por medio de amidación directa de grupos COOH presentes en GO y ND con aminas de diferente estructura como está representado en la Figura 16.

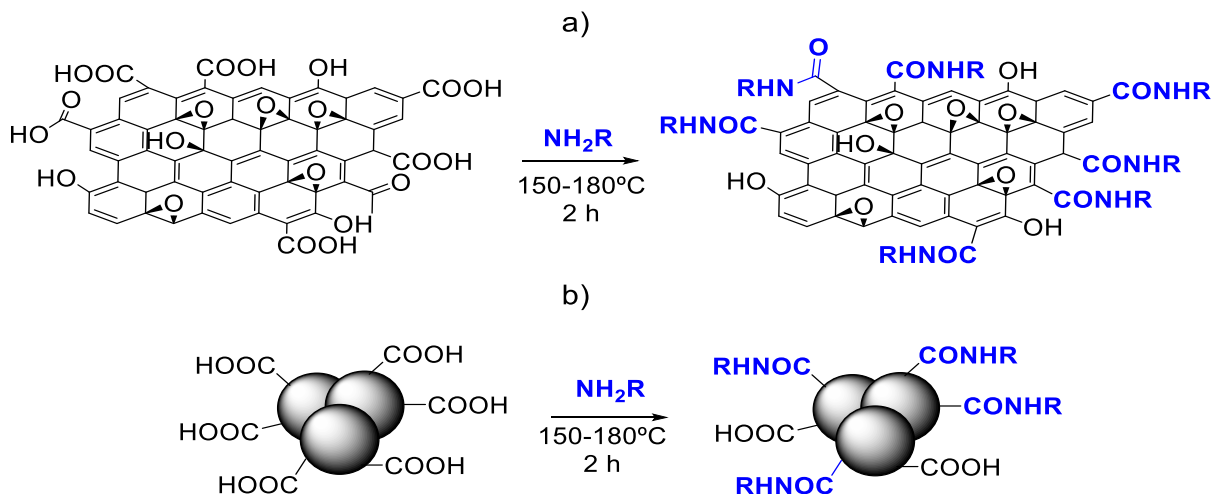


Figura 16. Esquema general sugerido para la amidación de los grupos COOH of GO (a) and ND (b). R= alquilo o arilo.

4.1. Funcionalización de óxido de grafeno con aminas

Con el fin de observar los cambios en la estructura química del GO, se realizó una prueba de dispersión en agua e isopropanol, comparando las muestras antes y después de la funcionalización. Además, se realizó un seguimiento periódico tomando fotografías una vez terminado el tratamiento en baño ultrasónico y 24 horas después. Los resultados relevantes son presentados en la Figura 17.

Como se puede observar, GO prístino presentó buena dispersión en agua e isopropanol, esto debido al gran número de grupos oxigenados presentes en sus hojas, dando como resultado una solución color café. La dispersión acuosa de GO permaneció sin precipitar (dispersión estable) hasta después de 48 horas. Al observar las muestras funcionalizadas (GO+AF, GO+AP y



GO+ODA), no se observó dispersión y estas precipitaron completamente en agua lo cual puede ser atribuido a la introducción de grupos hidrófobos provenientes de las aminas de partida.

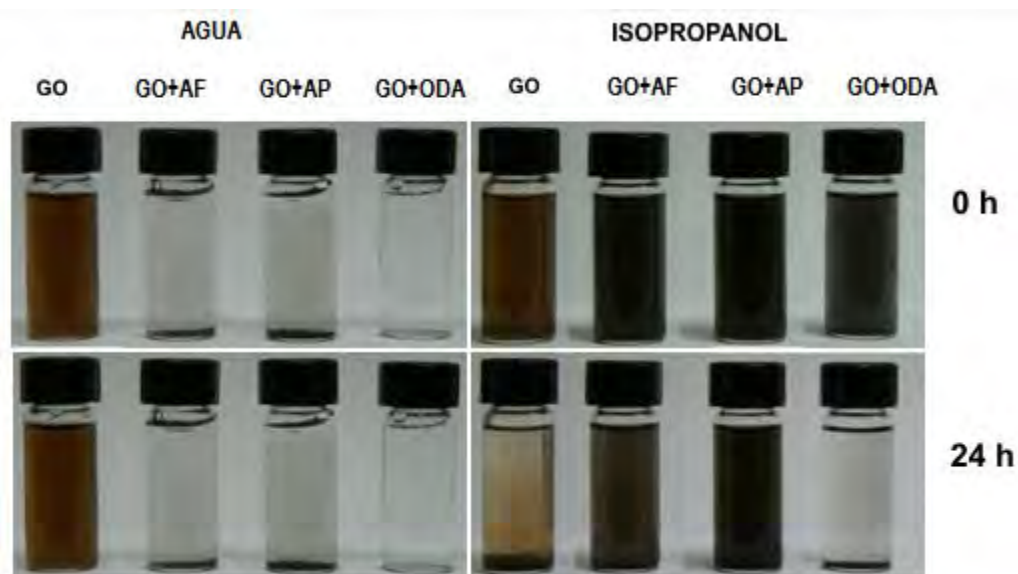


Figura 17. Prueba de dispersión (1mg de muestra por 2 mL de disolvente) en agua e isopropanol para las muestras de GO antes y después de la funcionalización con aminas. Las imágenes fueron tomadas a 0 y 24 horas después de tratamiento en baño ultrasónico.

Por otra parte, todas las muestras formaron dispersiones en isopropanol, 24 horas después, GO prístino y GO+ODA precipitan en mayor proporción en comparación con GO+AP y GO+AF, las cuales permanecen en dispersión estable 24 horas después del tratamiento con baño ultrasónico. El GO precipita debido a su menor afinidad con el isopropanol comparada con el agua, mientras que la cadena alifática (C_{18}) de la muestra GO+ODA disminuye su afinidad a los solventes polares. Las aminas aromáticas AF y AP presentan mejores interacciones con el disolvente orgánico en comparación con ODA, por lo que se observa menor precipitación.

Por medio de diferentes técnicas espectroscópicas (FT-IR, Raman, UV-Vis y XPS), se buscó información más detallada de la composición química de las muestras de GO. La comparación de los espectros Raman es presentada en la Figura 18. Antes del tratamiento con aminas, GO presenta un comportamiento típico como es la prominente banda D ubicada en 1338 cm^{-1} que corresponde a los enlaces sp^3 causados por los defectos introducidos en la red de grafeno por los grupos oxigenados y la banda G ubicada en 1575 cm^{-1} la cual es atribuida a la red de carbono sp^2 .^[64] En general, no se observan cambios significativos en los espectros de las muestras



funcionalizadas, sin embargo, un leve corrimiento de la banda G de 1575 cm^{-1} a 1555 , 1565 y 1555 cm^{-1} para GO+AF, GO+AP y GO+ODA, respectivamente, fue observado. Este puede ser atribuido a la introducción del grupo funcional amina en las hojas de GO.

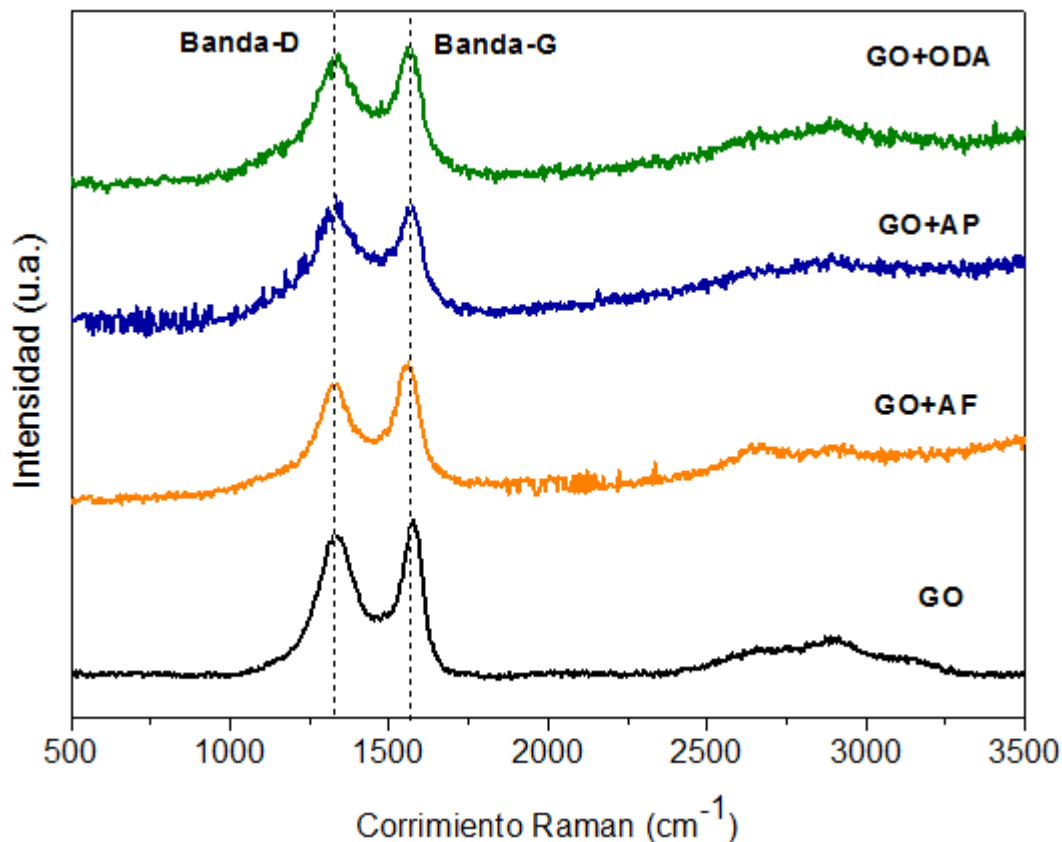


Figura 18. Espectros Raman de GO antes y después de la funcionalización con aminas.

La relación entre la intensidad de las bandas D y G (I_D/I_G) sirve como una medida de los defectos presentes en la red, esta relación solo aumentó desde 0.91 para GO prístino a 0.95 para todas las muestras tratadas con aminas, evidenciando que la modificación química no introdujo más defectos en la red. Por consiguiente, después de la funcionalización se preservaron las propiedades estructurales básicas de GO. También, se encontró la disminución en la intensidad de los sobretonos 2D y D+D' en el espectro de GO prístino en 2655 y 2900 cm^{-1} respectivamente, posterior a la funcionalización.

Los espectros FT-IR de GO antes y después de la funcionalización son mostrados en la Figura 19. Se presentan cambios importantes debido a la amidación del GO. El GO antes de la



funcionalización, presenta bandas típicas que corresponden a los grupos funcionales oxigenados en 1726 cm^{-1} , debidas a la vibración de estiramiento del C=O de grupos carboxilos.

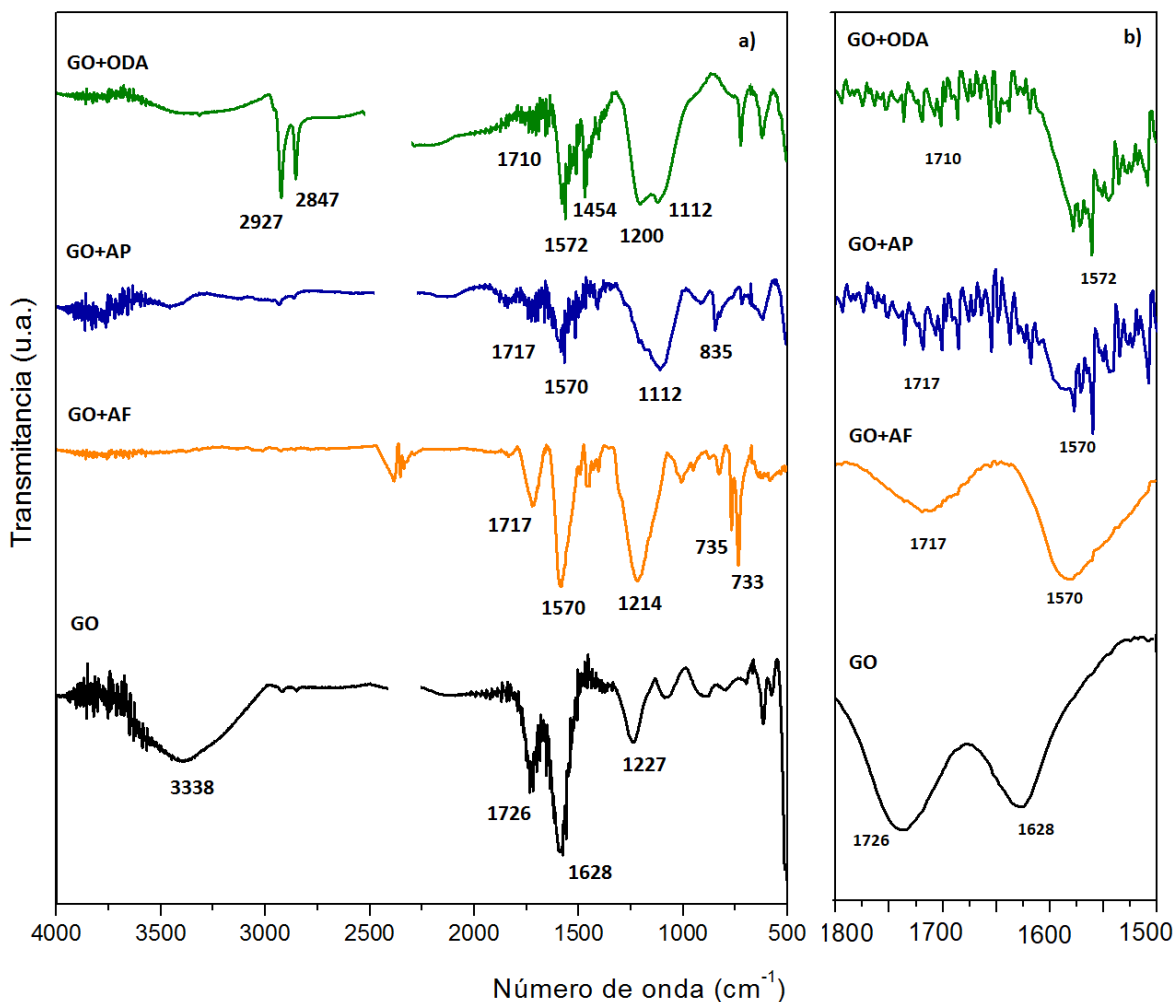


Figura 19. Espectros FTIR a) antes y después de la funcionalización de GO con aminas y b) ampliación de la zona entre 1500 a 1800 cm^{-1}

También se observa una banda intensa debida a los grupos epóxido ubicada en 1227 cm^{-1} , y una banda amplia debida a las vibraciones de estiramiento del O-H provenientes de los grupos carboxilo e hidroxilo en la red a 3338 cm^{-1} .^[26] El cambio más importante observado después de la reacción, es el decrecimiento en la intensidad de la banda $\nu_{\text{C=O}}$ del grupo carboxilo con respecto a la banda observada en esta misma zona para el GO prístino, seguido de la aparición de bandas de intensidad fuerte entre 1570 - 1580 cm^{-1} (Figura 19b). La formación del enlace amida (Figura



16a), podría dar como resultado la formación de dos bandas parciales las cuales se pueden traslapar, la primera es la banda “amida I” ($\nu_{C=O}$) y la segunda la banda “amida II” (δ_{NH}) las cuales son generalmente observadas entre $1600-1660\text{ cm}^{-1}$ y $1520-1580\text{ cm}^{-1}$ respectivamente.^[57] El hecho de que los modos de vibración en esta región no se puedan resolver claramente (vibraciones centradas entre $1570-1580\text{ cm}^{-1}$) se debe a la presencia de grupos diferentes al grupo amida que enmascaran la vibración “amida I”; una posible explicación es que AF, AP y ODA pueden estar enlazados covalentemente no solo a los grupos COOH, sino también a los grupos epóxido. Para la muestra GO+ODA es posible observar los modos de estiramiento de C-H en 2847 y 2927 cm^{-1} correspondientes a la cadena alifática. Para la muestra GO+AP las bandas asociadas a las vibraciones de estiramiento de C-H (en este caso aromáticos) se ubican en $2900-3100\text{ cm}^{-1}$. Para el caso de GO+AF y GO+AP se encontraron señales fuertes dentro de la región de $700-1300\text{ cm}^{-1}$ que son características de las vibraciones de estiramiento C-C de los anillos aromáticos de AF y AP.

Posteriormente, con el fin de evaluar el grado de funcionalización y observar los posibles cambios en la estabilidad térmica del GO, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) (Figura 20). Como era de esperarse y de acuerdo a los reportes, la curva TGA de GO antes de la funcionalización presenta tres pérdidas de peso principales.^[18] La primera caída, cercana al 8% y ubicada alrededor de 120°C corresponde a las moléculas de agua adsorbidas en el GO. La segunda, cercana a 270°C (22% de peso) es asociada a la pirólisis de los grupos oxigenados, donde la descarboxilación es el mecanismo dominante. Finalmente, la tercera y mayor pérdida de peso (aproximadamente 75%) corresponde a la combustión de la red de grafeno la cual termina alrededor de 630°C . La reacción con aminas da lugar a importantes cambios en las curvas TGA: primero, ninguna de las muestras funcionalizadas presenta la primera pérdida de peso observada en el GO prístino (alrededor de 120°C); lo cual es consistente con el aumento de la hidrofobicidad que se observó en la prueba de dispersión (Figura 17). El contenido de aminas enlazadas covalentemente al GO fue estimado con base en la pérdida de peso entre 200 a 400°C , encontrando que fue de 5%, 12% y 33% para GO+AF, GO+AP y GO+ODA, respectivamente. Con este resultado, se puede concluir que la funcionalización fue más eficiente en el caso de la amina alifática ODA seguida de AP y AF. Asimismo, es posible observar un incremento en la estabilidad térmica de la red del nanomaterial debido a que la combustión de la red de grafeno



para GO+AF, GO+AP y GO+ODA se da en valores aproximados de 710, 730 y 680°C respectivamente, en comparación con 630°C para el material prístino.

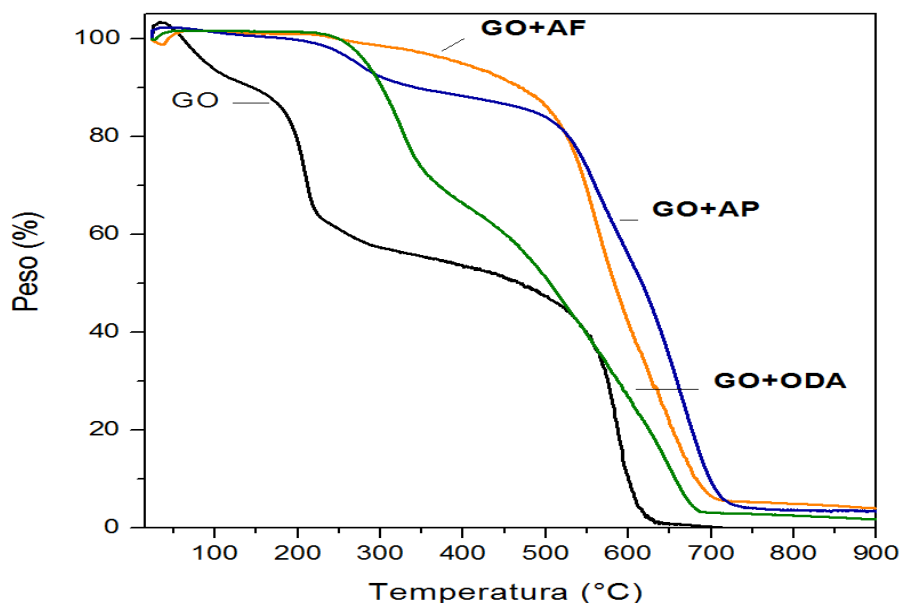


Figura 20. Curvas TGA antes y después de la funcionalización de GO con aminas.

Los espectros de absorción de UV-Visible, presentaron la aparición de los nuevos grupos funcionales introducidos en la estructura de GO después de la modificación química (Figura 21). El espectro de GO prístino exhibe una banda de absorción en 290 nm que se atribuye a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos C=O.^[65] Todos los espectros de los híbridos obtenidos presentan una absorción más alta en la región del UV cercano y para la muestra GO+AP se observa una ligera absorción en la región del espectro visible. La transición $n \rightarrow \pi^*$ muestra un desplazamiento hipsocrómico notable hacia 275-277 nm para GO+AF y GO+ODA respectivamente, mientras que para GO+AP no es posible distinguir este desplazamiento debido a que la absorción se traslapa con la fuerte absorción en la región de 220 a 420 nm que es asociada con las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del sistema aromático del AP.



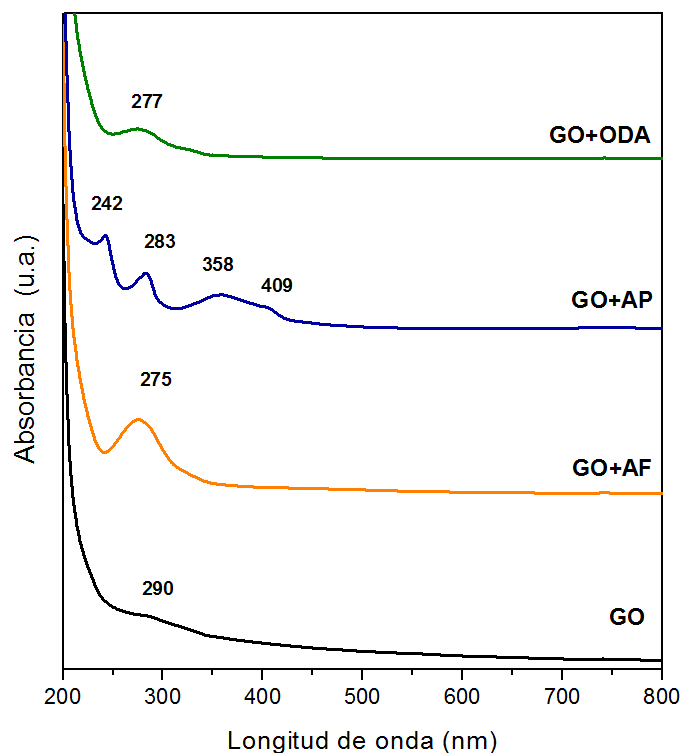


Figura 21. Espectros UV-Visible antes y después de la funcionalización de GO con aminas.

La naturaleza química de las muestras de GO fue evaluada a detalle por medio de análisis de XPS, los resultados obtenidos son presentados en la Figura 22. Como era de esperarse, tanto GO sin funcionalizar y los híbridos obtenidos después del tratamiento con aminas presentan los picos carbono (C 1s) y oxígeno (O 1s), sin embargo, en los espectros de los híbridos aparece una señal cercana a los 400 eV, la cual corresponde a nitrógeno (N1s). Realizando la deconvolución del pico C1s para GO prístino, se obtuvo como resultado los componentes típicos del GO con picos ubicados en energías de 289.2 eV (O-C=O de carboxilos), 286.9 eV (grupos epóxido) y 284.7 eV (enlaces C-C sp^2/sp^3).^[58, 66] Los cambios más importantes después de la funcionalización, fueron observados en el pico del C 1s. El pico asociado a los enlaces C-C se torna más intenso para los híbridos (aumento causado por la contribución de los enlaces C-C de las aminas), mientras que el pico del grupo carboxilo es difícil de detectar. Además, la intensidad del pico del grupo epóxido también decrece drásticamente; este resultado puede indicar que la adición del grupo amino en los grupos epóxido podría ser la ruta principal de la funcionalización covalente del GO, soportando lo observado por FTIR. Esta hipótesis es respaldada por el hecho de que al formar enlaces C-N en las amidas, se esperaría que se observara un pico en energías de enlace cercanas a 288.2 eV;^[67] este pico solo se observa para el C1s de GO+ODA, el cual fue el



híbrido que presentó una mayor cantidad de funcionalización determinada por TGA. No obstante, todas las muestras modificadas exhiben un nuevo componente ubicado en 285.6 eV correspondiente a los enlaces C-N probablemente relacionado con los grupos amino añadidos a los grupos epóxido.

A pesar de encontrar evidencia de que la funcionalización ocurre por medio de la apertura de los grupos epóxido, al realizar la deconvolución del pico N1s se observaron varias contribuciones; primero se encontró el componente ubicado entre 400.5-401.1 eV; también, los picos ubicados entre 399.2-399.6 eV los cuales son atribuidos a las moléculas de aminas secundarias provenientes de la adición a los grupos epóxido. Finalmente el último componente ubicado en 402.0 eV es evidente únicamente para GO+AF y es atribuido a los grupos NH₂ que forman sales con los grupos COOH, formando enlaces amida.^[67]

El análisis del pico O1s se realizó de una forma más modesta. El análisis del pico O1s se realizó de una forma más modesta, debido a que los reportes para la asignación de las energías correspondientes a los grupos funcionales oxigenados del GO no son claros al respecto.^[64] Existen diferentes motivos para este problema; primero el GO posee en la estructura una gran variedad de grupos oxigenados los cuales están presentes en la contribución que forma el pico O1s y segundo es posible que exista una contaminación con el oxígeno atmosférico. Por esta razón, no se realizó una deconvolución detallada de la región ubicada entre 531 y 533 eV. Como alternativa, se buscaron las diferencias relacionadas al tratamiento con aminas. La diferencia más evidente es la aparición de un nuevo componente ubicado entre 533.5-533.7 eV debido a los átomos de oxígeno en los grupos hidroxilos,^[64, 68] que son formados en la apertura de los epóxidos causada por el ataque nucleofílico con aminas. Esta contribución es mayor para las muestras GO+ODA y GO+AP, lo que se debe al mayor grado de funcionalización para estos dos híbridos. Por otra parte, la señal relacionada con los átomos de oxígeno en los grupos amida debe estar ubicada en la región de 531-533 eV pero la interpretación en esta región es muy compleja.



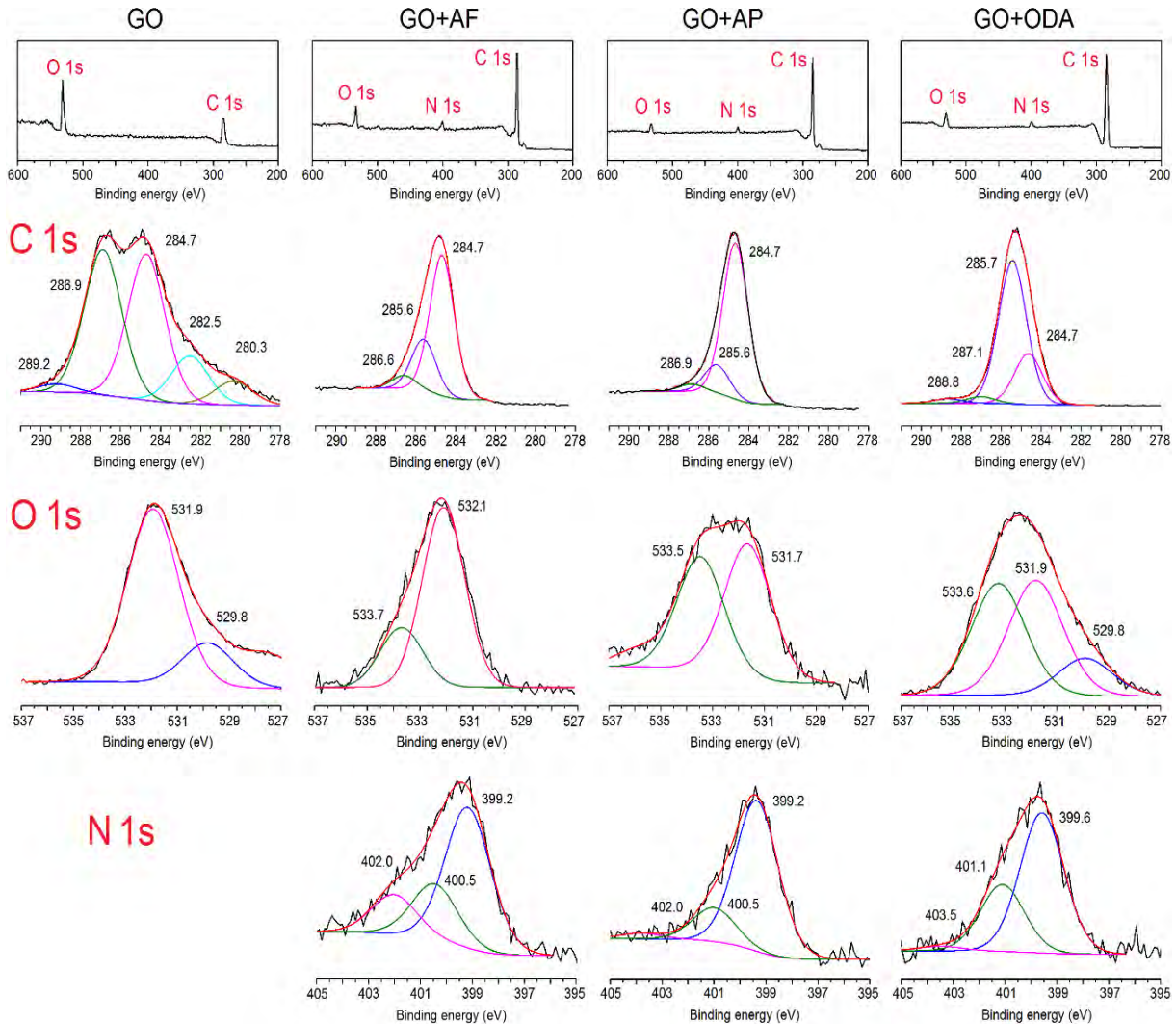


Figura 22. Comparación de los espectros XPS de las muestras de GO antes y después de la funcionalización: Espectro total (parte superior) junto con las correspondientes deconvoluciones de C 1s, N 1s y O 1s.

La caracterización microscópica de las muestras se realizó por medio de diferentes técnicas, como son SEM, TEM y AFM. Las imágenes SEM representativas son presentadas en la Figura 23. Las micrografías SEM para GO antes de la funcionalización (Figura 23a y 23b), muestran una morfología típica de los agregados de óxido de grafeno similar a reportes previos.^[69] En estas micrografías, se observan capas desordenadas formadas por las hojas de GO en las cuales es posible diferenciar los bordes de cada una de las hojas individuales, algunos de estos bordes se ven enrollados y en algunas de las hojas se observan arrugas. La morfología arrugada del GO es consecuencia del desorden estructural introducido en la red por la oxidación durante la síntesis del material prístino.^[70] Las muestras modificadas con aminas (Figura 23c-h) muestran nuevas



propiedades morfológicas. En los tres híbridos, el material muestra una estructura “esponjosa”, sin embargo, los aglomerados parecen ser más densos y compactos en los cuales los bordes son más difíciles de observar. Estos cambios son originados por la distorsión producida en las hojas de GO debido a la presencia de los nuevos grupos amina en los bordes (donde los grupos COOH son más abundantes) e en los planos basales (donde los grupos epóxidos predominan).

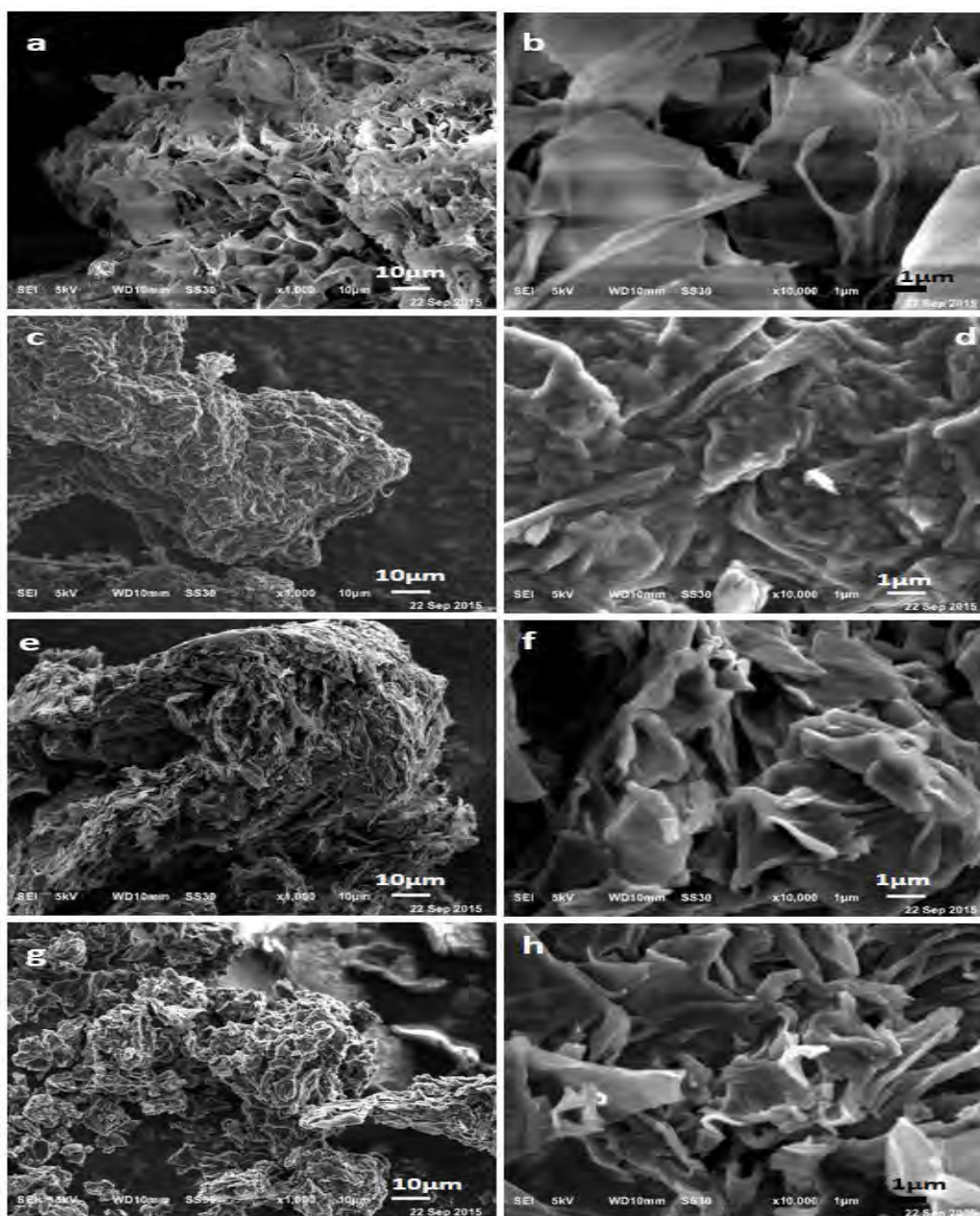


Figura 23. Imágenes SEM representativas a diferentes magnificaciones de GO antes (a,b) y después de la funcionalización con AF (c,d), AP (e,f) y ODA (g,h). Escala en (a,c,e,g) 10 μm; (b,d,f,h) 1 μm.



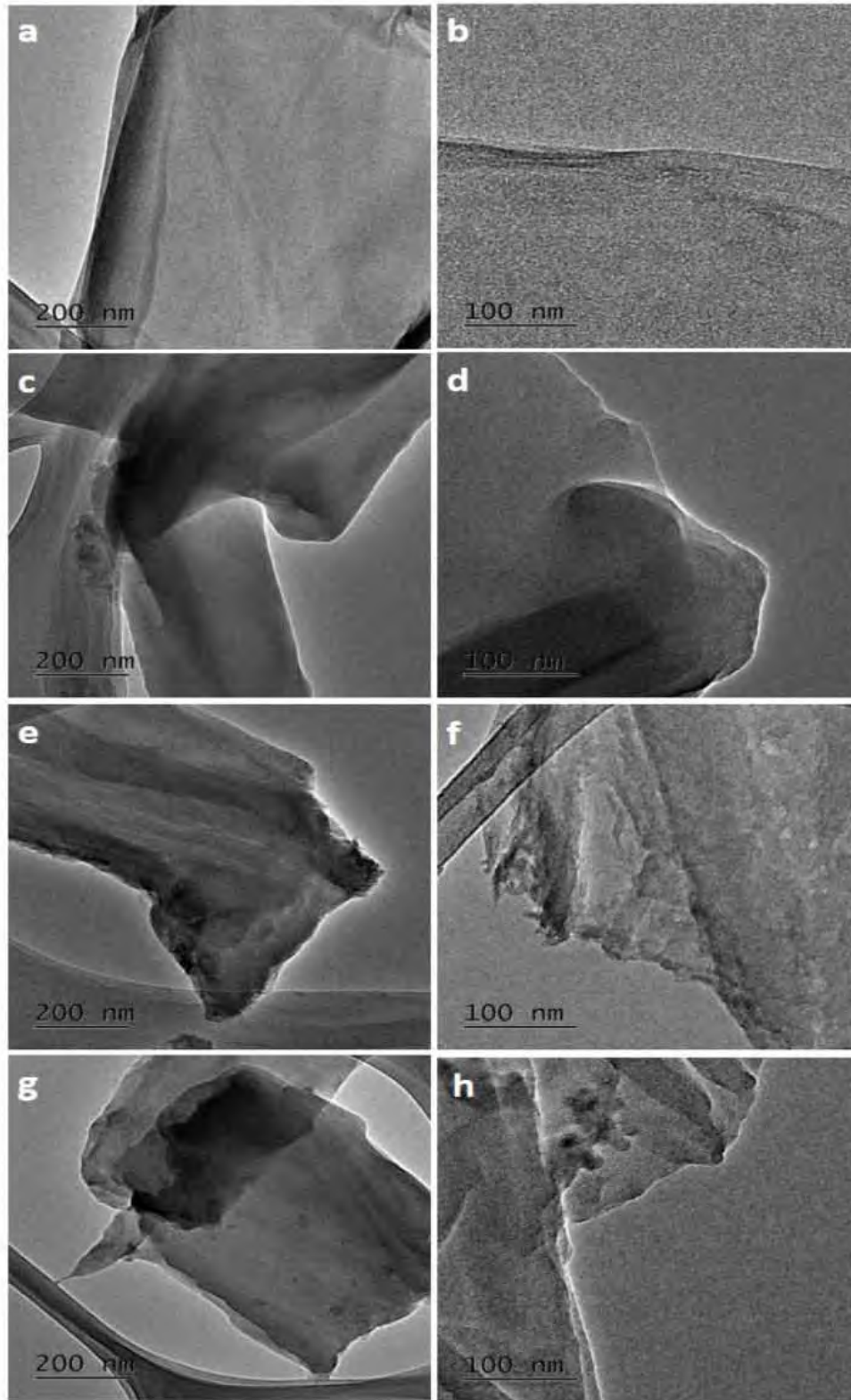


Figura 24. Imágenes TEM representativas a diferentes magnificaciones de GO antes (a,b) y después de la funcionalización con AF (c,d), AP (e,f) y ODA (g,h).



Para observar más detalladamente los cambios morfológicos se utilizó la técnica TEM, las micrografías más representativas a dos magnificaciones diferentes son presentadas en la Figura 24. Para GO antes de la funcionalización (Figura 24a y 24b) es posible observar que este material posee bordes lisos y suaves. Después de la funcionalización con AP y ODA las hojas de grafeno adquieren formas muy irregulares, con un gran número de arrugas y dobleces, también se observa una tendencia mayor a la aglomeración. Cambios similares se observaron en el caso de GO+AF, en donde las diferencias son visibles pero menos evidentes (Figura 24c y 24d) que para los otros dos híbridos, lo cual está relacionado con un menor porcentaje de amina en la estructura, en concordancia con el análisis TGA.

Por medio de imágenes de AFM, se observó que la principal diferencia en GO antes (Figura 25a y 25b) y después de la funcionalización (Figura 25 c-h) es el grado de aglomeración de las hojas y el enrollamiento de las mismas. En algunas imágenes (Figura 25d-g), es posible observar la aparición de una textura granulosa, que como fue mencionado anteriormente, se debe a la distorsión de la red de GO a causa del enlace de las aminas en los bordes (amidación donde predominan grupos COOH) y las superficies (adición a grupos epóxido). La aglomeración de las hojas, puede ser explicada debido a la interacción entre las moléculas aminas y las hojas adyacentes, siendo causado por el apilamiento π - π entre los anillos aromáticos en el caso de AF y AP y las interacciones hidrófobas entre las largas cadenas de hidrocarburos de ODA.



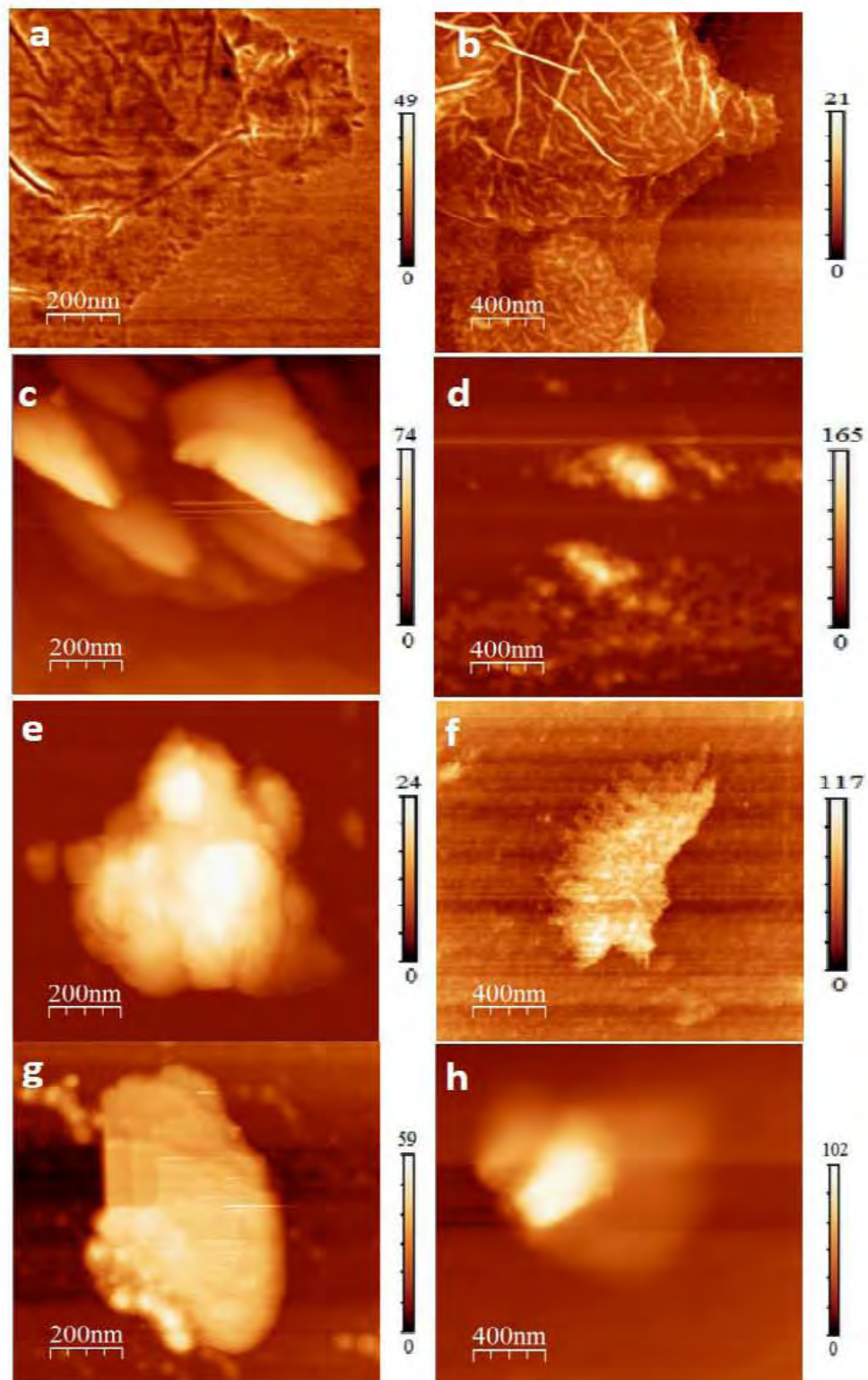


Figura 25. Imágenes AFM representativas de GO antes (a,b) y después de la funcionalización con AF (c,d), AP (e,f) y ODA (g,h). Escala z en nm.



Después de confirmar que las aminas de partida fueron enlazadas covalentemente al GO, se continuó con el estudio de los cambios en la conductividad eléctrica debidos a la introducción de nuevas moléculas en la estructura del GO. Para llevar a cabo estas mediciones, las muestras fueron compactadas en pastillas y fueron medidas por el método de Van der Pauw el cual permite analizar muestras con geometrías arbitrarias.^[71] Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 2. Las mediciones de conductividad confirmaron que el GO prístino es resistivo, sin embargo después de la reacción con aminas la conductividad aumenta hasta en tres órdenes de magnitud para las muestras tratadas con AF y AP y para las muestras con ODA el cambio no es muy apreciable. El aumento en la conductividad encontrado en la funcionalización con moléculas aromáticas (AF y AP), puede deberse a que se crean “caminos” conductores adicionales debido al apilamiento π - π entre los sistemas electrónicos de los anillos aromáticos de las aminas enlazadas a las diferentes hojas de GO, como fue observado previamente para papel de nanotubos de carbono.^[57] Del mismo modo, no hay un cambio apreciable en el híbrido obtenido con ODA debido a que la cadena de CH₂ no promueve el transporte de electrones a diferencia de los anillos aromaticos de las aminas AP y AF.

Tabla 2. Resultados de las mediciones de resistividad y conductividad de GO antes y después de la funcionalización con aminas.

Muestra	Resistividad ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Conductividad σ (S/cm)	D.E. %
GO	$(8.59 \pm 0.23) \times 10^5$	1.16×10^{-6}	0.11
GO+AP	$(1.61 \pm 0.03) \times 10^2$	6.21×10^{-3}	0.08
GO+AF	$(4.35 \pm 0.08) \times 10^2$	2.29×10^{-3}	0.19
GO+ODA	$(8.45 \pm 0.12) \times 10^4$	1.18×10^{-5}	0.20

4.2. Funcionalización de nanodiamante con aminas

Después de probar la funcionalización libre de disolventes en GO, el cual es un material en dos dimensiones, se decidió aplicar estas condiciones con el ND el cual es tridimensional, con las mismas aminas utilizadas previamente. Teniendo en cuenta la representación de la Figura 16b, aparte de ser tridimensional, los grupos epóxido no están presentes en la estructura del ND, por lo tanto, la única ruta posible para modificación de ND es la amidación.



Las pruebas de dispersión realizadas para ND, fueron llevadas a cabo en agua e isopropanol (Figura 26). El ND prístino se dispersa muy bien en ambos disolventes, sin embargo, la solución en isopropanol es menos estable y se observa precipitación después de 24 horas, presentando un comportamiento similar al del GO. La funcionalización con ODA convierte el ND en un material completamente insoluble en agua, mientras que ND+AF muestra signos de precipitación después de un día de llevar a cabo el tratamiento ultrasónico. ND+AP presenta un comportamiento intermedio, se dispersa muy poco en ambos disolventes y precipita rápidamente. Este comportamiento puede ser explicado debido a la introducción de moléculas amina altamente hidrófobas en la superficie del ND. Por otra parte, tanto las muestras de ND prístino y funcionalizado forman dispersiones homogéneas en isopropanol después del tratamiento ultrasónico, y precipitan parcialmente después de 24 horas. En el caso de ND+ODA, la dispersión fue un poco más estable comparada con las muestras que presentan aminas aromáticas.

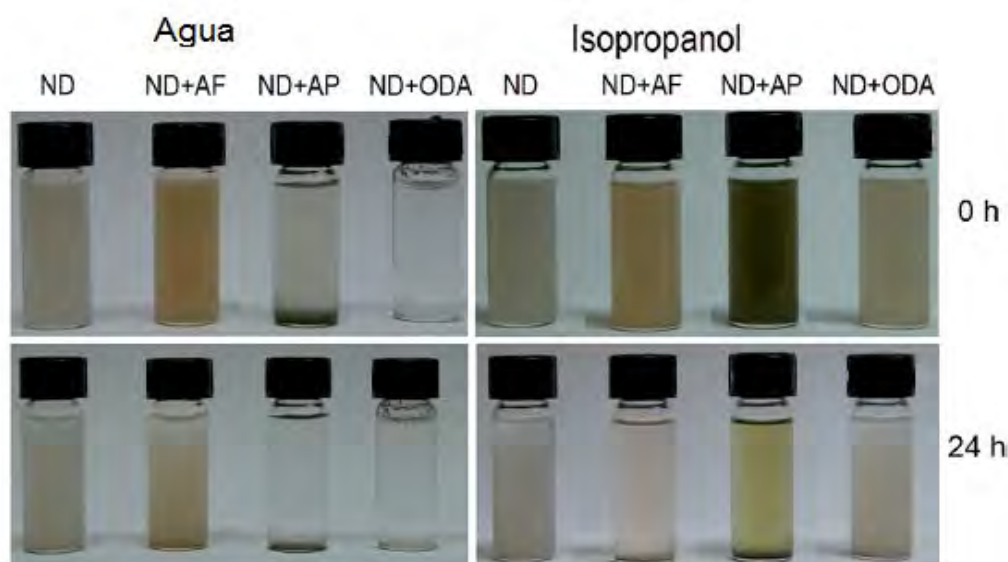


Figura 26. Prueba de dispersión (1 mg de muestra por 2 mL de disolvente) en agua e isopropanol para las muestras de ND antes y después de la funcionalización con aminas. Las imágenes fueron tomadas a 0 y 24 horas después de tratamiento en baño ultrasónico.

Los espectros Raman de ND (Figura 27) muestran tres bandas características: la primera ubicada en 1320 cm^{-1} atribuida a los átomos de carbono sp^3 de la red de nanodiamante, la banda ubicada en 1590 cm^{-1} proviene de los átomos de carbono sp^2 del “cascaron” del ND, la banda G es una



banda ancha debido a que en esta zona se encuentran también las contribuciones de los grupos OH cerca de 1600 cm^{-1} y finalmente la banda en 2930 cm^{-1} corresponde a los enlaces C-H.^[72] Una banda de poca intensidad es apreciable en 1760 cm^{-1} que corresponde a los grupos carbonilo del ND. En el espectro obtenido para ND+ODA no se observan bandas, sin embargo para ND+AF y ND+AP se observan una serie importante de bandas entre 1000 y 1700 cm^{-1} que corresponden a los grupos aromáticos de las aminas, las cuales son similares a los resultados obtenidos en el caso de funcionalización de papel nanotubos de carbono.^[63] También la banda G incrementa su intensidad debido a la contribución de átomos de carbono sp^2 de las aminas aromáticas.

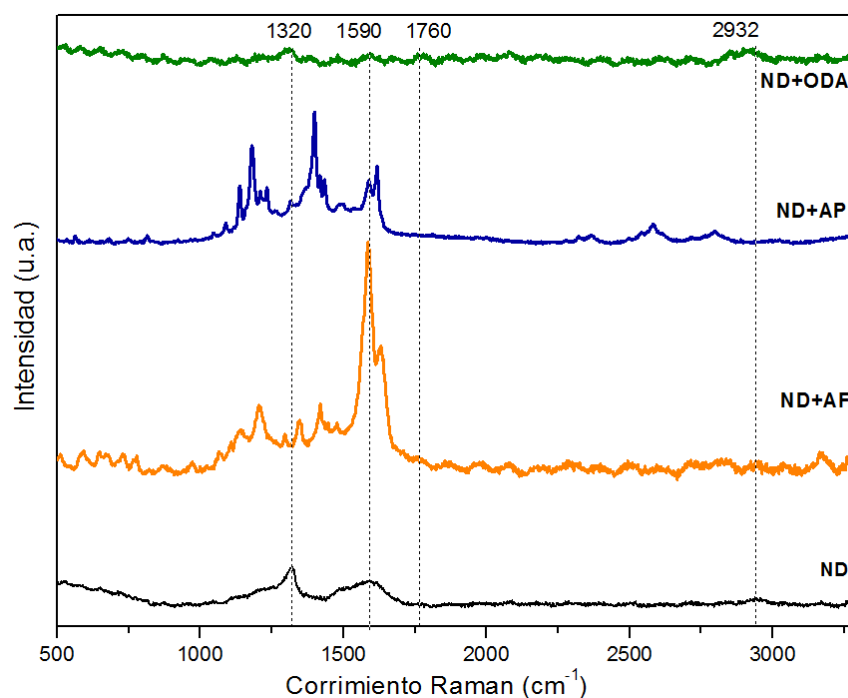


Figura 27. Espectros Raman de ND antes y después de la funcionalización con aminas.

Los espectros FTIR obtenidos para ND antes y después de la funcionalización, son presentados en la Figura 28a. ND prístino muestra una gran banda estiramiento de grupos OH en 3400 cm^{-1} y la vibración de flexión $\delta_{\text{O-H}}$ en 1639 cm^{-1} debido a las moléculas de agua adsorbida en el ND. La banda de mayor intensidad ubicada en 1098 cm^{-1} corresponde a las vibraciones $\nu_{\text{C-O}}$ de los grupos COOH y el enlace de hidrogeno de los alcoholes. Una banda de baja intensidad asociada los enlaces C-H puede ser observada en 2900 cm^{-1} .^[73] Finalmente, la banda ubicada en 1726 cm^{-1}



¹ es característica de los grupos carboxilo presentes en el ND y corresponde a las vibraciones $\nu_{C=O}$. La cual, luego de la reacción con las distintas aminas no desaparece completamente (Figura 28b), lo que puede indicar que la funcionalización se llevó a cabo únicamente en las capas externas de los aglomerados de ND debido a que el impedimento estérico imposibilita que las aminas penetren fácilmente los espacios intersticiales entre cada partícula de ND. Además, se evidencia la aparición de nuevas bandas en los espectros de las muestras funcionalizadas a causa de la introducción de nuevos grupos funcionales. Para las muestras ND+AF y ND+AP, se pueden observar bandas ubicadas debajo de 1300 cm^{-1} las cuales corresponden a las vibraciones de estiramiento de C-C de los anillos aromáticos.^[63] También la banda ubicada en 717 cm^{-1} para ND+ODA es asociada a las vibraciones de los grupos CH_3 . Asimismo, se pueden distinguir las bandas localizadas entre $1410\text{-}1459\text{ cm}^{-1}$ que se asignan a las vibraciones de los C-H de las cadenas de hidrocarburos (modo tijera en 1459 cm^{-1} para ND+ODA). Estas bandas son complementadas con los modos de vibración en la región de $2900\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (C-H alifáticos y aromáticos) en AF y en $2900\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (únicamente aromáticos) en AP. Para ODA, las vibraciones de los C-H están ubicados en 2847 y 2920 cm^{-1} (vibraciones ν_{C-H} simétricas y asimétricas respectivamente). Por otra parte, ya que las moléculas de agua adsorbidas en el material prístino son removidas durante la funcionalización, se observa la desaparición de la banda ancha de la vibración ν_{OH} en 3400 cm^{-1} , y la aparición de las bandas ν_{NH} en 3445 cm^{-1} para todos los híbridos. Por esta misma razón, las bandas encontradas entre 1500 y 1650 cm^{-1} conciernen a los enlaces amida formados.



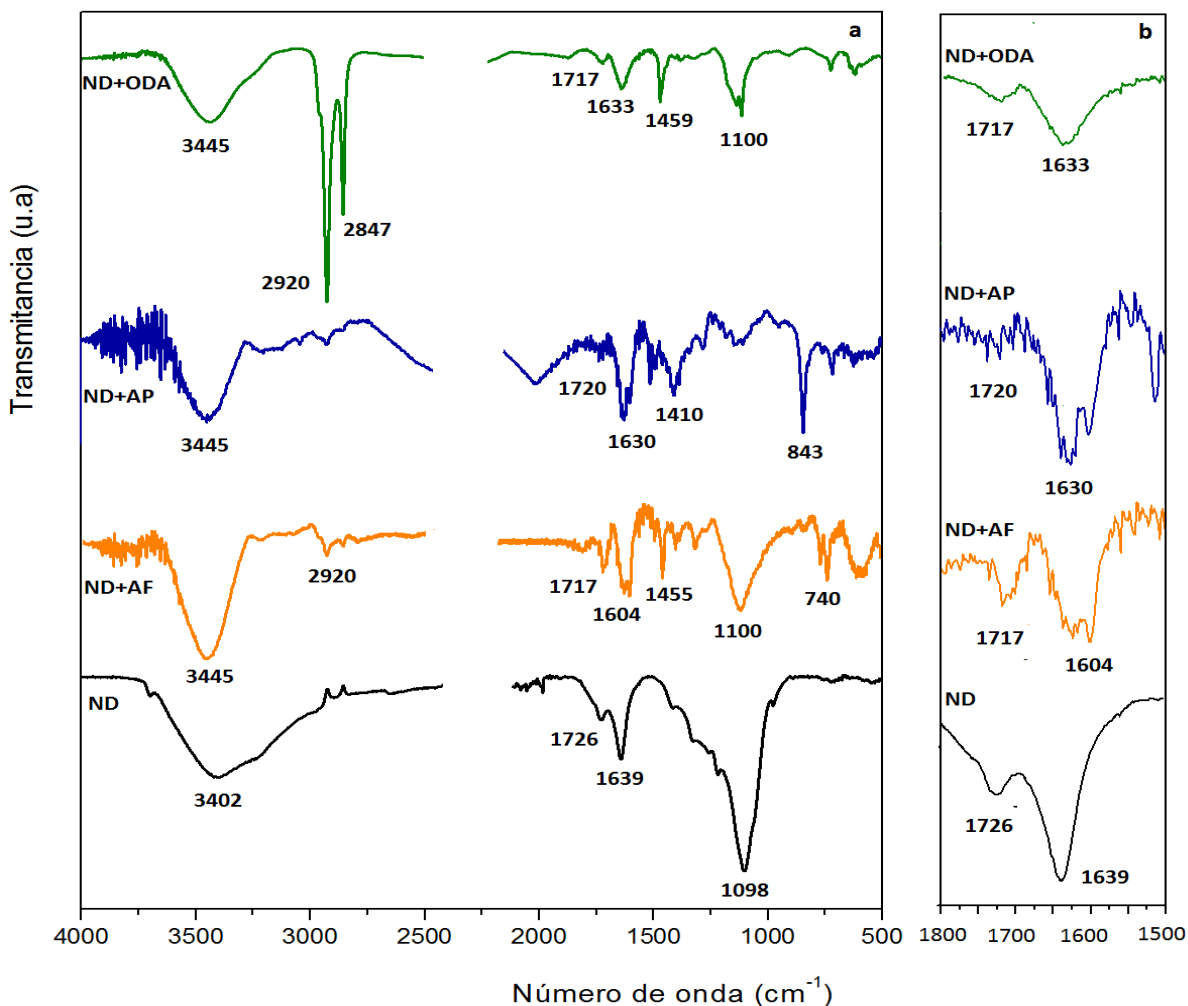


Figura 28. Espectros FTIR antes y después de la funcionalización de ND con aminas.

El porcentaje de funcionalización fue estimado por medio del análisis TGA, cuyas curvas obtenidas son mostradas en la Figura 29. Analizando los termogramas obtenidos, el ND prístino se comporta de forma esperada, perdiendo de 3 a 4 % en peso antes de 120°C debido a la remoción del agua adsorbida. La pérdida de peso más pronunciada se presenta entre 600 y 700°C debido a la descomposición de la red de carbono. Ahora bien, en las muestras funcionalizadas no se observa la pérdida de peso debida a la adsorción de agua, pero se observan pérdidas de peso ubicadas entre 200-400°C que corresponden a las moléculas amina covalentemente enlazadas.^[62, 74] El contenido encontrado para ND+ODA fue el más alto en comparación con las aminas aromáticas, éste fue de más de 30%, mientras que la descomposición en esta zona para ND+AF y ND+AP es cercano a 3-4%, Este resultado soporta lo obtenido para GO, donde se observó que la funcionalización se da en mayor porcentaje para la amina alifática ODA (Figura



20). La combustión final de las muestras funcionalizadas ocurre a temperaturas un poco menores que para el ND prístino (antes de 600°C).

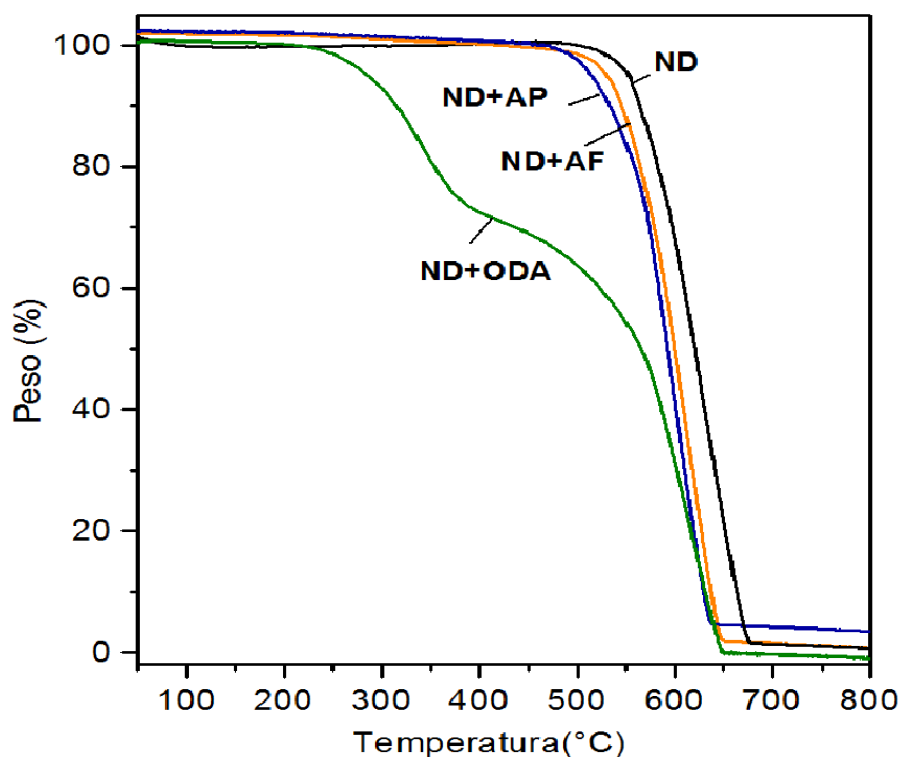


Figura 29. Curvas TGA antes y después de la funcionalización de ND con aminas.

Teniendo en cuenta que el porcentaje de oxígeno en ND es 6-7% y para GO de 45-55%, surge como duda: ¿por qué el grado de funcionalización con ODA para GO+ODA es levemente más alto que para ND+ODA? Esto se podría explicar ya que al realizar la reacción en fase líquida, el GO puede estar disperso uniformemente y las aminas pueden alcanzar cada hoja de manera individual, sin embargo, en nuestro caso al realizarse la funcionalización en fase de gas, las hojas de grafeno se encuentran apiladas y la separación entre cada hoja es menor que la separación entre cada partícula de ND (de geometría esférica); lo que hace más difícil para una molécula voluminosa como la ODA, ingresar en los aglomerados de GO. Por otra parte, las moléculas AF y AP por su geometría planar (menos voluminosas), acceden de manera más sencilla a los intersticios de los nanomateriales, lo que se vio evidenciado en una mayor funcionalización para GO con estas aminas que para ND. Así, de acuerdo con los resultados TGA, el grado de



funcionalización de GO y ND con ODA es muy similar (33% y 30% respectivamente). Teniendo en cuenta este hecho, surge una nueva pregunta ¿Por qué se observa una diferencia en la estabilidad de las dispersiones de GO+ODA y ND+ODA en isopropanol? Como se explicó en la sección de la prueba de dispersión, después del tratamiento con ODA, se encuentra en la superficie de GO una gran cantidad de grupos octadecilo (largos y flexibles), causando un decrecimiento importante de la afinidad de las hojas de grafeno hacia los disolventes polares. Al mismo tiempo, los grupos C_{18} causan que las hojas se mantengan apiladas debido a las interacciones hidrófobas con sus hojas adyacentes, dando como resultado una gran aglomeración. Para el caso de ND modificado con ODA, el efecto observado está relacionado con el tamaño de las partículas de ND, el tamaño promedio para ND es de 6nm (más pequeñas que las hojas de GO, tamaños hasta 10^2 - 10^3 nm), además, es de considerar la geometría esférica del ND comparada con el GO el cual es plano. Estas dos circunstancias, reducen drásticamente la interacción entre los grupos octadecilo y las partículas adyacentes de ND dando como resultado la aglomeración observada en isopropanol para el material híbrido ND+ODA (Figura 26).

En la caracterización por UV-Vis de las muestras de ND y sus derivados (Figura 30), se observaron cambios muy similares a los encontrados para GO. Previo a la funcionalización del ND, se presenta un pico débil en 280 nm debido a la transición $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos $C=O$.^[75] En consecuencia, todas las muestras tratadas con aminas tienen una absorbancia fuerte en las regiones UV y visible, pero de igual forma mostrando la transición $n \rightarrow \pi^*$ aproximadamente en la misma longitud de onda (277 nm). Para las muestras de ND modificadas con aminas aromáticas, es posible observar nuevas bandas en el rango comprendido entre 240-410 nm para ND+AP y en 319 nm para ND+AF, las cuales son asociadas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los sistemas aromáticos de AF y AP.



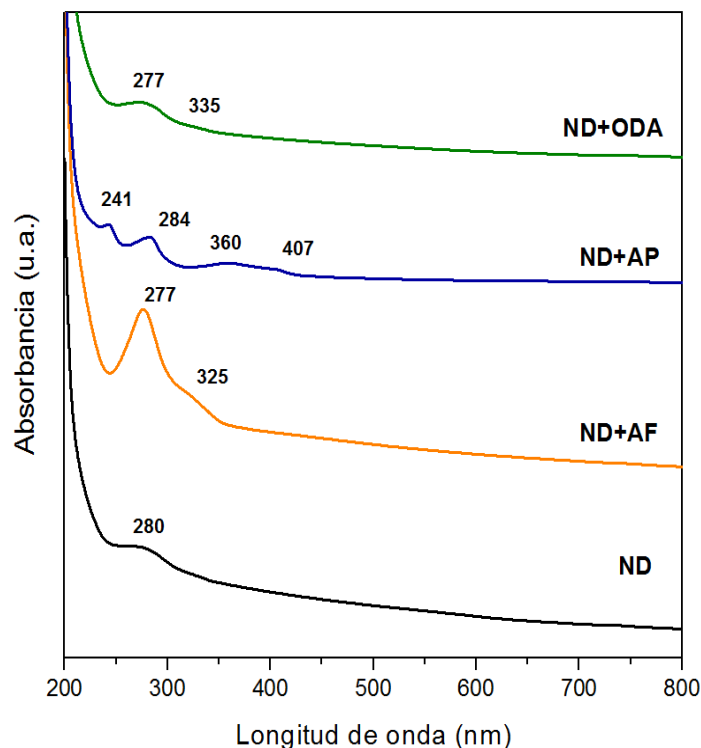


Figura 30. Espectros UV-Visible antes y después de la funcionalización de ND con aminas.

Por medio de análisis de los espectros de XPS es posible obtener información detallada de los enlaces presentes en las muestras. Sin embargo, el análisis de los espectros obtenidos para ND (Figura 31) es complejo, ya que el método industrial de síntesis del material prístino genera impurezas de nitrógeno, cuyas señales se traslapan con las esperadas después de la funcionalización. De igual forma, el análisis de la señal de C 1s de ND antes de la funcionalización, muestra que ésta se constituye por tres componentes, los cuales pueden ser asignados a el grupo carboxilo O-C=O (287.7-288.8 eV), el enlace C-C sp^2 (284.7 eV) y el componente principal ubicado en 286-287 eV correspondiente a los enlaces de carbono sp^3 de la red principal.

Luego del tratamiento con aminas, se observa una disminución de la intensidad del pico del carboxilo, un incremento en la intensidad del componente del carbono sp^2 para la muestra ND+AP (cabe mencionar que esta amina no contiene C sp^3) y finalmente un incremento en el componente de carbono sp^3 para ND+AF y ND+ODA. Es de esperar que la contribución de los enlaces C-N de las amidas aparezcan en energías de enlace cercanas a 288.2 eV.^[76] Sin



embargo, es complicado diferenciar este componente del componente del C=O. También, de manera similar que para el GO, es posible realizar una interpretación sencilla de los componentes del pico O 1s. El componente ubicado en 532 eV corresponde a los enlaces C=O, mientras que el pico ubicado entre 533.4-534.2 eV corresponde a los grupos OH del “cascaron” de ND. Ahora, es posible sugerir que el componente ubicado en 534.4-535.3 eV corresponde a las moléculas de agua adsorbidas por el ND, el cual efectivamente, disminuye para los híbridos ND+AF y ND+AP, para los cuales no se encontró presencia de agua en los análisis por TGA. A pesar de la dificultad en la interpretación del pico del nitrógeno, los cambios observados en el C1s dan buenos indicios de que la reacción de funcionalización si se llevó a cabo.

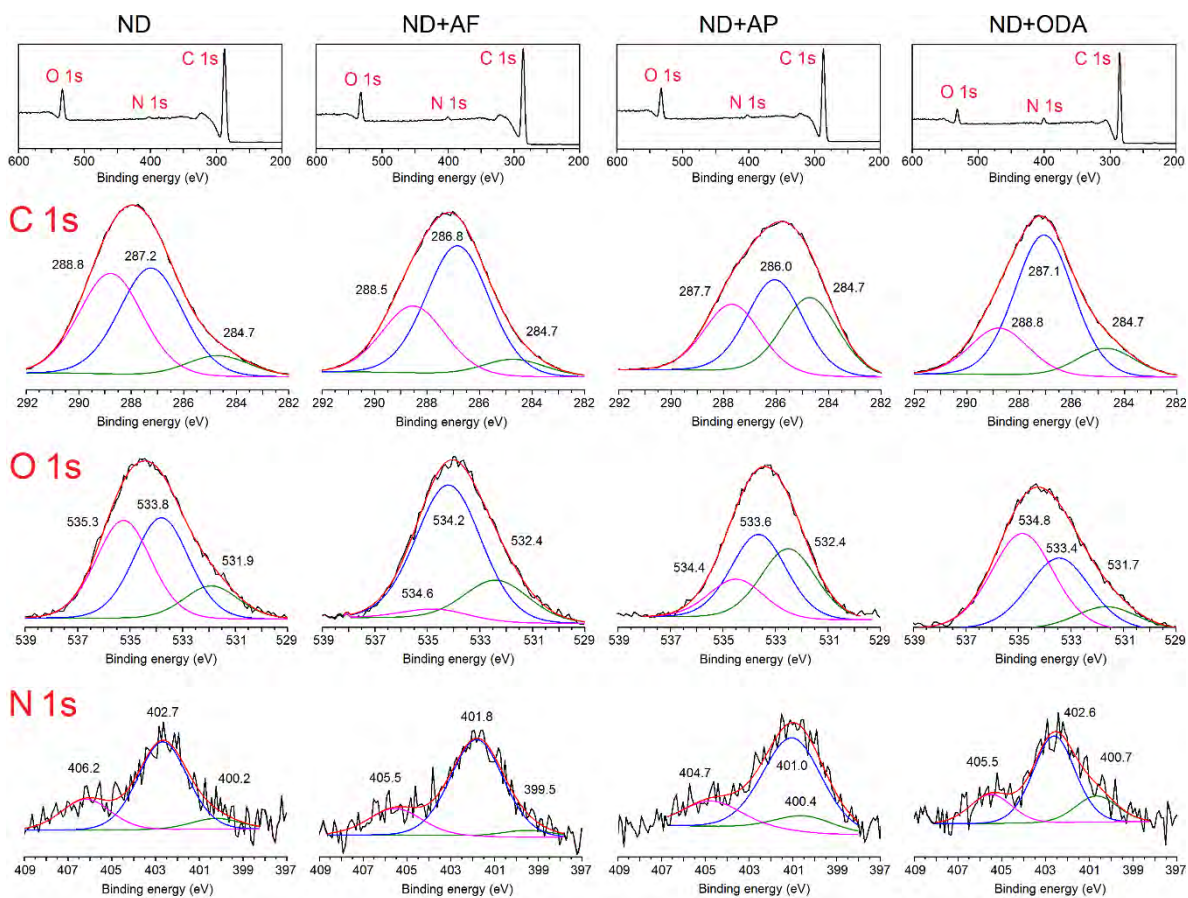


Figura 31. Comparación de los espectros XPS de las muestras de ND antes y después de la funcionalización: Espectro total (parte superior) junto con las correspondientes deconvoluciones de C 1s, N 1s y O 1s.



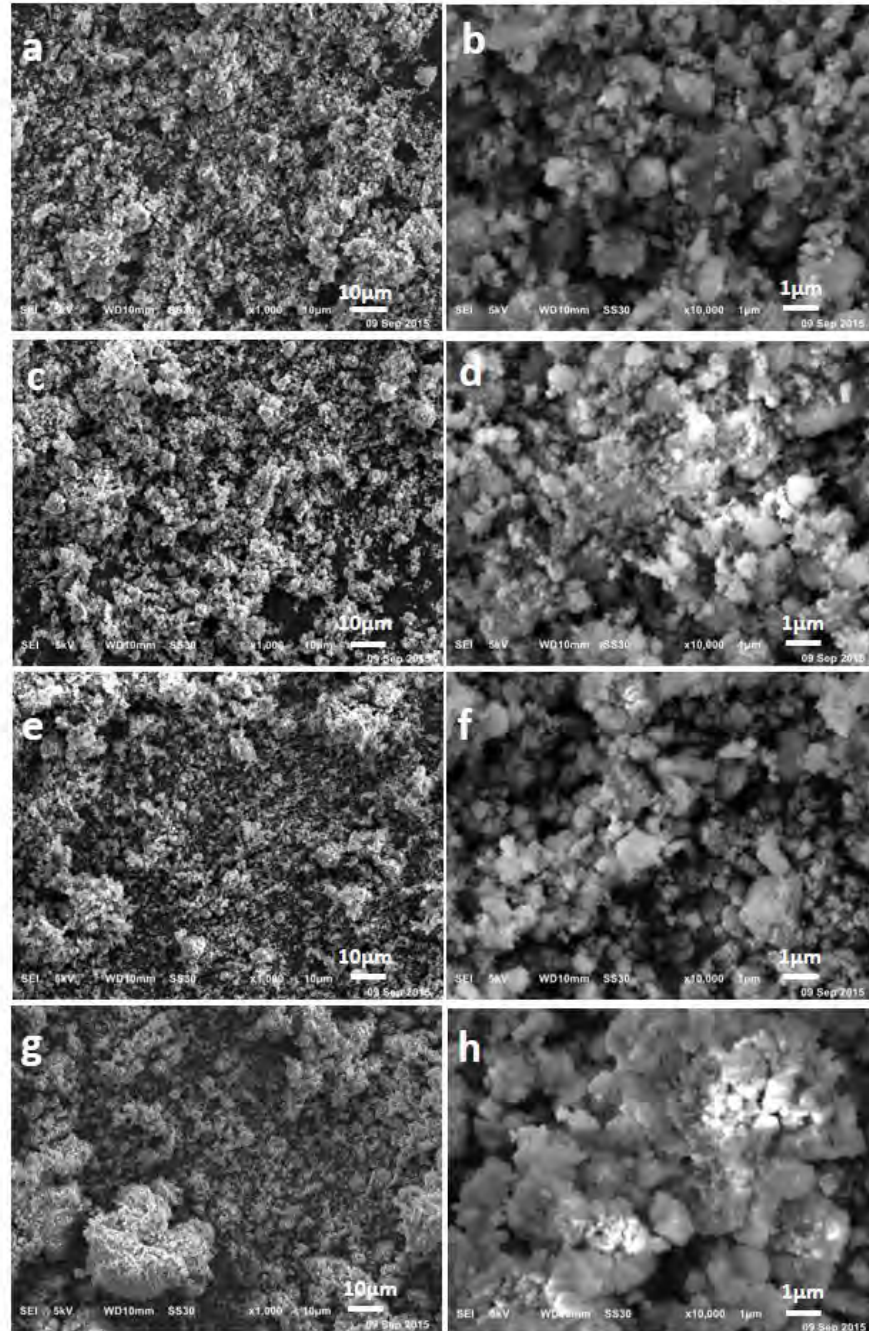


Figura 32. Imágenes SEM representativas a diferentes magnificaciones de ND antes (a,b) y después de la funcionalización con AF (c,d), AP (e,f) y ODA (g,h). Escala en (a,c,e,g) 10 μm ; (b,d,f,h) 1 μm .



La morfología de ND y su reacción con aminas fue estudiada por medio de las técnicas SEM y AFM. Como se observa en las micrografías SEM (Figura 32), el material prístino se encuentra en aglomerados con estructuras hasta de 20-30 nm. Aunque se indica que el ND utilizado tiene un tamaño de partícula de 6 nm, la presencia de los grupos oxigenados polares hace que las nanopartículas se aglomeren; estas interacciones mantienen estos aglomerados estables y los hacen difíciles de dispersar lo cual es un limitante para la posible aplicación de este nanomaterial.^[77] La funcionalización con aminas no altera significativamente la morfología de las muestras con AF y AP; únicamente en el caso de ND+ODA (Figura 32g y 32h), observar una mayor aglomeración de partículas, evidenciado en la formación de agregados con tamaños hasta de 1 μm ; partículas de tamaños menores no aparecen de forma significativa. Este comportamiento puede ser explicado por las interacciones entre las partículas debido a la cadena alifática de ODA, además de ser la amina que presentó mayor cantidad de funcionalización, observado por medio de TGA (Figura 29).

Es importante mencionar que las micrografías SEM fueron adquiridas a partir del material prístino como se recibió comercialmente e igualmente los híbridos sintetizados, sin ninguna intención de destruir los aglomerados.

Por el contrario, para la realización de las mediciones de AFM y con el fin de obtener información más detallada de la morfología de las partículas de ND, las muestras fueron depositadas en soportes de silicio partiendo de dispersiones en isopropanol. Como se puede apreciar en la Figura 33, la estructura del ND prístino está conformada por grandes aglomerados de tamaños de algunos micrómetros, donde es posible diferenciar los aglomerados primarios. Por otra parte, en las imágenes de topografía para ND+AP y ND+ODA (Figura 33e-h) están dominadas por clústeres de tamaños de 10 nm. Para el caso de ND+AF no se observaron aglomerados primarios o aglomerados de tamaños de micrómetros. En su lugar, fueron observados aglomerados secundarios con tamaños de 100 nm.



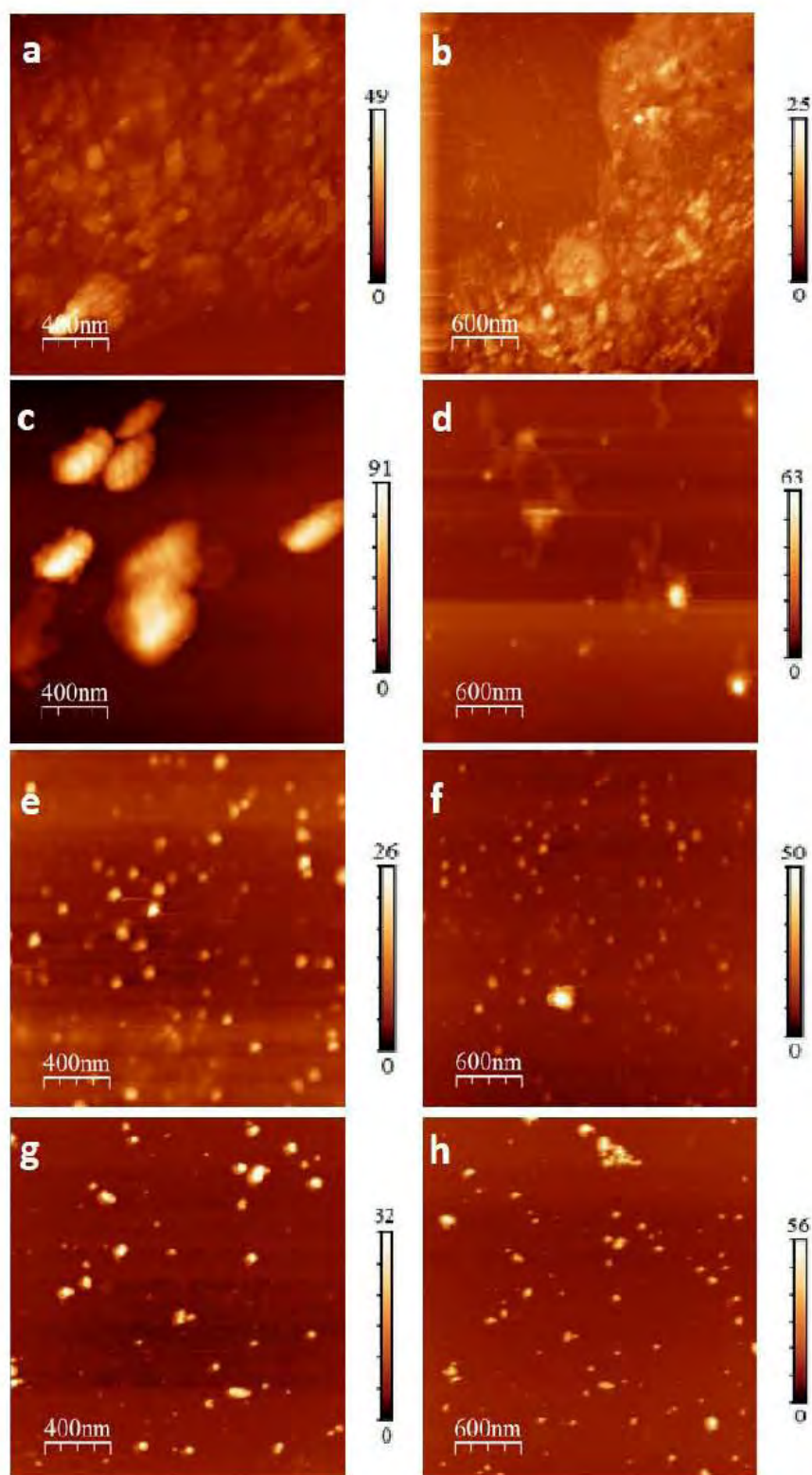


Figura 33. Imágenes AFM representativas de ND antes (a,b) y después de la funcionalización con AF (c,d), AP (e,f) y ODA (g,h). Escala z en nm.



5. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización, se puede concluir que fue posible realizar la funcionalización de dos nanomateriales de carbono de diferente estructura ND y GO, a través de una técnica de funcionalización en fase gas y libre de disolventes con aminas aromáticas (AF y AP) y alifáticas (ODA). Por medio de activación térmica de grupos oxigenados, bajo condiciones de reacción moderadas (150-180°C y presión reducida), además de tiempos cortos de reacción (aprox. 2 horas). Los mecanismos de reacción para la funcionalización, dependen del material de carbono utilizado y fueron determinados con la ayuda de las técnicas de FTIR y XPS. Mientras la amidación es la única ruta posible para la funcionalización de ND, existe una ruta alternativa para el GO, la cual consiste en la adición nucleofílica de las aminas sobre los grupos epóxido, por lo cual el esquema presentado en la Figura 16 debe ser corregido como se presenta en la Figura 34.

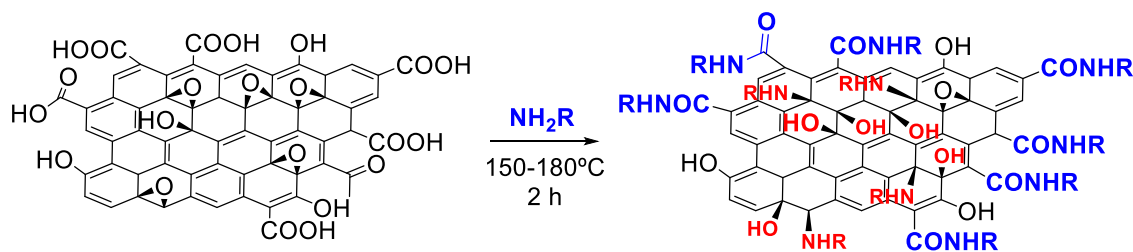


Figura 34. Funcionalización GO representada por la unión covalente de moléculas de amina a grupos carboxílicos y epóxido.

La dispersión en agua de ND y GO decreció después de la funcionalización, mientras que la estabilidad de las muestras GO+AF y GO+AP incrementó en isopropanol en comparación con GO prístino. El porcentaje de funcionalización fue estimado de manera global por medio de TGA y fue de 5%, 12% y 33% para GO+AF, GO+AP y GO+ODA respectivamente. En el caso del ND, la funcionalización es muy pequeña, cercana al 3-4% para ND+AF y ND+AP, sin embargo, para ND+ODA la contribución de las moléculas enlazadas covalentemente fue de 30%. En otras palabras, tanto para GO como para ND, el mayor porcentaje de funcionalización se encontró con la amina alifática ODA.



Cambios considerables fueron observados por medio de las diferentes técnicas microscópicas. En particular, por medio de TEM, GO prístino presentó bordes rectos y definidos mientras que la funcionalización con AP y ODA causó que las hojas adquirieran una forma irregular con arrugas y dobleces, con gran tendencia a la aglomeración. Por medio de AFM se determinó que la diferencia más importante para GO después de la funcionalización fue el grado de aglomeración. Por medio de AFM y SEM se determinó que el ND prístino existe en grandes aglomerados de tamaños de algunos micrómetros, mientras que los ND en las muestras ND+AP y ND+ODA predominan los aglomerados en tamaños de 10 nm y para ND+AF son comunes los clústeres de 10^2 nm. La funcionalización covalente de GO con aminas aromáticas logró incrementar la conductividad eléctrica en 3 órdenes de magnitud. Por lo tanto, los resultados obtenidos amplían el espectro para la funcionalización covalente de ND y GO, demostrando que se pueden lograr cambios importantes en la morfología y estructura química de los materiales por medio del uso de un método sencillo y eficiente en fase gas.

6. PERSPECTIVAS

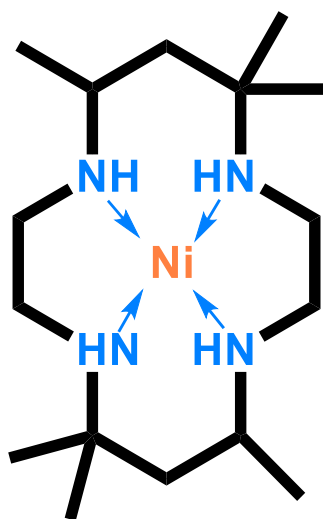
Los materiales híbridos obtenidos mostraron importantes propiedades electrónicas además de cambios en la solubilidad y estabilidad térmica. Por lo tanto, sería importante evaluar la biocompatibilidad de los materiales para poder pensar en el uso de estos híbridos en aplicaciones biomédicas. Además, es necesario evaluar qué tipo de moléculas biológicas pueden ser inmovilizadas en la estructura de los materiales ahora con aminas en la estructura. Por ejemplo, podría utilizarse la muestra de ND+ODA o GO+ODA en el desarrollo de algún composito biocompatible para el crecimiento de tejidos. Actualmente, las muestras de ND con aminas sintetizadas en este trabajo, están siendo evaluadas y han demostrado ser eficientes para la detección de CO_2 disuelto en agua.





CAPÍTULO II

FUNCIONALIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO POR COORDINACIÓN CON COMPLEJOS TETRAAZA-MACROCÍCLICOS DE NÍQUEL (II)



Appl. Surf. Sci. 2016, 371, 16–27





1. INTRODUCCIÓN

La modulación de las propiedades magnéticas y electrónicas del óxido de grafeno por medio de la funcionalización química, es un tema que ha incrementado los esfuerzos de la comunidad científica, principalmente con el fin de obtener materiales híbridos que podrían ser usados como nuevos catalizadores heterogéneos, o como sistemas para la conversión de energía solar, sensores, dispositivos fotoluminiscentes y nanoelectrónicos.^[8, 78, 79] Los híbridos más importantes encontrados en la literatura son los que incorporan ligantes azamacrocíclicos y sus respectivos complejos (porfirinas y ftalocianinas), en los cuales, la estructura electrónica, las propiedades redox y la reactividad pueden ser modificadas fácilmente mediante la variación de los centros metálicos. También, la estructura cíclica del ligante previene la posible pérdida del metal encapsulado. Con el fin de anclar este tipo de moléculas en el GO, es posible encontrar diferentes tipos de interacciones, por ejemplo, enlaces covalentes (amidas), enlaces no covalentes (apilamiento π - π y fuerzas de Van der Waals) o interacciones electrostáticas.^[80, 81] Es conocido que en algunos casos la funcionalización covalente puede alterar la estructura del GO, mientras que la no covalente puede ser débil y es posible que las moléculas ancladas sean removidas fácilmente cuando el material es dispersado en algún disolvente. Es por esto que resulta conveniente tomar como ventaja los grupos carboxílicos introducidos en la red de GO para formar enlaces amida con macrociclos amino-substituidos, para obtener materiales híbridos sin alterar la estructura del GO.

En el estudio realizado en el grupo de Wang,^[82] se prepararon nanohíbridos con propiedades ópticas mejoradas por medio del anclaje de porfirinas de Sn (IV). La reacción fue realizada por medio de la activación de los grupos oxigenados del GO con SOCl_2 y su posterior reacción con los grupos hidroxilo encontrados en el complejo de estaño (Figura 35). Los híbridos obtenidos presentaron un incremento importante en las propiedades ópticas del GO.



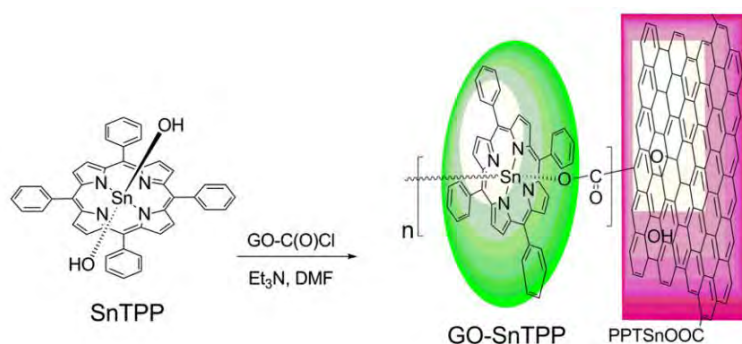


Figura 35. Ruta de funcionalización de GO con porfirinas de estaño propuesta por Wang y colaboradores. Imagen tomada de referencia [82]

La fabricación de nanohíbridos de GO con compuestos tetraaza-macrocíclicos que presentan propiedades magnéticas potenciales es especial interés para la comunidad científica; estos híbridos están relacionados con la obtención de dispositivos espín-electrónicos orgánicos (*spintronic* en inglés).^[83] El interés principal, se dirige hacia los complejos de metales paramagnéticos contenidos en ligantes tipo porfirinas tetraaza-macrocíclicas^[84] o ftalocianinas.^[83] Además de la estabilidad excepcional de estas moléculas, la introducción de estas en la estructura del GO permite realizar el autoensamblaje molecular de los macrociclos y servir como una herramienta para cambiar el espín de los metales.

Un ejemplo de estos estudios de funcionalización fue reportado por Candini y colaboradores,^[85] en el cual realizaron la transformación no covalente y posterior ensamblaje de un dispositivo de grafeno con un complejo de ftalocianina con terbio (III). El dispositivo mostró efectividad en la detección de inversión de la magnetización de las moléculas que estaban en proximidad con el grafeno. Otras aplicaciones de los nanomateriales coordinados con complejos macrocíclicos en su estructura, se encuentra en un estudio reciente presentado por el grupo de Zongle (Figura 36).^[86] En el cual, se reportó la preparación de un material híbrido de GO previamente funcionalizado con etilendiamina. Posteriormente, se realizó una amidación con ftalocianina acida de zinc, la reacción fue llevada a cabo en DMF utilizando dicitclohexilcarbodiimida (DCC) como agente reactivo. El híbrido presentó propiedades fluorescentes convirtiéndolo en un buen candidato para las aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.



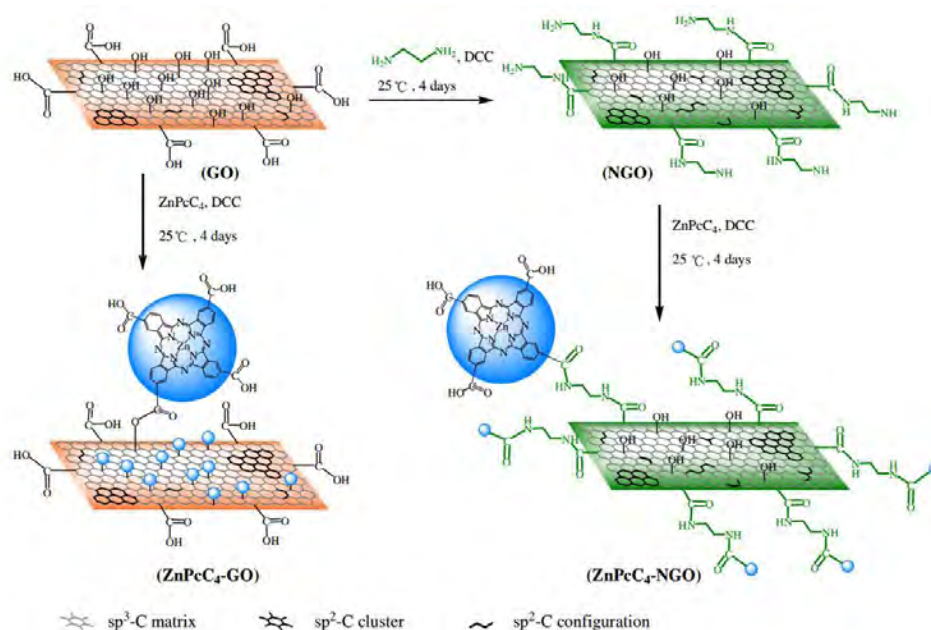


Figura 36. Ruta de síntesis de GO con ftalocianina acida de Zn reportada por Zongle. Imagen tomada de referencia [86]

Además de los ligantes poliazamacrocíclicos ya conocidos, existe una familia de compuestos tetraaza-macro-cíclicos entre los cuales se encuentran el 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano y el *rac*-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (comúnmente conocidos como cyclam y tet *b* respectivamente, (Figura 37a).^[87] Los complejos formados a partir de estas estructuras con metales de transición, particularmente con Ni (II), presentan una propiedad particular asociada con la flexibilidad conformacional del anillo macrocíclico. Específicamente, los cationes de geometría cuadrada plana [Ni(cyclam)]²⁺ y [Ni(tet*b*)]²⁺ pueden coordinarse en medio básico con iones carboxilato como ligantes bidentados; causando su conversión a complejos octahedrales de alto espín (Figura 37b). Esta propiedad no se encuentra comúnmente en las porfirinas y ftalocianinas.^{[87] [88]}



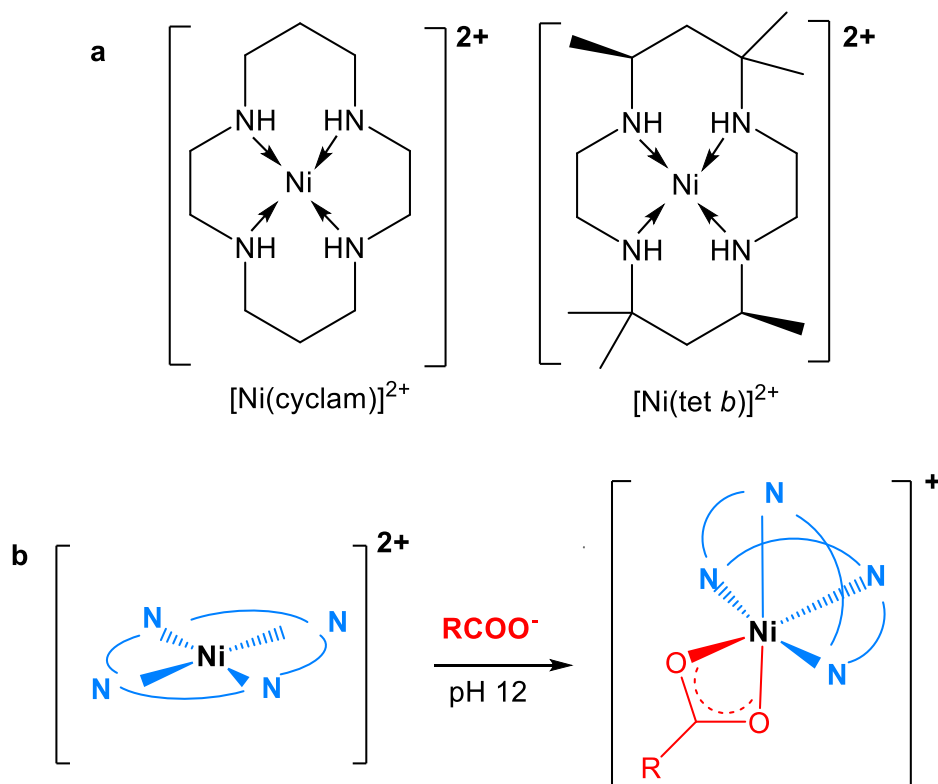


Figura 37. a) Complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) cuadrados planos y b) conversión en los respectivos carboxilatos octaédricos.

Como ha sido explicado anteriormente, el GO posee una gran cantidad de grupos COOH principalmente en los bordes de las hojas, por esta razón, puede ser considerado como un ligante adecuado para coordinarse con los cationes $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{tet}b)]^{2+}$. Por lo que la reacción por enlace de coordinación resultante puede producir de forma sencilla un material con centros paramagnéticos partiendo de cationes diamagnéticos. Es por esto que en el presente capítulo se propone preparar dos nanohíbridos de GO con los cationes mencionados, por medio de una técnica en fase líquida a temperatura moderada de 80°C y subsecuentemente realizar la caracterización de los híbridos por diferentes técnicas microscópicas y espectroscópicas. Además, realizar la evaluación de un posible cambio en las propiedades magnéticas de los híbridos obtenidos.



2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

Estudiar las condiciones y los cambios en el óxido de grafeno por medio de la funcionalización por enlace de coordinación de grupos carboxílicos con compuestos macrocíclicos tipo tetraaza de Ni (II).

2.2. Objetivos específicos

- Realizar la funcionalización por enlace de coordinación de óxido de grafeno con el catión del complejo de Ni(II) de 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano ó $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$.
- Realizar la funcionalización por enlace de coordinación de óxido de grafeno con el catión del complejo de Ni(II) de rac-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano ó $[\text{Ni}(\text{tet}b)]^{2+}$.
- Evaluar la funcionalización por enlace de coordinación de nanodiamante con el catión del complejo de Ni(II) de rac-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano ó $[\text{Ni}(\text{tet}b)]^{2+}$ y con el cation del complejo de Ni(II) de 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano ó $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$.
- Caracterizar los materiales híbridos obtenidos por técnicas espectroscópicas y microscópicas.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales y las técnicas de caracterización aplicadas al presente capítulo se encuentran en el anexo II.

3.1. Obtención de los complejos de Ni (II)

El ligante tet *b* (rac-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11tetraazaciclotetradecano) fue preparado de acuerdo al proceso reportado en la literatura, como se representa en la Figura 38a.^{[89] [90]} Los complejos de Ni(II)($[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{tet}b)]^{2+}$) fueron sintetizados por la complejación de los ligantes cyclam y tet *b* con acetato de Ni (II) tetrahidratado en reflujo de metanol, seguido por la adición de ácido perclórico.



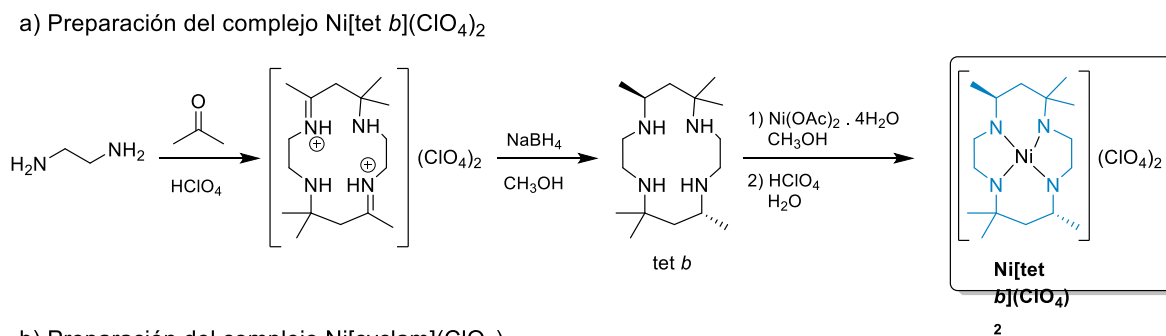


Figura 38. Ruta de síntesis de los complejos $[Ni(tetb)]$ (a) y $[Ni(cyclam)]$ (b)

3.2. Procedimiento de funcionalización

Los complejos tetraaza-macroclícos de Ni (II) (10 mg) fueron disueltos en agua destilada produciendo una solución color amarillo (típica de los complejos de Ni (II) de geometría cuadrada plana). Aparte, se dispersaron 100 mg de GO en 10 ml de etanol y se añadió la solución de los complejos macroclícos. El pH fue ajustado a 12 con NH_4OH (30%, reactivo analítico) y la suspensión resultante fue calentada a $70^\circ C$ durante 5 horas, después, se permitió enfriar el sistema a temperatura ambiente donde se mantuvo en agitación toda la noche. Posteriormente, el pH fue ajustado nuevamente a 12, para así, realizar la filtración de la fase sólida de la solución. El GO funcionalizado fue lavado con etanol y secado en un desecador cerrado al vacío. Las muestras obtenidas fueron etiquetadas como se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Muestras obtenidas después de la funcionalización de GO con macrociclos de níquel.

NMC/macrociclo	$[Ni(cyclam)]^{2+}$	$[Ni(tetb)]^{2+}$
GO	GO+ $[Ni(cyclam)]$	GO+ $[Ni(tetb)]$



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La coordinación de los compuestos macrocíclicos tipo tetraaza de Ni(II) con el GO, se espera que se realice con los grupos COOH de las hojas de GO y fue llevada a cabo a pH 12 como es representado en la Figura 39. Los compuestos [Ni(cyclam)] y [Ni(tetb)] fueron utilizados como sales diperclorato. La mitad de los aniones fueron substituidos por carboxilatos de GO y la otra mitad, por aniones OH⁻ presentes en gran cantidad en el medio básico amonio.

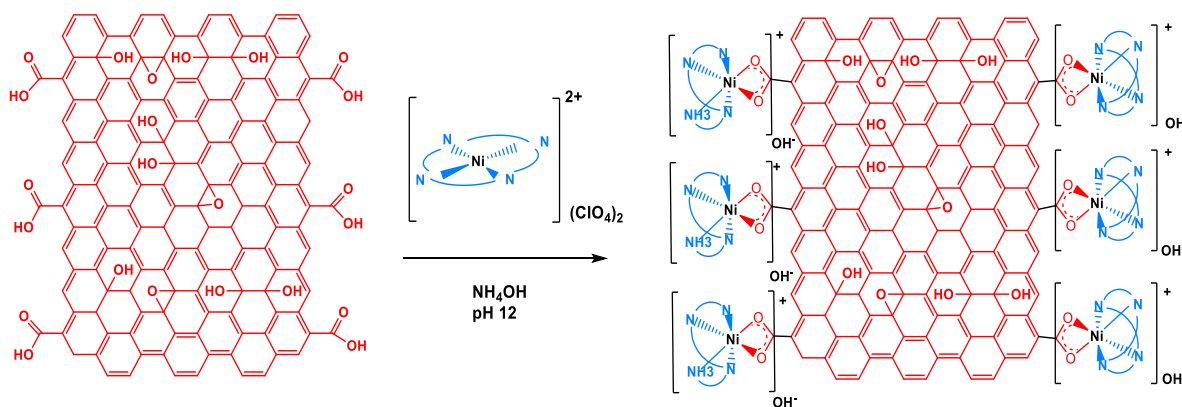


Figura 39. Funcionalización por coordinación de GO con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni (II) mediante la formación de carboxilatos octaédricos con los grupos COOH en los bordes de GO.

La comparación entre la dispersión de GO antes y después de la funcionalización con macrociclos, es una forma sencilla de observar los cambios en la estructura química del GO. La prueba se realizó en isopropanol y agua. Como se muestra en la Figura 40, el GO se dispersa en ambos disolventes, comportándose de igual forma que el material analizado previamente (Capítulo I, Figura 17). Por el contrario, las muestras GO+[Ni(cyclam)] y GO+[Ni(tetb)] se vuelven completamente insolubles en isopropanol, este comportamiento puede deberse a la introducción de iones en la estructura de GO. Este último hecho afecta de igual manera el comportamiento en agua, donde se encontró que las dispersiones de los híbridos son menos estables que el GO prístino y precipitan. Esto puede explicarse por el incremento en las interacciones en las hojas de grafeno funcionalizadas (causadas posiblemente por atracciones electrostáticas entre los cationes macrocíclicos enlazados a una hoja y los aniones carboxilato de las hojas adyacentes), además de la naturaleza hidrófobas de los ligantes cyclam y tet *b*.



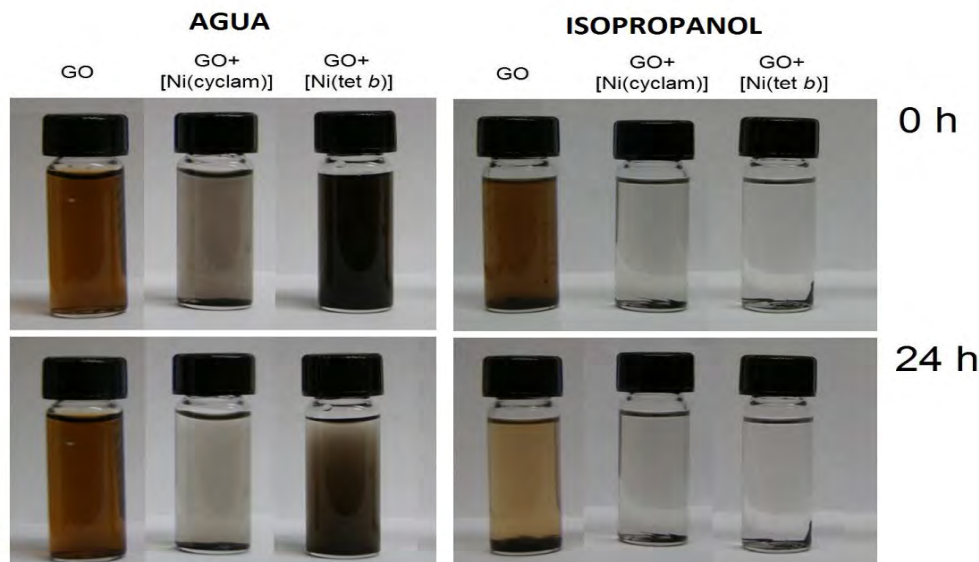


Figura 40. Prueba de dispersión (1 mg de muestra por 2 mL de disolvente) en agua e isopropanol para las muestras de GO antes y después de la funcionalización con macrociclos tetraaza de Ni(II). Las imágenes fueron tomadas a 0 y 24 horas después de baño ultrasónico.

Los espectros FTIR obtenidos presentaron cambios importantes debido a la coordinación de los complejos macrocíclicos, los resultados son mostrados en la Figura 41. El GO tiene las bandas características esperadas en 3400 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones ν_{OH} y la banda ubicada en 1628 cm^{-1} que es asociada a la vibración δ_{OH} de grupo hidroxilo. La banda más importante es la ubicada en 1736 cm^{-1} causada por la vibración de estiramiento de los grupos C=O de los carboxilos.^[65] Posterior a la coordinación de los cationes de [Ni(cyclam)] y [Ni(tet b)], se da como resultado la desaparición completa de la banda en 1736 cm^{-1} , seguida de la aparición de absorciones intensas debido a los iones carboxilato (COO^-) ubicadas en 1597 cm^{-1} para GO+[Ni(cyclam)] y 1618 cm^{-1} para GO+[Ni(tet b)]. Por otra parte, se pueden ver absorciones asociadas con los grupos CH_2 y CH_3 de los ligantes cyclam y tet b en 2850 y 2920 cm^{-1} respectivamente.^[91] También, se observan bandas amplias e intensas cercanas a 3300 cm^{-1} (ν_{NH}), las cuales evidencian la presencia de un gran número de enlaces NH (ν_{NH}) en las muestras funcionalizadas. La mayoría de estas bandas pertenecen a los iones amonio (ubicados en 3250 - 3260 cm^{-1}) los cuales forman sales con los grupos residuales COO^- que no fueron coordinados con los complejos de Ni (II)



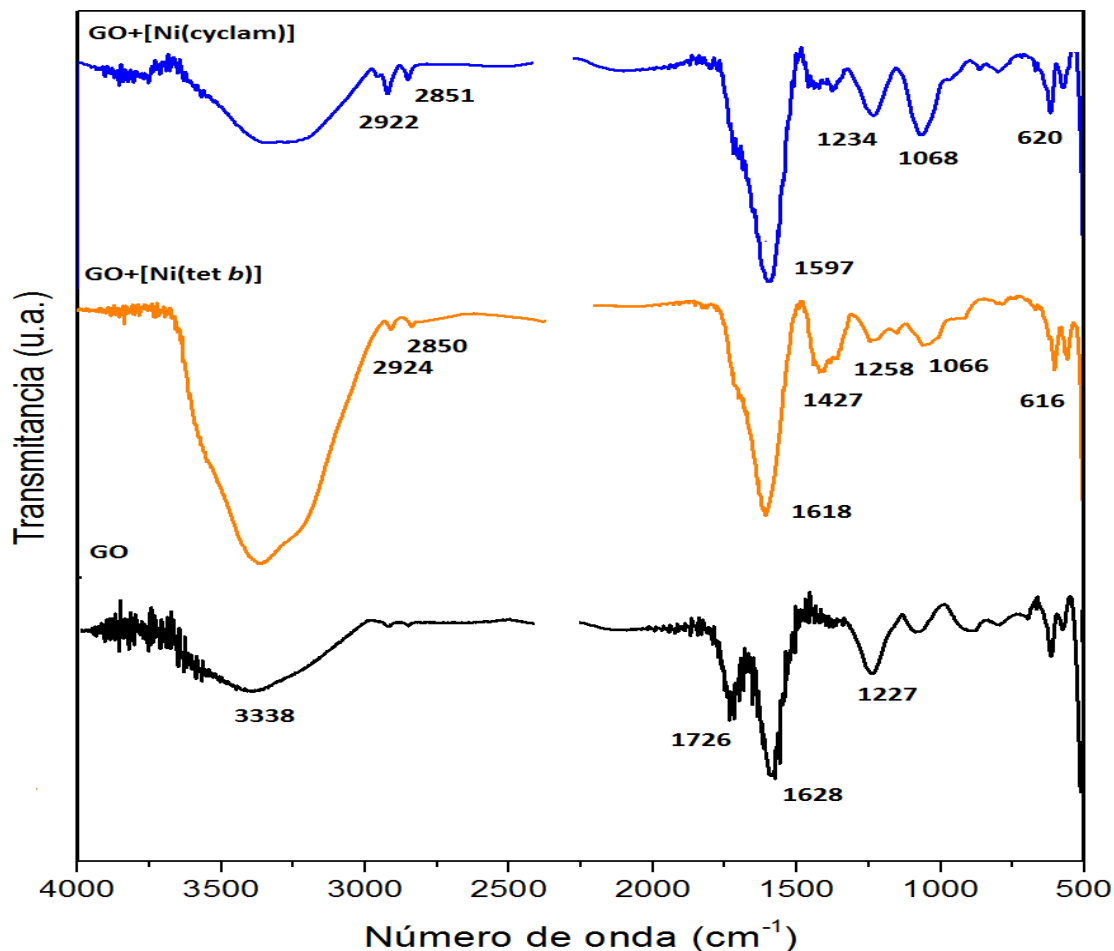


Figura 41. Espectros FTIR antes y después de la funcionalización de GO con macroalíclicos tetraaza de Ni(II).

La comparación de los espectros Raman entre GO prístino y los híbridos obtenidos es presentada en la Figura 42. El espectro de GO exhibe la banda D característica en 1356 cm^{-1} derivada de las partes oxidadas en la hoja de GO. La banda G localizada en 1585 cm^{-1} es atribuida al carbono sp^2 de la red de grafeno.^[92] De manera general, se puede observar que los espectros permanecen sin cambios notorios después de la funcionalización, sin mostrar evidencia de la aparición de nuevas bandas asociadas a los cationes macroalíclicos. Después de la funcionalización la relación de las intensidades I_D/I_G se incrementa de 0.95 (para GO prístino) a 0.97 para GO+ [Ni(cyclam)] y 0.99 para GO+ [Ni(tetb)]; la razón de este aumento puede estar asociada con la introducción de los complejos macroalíclicos, los cuales poseen enlaces sp^3 que incrementan el modo de desorden (banda D), siendo más evidente para GO+[Ni(tetb)] (mayor contenido de carbono sp^3). También, los sobretonos D y D+G son visibles en el espectro de



GO, ubicados en 2683 cm^{-1} y 2910 cm^{-1} respectivamente, mientras que para los híbridos son difíciles de identificar.

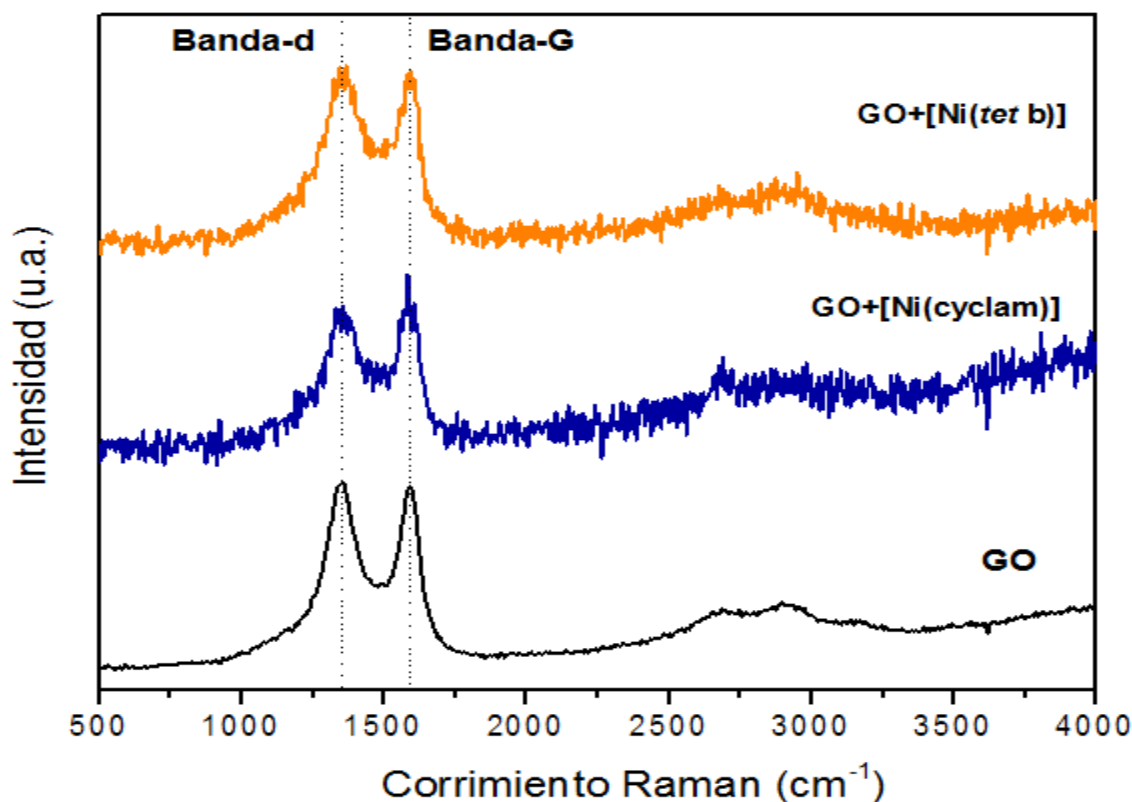


Figura 42. Espectros Raman antes y después de la funcionalización de GO con macrociclos tetraaza de Ni(II).

Una estimación aproximada del contenido de compuestos tetraaza en las muestras funcionalizadas fue obtenido por medio de TGA (Figura 43). Como ya fue explicado, el GO prístino presenta 3 pérdidas de peso principales: primera pérdida en 120°C (agua adsorbida), segunda pérdida en 270°C (grupos funcionales oxigenados) y tercera pérdida en 630°C (red de grafeno). La diferencia más importante encontrada en las curvas después de la funcionalización es la desaparición de la pérdida de peso entre $100\text{-}200^{\circ}\text{C}$; este cambio puede deberse a la conversión de los grupos COOH en las especies de carboxilato. La siguiente pérdida significativa, está localizada en el intervalo entre $200\text{-}500^{\circ}\text{C}$ el cual corresponde a la combustión de las moléculas enlazadas a la red de GO, incluyendo los compuestos macrocíclicos. La contribución de estas especies (sin incluir el Ni, el cual permanece en las cenizas) fue calculada con la diferencia de peso a la temperatura de 350°C antes y después de la funcionalización y fue de aproximadamente 4% para ambos híbridos.

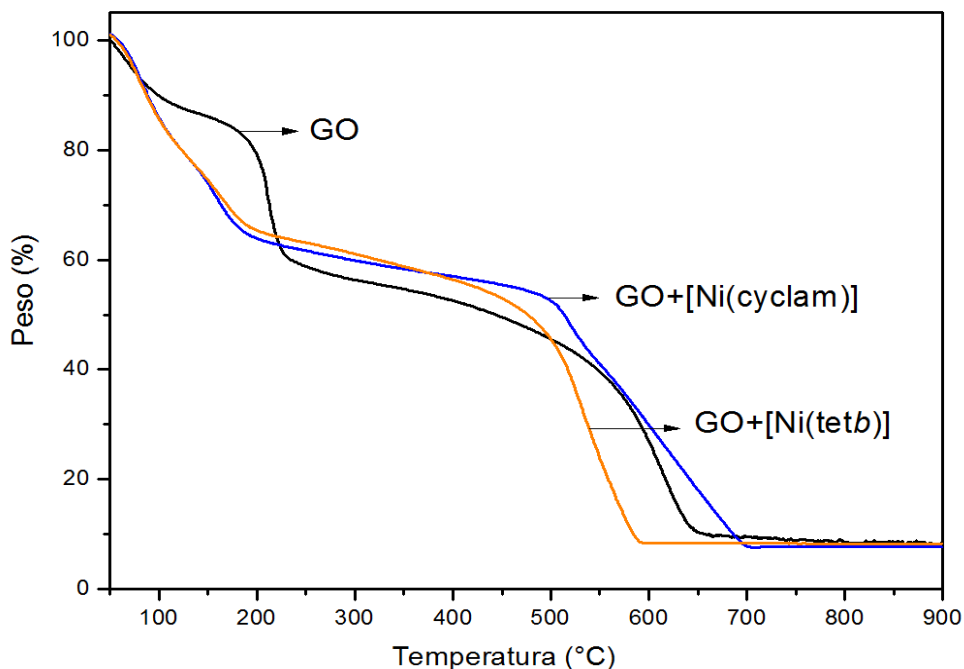


Figura 43. Curvas TGA antes y después de la funcionalización de GO con macrociclos tetraaza de Ni (II).

Las masas moleculares de los ligantes cyclam y tet *b* son 200 y 284 Da, respectivamente, lo cual sugiere que el contenido molar de los compuestos tetraaza macrocíclicos es notablemente mayor para GO + [Ni(cyclam)] que para GO + [Ni(tet *b*)]. Por otra parte, el contenido de Ni calculado es cercano a 1.2 y 0.8 % respectivamente.

Aunque el análisis de contenido de complejos macrocíclicos por TGA es muy aproximado, los resultados son soportados por los datos obtenidos por medio de análisis elemental para el contenido de níquel. El contenido hallado fue de 1.87% para GO+[Ni(cyclam)] y 1.10% para GO+[Ni(tet*b*)]. De la misma manera, estos resultados son muy cercanos a los obtenidos por medio de la técnica de espectrometría de dispersión de energía de rayos X acoplada a SEM-EDS. (Figura 44). Los valores presentados en la Figura 44 se refieren al contenido de Ni en tres zonas diferentes de las muestras funcionalizadas. En particular, el contenido de níquel se encuentra en rangos de 1.18-1.98% para GO+[Ni(cyclam)] y 0.91-2.30 para GO+[Ni(tet*b*)]. Los límites inferiores coinciden con los resultados obtenidos por TGA y los límites superiores coinciden con los resultados obtenidos por el análisis elemental.



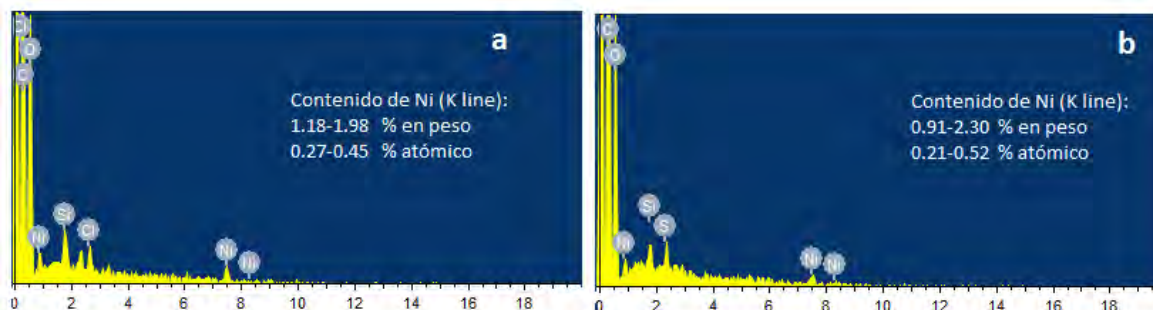


Figura 44. Espectros representativos de EDS de (a) GO + [Ni(cyclam)] y (b) GO + [Ni(tet b)] junto con las estimaciones del contenido de Ni (a partir de mediciones en tres zonas diferentes para cada material funcionalizado).

Después de analizar la evidencia por medio de las técnicas FTIR, Raman y TGA de la formación satisfactoria del enlace de coordinación, se realizaron mediciones XPS para evaluar a detalle los enlaces químicos presentes en los nanohíbridos. Los espectros obtenidos para los materiales son mostrados en la Figura 45. Para el caso de GO prístino, se puede utilizar la misma descripción del capítulo anterior (Figura 22), debido a que el GO de partida utilizado fue obtenido de la misma compañía.

El espectro obtenido para GO prístino está constituido únicamente por los picos de C 1s y O1s. Después de la modificación química, las muestras presentaron la aparición de dos nuevos picos, los cuales son, nitrógeno (N 1s) y níquel (Ni 2p, el cual se divide en los componentes Ni 2p_{1/2} y Ni 2p_{3/2}) provenientes de la coordinación con compuestos macroclícos de Ni (II). Asimismo, no se observa el pico asociado al cloro (Cl 2p) en la zona de 196-204 eV, lo cual implica que los aniones perclorato fueron completamente sustituidos por la coordinación de los grupos COO⁻ de GO y el anión OH⁻ del medio básico amonio.

Si se recuerda lo explicado en el capítulo anterior, el pico C 1s para GO prístino está compuesto de tres tipos principales átomos de carbono, los cuales son carbono sp² y sp³ (energía de enlace 284.7eV), grupos epóxido (energía de enlace 286.6 eV) y grupos carbonilo (energía de enlace 287.7-287.9eV). La deconvolución del pico de C 1s para las muestras funcionalizadas no permite diferenciar las contribuciones asociadas a los carbonos sp³ de los compuestos macroclícos de los átomos de carbono sp³ de la red de GO, sin embargo, la intensidad del pico del enlace C-C incrementó considerablemente para los nanohíbridos en comparación con el GO antes de la modificación química.

La deconvolución del pico N 1s para las dos muestras modificadas está conformada por dos componentes con energía de enlace ubicada en 398.7 y 400.1 eV, las cuales son típicas para

compuestos tipo poliazamacroclícos incluyendo las porfirinas y las ftalocianinas.^[93] Para el caso del pico O 1s, los componentes característicos para GO son los ocasionados por los átomos de oxígeno en los grupos C=O y O-C=O (energía de enlace 532.4 eV), los grupos C-O-H y los grupos C-O-C (energía de enlace 533.1-533.2 eV), y los grupos carboxílicos (energía de enlace 533.5-533.6 eV).^[78] Después de la funcionalización, una banda prominente fue observada en 531.3 eV (banda no observada en GO prístino), la cual es atribuida al enlace Ni-O;^[94] particularmente con aniones carboxilato.^[95] Esta observación es de vital importancia, ya que indica la presencia del enlace Ni-O, confirmando que el enlace de coordinación entre el GO y los complejos macroclícos [Ni(cyclam)]²⁺ y [Ni(tetb)]²⁺ fue llevado a cabo con éxito.

Finalmente, la deconvolución realizada para el pico de Ni 2p_{3/2} mostró dos contribuciones en energías de enlace de 854.6 eV (componente de baja intensidad) y 855.5 eV (componente dominante). En estas, el componente dominante es causado por los enlaces Ni-N en los cationes tetraaza-macroclícos hexacoordinados con Ni (II).^[96] Por otra parte, el componente de baja intensidad está relacionado con la presencia de impurezas de geometría cuadrada plana de los complejos de partida Ni(cyclam)]²⁺ y [Ni(tetb)]²⁺.^[97]



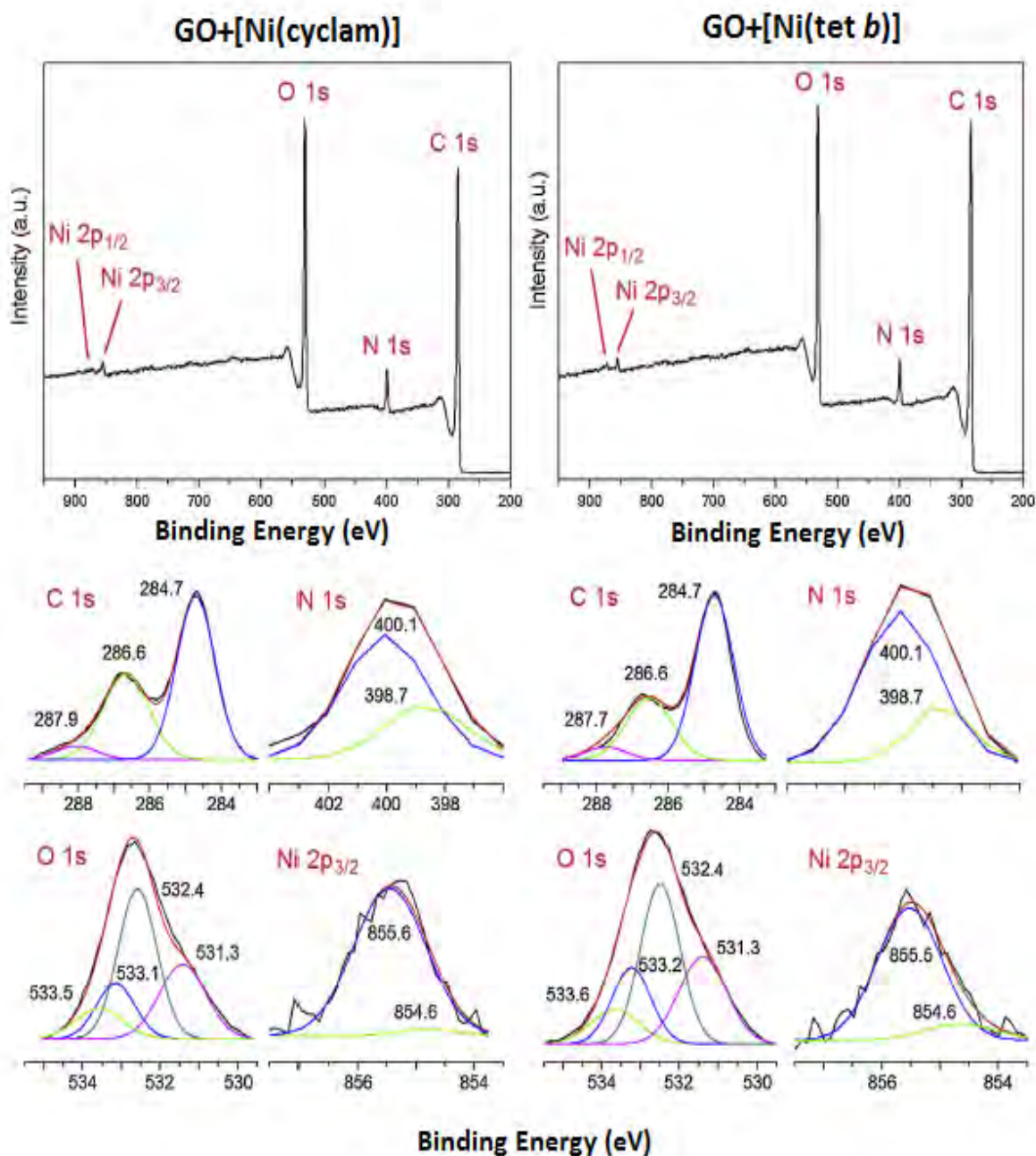


Figura 45. Espectro XPS de muestras GO funcionalizadas con macrociclos tetraaza de Ni (II). Parte superior: espectros completos de GO + [Ni (cyclam)] y GO + [Ni (tet b)]; Parte inferior: deconvolución de los picos correspondientes C 1s, N 1s, O 1s y Ni.

La caracterización morfológica de GO antes y después de la funcionalización fue llevada a cabo por medio de dos técnicas electrónicas (SEM y TEM) y dos técnicas de barrido (AFM y STM). Como se observa en las micrografías SEM (Figura 46), tanto el material prístino como funcionalizado presentan un gran número de dobleces, arrugas y bordes plegados. Para el caso

de GO+[Ni(tetb)] estas características se ven más pronunciadas y son similares a lo reportado previamente en la funcionalización de GO con porfirinas.^[81]

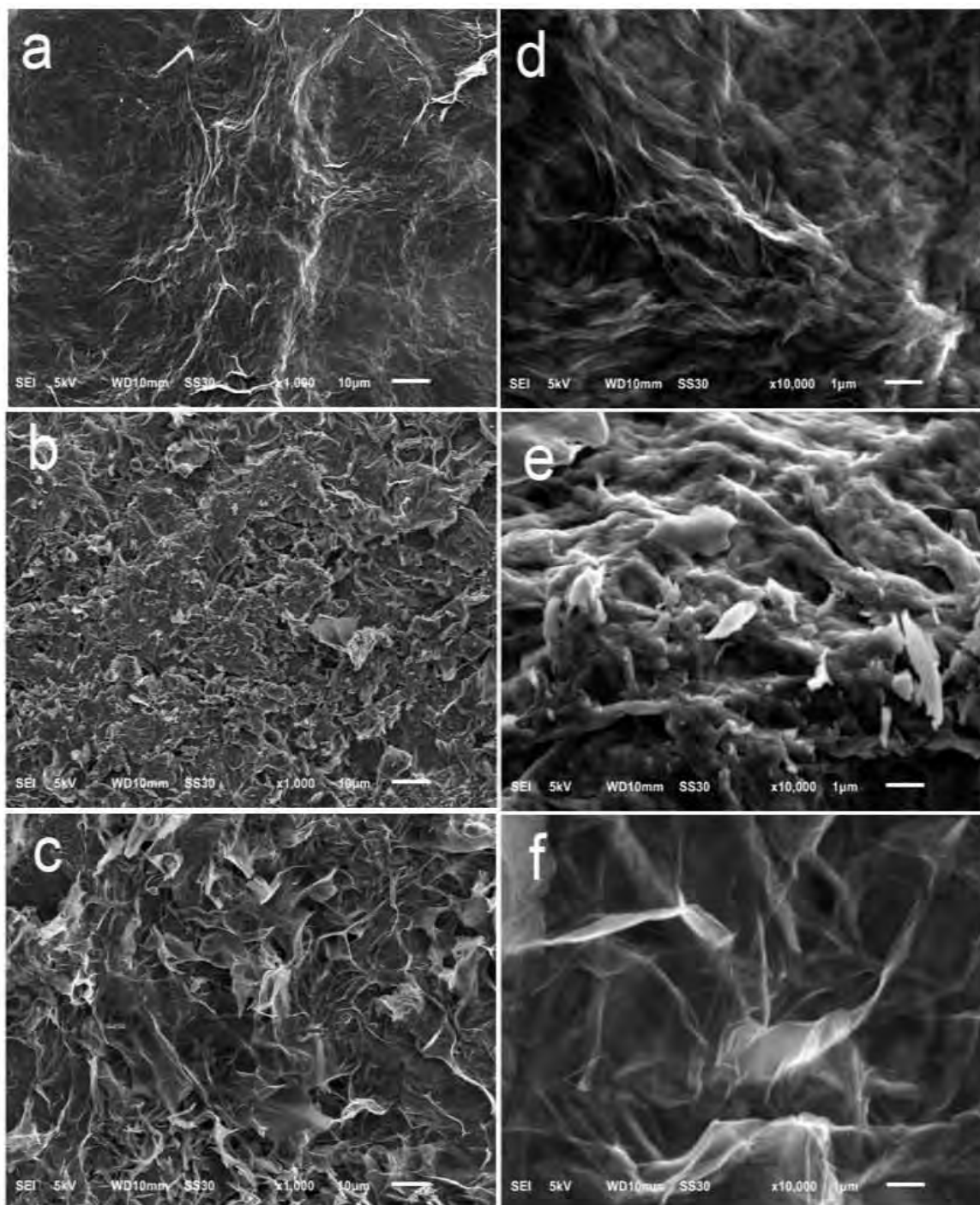


Figura 46. Imágenes SEM representativas a diferentes aumentos para GO (a, d), en comparación con las muestras GO funcionalizadas con [Ni(cyclam)]²⁺ (b, e) y [Ni(tetb)]²⁺ (c, f).

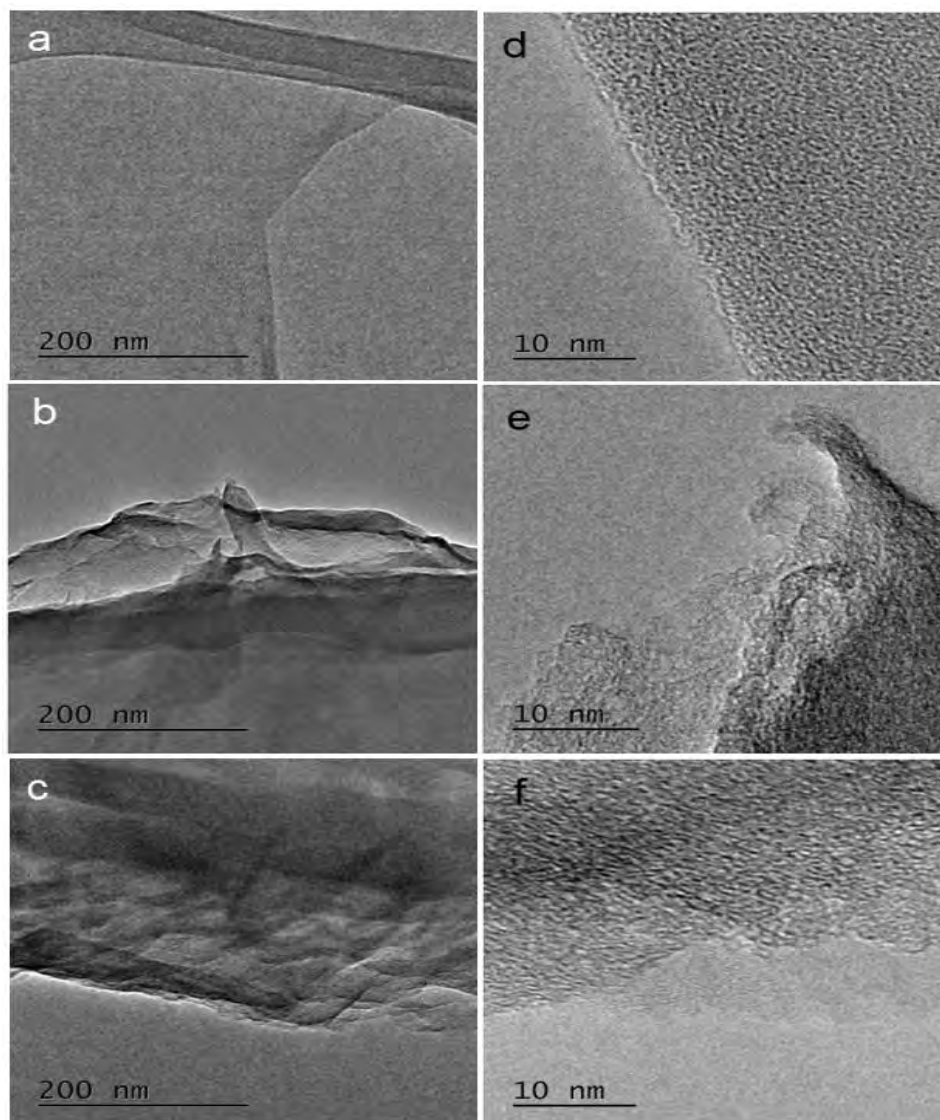


Figura 47. Imágenes TEM representativas a diferentes aumentos para GO (a, d), en comparación con las muestras GO funcionalizadas con $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ (b, e) y $[\text{Ni}(\text{tet b})]^{2+}$ (c, f)

Por medio de TEM, se observaron los cambios morfológicos más en detalle, donde previo a la funcionalización, las hojas individuales de GO tienen bordes rectos y finos (Figura 47a y 47d). Después, las muestras funcionalizadas presentan formas irregulares y arrugadas, además de observarse hojas aglomeradas. Al observar cada hoja individual, la modificación química causa la pérdida de los bordes definidos. Cambios morfológicos similares fueron observados para muestras de GO funcionalizadas con porfirinas^[98] y complejos de metales coordinados con porfirinas y ftalocianinas.^[99]

Por lo tanto, es posible indicar que los cambios observados son debidos a la estructura rígida de las moléculas tetraaza-macroclícas las cuales distorsionan la red planar de las hojas de GO en los puntos en los cuales se lleva a cabo la funcionalización (grupos COOH principalmente ubicados en los bordes de las hojas)

La interpretación anterior está respaldada por los resultados obtenidos por medio de AFM (Figura 48) y STM (Figura 49), observa que: junto con la desaparición de los bordes rectos y la formación de hojas ásperas y borrosas, después de la funcionalización, existe la aparición de estructuras granulosas y hojas con diferentes pliegues en los materiales híbridos.

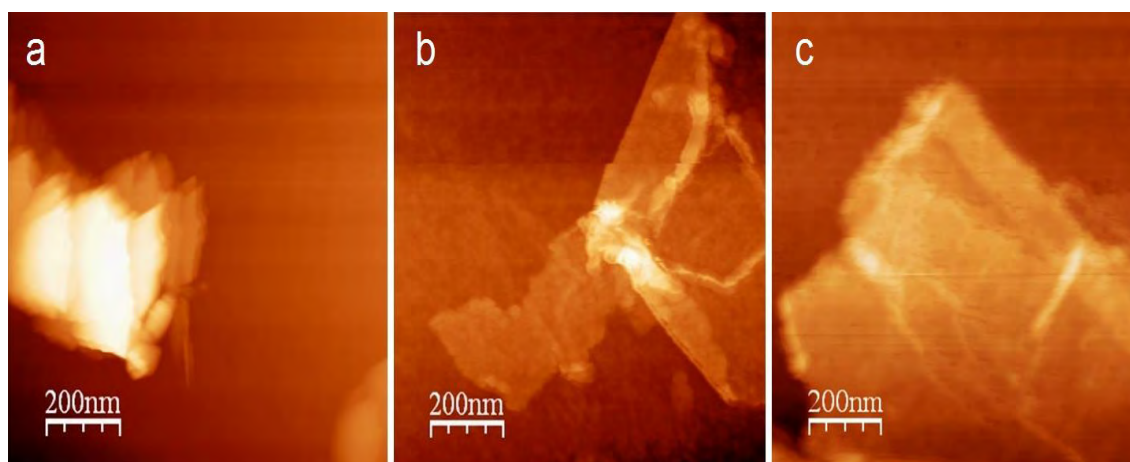


Figura 48. Imágenes AFM representativas a diferentes aumentos para GO (a), en comparación con las muestras GO funcionalizadas con $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ (b) y $[\text{Ni}(\text{tet b})]^{2+}$ (c)

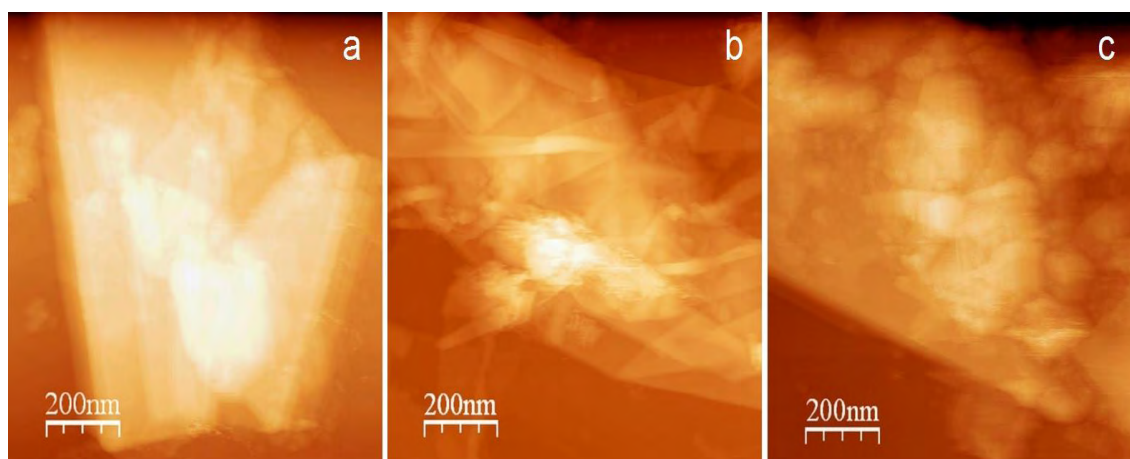


Figura 49. Imágenes STM representativas a diferentes aumentos para GO (a), en comparación con las muestras GO funcionalizadas con $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ (b) y $[\text{Ni}(\text{tet b})]^{2+}$ (c)

Teniendo en cuenta que la introducción de los compuestos macroclícos de níquel (diamagnéticos) en la estructura GO puede dar como resultado un material con propiedades

paramagnéticas. Se llevaron a cabo mediciones de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente utilizando una balanza magnética Evans, con el fin de estudiar la existencia de alguna evidencia en el cambio de spin de los centros de Ni (II). Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 4. A pesar de la baja precisión de los resultados, mediante esta técnica es posible distinguir claramente entre muestras diamagnéticas y muestras paramagnéticas.

Tabla 4. Medidas de susceptibilidad magnética de GO + [Ni(cyclam)], GO + [Ni(tetb)] y materiales de partida utilizados para su preparación. M_i , masa; R_0 , lectura de la pantalla digital sin, y R , con la muestra; χ_g , susceptibilidad de masa de la muestra.

Muestra	R_0	$m_{tubo} (g)$	$m_{muestra} (g)$	R	$R-R_0$	χ_g
GO	-024	0.8437	0.9398	-031	-7	-195.4
[Ni(cyclam)](ClO ₄) ₂	-024	0.8726	0.9216	-036	-12	-364.6
[Ni(tetb)](ClO ₄) ₂	-024	0.8416	0.9724	-038	-14	-278.3
GO+[Ni(cyclam)]	-024	0.8256	0.8732	-005	+19	+518.9
GO+[Ni(tetb)]	-024	0.8304	0.8849	-010	+14	+385.3

Una lectura negativa en la balanza (R) indica diamagnetismo en la muestra. Como era de esperarse, el GO de partida es diamagnético al igual que los macrociclos [Ni(cyclam)](ClO₄)₂ y [Ni(tetb)](ClO₄)₂. Sin embargo, al realizar el enlace de coordinación, se obtienen muestras con características paramagnéticas. De la misma manera, se puede evidenciar en mayor medida que la muestra GO+[Ni(cyclam)] es más diamagnética. En último lugar, aunque los resultados de la susceptibilidad magnética de la masa de las muestras (χ_g) son muy bajos, es importante considerar que el porcentaje de níquel no es alto (alrededor de 1% en peso, observado por TGA).

Adicionalmente, se realizaron cálculos teóricos DFT con el fin de obtener detalles sobre la estructura electrónica de las interacciones en los sistemas de GO+[Ni(cyclam)] y GO+[Ni(tetb)]. La herramienta computacional empleada fue el funcional PBE GGA con el conjunto de base numérico DNP además de corrección de dispersión de Grimme. En estudios anteriores, se ha establecido que esta combinación es eficiente para el estudio de las interacciones entre complejos macrocíclicos de Ni (II) con nanomateriales de carbono.^[100]

Los cálculos teóricos para sistemas tan grandes como el GO son altamente demandantes, en especial cuando incluyen interacciones con metales de transición. Además, es conocido que cualquier grupo funcional oxigenado adicional incrementa considerablemente la libertad conformacional generando problemas adicionales. Por lo tanto, se limitó el modelo de GO a un



patrón relativamente rígido con diez anillos aromáticos en los cuales los enlaces de los bordes terminan en ocho grupos carbonilo y seis grupos carboxilo, como se enseña en la Figura 50.

La geometría optimizada de los modelos de GO, GO+[Ni(cyclam)] y GO+[Ni(tet*b*)] son mostradas en la Figura 50. La presencia de seis carboxilatos genera una distorsión notable de la hoja plana de GO (vista de lado de la geometría de GO, Figura 50). Esta distorsión es similar después de la coordinación del catión [Ni(cyclam)]²⁺, pero se incrementa cuando el catión [Ni(tet*b*)]²⁺ es enlazado al modelo de GO. La razón de este comportamiento es que el ligante tet*b* es más voluminoso que el cyclam debido a los seis grupos metilo en la estructura, y por consiguiente, genera una interferencia mayor con la geometría del GO. Las energías de formación calculadas para GO+[Ni(cyclam)] and GO+[Ni(tet*b*)] son muy altas, con valores absolutos de 619.78 y 613.22 kcal/mol respectivamente. Estos valores altos de energía son el resultado de la fuerte atracción de los cationes de los macrocíclicos hacia el modelo de GO negativamente cargado. Las distancias de los enlaces formados Ni-O son 2.038 y 2.129 Å para GO+[Ni(cyclam)] y 2.010 y 2.227 Å para GO+[Ni(tet*b*)].

Una evidencia adicional sobre la existencia de la interacción se encuentra en el análisis de los orbitales de frontera HOMO y LUMO (Figura 50), debido a que la estructura de los orbitales cambia en un grado diferente para cada uno de los compuestos macrocíclicos. El orbital de frontera HOMO experimenta cambios similares para ambos materiales híbridos, donde parte de este orbital se encuentra localizado en el átomo de níquel y reduce considerablemente el tamaño del grupo COO⁻ coordinado y sus átomos vecinos en comparación con GO.

El orbital de frontera LUMO en el caso de GO+[Ni(tet*b*)] permanece sin cambios importantes en comparación con el GO prístino, mientras que para GO+[Ni(cyclam)], los lóbulos se extienden significativamente a la esfera de coordinación de NiN₄O₂ y se reduce en tamaño a un lado de la hoja de GO.

En cuanto al parámetro de banda prohibida (*band-gap*), los valores calculados para los nanohíbridos son 0.199eV para GO+[Ni(cyclam)] y 0.203 eV para GO+[Ni(tet*b*)]. Estos resultados son menores que los calculados para GO (0.429eV). Lo que puede deberse a un incremento en la conductividad del GO como resultado de la coordinación con los cationes [Ni(cyclam)]²⁺ y [Ni(tet*b*)]²⁺.



Finalmente, el análisis de la distribución de la densidad de spin en los nanohíbridos obtenidos mostró que la densidad está concentrada principalmente en los centros de Ni (II) juntos con los átomos N y O donadores. Del mismo modo, la distribución es observada en otros átomos de los ligandos macrocíclicos, principalmente para el caso del Cyclam. Además, algunos lóbulos pequeños aparecen en los átomos de carbono y los grupos carbonilo de las hojas de GO.

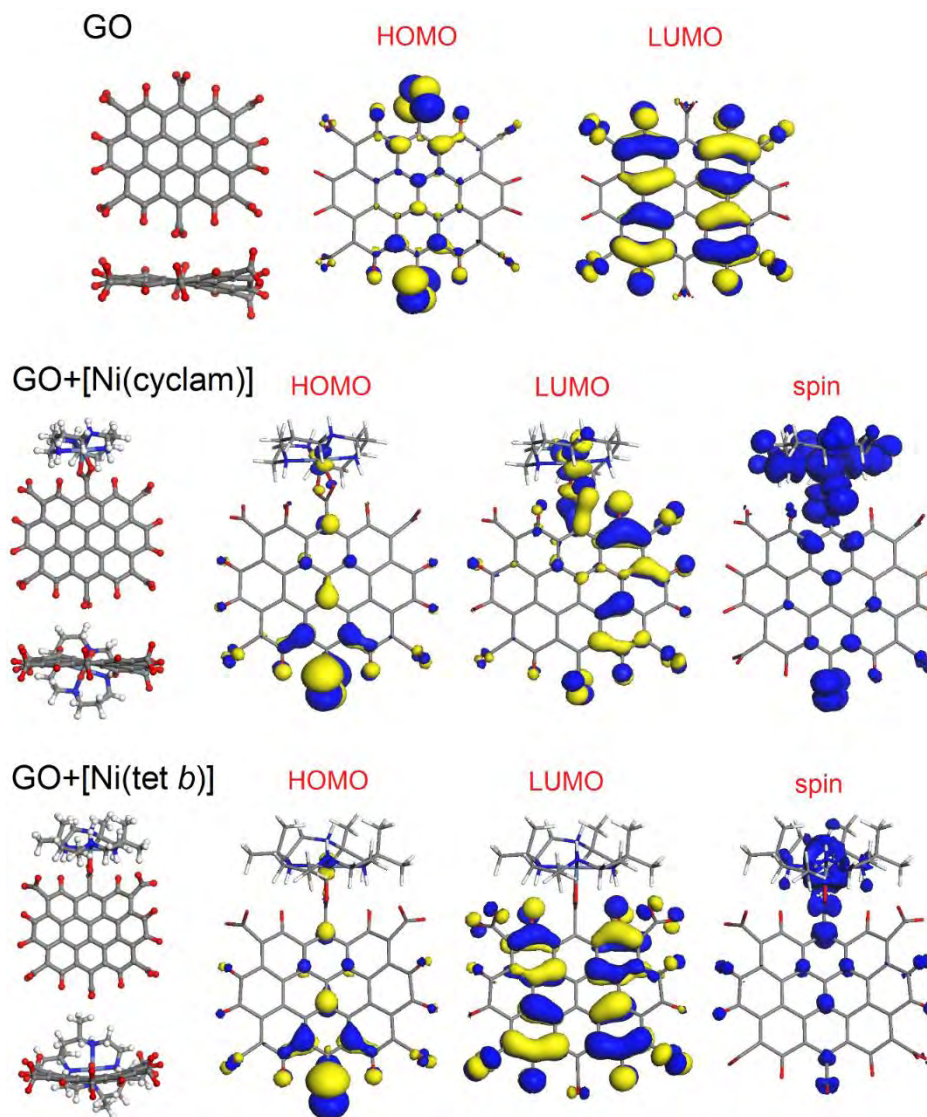


Figura 50. Estructuras optimizadas de los modelos de GO, GO+[Ni(cyclam)] y GO+[Ni(tet b)] (vistas de frente y de lado) seguidos de sus representaciones de orbitales HOMO y LUMO; y finalmente la distribución de la densidad de spin para los híbridos.

Una vez comprobado que la interacción de los complejos macrocíclicos de Ni (II) fue llevada a cabo exitosamente con GO, se pretendió aplicar la misma reacción con el fin de efectuar la modificación de nanodiamante. La hipótesis se realizó considerando que a pesar de las

diferencias estructurales en el ND, éste posee en su estructura grupos carboxílicos con los que podría efectuarse un enlace de coordinación. Sin embargo después de realizar la reacción, los resultados no fueron satisfactorios y no se obtuvieron evidencias espectroscópicas que indicaran la transformación del material. De igual forma, al realizar mediciones con la balanza magnética, se observó que el nanodiamante seguía siendo diamagnético después de la reacción (Tabla 5)

Tabla 5. Medidas de susceptibilidad magnética de ND + [Ni(cyclam)], ND + [Ni(tetb)] y materiales de partida utilizados para su preparación. R_0 , lectura de la pantalla digital sin, y R , con la muestra.

Muestra	R_0	R	$R-R_0$
ND	-024	-026	-2
[Ni(cyclam)](ClO ₄) ₂	-024	-036	-12
[Ni(tetb)](ClO ₄) ₂	-024	-038	-14
ND+[Ni(cyclam)]	-024	-018	-6
ND+[Ni(tetb)]	-024	-023	-1

Este resultado negativo indica que los cationes cuadrados planos [Ni(cyclam)]²⁺ y [Ni(tetb)]²⁺ son incapaces de coordinarse con los grupos COOH del ND. La diferencia en la topología entre las hojas de GO y las partículas de ND podría ser una explicación, debido a que la forma esférica del ND podría impedir el acercamiento de los cationes macroclícos a los grupos COOH del ND. Para confirmar esta hipótesis, se realizaron cálculos teóricos DFT para estudiar como la estructura esférica del ND interfiere en la coordinación de los complejos macroclícos.^[101]

Para este fin, se tuvo en cuenta la diferencia topológica más importante entre el GO y el ND. Por una parte, el GO está compuesto de hojas oxidadas de grafeno con grupos COOH distribuidos predominantemente en los bordes, mientras que en el ND los grupos carboxílicos están situados en una superficie convexa con un tamaño de algunos nanómetros. Al analizar la energía de formación del enlace de coordinación del ND con el catión [Ni(cyclam)]²⁺, no se observaron grandes diferencias en los valores en comparación el GO y este macrociclo, por lo que los resultados no fueron del todo concluyentes. Por el contrario, para el [Ni(tetb)]²⁺ los valores encontrados para la energía de formación expresaron que la generación de los complejos con ND, no se ve favorecida. Este inconveniente está basado en el hecho de que el cyclam no posee sustituyentes metilo en el anillo macroclíco, por el contrario el tet *b* posee seis grupos metilo que causan impedimento estérico el cual es suficiente para imposibilitar el acercamiento del ion Ni²⁺ y por consiguiente impide la formación del enlace de coordinación.^[101]



5. CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización, se determinó que fue posible formar un enlace de coordinación entre los cationes macrocíclicos $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{tetrab})]^{2+}$ y los grupos carboxílicos del óxido de grafeno, mediante una metodología sencilla en medio básico que no requiere condiciones drásticas de reacción. La dispersión en agua de GO decreció después de la funcionalización, observándose que los híbridos son insolubles debido a la estructura hidrófoba de los ligantes adicionados. El porcentaje de funcionalización fue estimado de manera global por medio de TGA y fue de 4% para ambos híbridos, sin embargo con base en el peso de los ligantes se determinó que el contenido molar fue mayor para $\text{GO} + [\text{Ni}(\text{cyclam})]$. Los nanohíbridos obtenidos presentaron cambios considerables en los espectros FTIR y XPS observándose principalmente el enlace esperado Ni-O, el cual confirma la coordinación eficiente de los complejos macrocíclicos en los grupos carboxilo del GO. También, la morfología observada por SEM, TEM, AFM y STM presentó cambios principalmente en los bordes de las hojas de GO, haciendo evidente así que la reacción ocurre en los grupos COOH del GO que predominan en esta zona. A pesar de que el porcentaje de los compuestos macrocíclicos en las muestras es relativamente bajo (alrededor de 1% de níquel), fue suficiente para que las mediciones de susceptibilidad magnética detectaran la aparición de propiedades paramagnéticas en las muestras funcionalizadas. Con la ayuda de observaciones experimentales y teóricas se determinó que la coordinación de los ligantes macrocíclicos con ND no se ve favorecida por impedimento estérico. Finalmente, Los resultados obtenidos amplían el espectro para la funcionalización covalente de GO, demostrando que es posible generar centros paramagnéticos en el GO partiendo de dos componentes diamagnéticos, por medio de un procedimiento corto y sencillo en fase líquida.



PERSPECTIVAS

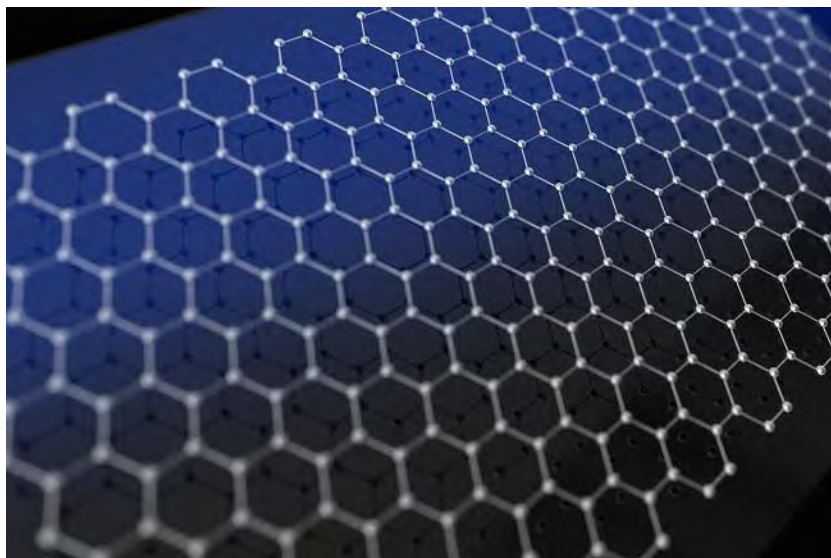
En primera instancia, sería necesario evaluar si existe algún cambio en las propiedades conductoras de los híbridos obtenidos, ya que como fue observado por medio de los cálculos DFT, existe una disminución en el *band-gap* de los materiales. Por consiguiente, es indispensable corroborar estos datos teóricos con los datos experimentales. Segundo, se observó durante el proceso de filtración que el material obtenido presentaba una morfología tipo papel, sin embargo es un papel grueso y desordenado. Por lo tanto, sería interesante desarrollar una metodología para la obtención de papel de óxido de grafeno funcionalizado *in-situ* con los macrociclos de Ni (II) y estudiar la conductividad eléctrica y las propiedades mecánicas del papel obtenido.





CAPÍTULO III

OBTENCIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN EN FASE GAS DE PAPEL DE ÓXIDO DE GRAFENO



1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, se ha elevado el interés hacia el estudio y aplicación de los materiales con estructura tipo papel. Entre sus usos más comunes, se incluyen su introducción en capas protectoras, filtros químicos, supercapacitores y diferentes dispositivos electrónicos y de almacenamiento.^[102] En el año 2007, Dikin y colaboradores reportaron la preparación y caracterización de papel de óxido de grafeno (PGO).^[27] La síntesis de este material se realizó mediante la filtración de una dispersión coloidal de hojas de óxido de grafeno. El papel obtenido tuvo un espesor entre 1 a 30mm y demostró tener una estructura única compuesta por hojas individuales de GO intercaladas y ordenadas aleatoriamente. También, se encontraron importantes propiedades mecánicas en éste material, con un módulo de tensión de 32 Gpa siendo mucho mayor que lo reportado para el papel de nanotubos de carbono.^[28] El comportamiento mecánico del PGO es causado debido a la gran interacción superficial entre sus hojas, asimismo, la estructura a escala microscópica permite una buena distribución de carga a través de todo el material macroscópico.

En cuanto a la funcionalización química, el PGO puede ser modificado mediante reacciones similares a las utilizadas con polvo de óxido de grafeno (Antecedentes generales 2.1.3.). No obstante, existen dos rutas principales para la obtención de papel de óxido de grafeno modificado. La primera, realizando la preparación del papel partiendo de polvo de GO prístino y funcionalizar el material macroscópico obtenido. Y la segunda, mediante la preparación de GO en polvo modificado como material de partida para la formación de las dispersiones y posterior filtración para lograr el PGO. El principal inconveniente del segundo método es que la mayoría de procesos químicos utilizados para la modificación del GO alteran las propiedades del material, principalmente, porque en la mayoría de los casos el GO híbrido es insoluble en agua lo cual dificulta la preparación del papel.

En el grupo de Jae-Do Nam,^[103] prepararon papel de óxido de grafeno poroso partiendo de óxido de grafeno funcionalizado con aminas. La elaboración del polvo de GO modificado se realizó mediante agitación con etilendiamina por 12 horas, posterior a esto, el material se diluyó en agua desionizada y se llevó a baño ultrasónico por 2 horas a 60°C, la solución obtenida se filtró y se secó en un horno durante 10 horas. El material obtenido se muestra en la Figura 51. El papel formado mostró una morfología desordenada, formada por hojas arrugadas y dobladas de GO. El espesor de las películas de GO fue de alrededor de 150 μm .



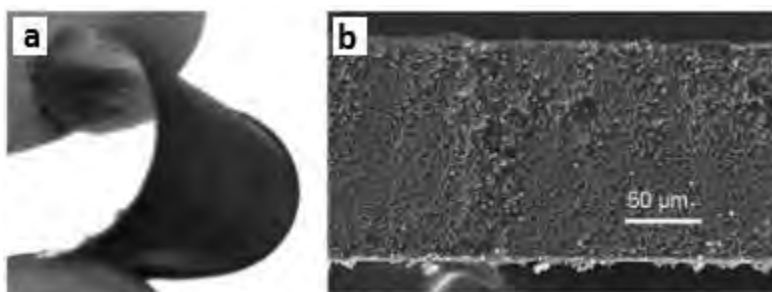


Figura 51. a) Papel de GO modificado con etilendiamina y b) sección transversal observada por SEM. Imagen tomada de referencia [103].

En el grupo de Nguyen,^[104] obtuvieron papel de GO alquilado con propiedades conductoras. En este caso, se realizó primero la preparación del papel de GO mediante filtración de dispersiones coloidales. Una vez obtenido el papel, una solución de amina dispersada en metanol se hizo fluir a través de éste. Posteriormente, se realizó la reducción de los posibles grupos oxigenados presentes con hidracina monohidratada (grupos que no reaccionaron después de la alquilación); el papel obtenido es mostrado en la Figura 52. Previo a las mediciones de conductividad eléctrica, se realizó un recocido del material a 300°C por 2 horas para eliminar los grupos oxigenados que no fueron modificados generando de GO reducido. A diferencia del papel de óxido de grafeno sin funcionalizar que es aislante, la conductividad del PGO alquilado después del recocido fue de 1.5 S/cm, por lo cual se obtuvo un material con propiedades conductoras compuesto de GO (el cual es aislante).

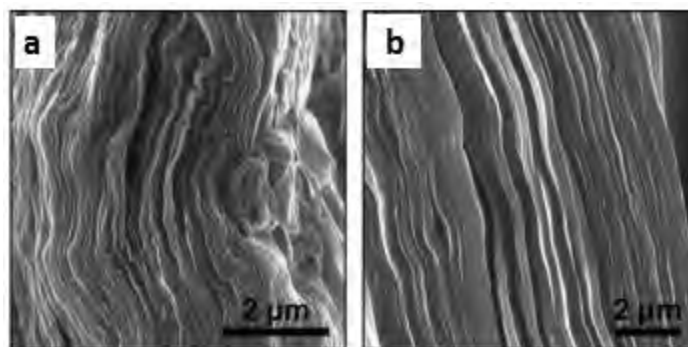


Figura 52. a) Sección transversal obtenida por SEM de papel de GO prístino y b) sección transversal observada por SEM de PGO alquilado. Imagen tomada de referencia [104].

Teniendo en cuenta los antecedentes previamente explicados y con el fin de lograr un acercamiento hacia las aplicaciones de óxido de grafeno, se decidió desarrollar una metodología para la fabricación de un material macroscópico en forma de papel, basado en este nanomaterial.



Además de las propiedades mencionadas, el PGO, ofrece la posibilidad de realizar su modificación química aplicando el procedimiento en fase gas previamente descrito y utilizado, lo cual, es hasta el momento un campo inexplorado.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Obtener un material tipo papel a partir de óxido de grafeno y realizar la funcionalización con aminas de diferente estructura, aplicando técnicas de funcionalización ecológicamente amigables.

2.2. Objetivos específicos

- Obtener papel a partir de soluciones acuosas de polvo de óxido de grafeno.
- Funcionalizar de manera covalente papel de GO con una amina alifática octadecilamina (ODA) y dos aminas aromáticas 2-aminofluoreno (AF) y 1-aminopireno (AP), a través de activación térmica de los grupos oxigenados, por medio de una técnica en fase de gas y libre de disolventes.
- Caracterizar los materiales híbridos obtenidos por técnicas espectroscópicas y microscópicas y por medio de mediciones de conductividad eléctrica.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales y las técnicas de caracterización aplicadas al presente capítulo se encuentran en el anexo II.

3.1. Obtención de papel

El PGO se obtuvo en colaboración con el Q. Diego Armando Acevedo como parte del desarrollo de su tesis de licenciatura.^[105] El procedimiento consta principalmente de tres pasos:

1. Preparar una solución acuosa del polvo de GO.
2. Filtrar la solución en un equipo de filtración lenta y utilizando un papel filtro de celulosa.
3. Secar el papel obtenido en desecador cerrado al vacío y por ultimo despegar el papel.



3.2. Procedimiento de funcionalización

Para la funcionalización covalente de PGO se utilizó el procedimiento en fase gas descrito en el capítulo I para la funcionalización de GO con aminas. Este procedimiento fue llevado a cabo en un reactor de vidrio Pyrex, en el cual, el PGO y las diferentes aminas (en una relación 1:5 en peso) se introdujeron en el reactor para realizar el proceso. Previo al inicio de la reacción, los componentes (en recipientes separados) fueron desgasificados por una hora a 100°C con vacío continuo (cercano a 10^{-2} Torr). Después, el reactor fue calentado a 180°C con vacío intermitente por dos horas para la funcionalización con AP y AF, y a 150°C con el reactor cerrado al vacío para ODA. Durante este tiempo, las aminas son llevadas a fase gas para que puedan penetrar, entrar en contacto con el papel de GO y realizar así los enlaces químicos esperados. Una vez completada la reacción, el exceso de amina condensada en la parte fría del reactor fue removida a vacío continuo por una hora calentando a 150°C. Las muestras obtenidas fueron identificadas como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Muestras obtenidas después de la modificación química de PGO con aminas

NMC/amina	2-aminofluoreno (AF)	1-aminopireno (AP)	1-Octadecilamina (ODA)
PGO	PGO+AP	PGO+AF	PGO+ODA



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El proceso filtración de la solución acuosa de GO, dio como resultado un material tipo papel como se observa en la Figura 53. El material es flexible y fácil de manejar, además de que es posible enrollarlo y doblarlo sin presentar rompimientos ni fracturas.



Figura 53. Papel de óxido de grafeno obtenido.

Con el fin de observar las diferencias estructurales como morfológicas entre el papel de GO y el material en polvo; además de evaluar la aplicabilidad de la técnica de funcionalización en fase de gas, se llevó a cabo la modificación del papel obtenido con las mismas aminas alifáticas (ODA) y aromáticas (AF y AP) y se realizó la caracterización microscópica y espectroscópica correspondiente.

De igual forma que en los ensayos anteriores, y con el propósito de observar los cambios obtenidos en el papel de GO después de la funcionalización, se realizó una prueba de dispersión en isopropanol y agua. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 54. Los ensayos mostraron principalmente que el PGO se desintegra completamente después del tratamiento con baño ultrasónico en agua, dando como resultado una solución color café (similar a la dispersión de GO en polvo, Figura 17). En isopropanol, se observa el mismo efecto pero la dispersión es menor observándose precipitación después de 24 h.

Como se puede observar, la dispersión de los papeles después de la funcionalización cambia dramáticamente, los papeles modificados con todas las aminas permanecen sin cambios y estables después del tratamiento con el baño ultrasónico en ambos disolventes; lo anterior se puede deber a que las aminas alifáticas y aromáticas, brindan al papel propiedades hidrófobas,



causando además que los papeles tengan una mejor estabilidad mecánica en fase líquida. En el capítulo I, cuando se realizó el test para el polvo de GO funcionalizado (Figura 17), se observó buena dispersión en isopropanol seguida de precipitación 24 horas; en el caso de papel funcionalizado, no se observa dispersión en los disolventes utilizados y los papeles permanecieron estables, lo que indica que existen interacciones entre las hojas de GO y las aminas de las hojas adyacentes que causan que el material sea estable y resistente al tratamiento con baño ultrasónico.

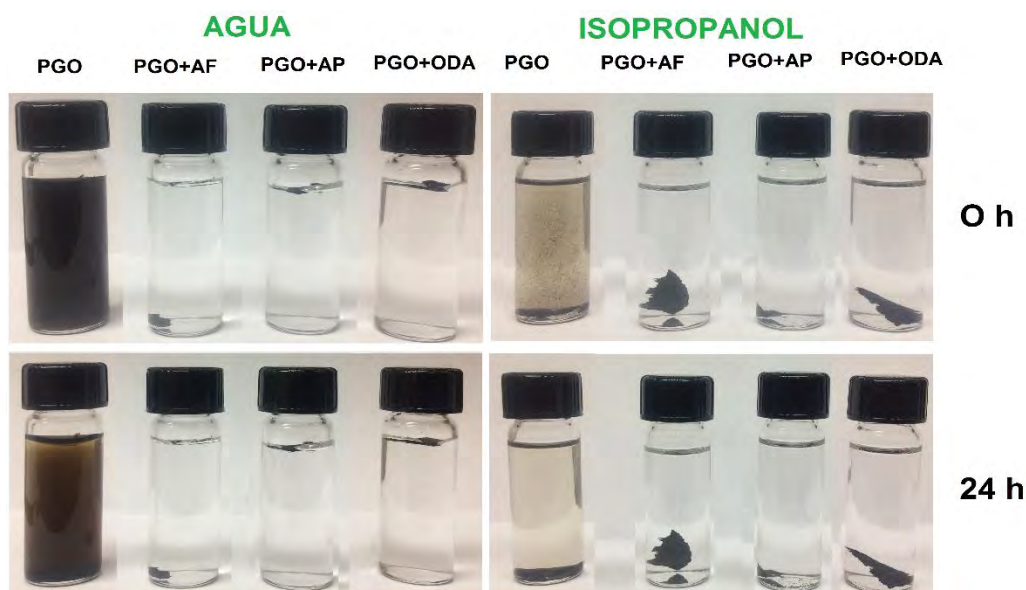


Figura 54. Prueba de dispersión (1 mg de muestra por 2 mL de disolvente) en agua e isopropanol para las muestras de PGO antes y después de la funcionalización con aminas. Las imágenes fueron tomadas a 0 y 24 horas después de tratamiento en baño ultrasónico.

Por medio de FTIR se observó que el PGO prístino presenta las mismas señales que el polvo de GO; las cuales son las bandas debidas a la presencia de grupos hidroxilo en 3615 y 1622 cm^{-1} . La banda más intensa observada se encuentra en 1726 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del carbonilo del ácido carboxílico.^[60] De igual forma, las bandas correspondientes a los grupos epóxido en 1384 cm^{-1} se encuentran presentes. Después de la funcionalización, los cambios observados presentan similitudes con lo encontrado para los híbridos en polvo (Figura 19). La diferencia más importante observada es la disminución de la banda ubicada en 1726 cm^{-1} principalmente para la muestra PGO+ODA, seguida de la aparición de las bandas asociadas al enlace amida, la primera es la banda “amida I” ($\nu_{\text{C=O}}$) y la segunda la banda “amida II” (δ_{NH}) las cuales se observan en 1643 cm^{-1} y 1571 cm^{-1} respectivamente (Figura 55b). Sin embargo, para



las muestras funcionalizadas con aminas aromáticas esta banda no desaparece completamente, lo que podría indicar que la funcionalización se llevó a cabo principalmente por la apertura de los grupos epóxido; comportamiento similar al observado para el material en polvo. Esta interpretación está respaldada por la aparición de las bandas ubicadas en 1535 y 1523 cm^{-1} para PGO+AP y PGO+AF respectivamente, las cuales corresponden a la vibración del enlace N-H de las aminas (Figura 55b). Asimismo, para la muestra GO+ODA es posible observar los modos de estiramiento de C-H (alifáticos) en 2850 y 2919 cm^{-1} correspondientes a la cadena carbonada ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}$). Para la muestra GO+AP, estas bandas se ubican en 2900-2975 cm^{-1} (C-H aromáticos). En el caso de GO+AF y GO+AP, se encontraron señales fuertes dentro de la región de 700-1300 cm^{-1} que son concernientes con las vibraciones de estiramiento C-C de los anillos aromáticos de AF y AP.

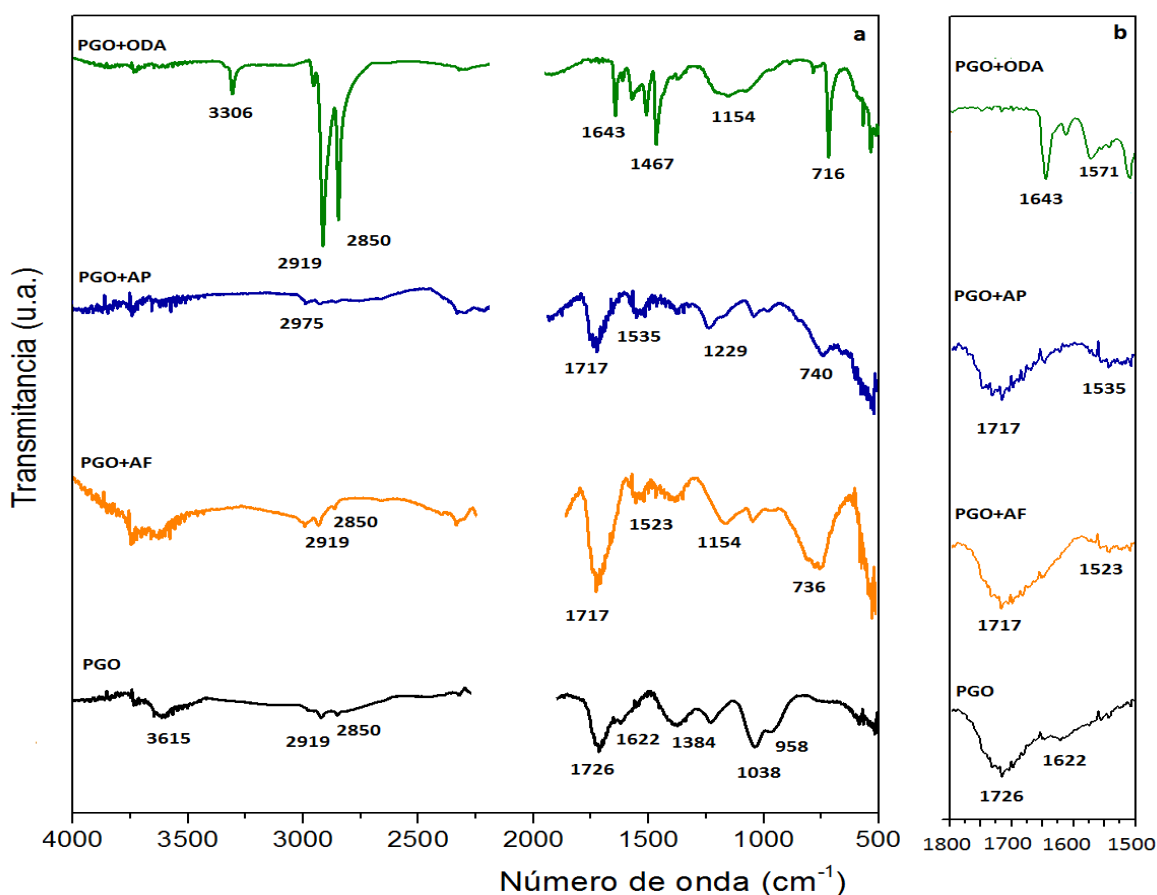


Figura 55. Espectros FTIR a) antes y después de la funcionalización de PGO con aminas y b) ampliación de la zona entre 1800 a 1500 cm^{-1}





Los resultados conseguidos por medio de espectroscopia Raman son presentados en la Figura 56. El PGO presenta la conocida banda G en 1575 cm^{-1} y el sobretono conocido como banda 2D en 2700 cm^{-1} , los cuales son característicos de los enlaces C-C con hibridación sp^2 .^[106] La aparición de la banda localizada en 1338 cm^{-1} (banda D) indica la presencia de defectos estructurales introducidos en la red por los enlaces con los grupos funcionales oxigenados en el plano basal del GO.^[107] En las muestras funcionalizadas con aminas, la relación entre la intensidad de las bandas D y G (I_D/I_G) no presentó cambios importantes, para PGO prístino el valor encontrado fue 1.39 mientras que para PGO+AF, PGO+AP y PGO+ODA los valores fueron de 1.24, 1.17 y 1.30 respectivamente. Este cambio no se considera significativo por lo que se puede deducir que la red principal del material no se alteró durante el proceso de síntesis y posterior funcionalización del papel. También, existe un leve corrimiento de la banda G de 1565 cm^{-1} a 1578 cm^{-1} para GO+AP, el cual es ocasionado por la contribución de los enlaces sp^2 del aminopireno.

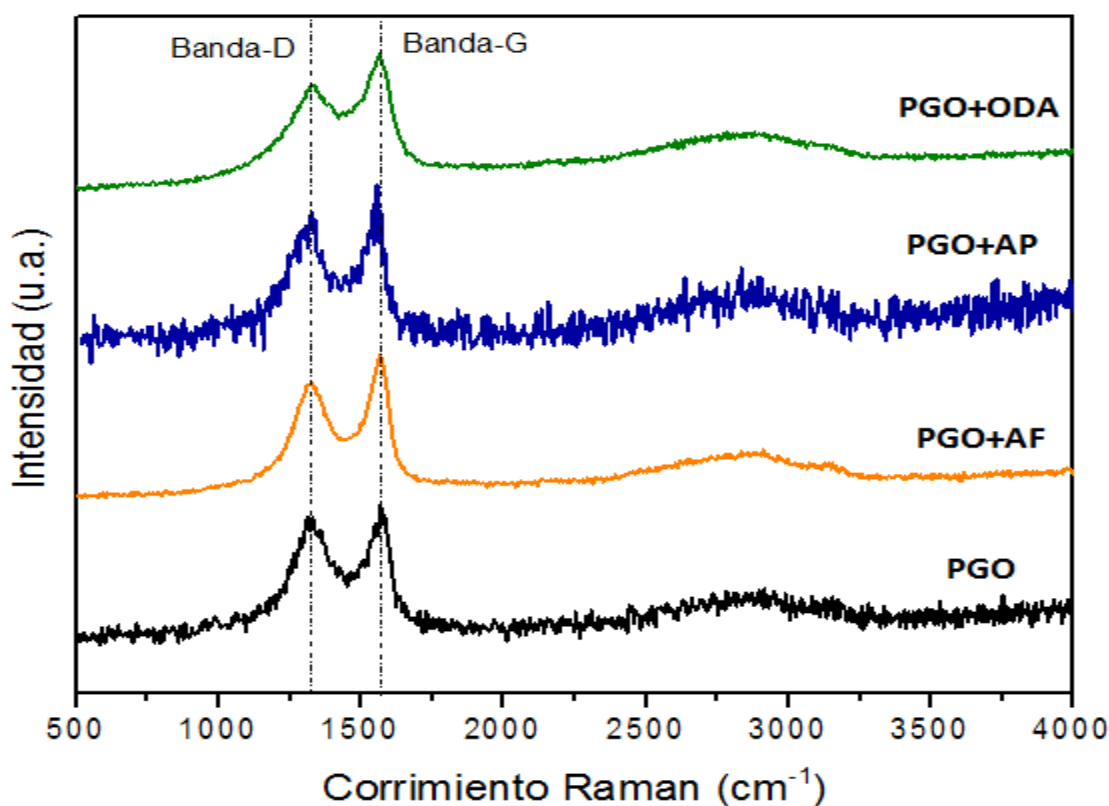


Figura 56. Espectros Raman antes y después de la funcionalización de PGO con aminas.



En cuanto a la estabilidad térmica, las muestras funcionalizadas presentan grandes cambios en comparación con el PGO (Figura 57). Es importante mencionar que como era de esperarse, la curva termogravimétrica para el papel prístino se comporta de manera similar a la curva del material en polvo. Posterior al tratamiento con aminas, se observó que a diferencia del PGO prístino ninguno de los híbridos presentan una pérdida de peso antes de los 120°C, la cual es asociada a las moléculas de agua adsorbidas, indicando que existe un aumento en la hidrofobicidad de las muestras tratadas con aminas. Esta observación se encuentra en concordancia con lo observado en la prueba de dispersión, en donde no únicamente se ve una disminución en la dispersión sino también en la estabilidad mecánica de los papeles.

El porcentaje de funcionalización del PGO se estimó (al igual que en los capítulos anteriores), basándose en la pérdida de peso entre 200-400°C, atribuida a las moléculas enlazadas covalentemente. Esta pérdida de peso fue de 12% para PGO+AF, 6% para PGO+AP y 24% para PGO+ODA. Realizando la comparación entre el polvo y el papel de GO, se observó en ambos materiales que el mayor porcentaje de funcionalización fue con ODA. La descomposición final del PGO se alcanza en temperaturas de 650°C, siendo la temperatura similar a la obtenida para GO en polvo. No obstante, no se llega a la descomposición final de la red tipo grafeno (alcanzando una descomposición del 80%), lo que podría ser ocasionado por la estructura de hojas apiladas del GO permite que exista una mejor estabilidad térmica del papel. Se ha encontrado que las hojas de GO acomodadas dentro de una estructura tipo papel tienden a permanecer unidas mejorando las propiedades térmicas y mecánicas debido a la interacción entre las hojas vecinas a través de todo el papel.^[108] En comparación, las muestras funcionalizadas con las diferentes aminas alcanzan a descomponerse hasta 96%, 88% y 82% para PGO+AF, PGO+ODA y PGO+AP respectivamente. La descomposición final del papel modificado podría estar relacionada con las aminas enlazadas a la estructura, ya que estas disminuyen el apilamiento entre las hojas del material. Un ejemplo se observa en el caso de PGO+AP, donde la descomposición final es muy similar a la observada para el PGO, lo que se podría relacionar con una menor cantidad de funcionalización (alrededor de 6% en peso).



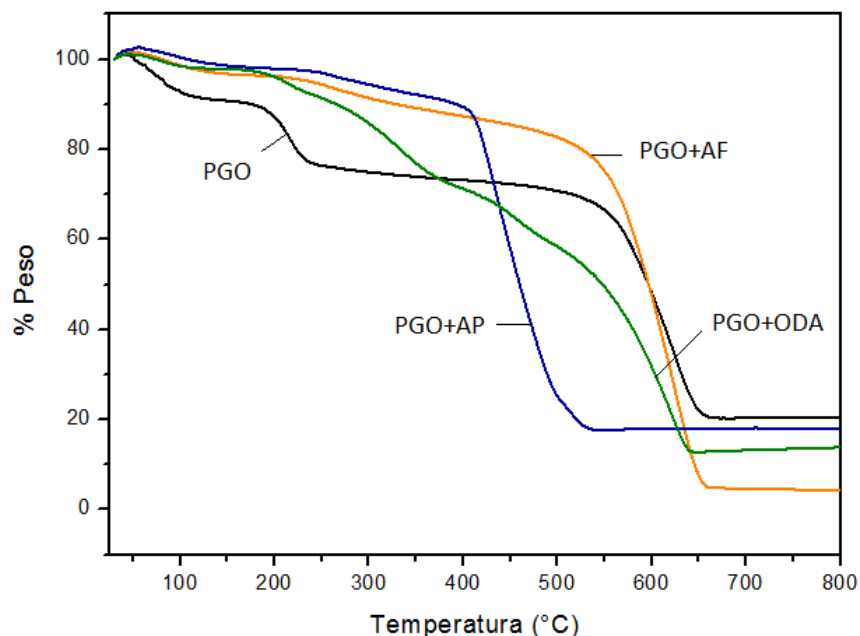


Figura 57. Curvas TGA antes y después de la funcionalización de PGO con aminas.

Con el fin de estudiar la morfología del PGO prístino y modificado con aminas, se llevaron a cabo mediciones de microscopía SEM de dos formas diferentes. Primero, el papel fue estudiado por ambas caras (frontal y la que tuvo contacto con el filtro), y segundo, un corte transversal para observar la estructura interna de los papeles.

Las micrografías adquiridas son presentadas en la Figura 58. Los espesores fueron medidos tomando como referencia los cortes transversales, los valores obtenidos varían entre 11 y 28 μm como es presentado en la Tabla 7.

Tabla 7. Mediciones de los espesores de papel de óxido de grafeno prístino y funcionalizado.

Muestra	Espesor promedio (μm)
PGO	16.34
PGO+AF	20.97
PGO+AP	11.51
PGO+ODA	28.23

Las imágenes obtenidas para PGO prístino (Figura 58, a-c) muestran que el papel obtenido tiene una superficie brillante por ambas caras y está formado por hojas individuales de GO aglomeradas aleatoriamente. Asimismo, es posible observar que las hojas individuales presentan



la estructura típica de GO con arrugas debidas a los defectos de los grupos oxigenados.^[104] También, al observar las micrografías de ambos lados del papel, es posible notar que el lado del papel que estuvo en contacto con el filtro (Figura 58b, 58e, 58h, 58k) es menos uniforme, más arrugado y compacto que el lado que no estuvo en contacto con el filtro, indicando que las hojas de GO más pesadas y grandes fueron las primeras en precipitar encima del filtro y el resto del papel fue formado por hojas de menor tamaño y mejor distribuidas.

El PGO funcionalizado muestra grandes cambios morfológicos, especialmente con AP (Figura 58g-i) y ODA (Figura 58j-l), en donde, al observar el corte transversal se logra evidenciar que existe una modificación de las hojas en la estructura interna del papel; siendo un indicio importante de que la reacción no se llevó a cabo únicamente en la superficie del papel, sino que adicionalmente, las aminas en fase gas penetraron y modificaron la estructura química de las hojas apiladas, alterando por consiguiente las capas internas del papel. Este comportamiento logra una intercalación de las hojas debido al apilamiento π - π para el caso de la amina aromática AP. La amina alifática ODA, logra acomodar las hojas de GO debido a su larga cadena de C-H; lo que puede ayudar a separar las hojas como se observó en el caso de GO en polvo, en donde las hojas funcionalizadas no presentaron aglomerados a diferencia de las hojas de GO prístino en el análisis de AFM (Figura 25). Para la muestra PGO+AF, la intercalación no fue observada. A pesar de observarse cambios en la morfología del papel en general, no se percibió ninguna alteración de la estructura principal de las hojas de GO individuales después del tratamiento con aminas.

En la Figura 58k y 58i, se pueden observar algunas estructuras blancas cristalizadas en la superficie del papel de GO modificado con ODA, estas pueden ser moléculas de amina que no fueron removidas completamente durante la desgasificación del papel. Lo cual, indica que se debe revisar el procedimiento y mejorar las condiciones (especialmente los tiempos de desgasificación), para eliminar complemente los compuestos sin reaccionar.

Continuando con las observaciones de los resultados obtenidos por medio de SEM, considerando que la funcionalización ocurre también en las capas internas del PGO, la morfología observada en los cortes transversales muestra hojas apiladas con interacciones en las láminas las cuales podrían permitir una mejor distribución de carga. Tener una estructura macroscópica nanoestructurada y ordenada puede ser un gran avance para el uso del PGO en



diferentes aplicaciones como son membranas, sensores, dispositivos de almacenamiento de energía entre otras.^[109]

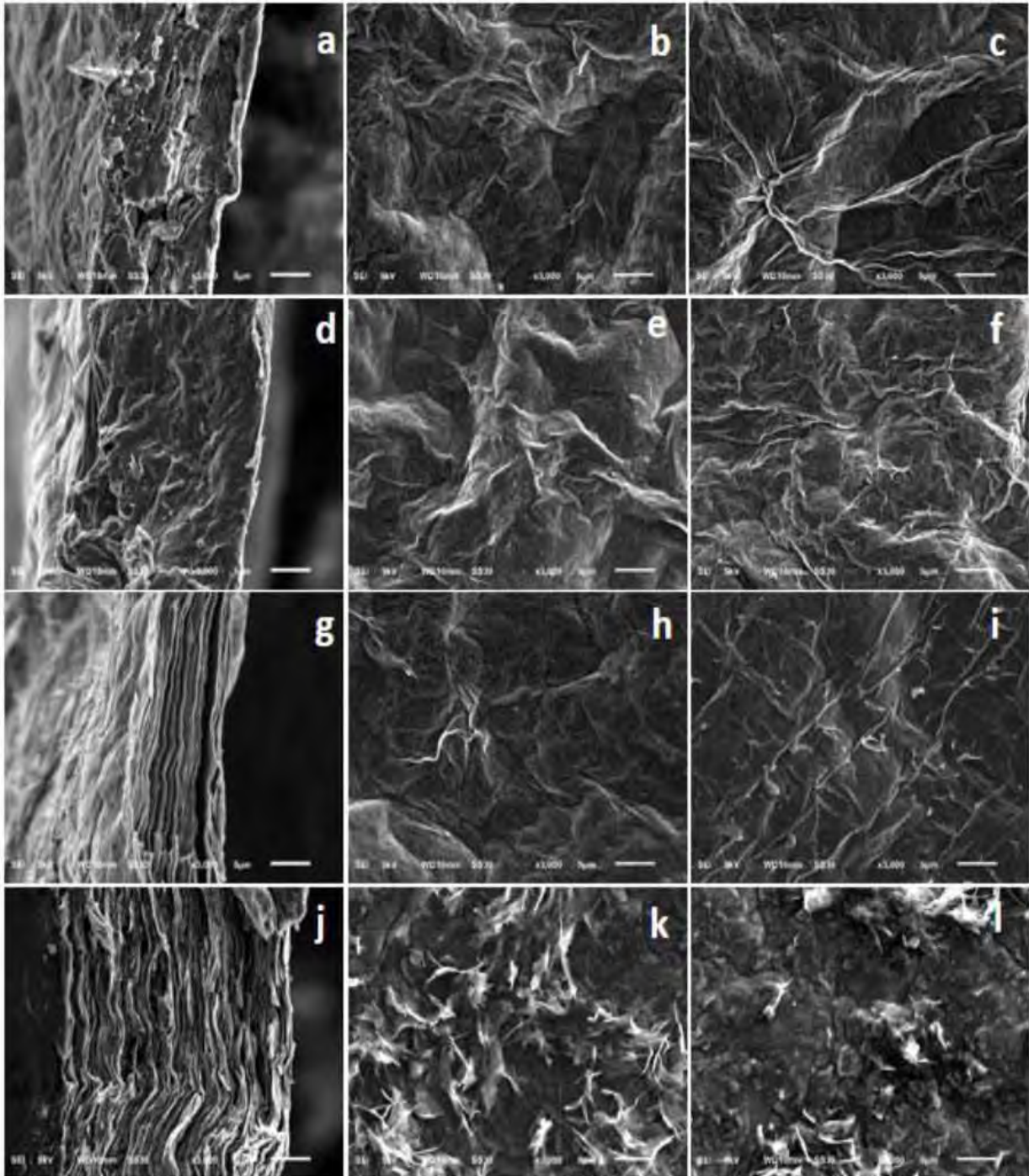


Figura 58. Imágenes SEM para PGO prístino (a-c), PGO-AF (d-f), PGO-AP (g-i), PGO-ODA (j-l). La columna de la izquierda corresponde al corte transversal del papel (a, d, g, j); la columna del medio corresponde a la parte del PGO que no estuvo en contacto con el papel filtro (b, e, h, k) y por último la columna de la derecha corresponde a PGO en contacto con el papel filtro (c, f, i, l)



La topografía de las muestras de papel observada por AFM es presentada en la Figura 59. El PGO obtenido tiene una superficie arrugada, en donde el apilamiento de las hojas hace que las arrugas se vean abultadas formando depresiones y prominencias. El hecho de tener esta estructura no afecta en gran medida la topografía uniforme de material. En contraste, las muestras funcionalizadas presentan superficies rugosas, con diferentes formaciones globulares y protuberancias causadas por la introducción de los grupos amino. Las hojas se perciben más densas, pesadas y carecen de definición en comparación con el papel prístino. Este efecto se aprecia en mayor medida para la muestra PGO+ODA, la cual a su vez fue la muestra con un mayor porcentaje de funcionalización detectado por TGA.

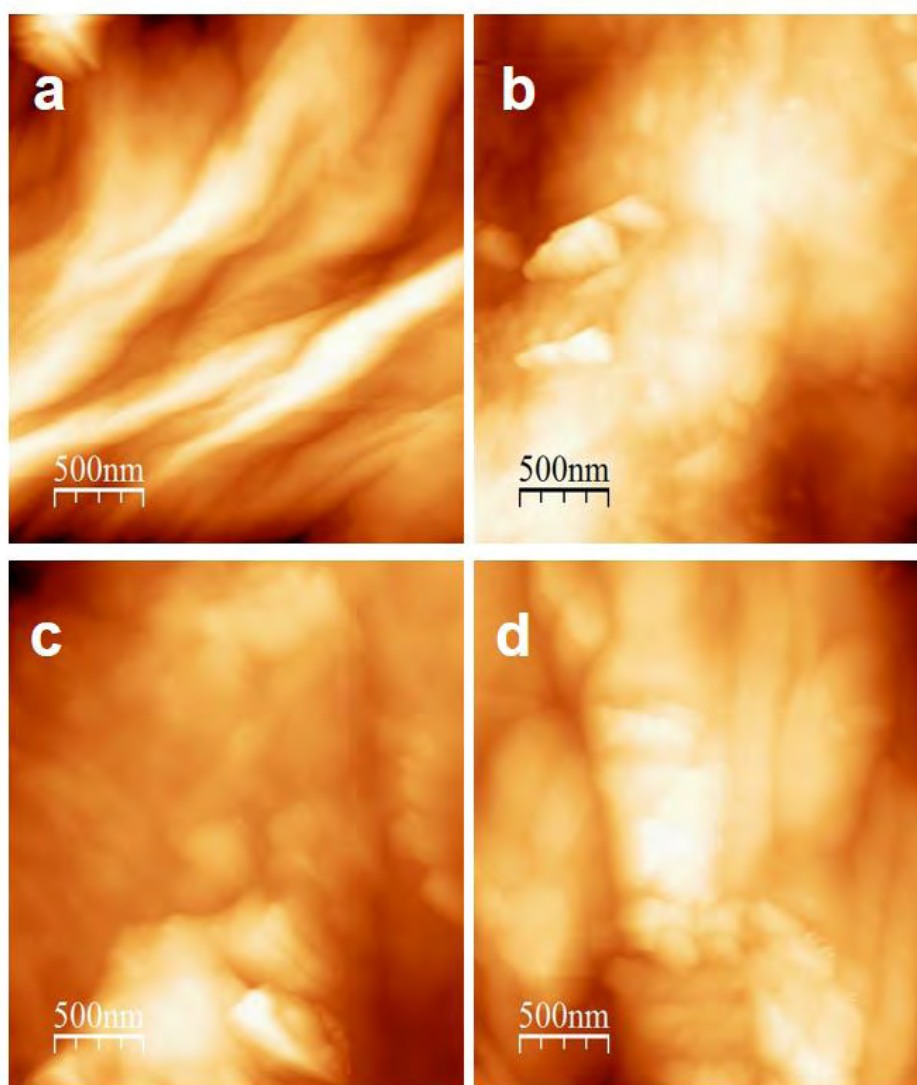


Figura 59. Imágenes AFM representativas para PGO (a), en comparación con las muestras GO funcionalizadas con AF (b), AP (c) y ODA (d).



En estudios reportados en la literatura, se ha demostrado que el PGO, el cual es aislante, puede ser transformado en un material conductor por medio de procesos de recocido térmico a temperaturas entre 300 a 500°C, ^[110] o por medio de reducción de los grupos oxigenados obteniendo como resultado papel de óxido de grafeno reducido. Para el caso del recocido es posible llegar hasta la obtención papel de grafeno debido a la eliminación de los grupos oxigenados. La desventaja de estas técnicas es que la estructura química y las propiedades mecánicas se pueden ver seriamente deterioradas, causando una mayor limitación de las posibles aplicaciones del material.

Teniendo en cuenta los antecedentes mencionados, se decidió estudiar si la reacción con aminas, principalmente las aminas aromáticas, ocasionaba algún cambio en las propiedades eléctricas el PGO. Las mediciones de conductividad se realizaron a temperatura ambiente utilizando el método de las cuatro puntas empleando un montaje experimental construido en el laboratorio.^[71] Las muestras fueron cortadas en tiras de 22 mm de largo, 5 mm de ancho y cuyo espesor fue determinado por SEM.

Las mediciones de resistividad tanto de papel prístino como del papel funcionalizado son presentadas en la Tabla 8. Las mediciones fueron realizadas por el método de las 4 puntas, cabe resaltar que este tipo de mediciones dan como resultado un valor puntal sobre la resistencia y la conductividad de las muestras.

Tabla 8. Mediciones de resistividad y conductividad de PGO antes y después de la funcionalización con aminas.

Muestra	Resistividad (ohm*cm)	Conductividad (S/cm)	Incertidumbre (S/cm)
GO Prístino	2.19×10^5	4.56×10^{-6}	0.17
GO AF	5.92	1.69×10^{-1}	0.04
GO AP	6.45×10^1	1.55	0.23
GO ODA	3.08×10^3	3.24×10^{-4}	0.23

Para PGO prístino, se obtuvo un valor de conductividad de 4.56×10^{-6} S/cm. En contraste, para las muestras PGO+AF y PGO+AP se obtuvo una conductividad de $1,69 \times 10^{-1}$ S/cm y 1.55 S/cm respectivamente, encontrando que posterior a la funcionalización, la conductividad aumentó hasta en 7 órdenes de magnitud. Este resultado es extraordinario e importante, indicando que la



funcionalización logró la modificación de la superficie, convirtiendo el papel prístino el cual es considerado un aislante en un material semiconductor, sin la necesidad de aplicar procedimientos adicionales de recocido o reducción. Para la muestra PGO+AP, se observó un cambio aún mayor que para la muestra PGO+AF que puede ser causado debido a la intercalación de las hojas observadas por medio de SEM, la cual no se observó en gran detalle para PGO+AF.

A pesar de que los resultados obtenidos para polvo y para papel no son comparables debido a que se usaron diferentes tipos de óxido de grafeno (con diferentes especificaciones), el comportamiento observado es similar; presentándose tendencia al aumento en la conductividad de las muestras modificadas con aminas aromáticas. Para PGO, este aumento en la conductividad es mayor en comparación con el material polvo, lo que puede indicar que al tener un material laminar modificado con anillos aromáticos, se aumentan las interacciones π - π entre las hojas de GO adyacentes favoreciendo así la transferencia de electrones.

En el caso contrario, en la muestra GO+ODA hay un cambio en 2 órdenes de magnitud. Debido a que ODA es una amina alifática, no se esperaría obtener ningún cambio en la conductividad, como fue observado para GO en polvo modificado con ODA. Esta diferencia podría deberse al ordenamiento observado por SEM en el corte transversal, afirmando que la transferencia de electrones se ve favorecida también por la estructura laminada y ordenada dentro del PGO.

En general, este incremento observado en la conductividad para las muestras modificadas con aminas está ocasionado porque el hecho de tener aminas aromáticas enlazadas a la estructura del material, origina una interacción entre los orbitales π del sistema electrónico deslocalizado de los anillos aromáticos de las aminas con el sistema π de los enlaces sp^2 de la red de carbono para el GO (en los lugares donde no hay presencia de grupos oxigenados), debido a las interacciones π - π entre las hojas de GO y las aminas de hojas adyacentes que ocasionan el traslape de orbitales por medio de los cuales se produce una mejor movilidad electrónica a través de todo el material. También, el hecho de presentar una estructura ordenada después de la funcionalización (como se observó por medio de SEM) permite eliminar con facilidad el agua atrapada entre las hojas de GO durante el tratamiento térmico, por lo tanto existe un acercamiento en las hojas de GO después de la funcionalización, generando entonces el traslape de los orbitales π en los puntos donde no hay defectos oxidados, obteniendo como consecuencia el aumento de la conductividad eléctrica.

Finalmente y como se mencionó con anterioridad, estos resultados indican que el tratamiento con aminas a temperaturas entre 150 a 180°C causan la transformación del PGO aislante en un



material con un comportamiento semiconductor, sin necesidad de utilizar condiciones drásticas de reacción y sin causar la reducción de los grupos funcionales. Por lo tanto, la estructura del GO no se ve comprometida después del tratamiento. Además, se logra obtener un material sin la adición de contaminantes químicos, lo que hace a este material atractivo para el desarrollo de materiales para el crecimiento de células o bio-sensores. También, el hecho de poseer propiedades eléctricas mejoradas lo convierte en un buen candidato para su uso en baterías flexibles, almacenamiento y conversión de energía.



5. CONCLUSIONES

Se desarrolló una metodología sencilla y eficiente para la fabricación y posterior funcionalización de papel de óxido de grafeno con aminas. El papel obtenido es un material resistente, que puede ser doblado y manipulado fácilmente sin dañarse. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización, se determinó que el papel se funcionalizó covalentemente por medio de la técnica en fase de gas y libre de disolventes. La reacción ocurre de manera similar al comportamiento obtenido para óxido de grafeno en polvo. La prueba de dispersión, demostró que el papel prístino se desintegra después del tratamiento con el baño ultrasónico mientras que los papeles modificados permanecen sin ninguna alteración debido a que las aminas estabilizan la estructura de los papeles por medio de apilamiento π - π e interacciones con las hojas vecinas. El porcentaje de funcionalización fue estimado de manera global por medio de TGA y fue de 6% para PGO+AP, 12% para PGO+AF y 24% para PGO+ODA, además se encontró que el papel posee una estabilidad térmica mejorada en comparación con el polvo de GO. La caracterización microscópica del PGO reveló que está formado por apilamiento de las hojas de óxido de grafeno en forma aleatoria. Sin embargo, la modificación con AP y ODA promueve la intercalación de las hojas debido a la interacción entre ellas. Las mediciones de conductividad eléctrica mostraron un importante aumento en la conductividad de las muestras funcionalizadas principalmente con aminas aromáticas, alcanzado un incremento de hasta 7 órdenes de magnitud, demostrando que el procedimiento sencillo en fase de gas tiene la habilidad de cambiar las propiedades eléctricas del PGO. Debido a su simplicidad, el procedimiento utilizado para la funcionalización del papel de GO permite obtener un material sin contaminación con otras sustancias químicas como disolventes y otros reactivos, lo cual es crucial para el uso del material en diferentes aplicación como son los dispositivos nanoelectrónicos y en nanomedicina. También, la combinación de excelentes propiedades mecánicas, estabilidad térmica y conductividad eléctrica hacen del PGO un material promisorio para variadas aplicaciones tecnológicas.



PERSPECTIVAS

Ahora que se obtuvo un material laminar fácil de manejar y con conductividad mejorada, una aplicación interesante podría ser el desarrollo de una metodología para la obtención de sensores. También, podría evaluarse el uso del papel de GO como membrana para la retención de diferentes metales o compuestos químicos. Igualmente, es necesario evaluar las propiedades mecánicas (módulo de Young) del papel obtenido. Por otra parte, al realizar la funcionalización, el PGO se torna quebradizo en comparación con el material prístino, posiblemente debido al tratamiento térmico. Por lo tanto, es necesario evaluar la técnica de funcionalización o realizar primero la funcionalización del polvo de GO y posteriormente el ensamblado del papel.



CONCLUSIÓN GENERAL



En el estudio de la funcionalización química de dos nanomateriales de carbono: nanodiamante y óxido de grafeno, con los compuestos amina de diferente estructura (aminas alifáticas, aminas aromáticas, compuestos macrocíclicos tetraaza), se aplicaron técnicas en fase líquida y en fase gas explorando rutas sintéticas que evitan el uso de reactivos químicos adicionales y condiciones drásticas de reacción. Encontrándose que las temperaturas y tiempos eficientes para la funcionalización propuesta de estos nanomateriales, están en rangos entre 150-180°C y dos horas en fase gas, y 70°C y cinco horas en fase líquida.

La funcionalización de estos materiales con aminas, se dio en mayor cantidad para el GO con aminas aromáticas en comparación con ND donde no se obtuvo un porcentaje representativo de funcionalización, mientras que para la amina alifática se presentó una funcionalización más alta con ND. La formación de los compuestos ND-amina es posible por medio de la activación térmica de los grupos COOH del material, mientras que para GO se observaron rutas alternativas, encontrándose reacción con los grupos carboxilo y los grupos epóxido. Todos los materiales modificados presentaron disminución en la solubilidad en disolventes polares.

Por otra parte, se logró la funcionalización de GO con complejos macrocíclicos de níquel, por medio de la formación de enlace de coordinación entre los grupos carboxílicos de GO y los cationes macrocíclicos de Ni (II). La reacción se llevó a cabo en medio básico y en fase líquida. Por el contrario no se observó la formación del enlace de coordinación entre los complejos y el ND.

Los resultados observados en el presente trabajo permiten concluir que los nanomateriales estudiados, a pesar de tener grupos funcionales oxigenados similares en su superficie, presentan reactividades diferentes debido a la geometría de sus estructuras (plana o esférica). Esto se confirmó ya que para GO, se obtuvo una mayor funcionalización con moléculas de geometrías planas, en cambio, en el ND su estructura esférica impide el acercamiento de este tipo de moléculas.

Además, se obtuvo un material macroscópico nanoestructurado tipo papel de GO, el cual permite ser manipulado fácilmente y que después de la funcionalización en fase gas con aminas presentó una mayor estabilidad mecánica en medio acuoso que el material en polvo, permaneciendo estables durante meses inclusive después de aplicar el tratamiento con baño ultrasónico.



Durante la realización del presente estudio fue posible evidenciar cambios significativos en las propiedades físicas y químicas de los híbridos obtenidos después de la funcionalización química aplicada. Por ejemplo, fue posible modificar la dispersión de los nanomateriales en diferentes disolventes, y modular sus propiedades térmicas, magnéticas, y eléctricas.

Para finalizar, los resultados de este trabajo abren las puertas hacia el estudio y uso de los híbridos obtenidos en aplicaciones múltiples y versátiles como materiales térmicos, conductores eléctricos, catálisis, membranas de filtración y sensores.





ANEXO I

REFERENCIAS



REFERENCIAS

- [1] H.O. Pierson, 2 - The Element Carbon, in: Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes, William Andrew Publishing, Oxford, 1993, pp. 11-42.
- [2] B. Bhushan, Introduction to Nanotechnology, in: B. Bhushan (Ed.) Springer Handbook of Nanotechnology, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010, pp. 1-13.
- [3] 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*, 306 (2004) 666-669.
- [4] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, Production, properties and potential of graphene, *Carbon*, 48 (2010) 2127-2150.
- [5] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Materials Science*, 56 (2011) 1178-1271.
- [6] 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*, 81 (2009) 109-162.
- [7] C. Chung, Y.-K. Kim, D. Shin, S.-R. Ryoo, B.H. Hong, D.-H. Min, Biomedical Applications of Graphene and Graphene Oxide, *Accounts of Chemical Research*, 46 (2013) 2211-2224.
- [8] V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K.S. Kim, Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications, *Chemical Reviews*, 112 (2012) 6156-6214.
- [9] R.S. Edwards, K.S. Coleman, Graphene synthesis: relationship to applications, *Nanoscale*, 5 (2013) 38-51.
- [10] O.C. Compton, S.T. Nguyen, Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials, *Small*, 6 (2010) 711-723.
- [11] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 1339-1339.
- [12] M.J. McAllister, J.-L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 4396-4404.
- [13] M. Song, L. Yu, Y. Wu, Simple Synthesis and Enhanced Performance of Graphene Oxide-Gold Composites, *Journal of Nanomaterials*, 2012 (2012) 5.
- [14] D.R. Dreyer, A.D. Todd, C.W. Bielawski, Harnessing the chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 5288-5301.
- [15] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of Graphite Oxide Revisited, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 4477-4482.
- [16] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 228-240.
- [17] G. Wang, X. Shen, B. Wang, J. Yao, J. Park, Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets, *Carbon*, 47 (2009) 1359-1364.
- [18] B. Yuan, C. Bao, L. Song, N. Hong, K.M. Liew, Y. Hu, Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties, *Chemical Engineering Journal*, 237 (2014) 411-420.
- [19] S. Park, K.-S. Lee, G. Bozoklu, W. Cai, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Graphene Oxide Papers Modified by Divalent Ions—Enhancing Mechanical Properties via Chemical Cross-Linking, *ACS Nano*, 2 (2008) 572-578.



- [20] K.P. Loh, Q. Bao, P.K. Ang, J. Yang, The chemistry of graphene, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 2277-2289.
- [21] A.M. Shanmugaraj, J.H. Yoon, W.J. Yang, S.H. Ryu, Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths, *Journal of Colloid and Interface Science*, 401 (2013) 148-154.
- [22] H. Bao, Y. Pan, Y. Ping, N.G. Sahoo, T. Wu, L. Li, J. Li, L.H. Gan, Chitosan-Functionalized Graphene Oxide as a Nanocarrier for Drug and Gene Delivery, *Small*, 7 (2011) 1569-1578.
- [23] L. Feng, X. Yang, X. Shi, X. Tan, R. Peng, J. Wang, Z. Liu, Polyethylene Glycol and Polyethylenimine Dual-Functionalized Nano-Graphene Oxide for Photothermally Enhanced Gene Delivery, *Small*, 9 (2013) 1989-1997.
- [24] S. Hou, S. Su, M.L. Kasner, P. Shah, K. Patel, C.J. Madarang, Formation of highly stable dispersions of silane-functionalized reduced graphene oxide, *Chemical Physics Letters*, 501 (2010) 68-74.
- [25] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 2013.
- [26] Vitthal B. Saptal, Takehiko Sasaki, Kei Harada, D. Nishio-Hamane, Hybrid Amine-Functionalized Graphene Oxide as a Robust Bifunctional Catalyst for Atmospheric Pressure Fixation of Carbon Dioxide using Cyclic Carbonates, *Chemistry and Sustainability Energy and Materials* 9(2016) 644-650.
- [27] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature*, 448 (2007) 457-460.
- [28] X. Zhang, T.V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, Properties and Structure of Nitric Acid Oxidized Single Wall Carbon Nanotube Films, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 16435-16440.
- [29] P. Salvo, N. Calisi, B. Melai, B. Cortigiani, M. Mannini, A. Caneschi, G. Lorenzetti, C. Paoletti, T. Lomonaco, A. Paolicchi, I. Scataglini, V. Dini, M. Romanelli, R. Fuoco, F. Di Francesco, Temperature and pH sensors based on graphenic materials, *Biosensors and Bioelectronics*, 91 (2017) 870-877.
- [30] R.P. Pandey, G. Shukla, M. Manohar, V.K. Shahi, Graphene oxide based nanohybrid proton exchange membranes for fuel cell applications: An overview, *Advances in Colloid and Interface Science*, 240 (2017) 15-30.
- [31] P. Tan, J. Sun, Y. Hu, Z. Fang, Q. Bi, Y. Chen, J. Cheng, Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes, *Journal of Hazardous Materials*, 297 (2015) 251-260.
- [32] G. Lu, S. Park, K. Yu, R.S. Ruoff, L.E. Ocola, D. Rosenmann, J. Chen, Toward Practical Gas Sensing with Highly Reduced Graphene Oxide: A New Signal Processing Method To Circumvent Run-to-Run and Device-to-Device Variations, *ACS Nano*, 5 (2011) 1154-1164.
- [33] Y. Liu, D. Yu, C. Zeng, Z. Miao, L. Dai, Biocompatible Graphene Oxide-Based Glucose Biosensors, *Langmuir*, 26 (2010) 6158-6160.
- [34] S.-T. Yang, Y. Chang, H. Wang, G. Liu, S. Chen, Y. Wang, Y. Liu, A. Cao, Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu^{2+} removal, *Journal of Colloid and Interface Science*, 351 (2010) 122-127.
- [35] L. Liu, S. Liu, Q. Zhang, C. Li, C. Bao, X. Liu, P. Xiao, Adsorption of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) from Aqueous Solution onto Graphene Oxide, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58 (2013) 209-216.
- [36] Q. Shi, Y. Cha, Y. Song, J.-I. Lee, C. Zhu, X. Li, M.-K. Song, D. Du, Y. Lin, 3D graphene-based hybrid materials: synthesis and applications in energy storage and conversion, *Nanoscale*, 8 (2016) 15414-15447.



- [37] 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*, 4 (2010) 6337-6342.
- [38] V.V. Danilenko, On the history of the discovery of nanodiamond synthesis, *Physics of the Solid State*, 46 (2004) 595-599.
- [39] P. Badziag, W.S. Verwoerd, W.P. Ellis, N.R. Greiner, Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite, *Nature*, 343 (1990) 244-245.
- [40] V.N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi, The properties and applications of nanodiamonds, *Nat Nano*, 7 (2012) 11-23.
- [41] J. Zhang, D.S. Su, R. Blume, R. Schlögl, R. Wang, X. Yang, A. Gajović, Surface Chemistry and Catalytic Reactivity of a Nanodiamond in the Steam-Free Dehydrogenation of Ethylbenzene, *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (2010) 8640-8644.
- [42] K. Iakoubovskii, M.V. Baidakova, B.H. Wouters, A. Stesmans, G.J. Adriaenssens, A.Y. Vul, P.J. Grobet, Structure and defects of detonation synthesis nanodiamond, *Diamond and Related Materials*, 9 (2000) 861-865.
- [43] B. Slepetz, I. Laszlo, Y. Gogotsi, D. Hyde-Volpe, M. Kertesz, Characterization of large vacancy clusters in diamond from a generational algorithm using tight binding density functional theory, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 14017-14022.
- [44] L. Schmidlin, V. Pichot, M. Comet, S. Josset, P. Rabu, D. Spitzer, Identification, quantification and modification of detonation nanodiamond functional groups, *Diamond and Related Materials*, 22 (2012) 113-117.
- [45] O.A. Shenderova, V.V. Zhirnov, D.W. Brenner, Carbon Nanostructures, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 27 (2002) 227-356.
- [46] O. Shenderova, A. Koscheev, N. Zaripov, I. Petrov, Y. Skryabin, P. Detkov, S. Turner, G. Van Tendeloo, Surface Chemistry and Properties of Ozone-Purified Detonation Nanodiamonds, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 9827-9837.
- [47] E.D. Eidelman, V.I. Siklitsky, L.V. Sharonova, M.A. Yagovkina, A.Y. Vul, M. Takahashi, M. Inakuma, M. Ozawa, E. Ōsawa, A stable suspension of single ultrananocrystalline diamond particles, *Diamond and Related Materials*, 14 (2005) 1765-1769.
- [48] J.-C. Arnault, T. Petit, H. Girard, A. Chavanne, C. Gesset, M. Sennour, M. Chaigneau, Surface chemical modifications and surface reactivity of nanodiamonds hydrogenated by CVD plasma, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 11481-11487.
- [49] E.V. Basiuk, A. Santamaría-Bonfil, V. Meza-Laguna, T.Y. Gromovoy, E. Alvarez-Zauco, F.F. Contreras-Torres, J. Rizo, G. Zavala, V.A. Basiuk, Solvent-free covalent functionalization of nanodiamond with amines, *Applied Surface Science*, 275 (2013) 324-334.
- [50] M.G. Ivanov, S.V. Pavlyshko, D.M. Ivanov, I. Petrov, O. Shenderova, Synergistic Compositions of Colloidal Nanodiamond as Lubricant-additive, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 28 (2010) 869-877.
- [51] U. Maitra, K.E. Prasad, U. Ramamurty, C.N.R. Rao, Mechanical properties of nanodiamond-reinforced polymer-matrix composites, *Solid State Communications*, 149 (2009) 1693-1697.
- [52] A. Krueger, New Carbon Materials: Biological Applications of Functionalized Nanodiamond Materials, *Chemistry – A European Journal*, 14 (2008) 1382-1390.
- [53] E.V. Basiuk, M. Monroy-Peláez, I. Puente-Lee, V.A. Basiuk, Direct Solvent-Free Amination of Closed-Cap Carbon Nanotubes: A Link to Fullerene Chemistry, *Nano Letters*, 4 (2004) 863-866.



- [54] E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, Green Chemistry of Carbon Nanomaterials, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14 (2014) 644-672.
- [55] E.V. Basiuk, O. Ochoa-Olmos, F.F. Contreras-Torres, V. Meza-Laguna, E. Alvarez-Zauco, I. Puente-Lee, V.A. Basiuk, Green Functionalization of Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Long-Chain Aliphatic Amines, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11 (2011) 5546-5554.
- [56] V.A. Basiuk, L.V. Henao-Holguín, E. Álvarez-Zauco, M. Bassiouk, E.V. Basiuk, Gas-phase noncovalent functionalization of carbon nanotubes with a Ni(II) tetraaza[14]annulene complex, *Applied Surface Science*, 270 (2013) 634-647.
- [57] E.V. Basiuk, I.J. Ramírez-Calera, V. Meza-Laguna, E. Abarca-Morales, L.A. Pérez-Rey, M. Re, P. Prete, N. Lovergine, E. Álvarez-Zauco, V.A. Basiuk, Solvent-free functionalization of carbon nanotube buckypaper with amines, *Applied Surface Science*, 357, Part B (2015) 1355-1368.
- [58] D. Chen, H. Feng, J. Li, Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications, *Chemical Reviews*, 112 (2012) 6027-6053.
- [59] L. Zhang, J. Xia, Q. Zhao, L. Liu, Z. Zhang, Functional Graphene Oxide as a Nanocarrier for Controlled Loading and Targeted Delivery of Mixed Anticancer Drugs, *Small*, 6 (2010) 537-544.
- [60] A. Navae, A. Salimi, Efficient amine functionalization of graphene oxide through the Bucherer reaction: an extraordinary metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *RSC Advances*, 5 (2015) 59874-59880.
- [61] V.N. Mochalin, Y. Gogotsi, Wet Chemistry Route to Hydrophobic Blue Fluorescent Nanodiamond, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 4594-4595.
- [62] E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, V. Meza-Laguna, F.F. Contreras-Torres, M. Martínez, A. Rojas-Aguilar, M. Salerno, G. Zavala, A. Falqui, R. Brescia, Solvent-free covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes and nanodiamond with diamines: Looking for cross-linking effects, *Applied Surface Science*, 259 (2012) 465-476.
- [63] I.J. Ramírez-Calera, V. Meza-Laguna, T.Y. Gromovoy, M.I. Chávez-Urbe, V.A. Basiuk, E.V. Basiuk, Solvent-free functionalization of fullerene C60 and pristine multi-walled carbon nanotubes with aromatic amines, *Applied Surface Science*, 328 (2015) 45-62.
- [64] 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*, 47 (2009) 145-152.
- [65] S.K. Singh, M.K. Singh, P.P. Kulkarni, V.K. Sonkar, J.J.A. Grácio, D. Dash, Amine-Modified Graphene: Thrombo-Protective Safer Alternative to Graphene Oxide for Biomedical Applications, *ACS Nano*, 6 (2012) 2731-2740.
- [66] W. Zhang, Q. Zhao, T. Liu, Y. Gao, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, Phosphotungstic Acid Immobilized on Amine-Grafted Graphene Oxide as Acid/Base Bifunctional Catalyst for One-Pot Tandem Reaction, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 1437-1441.
- [67] B. Wang, B. Luo, M. Liang, A. Wang, J. Wang, Y. Fang, Y. Chang, L. Zhi, Chemical amination of graphene oxides and their extraordinary properties in the detection of lead ions, *Nanoscale*, 3 (2011) 5059-5066.
- [68] L. Roldan, A.M. Benito, E. Garcia-Bordeje, Self-assembled graphene aerogel and nanodiamond hybrids as high performance catalysts in oxidative propane dehydrogenation, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 24379-24388.



- [69] K. Lellala, K. Namratha, K. Byrappa, Ultrasonication assisted mild solvothermal synthesis and morphology study of few-layered graphene by colloidal suspensions of pristine graphene oxide, *Microporous and Mesoporous Materials*, 226 (2016) 522-529.
- [70] J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide, *Langmuir*, 25 (2009) 5957-5968.
- [71] L.A.P. Rey, Obtención de papel de óxido de grafeno prístino y funcionalizado: diseño e implementación de un sistema para estudio de conductividad eléctrica de nanomateriales de carbono en forma de papel, in: *CCADET-UNAM, Universidad Nacional Autónoma de México*, 2016.
- [72] V. Mochalin, S. Osswald, Y. Gogotsi, Contribution of Functional Groups to the Raman Spectrum of Nanodiamond Powders, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 273-279.
- [73] G.A. Inel, E.-M. Ungureau, T.S. Varley, M. Hirani, K.B. Holt, Solvent–surface interactions between nanodiamond and ethanol studied with in situ infrared spectroscopy, *Diamond and Related Materials*, 61 (2016) 7-13.
- [74] O.O.-O. Elena V. Basiuk, Flavio F. Contreras-Torres, Víctor Meza-Laguna, Edgar Alvarez-Zauco, Iván Puente-Lee, and Vladimir A. Basiuk, “Green” Functionalization of Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Long-Chain Aliphatic Amines, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11 (2011) 1-9.
- [75] H. Huang, L. Dai, D.H. Wang, L.-S. Tan, E. Osawa, Large-scale self-assembly of dispersed nanodiamonds, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008) 1347-1352.
- [76] G. Zorn, L.-H. Liu, L. Árnadóttir, H. Wang, L.J. Gamble, D.G. Castner, M. Yan, X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of the Nitrogen Species in Photoactive Perfluorophenylazide-Modified Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 376-383.
- [77] M.Y. Shalaginov, G.V. Naik, S. Ishii, M.N. Slipchenko, A. Boltasseva, J.X. Cheng, A.N. Smolyaninov, E. Kochman, V.M. Shalaev, Characterization of nanodiamonds for metamaterial applications, *Applied Physics B*, 105 (2011) 191-195.
- [78] M.R. Axet, O. Dechy-Cabaret, J. Durand, M. Gouygou, P. Serp, Coordination chemistry on carbon surfaces, *Coordination Chemistry Reviews*, 308, Part 2 (2016) 236-345.
- [79] I.V. Lightcap, P.V. Kamat, Graphitic Design: Prospects of Graphene-Based Nanocomposites for Solar Energy Conversion, Storage, and Sensing, *Accounts of Chemical Research*, 46 (2013) 2235-2243.
- [80] A. Wojcik, P.V. Kamat, Reduced Graphene Oxide and Porphyrin. An Interactive Affair in 2-D, *ACS Nano*, 4 (2010) 6697-6706.
- [81] D. Huang, J. Lu, S. Li, Y. Luo, C. Zhao, B. Hu, M. Wang, Y. Shen, Fabrication of Cobalt Porphyrin. Electrochemically Reduced Graphene Oxide Hybrid Films for Electrocatalytic Hydrogen Evolution in Aqueous Solution, *Langmuir*, 30 (2014) 6990-6998.
- [82] A. Wang, L. Long, W. Zhao, Y. Song, M.G. Humphrey, M.P. Cifuentes, X. Wu, Y. Fu, D. Zhang, X. Li, C. Zhang, Increased optical nonlinearities of graphene nanohybrids covalently functionalized by axially-coordinated porphyrins, *Carbon*, 53 (2013) 327-338.
- [83] S. Lisi, P. Gargiani, M. Scardamaglia, N.B. Brookes, V. Sessi, C. Mariani, M.G. Betti, Graphene-Induced Magnetic Anisotropy of a Two-Dimensional Iron Phthalocyanine Network, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6 (2015) 1690-1695.
- [84] C.F. Hermanns, K. Tarafder, M. Bernien, A. Krüger, Y.-M. Chang, P.M. Oppeneer, W. Kuch, Magnetic Coupling of Porphyrin Molecules Through Graphene, *Advanced Materials*, 25 (2013) 3473-3477.



- [85] A. Candini, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, M. Affronte, Graphene Spintronic Devices with Molecular Nanomagnets, *Nano Letters*, 11 (2011) 2634-2639.
- [86] Z. Li, C. He, Z. Wang, Y. Gao, Y. Dong, C. Zhao, Z. Chen, Y. Wu, W. Song, Ethylenediamine-modified graphene oxide covalently functionalized with a tetracarboxylic Zn(II) phthalocyanine hybrid for enhanced nonlinear optical properties, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 15 (2016) 910-919.
- [87] X. Liang, P.J. Sadler, Cyclam complexes and their applications in medicine, *Chemical Society Reviews*, 33 (2004) 246-266.
- [88] P.O. Whimp, M.F. Bailey, N.F. Curtis, Some cyclic tetra-amines and their metal-ion complexes. Part VI. The crystal structure of acetato-C-rac-(5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane)nickel(II) perchlorate, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, (1970) 1956-1963.
- [89] R.W. Hay, G.A. Lawrance, N.F. Curtis, A convenient synthesis of the tetra-aza-macrocyclic ligands trans-[14]-diene, tet a, and tet b, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, (1975) 591-593.
- [90] A.M. Tait, D.H. Busch, N.F. Curtis, 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclo-Tetradecane (5,5,7,12,12,14-Me₆ [14] Ane-1,4,8,11-N₄) Complexes, in: *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., 2007, pp. 10-17.
- [91] E.V. Basiuk, V.V. Basiuk, J. Gomez-Lara, R.A. Toscano, A Bridged High-Spin Complex Bis-[Ni(II)(rac-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)]-2,5-pyridinedicarboxylate Diperchlorate Monohydrate, *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*, 38 (2000) 45-56.
- [92] M. Zhu, Z. Li, B. Xiao, Y. Lu, Y. Du, P. Yang, X. Wang, Surfactant Assistance in Improvement of Photocatalytic Hydrogen Production with the Porphyrin Noncovalently Functionalized Graphene Nanocomposite, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (2013) 1732-1740.
- [93] M. Seno, S. Tsuchiya, S. Ogawa, Electronic structure of macrocyclic compounds revealed by x-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of the American Chemical Society*, 99 (1977) 3014-3018.
- [94] K. Kishi, S. Ikeda, X-ray photoelectron spectroscopic study for the adsorption of acetic acid and ethylenediamine on iron and nickel, *Applications of Surface Science*, 5 (1980) 7-20.
- [95] Z.a. Tan, W. Zhang, D. Qian, C. Cui, Q. Xu, L. Li, S. Li, Y. Li, Solution-processed nickel acetate as hole collection layer for polymer solar cells, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 14217-14223.
- [96] G.J. Colpas, M.J. Maroney, C. Bagyinka, M. Kumar, W.S. Willis, S.L. Suib, P.K. Mascharak, N. Baidya, X-ray spectroscopic studies of nickel complexes, with application to the structure of nickel sites in hydrogenases, *Inorganic Chemistry*, 30 (1991) 920-928.
- [97] J. Matienzo, L.I. Yin, S.O. Grim, W.E. Swartz, X-ray photoelectron spectroscopy of nickel compounds, *Inorganic Chemistry*, 12 (1973) 2762-2769.
- [98] J. Tang, L. Niu, J. Liu, Y. Wang, Z. Huang, S. Xie, L. Huang, Q. Xu, Y. Wang, L.A. Belfiore, Effect of photocurrent enhancement in porphyrin-graphene covalent hybrids, *Materials Science and Engineering: C*, 34 (2014) 186-192.
- [99] M. Jurow, V. Manichev, C. Pabon, B. Hageman, Y. Matolina, C.M. Drain, Self-Organization of Zr(IV) Porphyrinoids on Graphene Oxide Surfaces by Axial Metal Coordination, *Inorganic Chemistry*, 52 (2013) 10576-10582.
- [100] L.V. Henao-Holguín, V.A. Basiuk, Interaction of a Ni(II) tetraazaannulene complex with elongated fullerenes as simple models for carbon nanotubes, *Journal of Molecular Modeling*, 21 (2015) 146.



- [101] V.A. Basiuk, E.V. Rybak-Akimova, E.V. Basiuk, Graphene oxide and nanodiamond: same carboxylic groups, different complexation properties, *RSC Advances*, 7 (2017) 17442-17450.
- [102] M.J. Pitkethly, Nanomaterials – the driving force, *Materials Today*, 7 (2004) 20-29.
- [103] 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, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 9200-9204.
- [104] O.C. Compton, D.A. Dikin, K.W. Putz, L.C. Brinson, S.T. Nguyen, Electrically Conductive “Alkylated” Graphene Paper via Chemical Reduction of Amine-Functionalized Graphene Oxide Paper, *Advanced Materials*, 22 (2010) 892-896.
- [105] D.A.A. Guzmán, Síntesis, funcionalización y caracterización de papel de óxido de grafeno, in: *CCADET-UNAM, Universidad Nacional Autónoma de México*, 2017.
- [106] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, Eklund, Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films, *Nano Letters*, 6 (2006) 2667-2673.
- [107] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Physical Review Letters*, 97 (2006) 187401.
- [108] C. Wang, A.H. Barber, Combined AFM-SEM testing for mechanical property determination of graphene oxide paper, *MRS Proceedings*, 1407 (2012).
- [109] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene-based Materials: Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications (*Adv. Mater.* 35/2010), *Advanced Materials*, 22 (2010) n/a-n/a.
- [110] H. Chen, M.B. Müller, K.J. Gilmore, G.G. Wallace, D. Li, Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper, *Advanced Materials*, 20 (2008) 3557-3561.



ANEXO II

CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES GENERALES



MATERIALES

El ND en polvo fue obtenido de la compañía Nanostructured and Amorphous Materials Inc. con una pureza del 98%, una densidad de 3.5 g mL^{-1} y tamaño de partícula de 6 nm. El GO para los estudios realizados en polvo (Capítulo I y II) fue obtenido de CheapTubes Inc. el cual fue sintetizado por el método de Hummer con una pureza del 99%, el tamaño de las hojas se encuentra entre 300-800nm, el espesor entre 0.7-1.2 nm (material multicapa) y un contenido de oxígeno entre 45-55% en peso. Para la obtención de papel (Capítulo III), el GO fue adquirido la compañía de CheapTubes Inc, el cual fue sintetizado por el método de Hummer con una pureza del 99%, el tamaño de las hojas se encuentra entre 500-1000 nm, el espesor entre 0.5-1.2 nm (material multicapa) y un contenido de oxígeno entre 45-55% en peso.

Las aminas utilizadas para la funcionalización covalente fueron: 1-octadecilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$), 1-aminopireno ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}$) y 2-aminofluoreno ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$) obtenidos de Sigma-Aldrich (Figura 15). El isopropanol (grado analítico) utilizado para las pruebas de dispersión fue adquirido de Fermont.

El compuesto Cyclam (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano con una de pureza de 98%), el acetato de Ni (II) ($\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; pureza de 98%), el ácido perclórico (HClO_4), el hidróxido de amonio (NH_4OH , solución al 28-30%), el metanol (CH_3OH anhidro, pureza de 99.8%), el etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ anhidro, pureza de 99.8%) y el isopropanol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ anhidro, pureza de 99.8%) fueron adquiridos de la compañía Sigma-Aldrich, Inc.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Los espectros infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) fueron adquiridos usando un espectrofotómetro Nexus 670 FTIR Thermo-Nicolet equipado con un Microscopio Olympus BX52, las mediciones fueron realizadas a temperatura y presión atmosférica ambiente, las muestras fueron depositadas en ventanas de ZnSe. Los espectros Raman se recolectaron en un instrumento Raman Almega Thermo-Nicolet con una longitud de onda de $\lambda=532$. Los espectros Ultravioleta-Visible (UV-Vis) fueron adquiridos en un rango de 200-800 nm utilizando un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR de Agilent; las muestras fueron dispersadas en etanol. Para el capítulo I los estudios de microscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), se



realizaron en un espectrómetro SPECS GmbH de microsonda, equipado con un PHOIBOS 150 WAL semiesférico y una fuente monocromada de rayos X de Al K α (m-FOCUS 500) con una energía de 148606 eV. Los espectros completos fueron obtenidos en un amplio rango de energía de enlace con pasos de 1 eV, mientras que para los elementos de interés (N1s, C1s y O1s) se utilizó alta resolución con un rango de 30 eV utilizando un paso de 1 eV. Para el capítulo II, para los estudios XPS, se utilizó un espectrómetro ThermoScientific ESCALAB 250 Xi, equipado con una fuente monocromada rayos X de Al K α con una energía de 1486.6 eV. Las curvas de análisis termogravimético (TGA) fueron adquiridas utilizando un instrumento SDT-Q600 de TA Instruments, en atmosfera de aire con una rampa de calentamiento de 10°C min⁻¹

Las curvas de análisis termogravimético (TGA) fueron adquiridas utilizando un instrumento SDT-Q600 de TA Instruments, en atmosfera de aire con una rampa de calentamiento de 10°C min⁻¹. Para la caracterización de microscopia electrónica de barrido (SEM) se utilizó un equipo JEOL JSM-6510LV en modo de baja tensión a 5Kv. Para las mediciones de microscopia electrónica de transmisión (TEM) se utilizó un microscopio JEOL 4000EX operando a 200kV. La microscopia de fuerza atómica (AFM) se realizó con un instrumento JEOL JSPM-5200 en modo intermitente, las muestras fueron depositadas en obleas de silicio a partir de dispersiones en isopropanol. La microscopia de efecto túnel (STM) se realizó en el mismo equipo en muestras depositadas sobre grafito pirolítico altamente orientado (HOPG obtenido de Nanoscience Instruments, Inc.) en corriente constante a temperatura ambiente utilizando puntas de Pt/Ir (diámetro de 0.25 μ m).

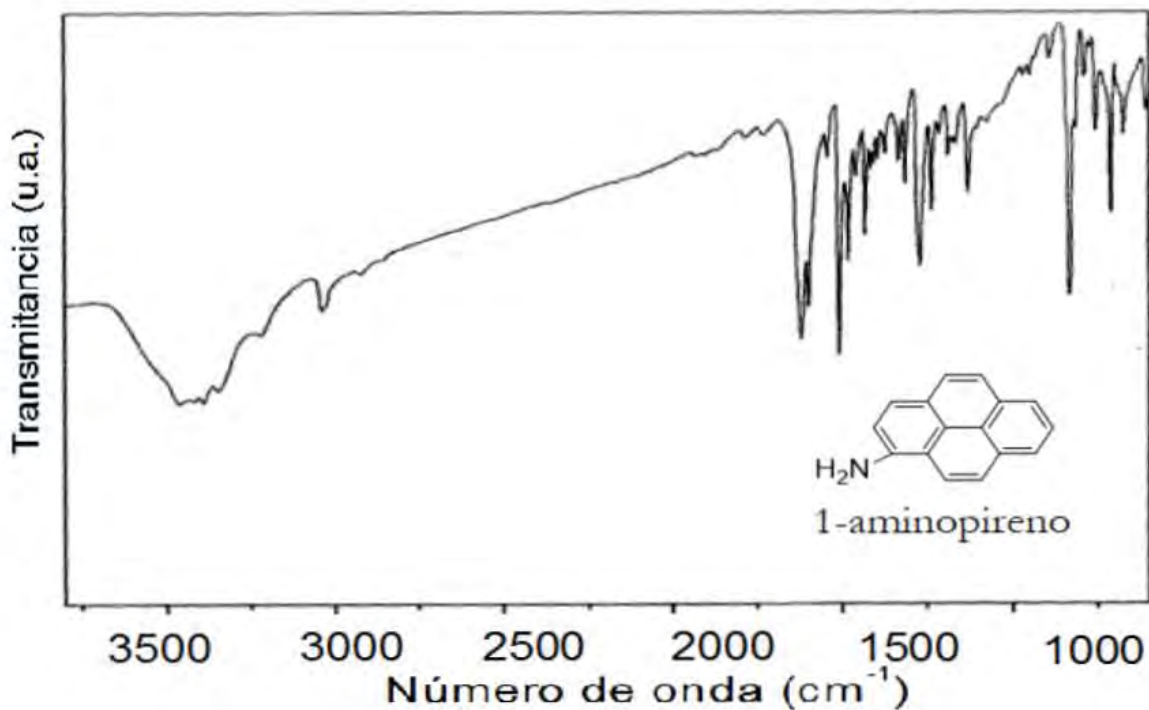
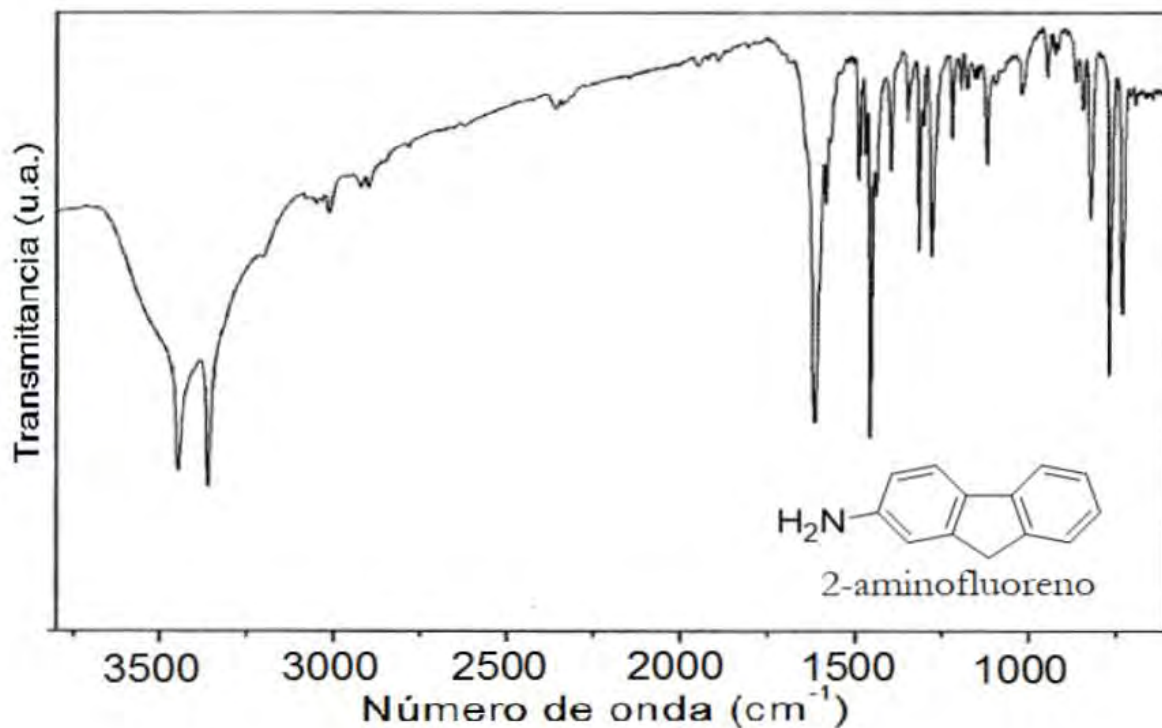
La susceptibilidad magnética de las muestras en polvo fue medida a temperatura ambiente utilizando una balanza de susceptibilidad magnética Evans (Johnson Matthey). Cada muestra fue introducida en el tubo previamente pesado, después se midió la longitud de la muestra en el tubo (L) en cm y el tubo+muestra fue pesado nuevamente. Posteriormente el tubo fue insertado en la balanza y se tomó el valor leído como (R). La lectura del tubo sin muestra fue identificada como R₀.

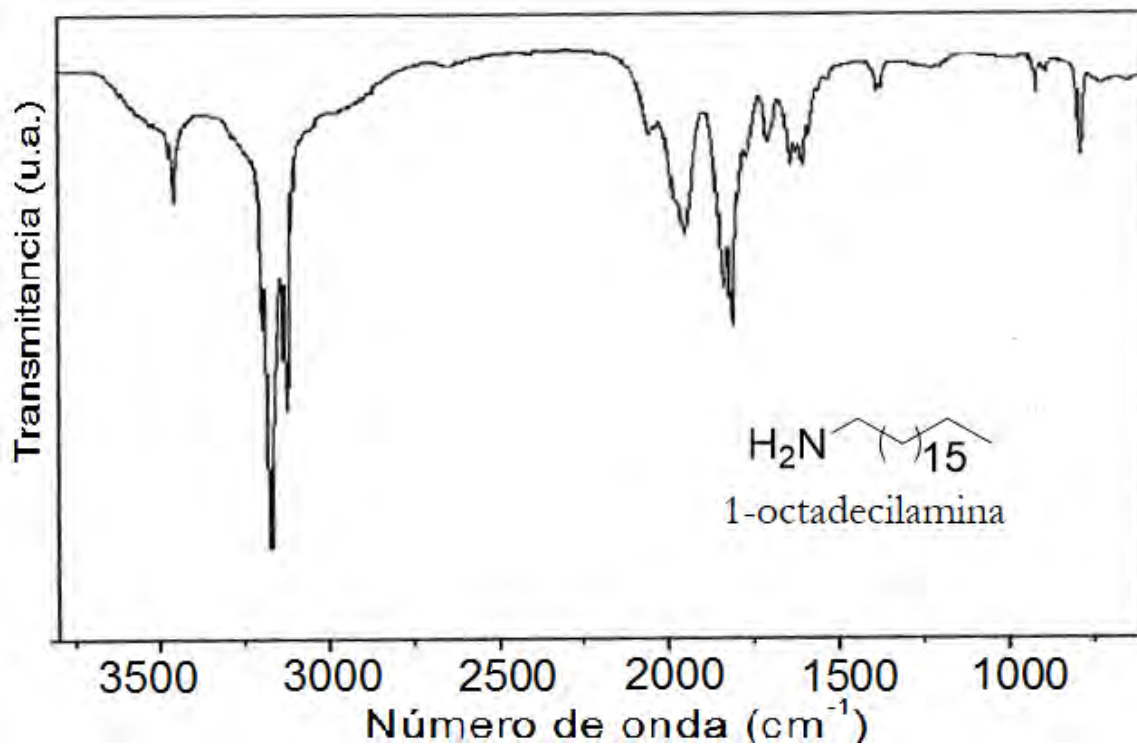
Los cálculos DFT fueron realizados en colaboración con el Doctor Vladimir Basiuk (Instituto de Ciencias Nucleares-UNAM) utilizando como herramienta computacional el funcional PBE GGA con el conjunto de base numérico DNP además de corrección de dispersión de Grimme.



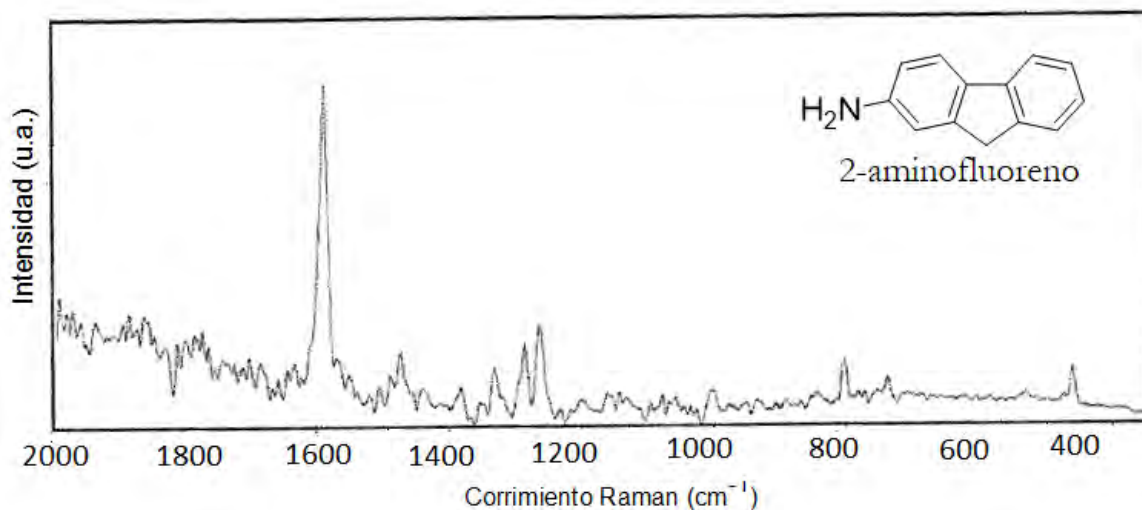
CARACTERIZACIÓN DE LAS AMINAS DE PARTIDA

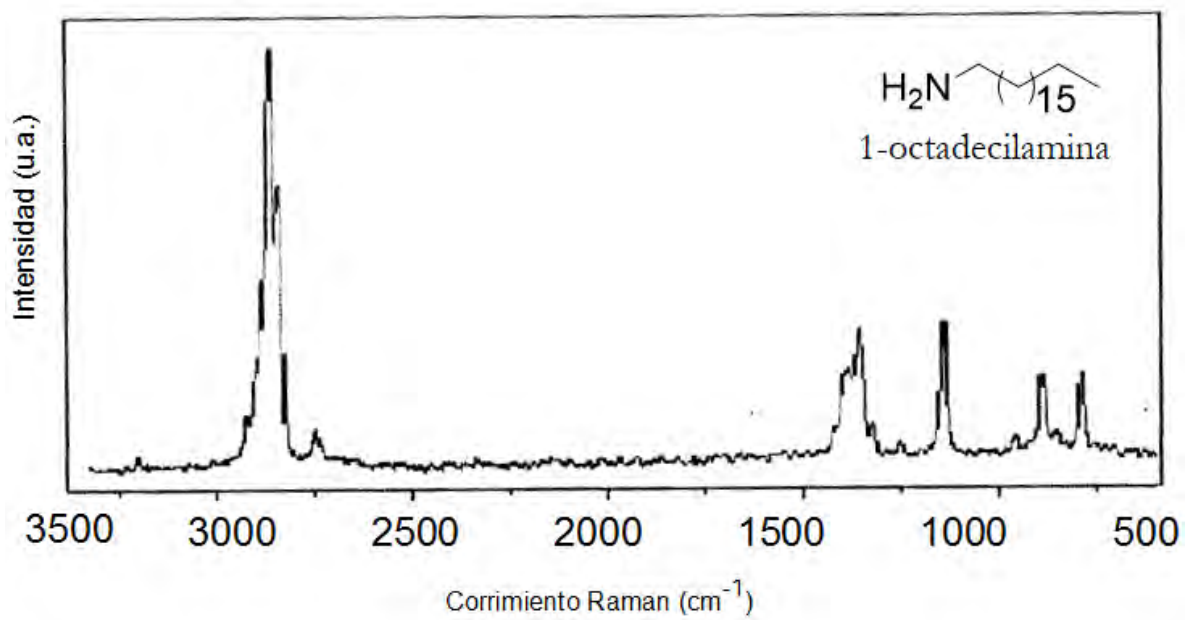
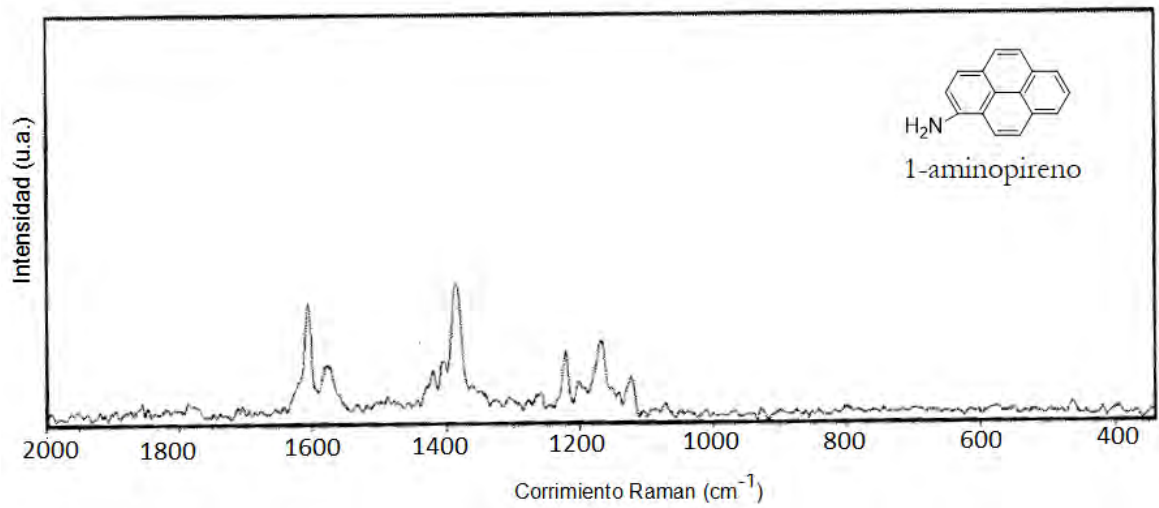
Espectros FT-IR de las aminas aromáticas y alifáticas empleadas.



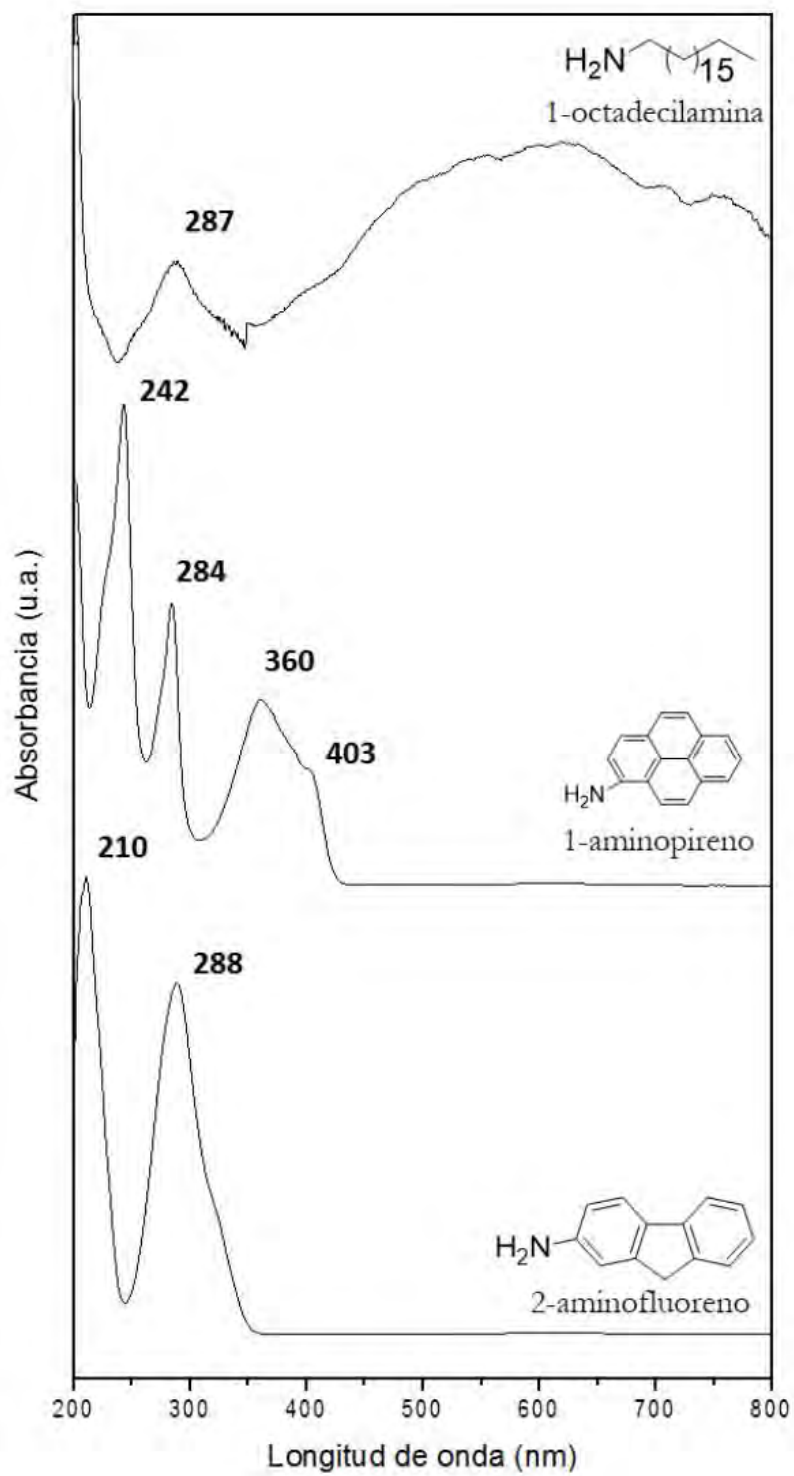


Espectros Raman de las aminas aromáticas y alifáticas empleadas





Espectros UV-Visible de las aminas aromáticas y alifáticas empleadas





ANEXO III

PUBLICACIONES DERIVADAS DEL TRABAJO




 CrossMark
 click for updates
Cite this: *RSC Adv.*, 2016, 6, 113596

Solvent-free one-step covalent functionalization of graphene oxide and nanodiamond with amines†

 Natalia Alzate-Carvajal,^a Elena V. Basiuk,^{*a} Victor Meza-Laguna,^b Iván Puente-Lee,^c Mario H. Farías,^d Nina Bogdanchikova^d and Vladimir A. Basiuk^{*b}

We attempted amide functionalization of the carboxylic groups present in graphene oxide (GO) and nanodiamond (ND) by means of a solvent-free gas-phase treatment with two aromatic amines 1-aminopyrene (AP) and 2-aminofluorene (AF), and also with one aliphatic amine, 1-octadecylamine (ODA), for comparison. The procedure was carried out under moderate vacuum, at temperatures of 150–180 °C, using short reaction times of about 2 h. The amine treatment generally gave rise to changes in Fourier-transform infrared (FTIR), Raman, ultraviolet-visible, and X-ray photoelectron spectra (XPS), to a variable degree depending on the particular sample. Thermogravimetric analysis showed the highest amine content for GO and ND treated with ODA, which turned out to be roughly one order of magnitude higher than in the case of aromatic AF and AP. Considerable changes in sample morphology after functionalization were observed by transmission electron and atomic force microscopy. Based on the analysis of FTIR and XPS spectra, we concluded that amidation is the only possible route for ND functionalization with AF, AP and ODA, whereas we found spectroscopic evidence for an alternative reaction channel on GO sheets, which is amine addition onto epoxy bridges.

Received 10th September 2016

Accepted 29th November 2016

DOI: 10.1039/c6ra22658b

www.rsc.org/advances

1. Introduction

The exploration of the covalent chemistry of both graphene oxide (GO) and nanodiamond (ND) is an important step in developing new carbon nanohybrid materials with novel properties and improved performance related to the design of drug delivery systems, field emission displays, composite materials, sensors, biosensors, nanocatalysts, *etc.*^{1–4} GO is formed of stacked graphene-derived sheets with multiple oxygen-containing functionalities (*e.g.*, hydroxyl, epoxide, carbonyl and carboxyl groups) distributed throughout the sheet edges and surfaces: this fact serves as an important prerequisite for successful chemical modification of graphene oxide.⁵

As regards ND, it exhibits a complex structure based on the diamond core made up of sp³-hybridized carbon atoms, a fullerene-like shell of sp² carbon atoms, and an outer surface where the C atoms form functional groups with hydrogen and

oxygen atoms. The most common groups identified on the surface of detonation (hereafter pristine) ND are oxygen-containing groups, such as carboxyl, lactone and carbonyl functionalities.³

Due to the presence of similar surface functionalities in these two structurally different materials, similar strategies for their chemical functionalization can be applied. Among all possible functionalizing chemical species one should emphasize amine compounds, since the latter can facilitate a number of biomedical applications, due to strong electrostatic interactions between amine groups and biological components, capable of providing stable immobilization of biological compounds onto the carbon nanomaterial surfaces.

Therefore, it is not surprising that the search for convenient functionalization routes remain to be the subject of numerous studies focused on the preparation and applications of amino-functionalized derivatives of carbon nanomaterials, including GO and ND (*e.g.* (ref. 6–14) and references therein). The most common and widely used way is based on the reaction of carboxyls with thionyl chloride (SOCl₂) in order to generate acyl chloride groups C(=O)Cl on GO or ND, capable of reacting with amine compounds with the formation of amide group; duration of the whole procedure can be up to several days. As a typical example, the preparation of hydrophobic ND covalently functionalized with octadecylamine (ODA) was reported by Gogotsi *et al.*⁹ by means of refluxing ND (previously purified in acidic conditions) with excess SOCl₂ in *N,N*-dimethylformamide at 70 °C for 24 h, followed by stirring with ODA at 90–100 °C for

^aCentro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., Ciudad de México, 04510, Mexico. E-mail: elbg1111@gmail.com

^bInstituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., Ciudad de México, 04510, Mexico. E-mail: basiuk@nucleares.unam.mx

^cFacultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., Ciudad de México, 04510, Mexico

^dCentro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 14, Ensenada, 22800, Baja California, Mexico

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6ra22658b

96 h. The entire protocol included the separating, washing and drying of solid acyl chloride derivative of ND, followed by the reaction with ODA. The excess of ODA was removed first by sonication-assisted washing with anhydrous methanol for 4–5 times, then by further purification of the functionalization product by 10-fold extraction with hot methanol in a Soxhlet apparatus. Purified ND–ODA samples obtained were dispersible in chloroform, and exhibited fluorescent properties potentially useful for optical applications. Similar synthetic steps were followed by Shanmugharaj *et al.*¹⁰ when preparing decylamine-, hexadecylamine-, and octadecylamine-grafted GO samples. Additional thermal treatment of the powders obtained resulted in the formation of superhydrophobic surfaces. Interestingly, alkylamines were found to chemically react with GO surface both through amidation reaction with chemically activated COOH functionalities and through nucleophilic substitution reactions with epoxy groups present in GO along with carboxyls. The effect of chain length of alkylamines employed on the superhydrophobic wetting properties of GO samples was investigated.

Other examples of liquid-phase preparation of similar functionalized GO and ND materials to mention are the report by Chang *et al.*,¹¹ who modified ND surface by grafting oligomers with COOH, NH₂ and aliphatic moieties by means of ultrasonication and microwave-initiated free radical copolymerization, as well as the study by Navaee and Salimi,¹² who synthesized aminated GO through the Bucherer reaction between ammonia and graphene oxide, catalyzed by sodium bisulfite. The reaction was performed in an autoclave tube at 170 °C for about 10 h. The resulting material was washed *via* centrifugation and re-dispersion in fresh water 3 times to remove catalyst and non-reacted ammonia. The samples obtained displayed superior electrocatalytic activity towards the oxygen reduction reactions. In a recent report by Saptal and coworkers,¹³ an amine-functionalized GO hybrid was obtained *via* the use of 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS), and the reaction was carried out by pouring APTMS into ethanol containing GO under sonication for 30 min and then refluxing for 6 h at 80 °C. The functionalization procedure was followed by filtration, washing and drying of resulting amine-functionalized GO under vacuum overnight. The catalytic performance of obtained samples was investigated for the chemical fixation of CO₂.

Thus, the conventional routes of GO and ND functionalization with amines are usually carried out in an organic solvent medium, and therefore such auxiliary procedures as ultrasonication, filtration, washing and drying are inevitable, which dramatically raises the material cost, not to mention bringing on the generation of excessive chemical wastes.

We proposed an alternative one-step solvent-free approach for the amidation of COOH groups present on oxidized carbon nanomaterials with amine molecules of variable structure.^{14,15} Its distinctive feature is that the formation of amide bonds takes place due to thermal activation at 150–180 °C, as successfully tested for the functionalization of oxidized carbon nanotubes and ND with several aliphatic amines, and thus the synthetic procedure does not require any additional chemical activation (for example, with toxic SOCl₂). The elevated temperature serves

not only to make the amidation possible but additionally to remove unreacted amine from the nanomaterial, which is a very important advantage from the point of view of possible biomedical and electronic applications of resulting functionalized materials.¹⁶ Ecological and economical benefits cannot be overestimated either.

The main goal of the present study was to explore the efficiency of solvent-free amidation of GO with one aliphatic and two aromatic amines, which are 1-octadecylamine (ODA), 2-aminofluorene (AF), 1-aminopyrene (AP) (Fig. 1a–c), by carrying out detailed comparative characterization of spectroscopic, microscopic, thermal and dispersibility properties of the nano-hybrids obtained. In addition, we applied the same derivatization procedure to ND, which is another carbon nanomaterial bearing COOH functionalities. The latter was done mainly for the sake of comparison with GO; nevertheless, amide functionalization of ND represents independent interest for tuning its physicochemical properties (dispersibility in different solvent media, affinity to organic polymers and biomolecules, *etc.*).

2. Experimental

2.1. Materials

ND powder (98% purity; average particle size of 6 nm and density of 3.5 g mL⁻¹ at 25 °C; oxygen content of 6–7 wt%) from Nanostructured and Amorphous Materials, Inc., and GO powder (>99 wt% purity; sheet size of 300–800 nm and thickness of 0.7–1.2 nm; oxygen content of 45–55 wt%) from CheapTubes, Inc., were used. For their covalent functionalization, 1-octadecylamine (CH₃(CH₂)₁₇NH₂), 1-aminopyrene (C₁₆H₁₁N) and 2-aminofluorene (C₁₃H₁₁N) from Sigma-Aldrich were employed as received. Isopropanol from Femont (analytical grade) was used for dispersibility tests.

2.2. Solvent-free functionalization

For the covalent functionalization of ND and GO we used an experimental setup and optimized reaction conditions described earlier (ref. 14–16 and references therein). The functionalization procedure was carried out in a Pyrex glass reactor, in which graphene oxide or nanodiamond powder was placed together with amine reagent, at 1 : 1 w/w ratio. Before starting the reaction, the components mixed were degassed for 1 h at 100 °C under constant evacuation at about 10⁻² Torr. After that, the reactor bottom containing amine and carbon nanomaterial was heated at 180 °C with constant evacuation during 2 h, for the functionalization with AP and AF, and at 150 °C under static vacuum for 2 h, in the case of functionalization with ODA. (Increasing the temperature by 10–20 °C and treatment duration by several hours did not cause any significant changes in spectral characteristics and/or morphology of the functionalized materials.) After completing the reaction, the excess of amines (which condensed above the reaction zone) was removed by additional constant evacuation during 1 h and heating at 150 °C. The functionalized samples obtained hereafter are referred to as GO+AP, GO+AF, GO+ODA, ND+AP, ND+AF and ND+ODA.

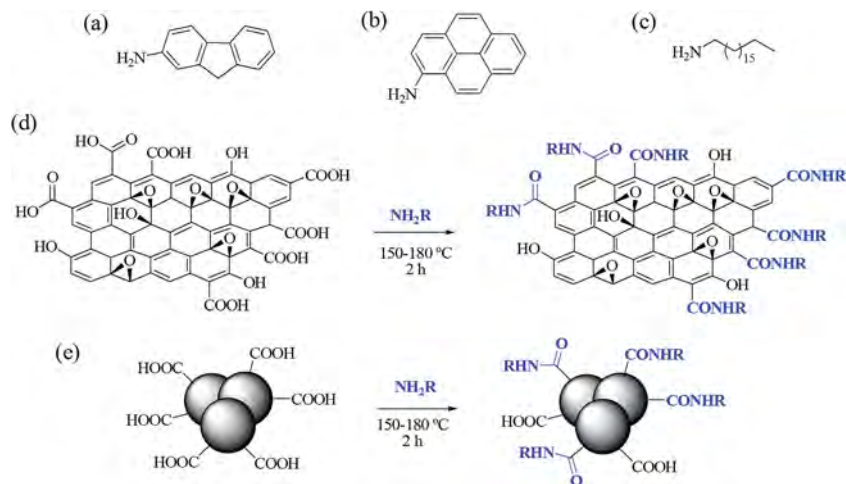


Fig. 1 Chemical structures of 2-aminofluorene (a), 1-aminopyrene (b) and 1-octadecylamine (c); suggested general schemes for the amidation of COOH groups of GO (d) and ND (e). R = aryl or alkyl.

2.3. Characterization

Fourier-transform infrared (FTIR) spectra were acquired using a Nexus 670 FTIR Thermo-Nicolet instrument, equipped with an Olympus BX52 microscope, under room temperature and atmospheric pressure; the samples were deposited onto ZnSe windows. Raman spectra were recorded on a Thermo-Nicolet Almega Dispersive Raman instrument ($\lambda = 532$ nm). Ultraviolet-visible (UV-vis) spectra were recorded in a range of 200–800 nm using a Cary 5000 UV-Vis-NIR spectrophotometer from Agilent; the samples were prepared by dispersing/dissolving in ethanol.

For X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies, we used a SPECS GmbH custom made X-ray photoelectron spectrometer microprobe, equipped with a PHOIBOS 150 WAL hemispherical analyzer and a monochromated Al K α X-ray source (μ -FOCUS 500) with energy of 1486.6 eV. XPS survey spectra were obtained for a wide binding energy range with a 1 eV step size, while high-resolution energy regions with a range of 30 eV were selected for all elements of interest (N 1s, C 1s and O 1s) using a 0.1 eV step size, dwell time of 0.2 s. Spectra are presented without smoothing. Charge referencing was done against adventitious carbon by setting the C 1s peak maximum at 284.7 eV.

Thermogravimetric analysis (TGA) curves were acquired by using a SDT-Q600 analyzer from TA Instruments, under air flow of 100 mL min $^{-1}$ and with a heating ramp of 10 °C min $^{-1}$.

For scanning electron microscopy (SEM) characterization of dry samples we used a JEOL JSM-6510LV instrument operating in low voltage mode at 5 kV. For transmission electron microscopy (TEM) observations, a JEOL 4000EX microscope was employed, operating at 200 kV. Atomic force microscopy (AFM) images were acquired using a JEOL JSPM-5200 instrument in tapping mode, for the samples deposited onto silicon wafers from isopropanol dispersions.

3. Results and discussion

3.1. Amine functionalization of graphene oxide

With the purpose of detecting changes in chemical structure of GO samples after the gas-phase amidation according to scheme

shown in Fig. 1d, we carried out simple dispersibility tests in water and isopropanol for the samples before and after treatment with amines. As shown in Fig. 2, GO is well dispersed in both solvents giving brown solutions. The good GO dispersibility in water is due to a large number of oxygenated groups present on GO sheets. The aqueous dispersion of GO remains stable after more than 48 h. In contrast, all three functionalized samples (GO+AF, GO+AP and GO+ODA) completely precipitated in water; this behavior can be attributed to the introduction of hydrophobic groups, namely, long hydrocarbon chains in the case of GO+ODA and aromatic rings for GO+AF and GO+AP. On the other hand, all the samples formed equally homogeneous dispersions in isopropanol under ultrasonic bath treatment. After 24 h, non-functionalized GO precipitated considerably and GO+ODA sample completely precipitated, which can be explained by different phenomena. Due to a high content of oxygen-containing functionalities, GO has a better affinity to water than to isopropanol. After the treatment with ODA, a large number of highly hydrophobic,

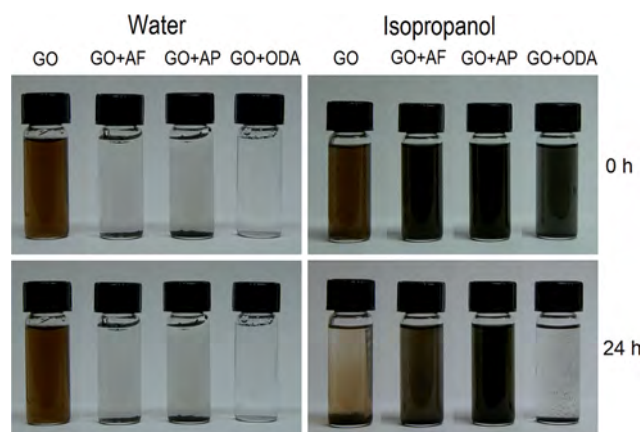


Fig. 2 Comparative dispersibility test (1 mg of each sample per 2 mL of solvent) in water and isopropanol for GO samples before and after amine functionalization. Images were taken at elapsed time of 0 and 24 h after ultrasonic bath treatment for 5 min.

long and flexible octadecyl radicals appear on GO surface, which dramatically decrease the affinity of graphene sheets to the polar solvent. At the same time, they increase the possibility of sticking the sheets together due to hydrophobic interactions of ODA radicals belonging to adjacent sheets, resulting in the strong agglomeration of GO+ODA observed. In the case of GO+AF and GO+AP, the hydrophobic aromatic substituents are much shorter than $C_{18}H_{37}$ chains and therefore cannot cause such a strong agglomeration. Complete sedimentation of the latter two samples was observed only after two days.

By using several spectroscopic techniques, we looked for more detailed information about the composition of GO samples. Comparison of their Raman spectra is presented in Fig. S1 (ESI†). Before treatment with amines, GO displayed typical spectral features, such as a prominent D band at 1338 cm^{-1} , attributed to a defect-induced breathing mode of sp^2 backbone, and a G band at 1575 cm^{-1} , corresponding to the first-order scattering of E_{2g} mode.¹⁷ In general, Raman spectra of all functionalized GO samples were featureless. However, a slight shift of G band from 1575 to 1555 , 1565 and 1555 cm^{-1} for GO+AF, GO+AP and GO+ODA, respectively, was observed, which can be attributed to the introduction of amine functional groups onto GO sheets.¹⁸ The ratio of intensity for D and G bands (I_D/I_G), which serves as a measure of defects present on graphene, increased only slightly from 0.91 for GO before functionalization to 0.95 for all amine-treated samples, indicating that amidation did not introduce more defects, consequently preserving basic GO structural properties. Weak and broad 2D and D + D' overtone bands can be observed in the spectrum of pristine GO at 2655 and 2900 cm^{-1} , respectively, whereas become less distinguishable for the functionalized samples.

Dramatic changes due to GO amide functionalization were observed in FTIR spectra of GO samples (Fig. 3). GO before amine treatment displayed typical peaks corresponding to a variety of oxygen-containing functional groups, including a strong absorption band at 1726 cm^{-1} due to $C=O$ stretching vibrations of carboxyls, O–H bending absorption at 1628 cm^{-1} , a strong and broad band due to epoxide C–O–C bonds at 1227 cm^{-1} , and a broad band due to O–H stretching vibrations in carboxyl and alcohol functionalities around 3338 cm^{-1} (with a possible contribution of water molecules adsorbed on the hydrophilic surface of GO).^{12,19} The most important change observed after amine treatment is a strong decrease in intensity of the $\nu_{C=O}$ band of COOH groups along with appearance of strong absorption at 1570 – 1580 cm^{-1} . The formation of amide derivatives according to the scheme suggested in Fig. 1d would logically lead to the formation of two partially overlapping bands 'amide I' ($\nu_{C=O}$) and 'amide II' (δ_{NH}) usually observed at 1600 – 1660 and 1520 – 1580 cm^{-1} . The fact that absorption in this region is unresolved and centered at 1570 – 1580 cm^{-1} can be explained by the presence of large amounts of non-amide NH groups, whose δ_{NH} vibrations mask the 'amide I' component. A possible explanation is that AF, AP and ODA covalently bond not only to COOH groups, but also to epoxide functionalities, which are abundant in GO samples. Other changes due to the introduction of new functional groups onto GO sheets include C–H

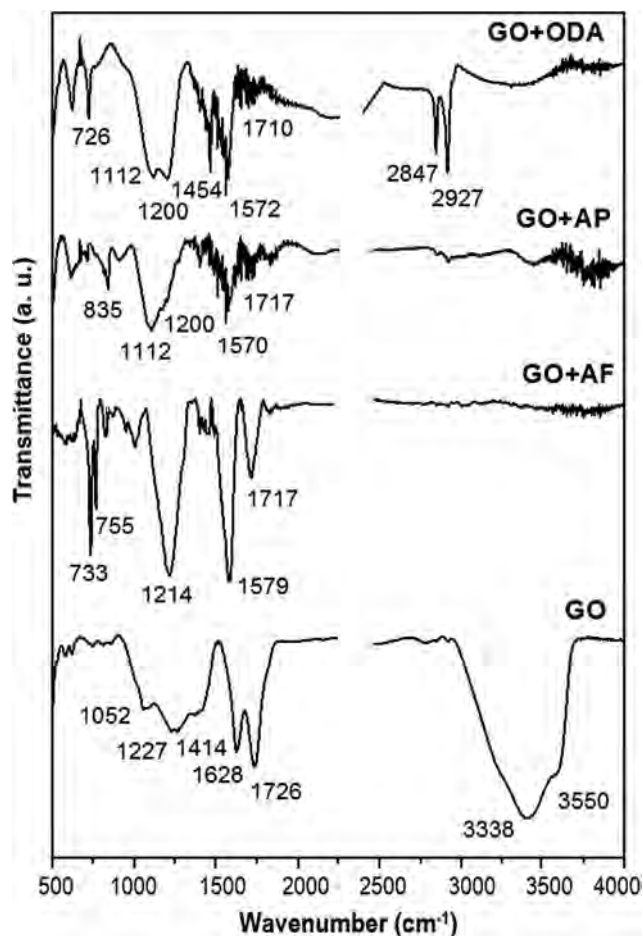


Fig. 3 FTIR spectra of GO before and after functionalization with amines.

stretching modes for GO + ODA and GO + AP at 2847 , 2927 (aliphatic) and 2900 – 3100 cm^{-1} (aromatic), respectively. In the case of GO + AF and GO + AP, new strong signals were found within the region of 700 – 1300 cm^{-1} which are characteristic for C–C stretching vibrations in the aromatic rings of AF and AP moieties. For GO + ODA, one should also mention strong CH_2 scissor mode at 1454 cm^{-1} .

Thermogravimetric analysis was employed to characterize the degree of graphene oxide functionalization with amines and to reveal possible changes in thermal stability of GO (Fig. 4). TGA curve of GO before amine treatment exhibits three steps of weight loss, similarly to related TGA data reported by other groups.^{10,20} Here, the first weight loss of *ca.* 8% occurs until about $120\text{ }^\circ\text{C}$ due to physisorbed water molecules. The second weight loss to about $270\text{ }^\circ\text{C}$ is of *ca.* 20% and corresponds to the pyrolysis of oxygen-containing groups of GO surface, where decarboxylation processes most likely dominate. Finally, the third, major weight loss of roughly 70% corresponds to the combustion of graphene lattice which ends at about $630\text{ }^\circ\text{C}$. The reaction of GO with amines gave rise to considerable changes in the shape of TGA curves. Unlike pristine GO, none of the amine-treated samples displayed the low-temperature weight loss until *ca.* $120\text{ }^\circ\text{C}$ associated with adsorbed water molecules, which is

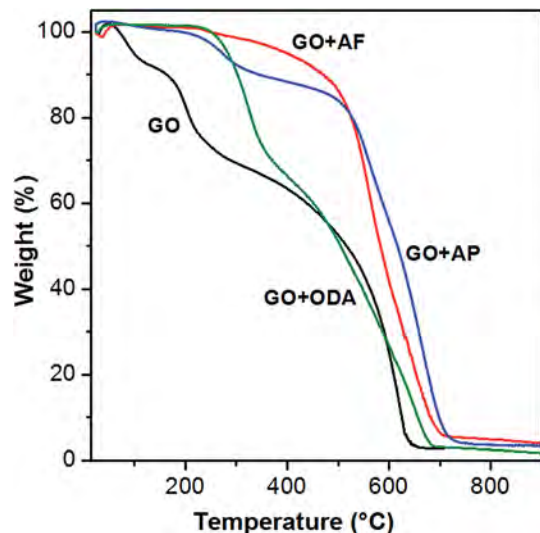


Fig. 4 TGA curves for pristine GO, in comparison with the curves for amine-functionalized samples.

consistent with the conclusion on enhanced hydrophobicity due to functionalization with AP, AF and ODA based on the dispersibility test. The content of amine species covalently bonded to GO surface was roughly estimated from the higher-temperature weight loss between approximately 200 and 400 °C, and it was found to be about 5%, 12% and 33%, for GO + AF, GO + AP and GO + ODA, respectively. In other words, the highest efficiency of functionalization is observed for linear aliphatic ODA, followed by aromatic species AP and AF.

In addition, TGA results are indicative of some increase in thermal stability of GO backbone in functionalized samples as compared to pristine GO: the complete combustion of GO + AF, GO + AP and GO + ODA is observed at approximately 710, 730 and 680 °C, respectively, *versus* 630 °C for non-functionalized GO.

UV-visible absorption spectra (Fig. 5) reflect the appearance of new chemical groups due to functionalization as well. The spectrum of GO exhibits an absorption band at 290 nm attributable to $n \rightarrow \pi^*$ transitions in C=O groups.²¹ For all amine-functionalized GO samples, the consistently higher absorption can be observed in the near UV region, as well as partially in the visible spectrum for GO + AP. The $n \rightarrow \pi^*$ transition in C=O groups shows notable hypsochromic shift to 275–277 nm for GO + AF and GO + ODA, whereas for GO + AP it overlaps with a strong absorption in the region between 220 and 420 nm due to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions in fused aromatic system of pyrene.

The chemical nature of GO samples was in more detail explored by means of XPS analysis; the results are presented in Fig. 6. As it was expected, the C 1s and O 1s peaks were found in both pristine and functionalized GO samples, whereas the N 1s signal around 400 eV appeared only after amine treatment. The most dramatic changes due to functionalization were observed for C 1s peak. Its deconvolution for pristine GO produced typical components with the binding energies of 289.2 (O–C=O of carboxyls), 286.9 (epoxy groups) and 284.7 eV (sp^2/sp^3 C–C bonds).^{1,22} While the latter remained to be most intense for

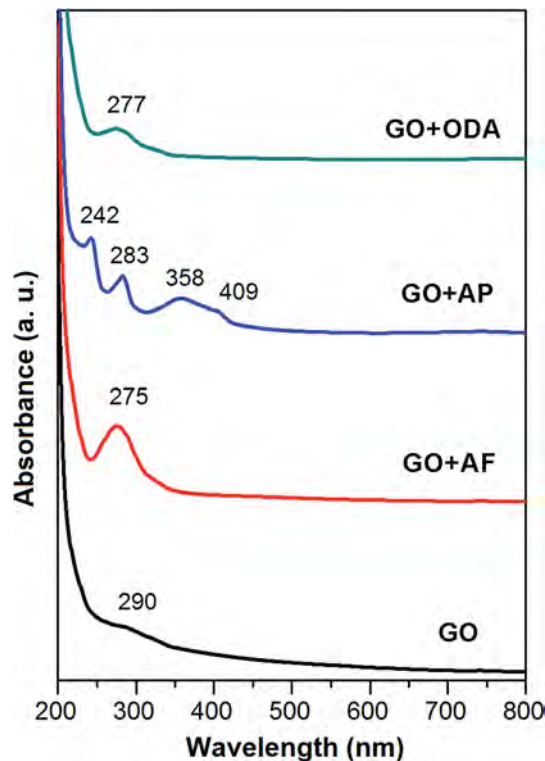


Fig. 5 UV-visible spectra of GO before and after functionalization with amines.

amine-treated GO samples, the carboxyl component became hardly detectable in the spectra of functionalized GO samples. Furthermore, the intensity of epoxide component drastically decreased as well, by several times, which makes us admit that amine addition onto epoxy groups might be a major route of attempted covalent functionalization of GO. This admission is further supported by the fact that a new peak characteristic for C–N bonds in amides, expected to appear at binding energies above 288.2 eV,²³ can be observed only in the C 1s spectrum of GO + ODA, for which the functionalization degree is much higher than for GO + AF and GO + AP. What is obvious, on the other hand, is that the spectra of all functionalized samples exhibit a new component at 285.6 eV due to C–N bonds, presumably in amine moieties added onto epoxy groups.

Nevertheless, the formation of amide bonds according to the scheme shown in Fig. 1d unambiguously follows from the deconvoluted N 1s spectra, where the component with a binding energy of 400.5–401.1 eV was found for each functionalized GO sample. Equally important is the detection of peaks at 399.2–399.6 eV attributable to secondary amine moieties resulting from the addition onto epoxy groups. The third component is evident in the spectrum of GO + AF only (at 402.0 eV) and almost invisible for GO + AP and GO + ODA: it was assigned to protonated NH_2 groups²³ forming salts with COOH functionalities instead of forming amide bonds.

We also attempted to analyze O 1s peaks, but in a more simplistic way. As fairly noted Yang *et al.*,¹⁷ many assignments of the “carbon–oxygen” functional groups found in the literature are conflicting. There are different reasons for that. The

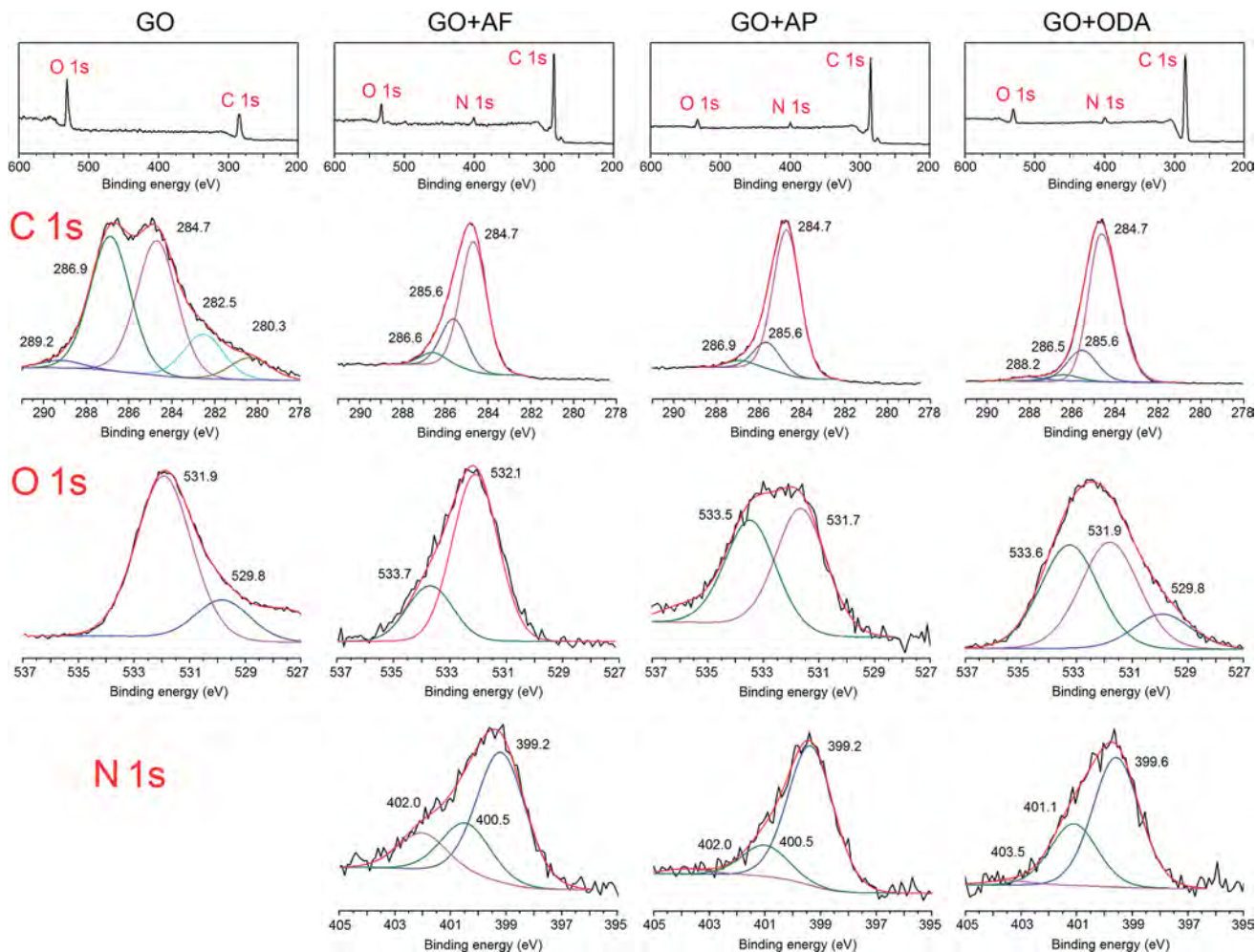


Fig. 6 Comparison of XPS spectra for GO samples before and after amine functionalization: survey spectra (top row) along with deconvolution of the corresponding C 1s, N 1s and O 1s lines. Raw spectra are shown in black, and sum, in red.

first one is the fact that O 1s photoelectron kinetic energies are lower than those of the C 1s, the O 1s sampling depth is smaller, and therefore the O 1s spectra are more surface specific. The second is a large variety of oxygen-containing groups which contribute to the O 1s peak. The possibility of contamination with atmospheric oxygen should be mentioned as well. Therefore, we did not attempt to perform deconvolution of closely positioned components in the region between 531 and 533 eV, leaving unresolved the main contribution centered at about 532 eV due to the most characteristic bonds including C=O and C–O in carboxylic and epoxy groups.^{17,24} Instead we were looking for changes appearing after treating GO with amines, which would be outside the range of 531–533 eV. The evident change we found is the appearance of a new component at 533.5–533.7 eV due to oxygen atoms in hydroxyls,^{17,25} which form when epoxy rings open upon amine addition reaction. Its contribution into the O 1s peak is notably larger in the case of GO + AP and GO + ODA as compared to GO + AF; this correlates with the higher degree of functionalization with AP and ODA found from TGA measurements (Fig. 4). On the other hand, the signal due to O atoms in amide groups would fall into the region of 531–533 eV and is impossible to reliably discriminate. Finally, one

should mention the deconvoluted peak at 529.8 eV apparently due to quinones, which was detected in the O 1s spectra of pristine GO and GO + ODA. As a whole, XPS results turned to be in a good agreement with those obtained by means of FTIR spectroscopy.

For comparative morphological characterization of pristine and functionalized GO samples we employed several microscopic techniques, namely, conventional SEM, TEM and AFM. SEM images presented in Fig. 7a and d for GO before functionalization show a typical morphology of graphene oxide aggregates, similarly to those reported elsewhere (see, for example (ref. 26–28)). It is a disordered array of sheets (monolayers), where it is possible to distinguish the edges of individual sheets (some of them with rolled edges), as well as corrugated areas. Amine-treated GO samples (Fig. 7c–h) acquire new morphological features. In all three cases, GO exhibit the same 'spongy' morphology, however the agglomerates appear to be more compact and dense, with more rolled individual sheets in which the edges became more difficult to distinguish. We attribute the above morphological changes to a distortion of GO sheets due to amine attachment onto their edges (where COOH groups prevail) and surfaces (where epoxy groups dominate). To

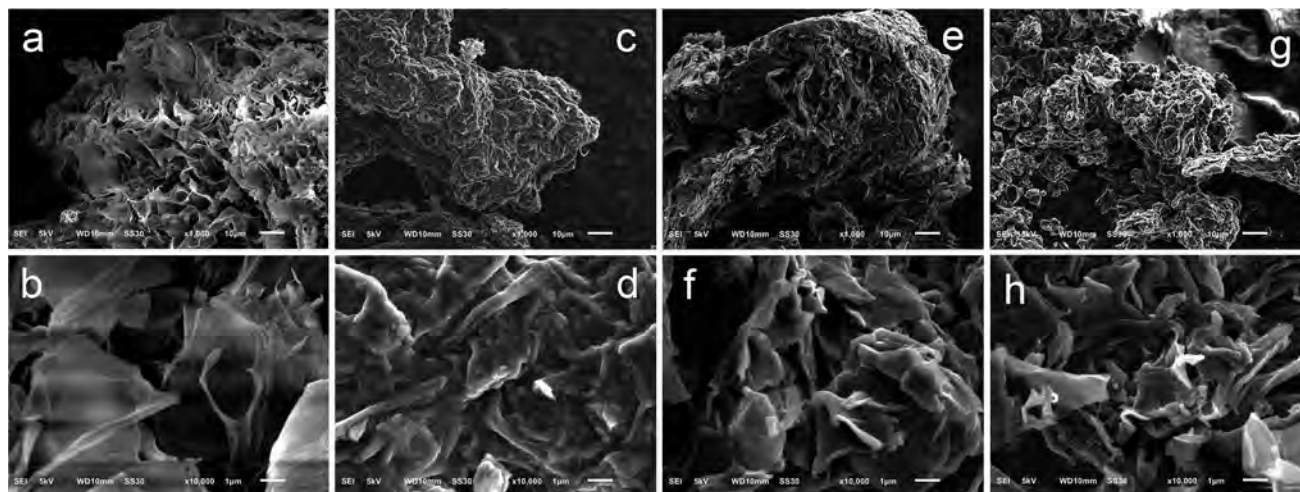


Fig. 7 Representative SEM images at different magnification for GO samples before (a, b) and after functionalization with AF (c, d), AP (e, f) and ODA (g, h). Scale bar: (a, c, e, g) 10 μm ; (b, d, f, h) 1 μm .

observe the morphological changes due to functionalization in more detail, we used TEM technique. From Fig. 8a and b one can see that pristine GO monolayers exhibit relatively smooth edges and do not tend to rolling.²⁹ After functionalization with AP and ODA (Fig. 8e–h), the individual graphene sheets acquired a strongly irregular shape, with numerous wrinkles and corrugations, as well as showed a stronger trend to agglomeration. Similar changes in the case of GO + AF were visible but less significant (Fig. 8c and d) than for GO + AP and GO + ODA, which correlates with the lower organic content found from TGA measurements (Fig. 4).

According to AFM imaging, the principal difference between GO before (Fig. 9a and b) and after functionalization (Fig. 9c–h)

is the degree of sheet agglomeration and rolling, which is in line with both SEM and TEM results. In some images (Fig. 9d–g) one can also observe the appearance of grainy texture, similarly to that previously found by AFM in PEGylated GO³⁰ as well as in graphene oxide coordination-functionalized with nickel(II) tetraazamacrocyclic complexes.²⁸ As mentioned above, the above morphological changes can be explained by the distortion of individual GO sheets due to amine attachment onto their edges (amidation of COOH functionalities) and surfaces (addition onto epoxy groups). Furthermore, the factor directly causing agglomeration can be the interaction between functionalizing amine moieties attached to adjacent sheets, which is π – π stacking between aromatic ring systems in the case of AF and

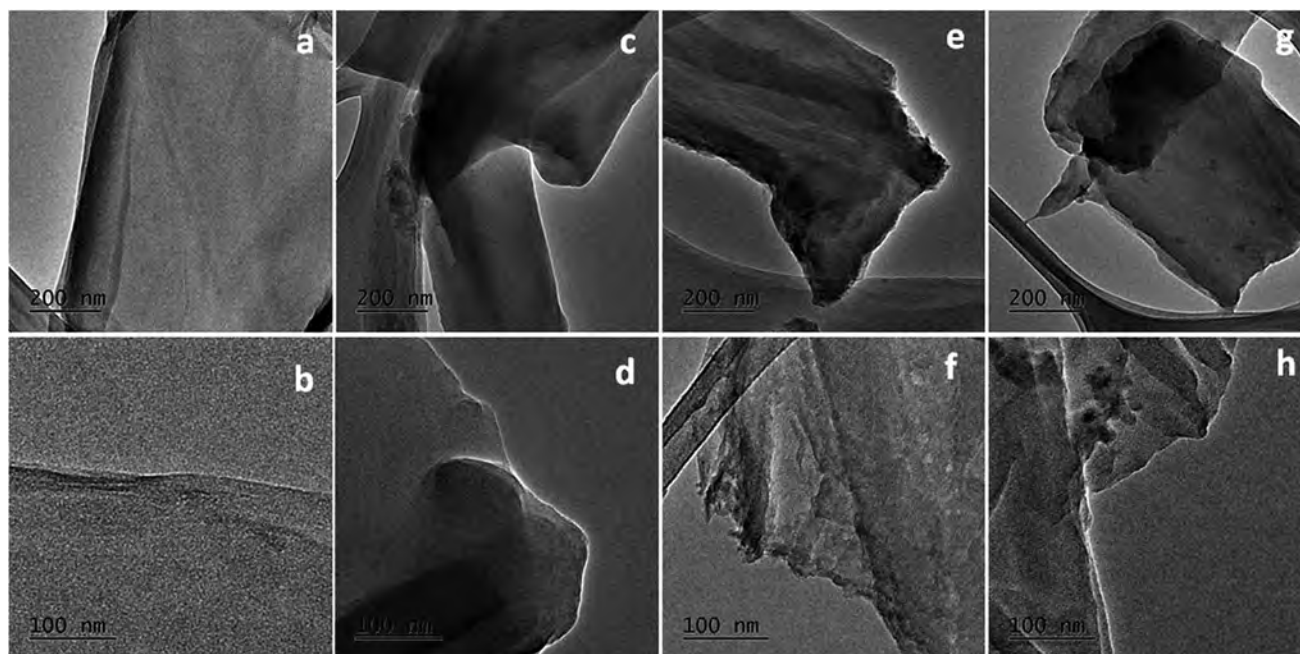


Fig. 8 Representative TEM images at different magnification for GO samples before (a, b) and after functionalization with AF (c, d), AP (e, f) and ODA (g, h).

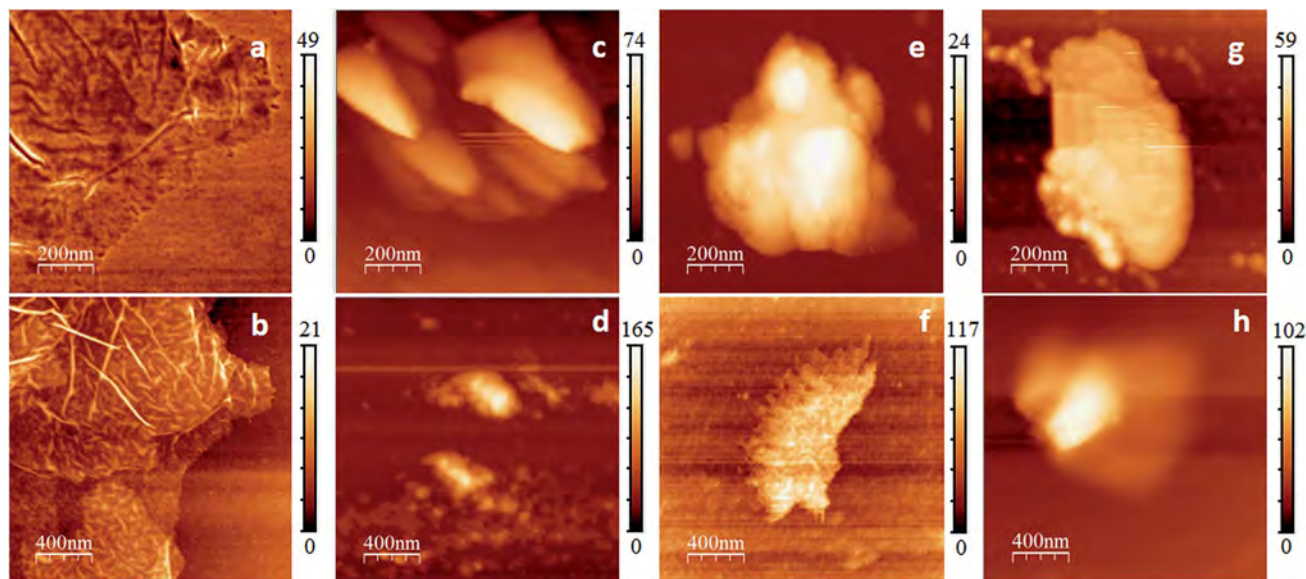


Fig. 9 Representative AFM topography images at different magnification for GO samples before (a, b) and after functionalization with AF (c, d), AP (e, f) and ODA (g, h). z-Scale in nm.

AP, and hydrophobic interaction between long hydrocarbon chains in the case of ODA.

3.2. Amine functionalization of nanodiamond

After testing the one-step solvent-free amine functionalization of GO, which is a two-dimensional carbon nanomaterial, we attempted direct amidation with the same amine compounds of pristine ND, which is a three-dimensional material, according to the general scheme shown in Fig. 1e. Besides the dimensionality, an important difference between these two carbon form is that epoxy bridges are not found among most abundant groups on ND,³¹ contrary to GO.

Comparative dispersibility tests for pristine and functionalized ND samples were carried out in water and isopropanol (Fig. 10). Pristine ND was very well dispersed in both solvents, however, its solution in isopropanol was less stable showing

notable precipitation after 24 h. The functionalization with ODA turned pristine ND into a material which was impossible to disperse in water, meanwhile ND + AF dispersion showed signs of precipitation after almost one day. ND + AP is an intermediate case, which was poorly dispersed from the very beginning and precipitated completely after 24 h. The behavior observed can be explained by introducing highly hydrophobic amine species into the surface layer of ND particles; the better (as compared to ND + ODA and ND + AP) dispersibility of ND + AF can serve as an indication of a lower degree of functionalization. At the same time, pristine and all chemically modified ND samples formed homogeneous dispersions in isopropanol upon ultrasonication, and partially precipitated after 24 h. In the case of ND + ODA, the dispersion was somewhat more stable as compared to aromatic amine-treated NDs, which is likely due to the fact that aliphatic octadecyl chains have a higher affinity to aliphatic alcohol than aromatic substituents do. In addition, this behavior can be indicative of a higher degree of functionalization with ODA.

Raman spectra of ND samples are expected to display three characteristic peaks around 1320 cm^{-1} attributed to sp^3 -hybridized carbon atoms of diamond lattice, at 1590 cm^{-1} resulting from sp^2 C atoms of the shell, and the peak at 2930 cm^{-1} due to C-H bonds.^{14,32} No bands are observed in the spectra of pristine ND and ND + ODA (Fig. S2 of ESI†), which would have higher intensity than the above three features, whereas ND samples functionalized with AF and AP exhibit a series of much stronger signals between 1000 and 1700 cm^{-1} corresponding to the aromatic groups. Similar Raman spectral features were described in the case of amine functionalization of buckypaper fabricated from acid-oxidized carbon nanotubes³³ and of pristine multi-walled carbon nanotubes.³⁴

Comparison of FTIR spectra of ND before and after amine treatment are presented in Fig. 11. Pristine ND shows a broad

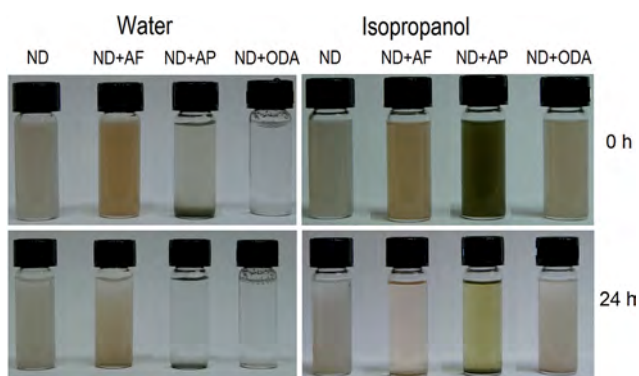


Fig. 10 Comparative dispersibility test (1 mg of each sample per 2 mL of solvent) in water and isopropanol for ND samples before and after amine functionalization. Images were taken at elapsed time of 0 and 24 h after ultrasonic bath treatment for 5 min.

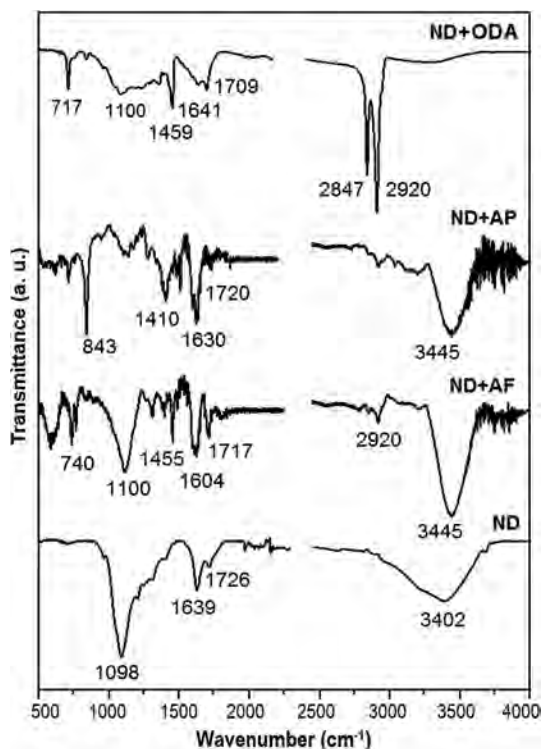


Fig. 11 FTIR spectra of ND before and after functionalization with amines.

O–H stretching absorption around 3400 cm^{-1} and $\delta_{\text{O–H}}$ bending mode at 1639 cm^{-1} due to adsorbed water molecules. The most intense band at 1098 cm^{-1} and its higher frequency shoulders can be assigned to $\nu_{\text{C–O}}$ vibrations in hydrogen bonded alcohol and COOH groups, respectively. Low-intensity $\nu_{\text{C–H}}$ absorption due to C–H bonds present on pristine ND surface can also be seen around 2900 cm^{-1} .^{14,35} The spectral feature at 1726 cm^{-1} is characteristic of H-bonded carboxyls and correspond to $\nu_{\text{C=O}}$ vibrations. It does not disappear completely after amine treatment: one can suggest that the amidation reaction apparently takes place mainly on external surfaces of ND agglomerates, since amine molecules cannot easily penetrate into the interstitial spaces between nanodiamond particles. At the same time, a number of new absorption bands appear due to the presence of new organic species. For ND + AF and ND + AP, a series of bands below 1300 cm^{-1} are characteristic for C–C stretching vibrations in the aromatic rings,³⁴ whereas the band at 717 cm^{-1} in the spectrum of ND + ODA corresponds to CH_3 rocking vibrations. The bands at $1410\text{--}1459\text{ cm}^{-1}$ are due to $\delta_{\text{C–H}}$ vibrations in hydrocarbon radicals (for example, CH_2 scissor mode at 1459 cm^{-1} for ND + ODA). The latter are complemented by $\nu_{\text{C–H}}$ modes in the region of $2800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (aliphatic and aromatic) in AF, $2900\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (aromatic) in AP, at 2847 and 2920 cm^{-1} (symmetric and asymmetric aliphatic $\nu_{\text{C–H}}$, respectively) in ODA moieties. Since adsorbed water was mostly removed during functionalization, the broad ν_{OH} absorption around 3400 cm^{-1} was substituted by narrower ν_{NH} bands at 3445 cm^{-1} especially clearly seen for ND + AF and ND + AP. For the same reason, the spectral features found between 1500 and

1650 cm^{-1} now corresponded to newly formed amide derivatives, where ‘amide I’ ($\nu_{\text{C=O}}$) and ‘amide II’ (δ_{NH}) components cannot be resolved.

The degree of covalent functionalization was roughly estimated from TGA curves shown in Fig. 12. Pristine ND behaved in a typical way^{14,36} losing about 3–4% before $120\text{ }^\circ\text{C}$ due to removal of adsorbed water, with a main weight loss between 500 and $660\text{ }^\circ\text{C}$ due to decomposition of carbon network. None of functionalized samples exhibited the lower temperature weight loss due to adsorbed water, but instead showed decomposition of covalently-bonded amine species at $230\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$.^{14–16,34,37} Its content, however, strongly depends on whether amine is aliphatic (ODA) or aromatic (AF and AP).³⁴ For ND + ODA, the contribution of organics was found to be very high, of more than 30%, whereas it barely reached 3–4% in the case of ND + AF and ND + AP. The final combustion of all functionalized samples occurs at slightly lower temperatures with respect to pristine ND, before $550\text{ }^\circ\text{C}$. The data obtained are in agreement with our previous results on a higher reactivity of aliphatic amines as compared to aromatic ones in the amidation reactions of ND,^{14,33} as well as with the results presented in this paper for GO (Fig. 4).

Bearing in mind that the oxygen content in ND and GO is 6–7% and 45–55%, respectively (see Experimental section), a question arises why the degree of functionalization with octadecylamine for GO + ODA is insignificantly higher as compared to that for ND + ODA? At least, this could be expected for functionalization in solution, where GO is well dispersed, and amines can graft onto individual GO sheets. However, in the present case of solvent-free functionalization, the sheets of dry GO form stacks, and the contact between them is much closer than between quasi-spherical primary ND particles. This makes large ODA molecules more difficult to access reactive groups within GO stacks than in ND agglomerates. AF and AP molecules are more compact, and for them the functionalization degree is notably higher for GO than for ND.

Thus, according to TGA, the degree of GO and ND functionalization with ODA turned to be very similar, of 33 and 30%, respectively. In view of this fact, another question arises: why

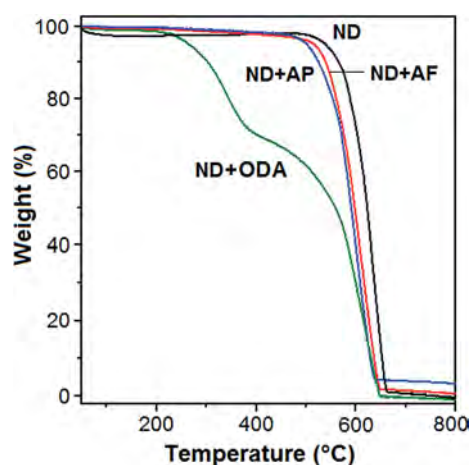


Fig. 12 TGA curves for pristine and amine-functionalized ND samples.

the stability of GO + ODA (Fig. 2) and ND + ODA (Fig. 10) dispersions in isopropanol differs so significantly? As we suggested in Section 3.1., after the treatment with ODA, a large number of highly hydrophobic, long and flexible octadecyl radicals appear on GO surface, which dramatically decrease the affinity of graphene sheets to the polar solvent. At the same time, they increase the possibility of sticking the sheets together due to hydrophobic interactions of ODA radicals belonging to adjacent sheets, resulting in the strong agglomeration of GO + ODA observed (Fig. 2). This effect was discussed in a recent report by Mungse *et al.*,³⁸ who studied grafting *n*-alkylamines with different chain length (including ODA) onto GO under reflux in ethanol. A major fraction of *n*-alkylamines covalently interacted with the epoxy groups *via* nucleophilic substitution reaction (like it was observed in the present study), whereas others formed H-bonds with OH groups and salts with acidic functionalities of GO. Regardless of the type of attachment, the terminal CH₃ and CH₂ moieties of the *n*-alkylamines grafted onto GO were interdigitated with the counter layer and afforded a double-layer structure of alkyl chain-functionalized GO. In the case of ND functionalization with ODA, the same phenomenon can be expected, in principle. Nevertheless, the average size of primary ND particles (about 6 nm) is incomparably smaller than that of GO sheets (10² to 10³ nm), in addition to a spherical shape of the former *vs.* a quasi-flat morphology of the latter: these two circumstances drastically reduce the interaction between octadecyl radicals attached to adjacent ND particles, and, correspondingly, the degree of ND + ODA agglomeration in isopropanol (Fig. 10).

Changes in the UV-visible spectra for functionalized ND samples (Fig. 13) are very similar to those found for GO (Fig. 5). Pristine ND exhibited a weak *n* → π^* transition due to C=O groups at 280 nm.³⁹ All amine-functionalized samples had stronger absorbance in the entire UV and visible regions studied, with the *n* → π^* transition at approximately the same wavelength (277 nm). For nanodiamond functionalized with aromatic amines, new absorption bands can be observed in the range of 240–410 nm for ND + AP and at 319 nm for ND + AF, which are associated with π → π^* transitions in aromatic systems of AF and AP.

XPS spectra presented in Fig. 14 are very difficult to interpret unambiguously, especially for N 1s peaks. In this particular case, the reason is that pristine ND already contains nitrogen impurities, which overlap with signals expected to result from functionalization. There are three components in all C 1s spectra, which can be assigned to O–C=O of carboxyls (287.7–288.8 eV), sp² C–C bonds of the shell (284.7 eV), with a dominating component at about 286–287 eV due to sp³ bonded carbon of the main framework. The changes observed due to functionalization are a decrease in intensity for the carboxyl peak, an increase in the intensity of sp² component for ND + AP (where amine moieties do not contain sp³ C atoms) as well as of sp³ component for ND + AF and ND + ODA (where sp³ carbons are present in both ODA and AF). The contribution of C–N bonds in amides formed can be expected to appear at binding energies above 288.2 eV,²³ which would be problematic to reliably discriminate from the carboxyl component. Also, similarly to the case of

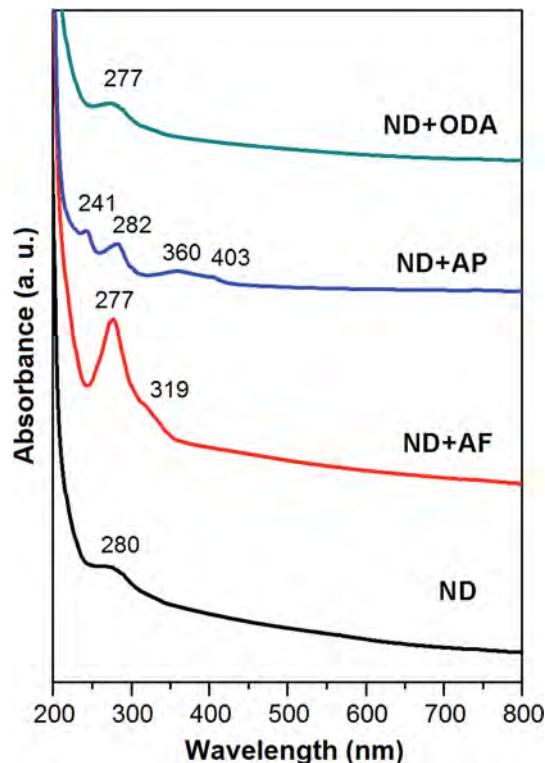


Fig. 13 UV-visible spectra for pristine and amine-functionalized ND samples.

graphene oxide, we can give only a very general assignment for the components of O 1s peaks, for the same reasons as explained in Section 3.1. What is obvious here is that the lowest-energy component around 532 eV is due to C=O bonds, whereas the one with binding energy of 533.4–534.2 eV likely corresponds to OH groups of the nanodiamond shell. One could suggest that the component at 534.4–535.3 eV can be due to adsorbed water: indeed, it strongly decreases for ND + AF and ND + AP. But then it is difficult to explain its high intensity in the case ND + ODA, which is most hydrophobic of all the samples.

Morphology of ND agglomerates, as observed by SEM (Fig. 15), remains without significant changes after functionalization. As usually,¹⁴ in addition to large micrometer-sized agglomerates in pristine ND, it was also possible to identify globular primary structures of 20–30 nm size. The commercial pristine ND powder used in this work consisted of primary particles with the size of about 5–6 nm. However, the presence of numerous polar oxygenated functionalities at their surfaces is responsible for strong inter-particle interactions, which make primary particles, as well as their primary agglomerates, stick together. The resulting formations reaching the sizes of tens of micrometers are very stable and very difficult to disperse,⁴⁰ which limits a broader use of this important class of carbon nanomaterials. Amine functionalization does not alter in an evident way the above morphology for ND + AF and ND + AP (Fig. 15c–f). Only for ND + ODA (Fig. 15g and h) we observed that dominating agglomerate size became larger than 1 μ m, where smaller particles were present in insignificant numbers. This

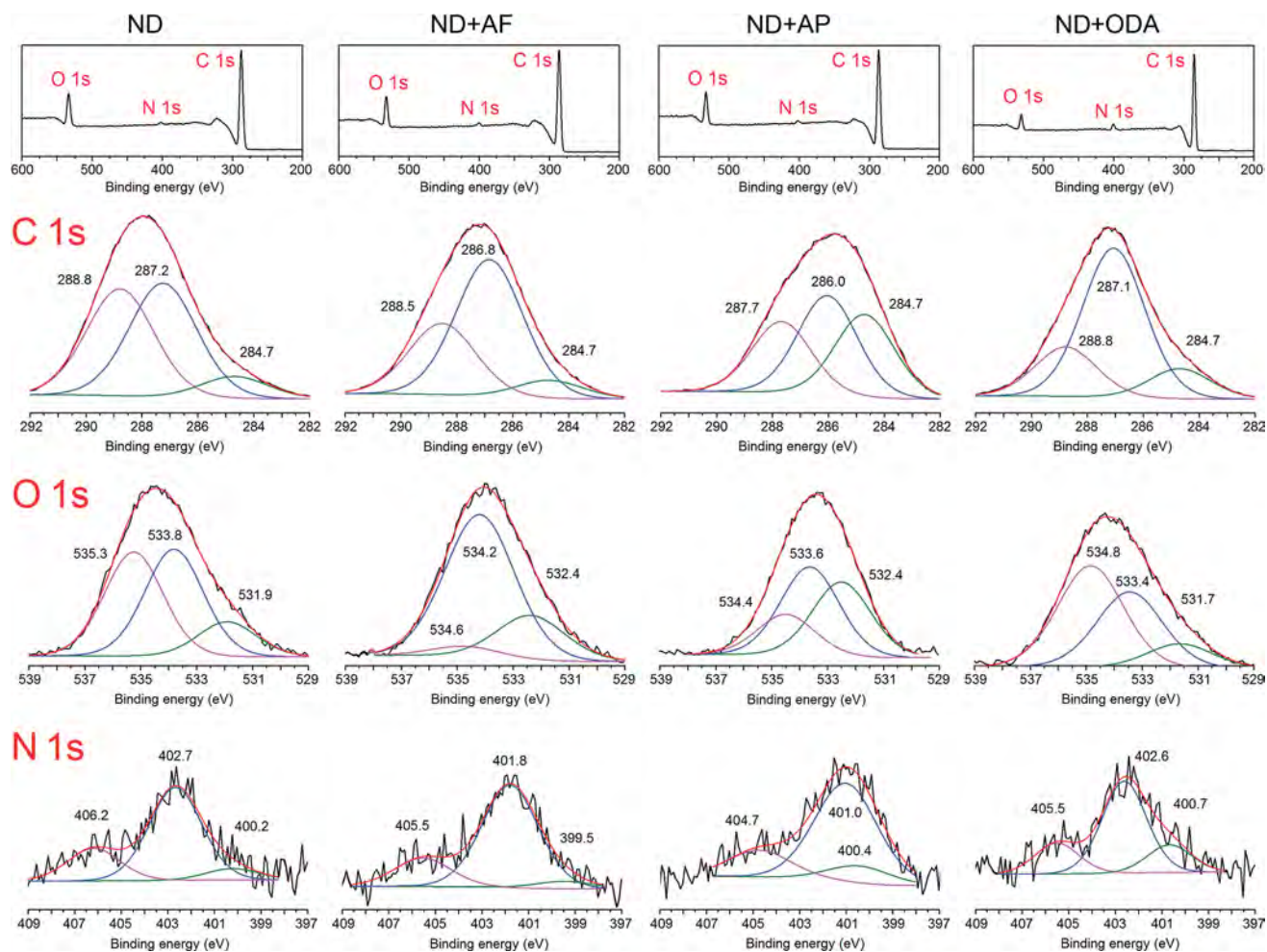


Fig. 14 Comparison of XPS spectra for ND samples before and after amine functionalization: survey spectra (top row) along with deconvolution of the corresponding C 1s, N 1s and O 1s lines. Raw spectra are shown in black, and sum, in red.

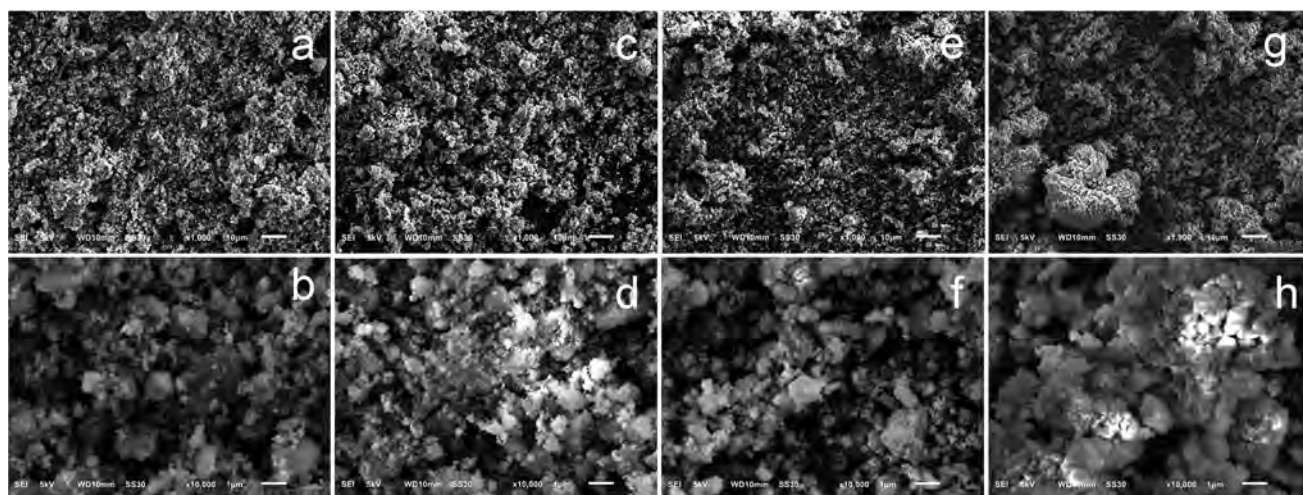


Fig. 15 Representative SEM images at different magnification for ND samples before (a, b) and after functionalization with AF (c, d), AP (e, f) and ODA (g, h). Scale bar: (a, c, e, g) 10 μm ; (b, d, f, h) 1 μm .

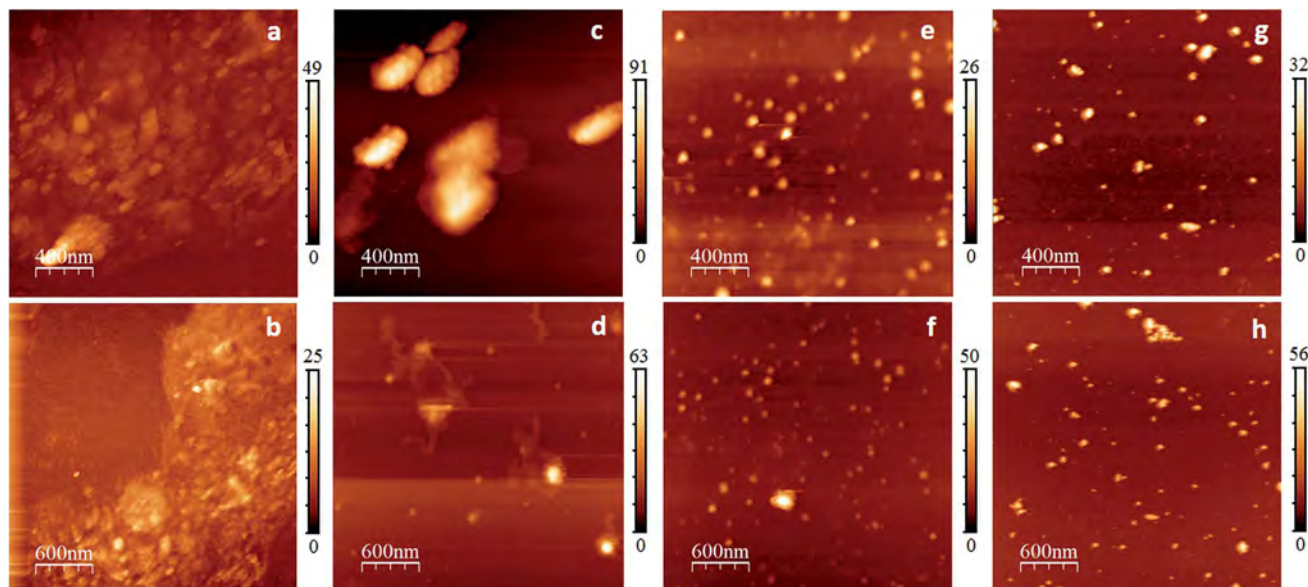


Fig. 16 Representative AFM topography images at different magnification for ND samples before (a, b) and after functionalization with AF (c, d), AP (e, f) and ODA (g, h). z-Scale in nm.

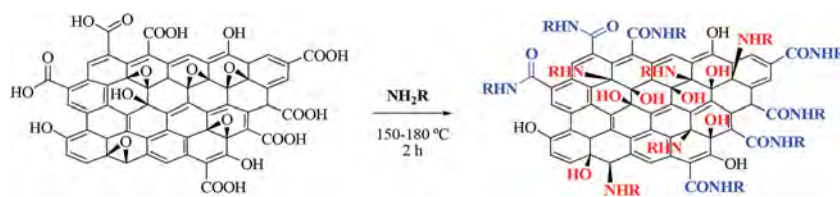


Fig. 17 Scheme of GO functionalization accounting for the covalent attachment of amine molecules to both carboxylic and epoxy groups.

can be explained by stronger inter-particle interactions due to longer hydrophobic radicals of ODA and their higher content, appreciated from the dispersibility test in water (Fig. 10), FTIR spectrum (Fig. 11) and TGA curve (Fig. 12).

It is important to note that SEM observations were performed by using as-received commercial pristine ND and as-synthesized amino-functionalized samples, without any attempt to destroy the agglomerates. On the contrary, for AFM imaging employed in order to provide finer morphological details, we deposited the samples onto silicon supports after ultrasonic bath treatment. As one can see from Fig. 16a and b, micrometer-sized and larger agglomerates were typically observed in pristine ND, where it was possible to discern primary aggregates. On the contrary, in the topography images of ND + AP and ND + ODA (Fig. 16e–h) 10^1 nm sized primary clusters dominated. The case of ND + AF was intermediate, where neither micrometer-sized agglomerates nor 10^1 nm sized primary clusters were common, but instead 10^2 nm sized secondary agglomerates were observed.

4. Conclusions

The results obtained demonstrate that two rather different carbon nanomaterials, GO and ND, can be covalently

functionalized through gas-phase treatment with aromatic (AF and AP) and aliphatic (ODA) amines, which is carried out under moderate vacuum, at temperatures of 150–180 °C, using short reaction times of about 2 h. The amine treatment generally gives rise to changes in FTIR, Raman, UV-visible, and XPS spectra, to a variable degree depending on particular sample. The most important conclusion in terms of functionalization chemistry, based on the analysis of FTIR and XPS spectra, is that, while amidation is the only possible route for ND functionalization with AF, AP and ODA, there is an alternative reaction channel on GO sheets, which is amine addition onto epoxy bridges. Therefore, the amide functionalization scheme presented originally in Fig. 1d should be corrected in the way shown in Fig. 17.

The dispersibility in water for both GO and ND decreased after functionalization, whereas the stability of GO + AF and GO + AP dispersions in isopropanol increased as compared to non-functionalized GO. The content of amine species covalently bonded to GO sheets, roughly estimated from TGA curves, was about 5%, 12% and 33%, for GO + AF, GO + AP and GO + ODA, respectively. In the case of ND functionalization, it barely reached 3–4% in the case of ND + AF and ND + AP, whereas for ND + ODA, the contribution of organics was higher than 30%. In other words, the quantitative trends for GO and ND

functionalization efficiency are similar: a higher efficiency for aliphatic amine as compared to its aromatic analogues.

Considerable changes in sample morphology due to functionalization were observed by microscopy techniques. In particular, according to TEM, pristine GO monolayers exhibit relatively smooth edges and do not tend to rolling, whereas after functionalization with AP and ODA (and to a lower degree with AF), the individual graphene sheets acquired a strongly irregular shape, with numerous wrinkles and corrugations, as well as showed a stronger trend to agglomeration. Similarly, the principal difference between GO before and after functionalization according to AFM imaging is the degree of sheet agglomeration and rolling. As regards ND, micrometer-sized and larger agglomerates were typically observed in pristine ND, where it was possible to discern primary aggregates. On the contrary, in the topography images of ND + AP and ND + ODA 10¹ nm sized primary clusters dominated. The case of ND + AF was intermediate, where neither micrometer-sized agglomerates nor 10¹ nm sized primary clusters were common, but instead 10² nm sized secondary agglomerates were observed.

As a whole, the results obtained further broaden the spectrum of oxidized carbon nanomaterials which can be covalently functionalized with amine molecules by using the facile and fast one-step solvent-free procedure under reduced pressure and elevated temperature.

Acknowledgements

Financial support from the National Autonomous University of Mexico (grant DGAPA-IN100815, synthetic part and spectroscopic characterization, and DGAPA-IN200516, microscopy imaging) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACYT, grants 250655 and 270242) is greatly appreciated. N. A.-C. acknowledges CONACYT for a PhD fellowship. The authors are also grateful to María Cristina Zorrilla-Cangas (Instituto de Física, UNAM) for Raman spectral measurements, to David A. Domínguez (Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM) for XPS measurements, and to Dr Edgar Alvarez-Zauco (Facultad de Ciencias, UNAM) for the opportunity to use TGA equipment.

References

- 1 D. Chen, H. Feng and J. Li, Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 6027–6053.
- 2 K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda and M. Chhowalla, Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 1015–1024.
- 3 V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho and Y. Gogotsi, The properties and applications of nanodiamonds, *Nat. Nanotechnol.*, 2012, **7**, 11–23.
- 4 A. Krueger, New carbon nanomaterials: Biological applications of functionalized nanodiamond materials, *Chem.–Eur. J.*, 2007, **13**, 1382–1390.
- 5 D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 228–240.
- 6 W. Zhang, J. Ma, D. Gao, Y. Zhou, C. Li, J. Zha and J. Zhang, Preparation of amino-functionalized graphene oxide by Hoffman rearrangement and its performances on polyacrylate coating latex, *Prog. Org. Coat.*, 2016, **94**, 9–17.
- 7 Y. Liu, Z. Gu, J. L. Margrave and V. N. Khabashesku, Functionalization of nanoscale diamond powder: fluoro-, alkyl-, amino-, and amino acid-nanodiamond derivatives, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 3924–3930.
- 8 A. Krueger and D. Lang, Functionality is key: Recent progress in the surface modification of nanodiamond, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 890–906.
- 9 V. N. Mochalin and Y. Gogotsi, Wet chemistry route to hydrophobic blue fluorescent nanodiamond, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 4594–4595.
- 10 A. M. Shanmugaraj, J. H. Yoon, W. J. Yang and S. H. Ryu, Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **401**, 148–154.
- 11 I. P. Chang, K. C. Hwang, J. A. Ho, C. C. Lin, R. J. R. Hwu and J. C. Horng, Facile surface functionalization of nanodiamonds, *Langmuir*, 2010, **26**, 3685–3690.
- 12 A. Navaee and A. Salimi, Efficient amine functionalization of graphene oxide through the Bucherer reaction: an extraordinary metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 59874–59880.
- 13 V. B. Saptal, T. Sasaki, K. Harada and D. Nishio-Hamane, Hybrid amine-functionalized graphene oxide as a robust bifunctional catalyst for atmospheric pressure fixation of carbon dioxide using cyclic carbonates, *ChemSusChem*, 2016, **9**, 644–650.
- 14 (a) E. V. Basiuk, A. Santamaría-Bonfil, V. Meza-Laguna, T. Y. Gromovoy, E. Alvarez-Zauco, F. F. Contreras-Torres, J. Rizo, G. Zavala and V. A. Basiuk, Solvent-free covalent functionalization of nanodiamond with amines, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **275**, 324–334; (b) E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, V. Meza-Laguna, F. F. Contreras-Torres, M. Martínez, A. Rojas-Aguilar, M. Salerno, G. Zavala, A. Falqui and R. Brescia, Solvent-free covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes and nanodiamond with diamines: looking for cross-linking effects, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **259**, 465–476.
- 15 E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, J.-G. Bañuelos, J. M. Saniger-Blesa, V. A. Pokrovskiy, T. Yu Gromovoy, A. V. Mischanchuk and B. G. Mischanchuk, Interaction of oxidized single-walled carbon nanotubes with vaporous aliphatic amines, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 1588–1597.
- 16 (a) E. V. Basiuk and V. A. Basiuk, Green chemistry of carbon nanomaterials, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2014, **14**, 644–672; (b) E. V. Basiuk and V. A. Basiuk, Solvent-free functionalization of carbon nanomaterials, in *Green Processes for Nanotechnology: From Inorganic to Bioinspired Nanomaterials*, ed. V. A. Basiuk and E. V. Basiuk, Springer International Publishing, New York, 2015, pp. 163–205.

- 17 D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice Jr and 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**, 145–152.
- 18 W. Li, X.-Z. Tang, H.-B. Zhang, Z.-G. Jiang, Z.-Z. Yu, X.-S. Du and Y.-W. Mai, Simultaneous surface functionalization and reduction of graphene oxide with octadecylamine for electrically conductive polystyrene composites, *Carbon*, 2011, **49**, 4724–4730.
- 19 B. T. McGrail, B. J. Rodier and E. Pentzer, Rapid functionalization of graphene oxide in water, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 5806–5811.
- 20 B. Yuan, C. Bao, L. Song, N. Hong, K. M. Liew and Y. Hu, Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties, *Chem. Eng. J.*, 2014, **237**, 411–420.
- 21 S. K. Singh, M. K. Singh, P. P. Kulkarni, V. K. Sonkar, J. J. A. Grácio and D. Dash, Amine-modified graphene: thrombo-protective safer alternative to graphene oxide for biomedical applications, *ACS Nano*, 2012, **6**, 2731–2740.
- 22 (a) W. Zhang, Q. Zhao, T. Liu, Y. Gao, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang and X. Fan, Phosphotungstic acid immobilized on amine-grafted graphene oxide as acid/base bifunctional catalyst for one-pot tandem reaction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 1437–1441; (b) S. Barazzouk and C. Daneault, Amino acid and peptide immobilization on oxidized nanocellulose: spectroscopic characterization, *Nanomaterials*, 2012, **2**, 187–205; (c) C. Goel, H. Bhunia and P. K. Bajpai, Synthesis of nitrogen doped mesoporous carbons for carbon dioxide capture, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 46568–46582; (d) F. A. Permatasari, A. H. Aimon, F. Iskandar, T. Ogi and K. Okuyama, Role of C–N configurations in the photoluminescence of graphene quantum dots synthesized by a hydrothermal route, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 21042.
- 23 (a) B. Wang, B. Luo, M. Liang, A. Wang, J. Wang, Y. Fang, Y. Chang and L. Zhi, Chemical amination of graphene oxides and their extraordinary properties in the detection of lead ions, *Nanoscale*, 2011, **3**, 5059–5066; (b) G. Zorn, L.-H. Liu, L. Árnadóttir, H. Wang, L. J. Gamble, D. G. Castner and M. Yan, X-Ray photoelectron spectroscopy investigation of the nitrogen species in photoactive perfluorophenylazide-modified surfaces, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 376–383.
- 24 A. Kolmakov, D. A. Dikin, L. J. Cote, J. Huang, M. K. Abyaneh, M. Amati, L. Gregoratti, S. Günther and M. Kiskinova, Graphene oxide windows for *in situ* environmental cell photoelectron spectroscopy, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 651–657.
- 25 (a) L. Roldán, A. M. Benito and E. García-Bordejé, Self-assembled graphene aerogel and nanodiamond hybrids as high performance catalysts in oxidative propane dehydrogenation, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 24379–24388; (b) B. Yu, X. Wang, X. Qian, W. Xing, H. Yang, L. Ma, Y. Lin, S. Jiang, L. Song, Y. Hu and S. Lo, Functionalized graphene oxide/phosphoramidate oligomer hybrids flame retardant prepared *via in situ* polymerization for improving the fire safety of polypropylene, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 31782–31794.
- 26 D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*, 2010, **4**, 4806–4814.
- 27 K. Lellala, K. Namratha and K. Byrappa, Ultrasonication assisted mild solvothermal synthesis and morphology study of few-layered graphene by colloidal suspensions of pristine graphene oxide, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, **226**, 522–529.
- 28 V. A. Basiuk, N. Alzate-Carvajal, L. V. Henao-Holguín, E. V. Rybak-Akimova and E. V. Basiuk, Coordination functionalization of graphene oxide with tetraazamacrocyclic complexes of nickel(II): generation of paramagnetic centers, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **371**, 16–27.
- 29 K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun and S. J. Kim, The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation, *Carbon*, 2013, **53**, 38–49.
- 30 X. Sun, Z. Liu, K. Welscher, J. T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric and H. Dai, Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery, *Nano Res.*, 2008, **1**, 203–212.
- 31 L. Schmidlin, V. Pichot, M. Comet, S. Josset, P. Rabu and D. Spitzer, Identification, quantification and modification of detonation nanodiamond functional groups, *Diamond Relat. Mater.*, 2012, **22**, 113–117.
- 32 V. Mochalin, S. Osswald and Y. Gogotsi, Contribution of functional groups to the Raman spectrum of nanodiamond powders, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 273–279.
- 33 E. V. Basiuk, I. J. Ramírez-Calera, V. Meza-Laguna, E. Abarca-Morales, L. A. Pérez-Rey, M. Re, P. Prete, N. Lovergine, E. Álvarez-Zauco and V. A. Basiuk, Solvent-free functionalization of carbon nanotube buckypaper with amines, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **357**, 1355–1368.
- 34 I. J. Ramírez-Calera, V. Meza-Laguna, T. Y. Gromovoy, M. I. Chávez-Urbe, V. A. Basiuk and E. V. Basiuk, Solvent-free functionalization of fullerene C60 and pristine multi-walled carbon nanotubes with aromatic amines, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **328**, 45–62.
- 35 G. A. Inel, E.-M. Ungureanu, T. S. Varley, M. Hirani and K. B. Holt, Solvent–surface interactions between nanodiamond and ethanol studied with *in situ* infrared spectroscopy, *Diamond Relat. Mater.*, 2016, **61**, 7–13.
- 36 H. Huang, E. Pierstorff, E. Osawa and D. Ho, Protein-mediated assembly of nanodiamond hydrogels into a biocompatible and biofunctional multilayer nanofilm, *ACS Nano*, 2008, **2**, 203–212.
- 37 E. V. Basiuk, O. Ochoa-Olmos, F. F. Contreras-Torres, V. Meza-Laguna, E. Alvarez-Zauco, I. Puente-Lee and V. A. Basiuk, “Green” functionalization of pristine multi-walled carbon nanotubes with long-chain aliphatic amines, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2011, **11**, 5546–5554.
- 38 H. P. Mungse, R. Singh, H. Sugimura, N. Kumar and O. P. Khatri, Molecular pillar supported graphene oxide

- framework: conformational heterogeneity and tunable d -spacing, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 20822–20829.
- 39 H. Huang, L. Dai, D. H. Wang, L.-S. Tan and E. Osawa, Large-scale self-assembly of dispersed nanodiamonds, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 1347–1352.
- 40 M. Y. Shalaginov, G. V. Naik, S. Ishii, M. N. Slipchenko, A. Boltasseva, J. X. Cheng, A. N. Smolyaninov, E. Kochman and V. M. Shalaev, Characterization of nanodiamonds for metamaterial applications, *Appl. Phys. B*, 2011, **105**, 191–195.



Coordination functionalization of graphene oxide with tetraazamacrocyclic complexes of nickel(II): Generation of paramagnetic centers[☆]



Vladimir A. Basiuk^{a,b,*}, Natalia Alzate-Carvajal^c, Laura V. Henao-Holguín^a, Elena V. Rybak-Akimova^b, Elena V. Basiuk^{b,c,**}

^a Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., 04510 México D.F., Mexico

^b Department of Chemistry, Tufts University, 62 Talbot Avenue, Medford, MA 02155, USA

^c Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., 04510 México D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 December 2015

Received in revised form 17 February 2016

Accepted 18 February 2016

Available online 22 February 2016

Keywords:

Graphene oxide

Coordination functionalization

Tetraazamacrocyclic complexes

Nickel(II)

High-spin

Density functional theory

ABSTRACT

We describe a novel approach to functionalization of graphene oxide (GO) which allows for a facile generation of paramagnetic centers from two diamagnetic components. Coordination attachment of $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ or $[\text{Ni}(\text{tet } b)]^{2+}$ tetraazamacrocyclic cations to carboxylic groups of GO takes place under basic conditions in aqueous-based reaction medium. The procedure is very straightforward and does not require high temperatures or other harsh conditions. Changing the coordination geometry of Ni(II) from square-planar tetracoordinated to pseudooctahedral hexacoordinated brings about the conversion from low-spin to high-spin state of the metal centers. Even though the content of tetraazamacrocyclic complexes in functionalized GO samples was found to be relatively low (nickel content of ca. 1 wt%, as determined by thermogravimetric analysis, elemental analysis and energy dispersive X-ray spectroscopy), room temperature magnetic susceptibility measurements easily detected the appearance of paramagnetic properties in GO + $[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ and GO + $[\text{Ni}(\text{tet } b)]$ nanohybrids, with effective magnetic moments of 1.95 BM and 2.2 BM for, respectively. According to density functional theory calculations, the main spin density is localized at the macrocyclic complexes, without considerable extension to graphene sheet, which suggests insignificant ferromagnetic coupling in the nanohybrids, in agreement with the results of magnetic susceptibility measurements. The coordination attachment of Ni(II) tetraazamacrocyclics to GO results in considerable changes in Fourier-transform infrared and X-ray photoelectron spectra, as well as in GO morphology, as observed by scanning and transmission electron microscopy, atomic force and scanning tunneling microscopy.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

[☆] Electronic supplementary information available: Comparison of FTIR spectra for GO before and after treatment with NH_4OH solution of pH 12 without Ni(II) tetraazamacrocyclic complexes (control experiment); Raman and EPR spectra for GO, $\text{GO} + [\text{Ni}(\text{cyclam})]$ and $\text{GO} + [\text{Ni}(\text{tet } b)]$; XPS spectra (survey and deconvolution for C 1s and O 1s) of GO before functionalization; the data of magnetic susceptibility measurements; total energies calculated by DFT for GO model, macrocyclic dications $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ and $[\text{Ni}(\text{tet } b)]^{2+}$, and the high-spin complexes $\text{GO} + [\text{Ni}(\text{cyclam})]$ and $\text{GO} + [\text{Ni}(\text{tet } b)]$

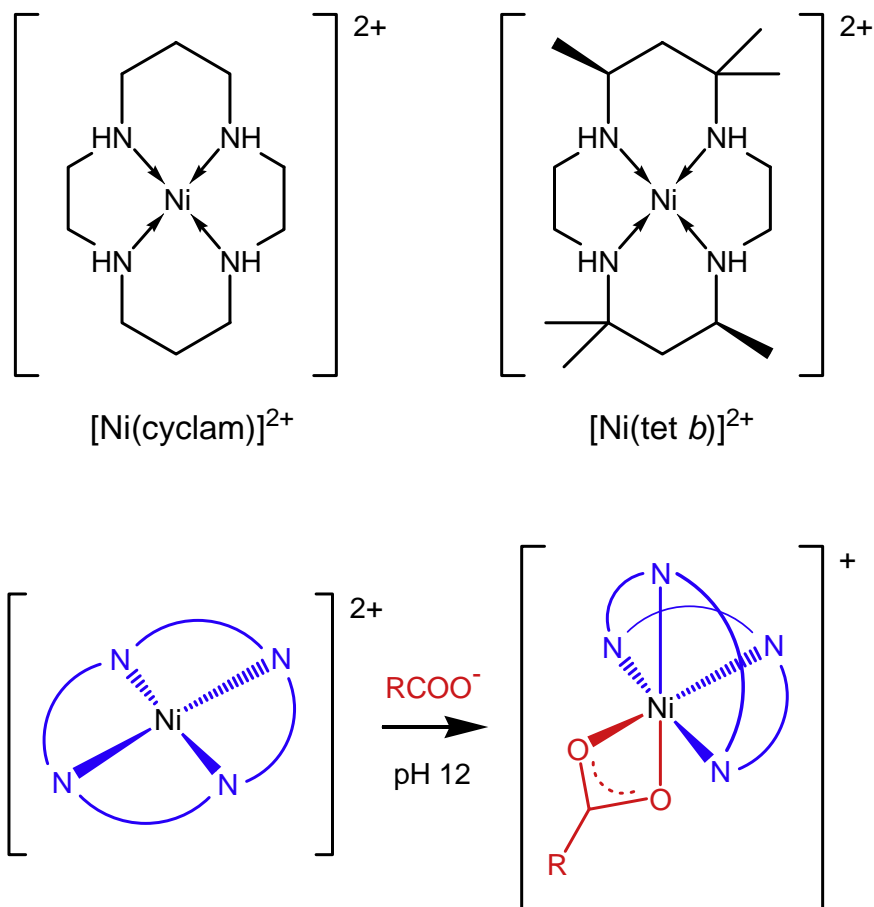
* Corresponding author at: Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., 04510 México D.F., Mexico.

** Corresponding author at: Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., México D.F., 04510, Mexico.

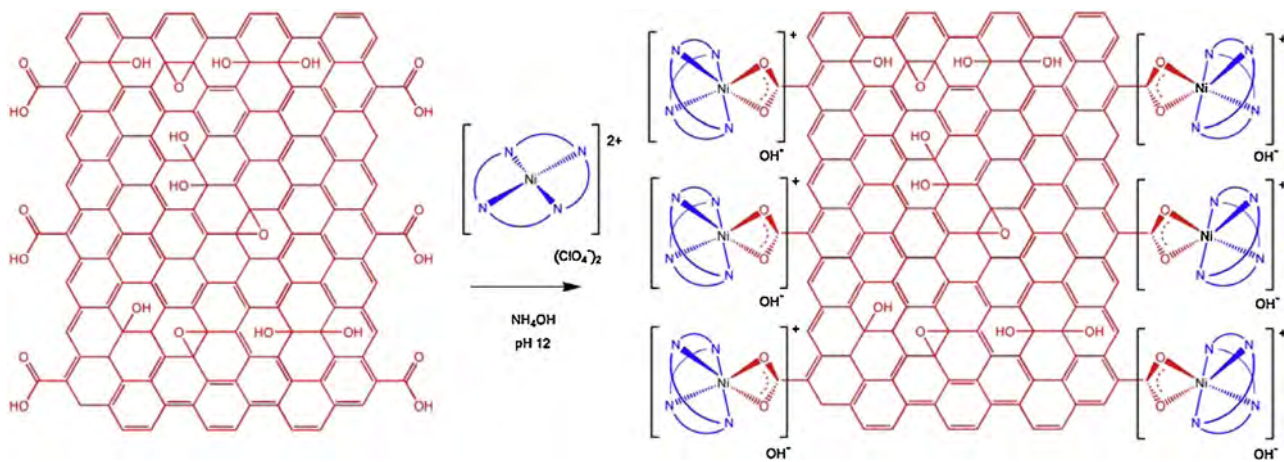
E-mail addresses: basiuk@nucleares.unam.mx (V.A. Basiuk), elbg1111@gmail.com (E.V. Basiuk).

1. Introduction

Tuning electronic and magnetic properties of graphene-based materials by chemical functionalization is a subject of increasing research effort, with particular emphasis on the design of new efficient heterogeneous catalysts, solar energy conversion systems, sensors, contrast agents for biomedical imaging, and photoluminescent, nanoelectronic and spintronic devices [1–7]. Among the most important classes of such nanohybrids are those incorporating azamacrocyclic ligands and their complexes (primarily porphyrins and phthalocyanins), where electronic structure, spectroscopic or redox properties, and reactivity can be easily modulated by variations of the metal centers; cyclic structure of the ligands prevents potential leakage of the encapsulated metal. In order to attach these molecules to graphene and graphene oxide



Scheme 1. Low-spin square planar tetraazamacrocyclic complexes of Ni(II) (top) and their conversion into respective high-spin octahedral carboxylates (bottom).



Scheme 2. Coordination functionalization of graphene oxide with Ni(II) tetraazamacrocyclic complexes via the formation of high-spin octahedral carboxylates with COOH groups at GO edges. GO model was adapted with some valency corrections from Tang et al. [10].

(GO), different types of interactions can be exploited, usually covalent (for example, amide) bonding, noncovalent (π - π stacking and van der Waals) or electrostatic interactions [1,2,4-6,8-16]. However, covalent functionalization alters electronic structure of carbon support, while relatively weak non-covalent interactions may lead to easy removal of deposited molecules (especially upon treating with solvents). In addition to the covalent functionalization through amide formation between COOH groups of GO and amino-substituted azamacrocycles [1,2,4,10], the rich chemistry of oxidized graphene offers the possibility of complexation

between its oxygen-containing (i.e., carboxylic) functionalities and coordinatively unsaturated central metal atoms of macrocyclic complexes. In a recent report by Jurow et al. [17], the protruding oxophilic central metal ion of Zr(IV) porphyrinoids was axially coordinated to the oxygen bearing functional groups on GO surfaces to result in new supramolecular photonic materials with a high degree of macrocycle attachment onto graphene sheet edges and large defects. Wang et al. [18] prepared nanohybrids with enhanced non-linear optical properties by anchoring a Sn(IV) porphyrin bearing an OH axial ligand onto thionyl chloride-activated GO. Axial coordi-

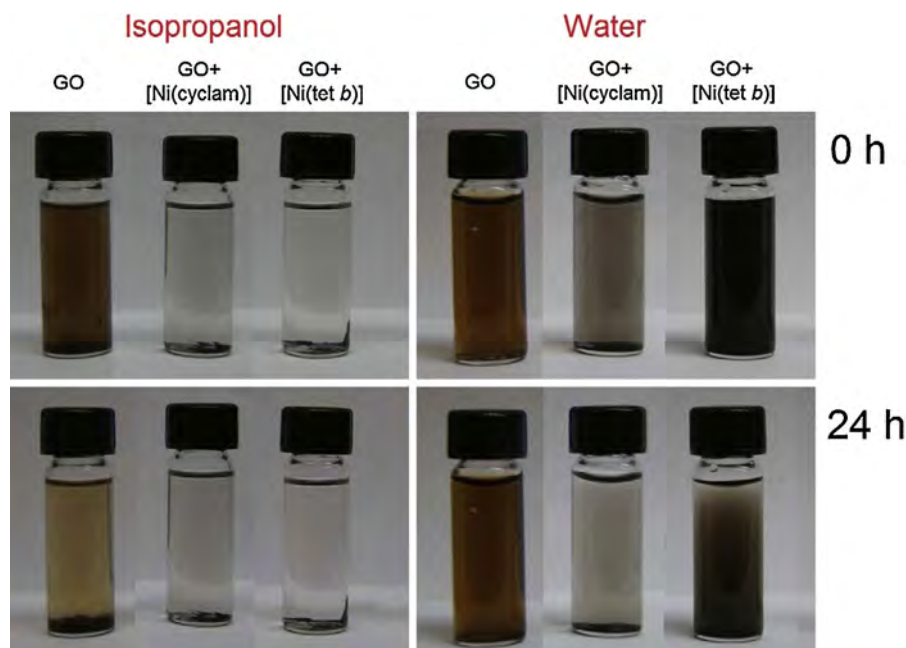


Fig. 1. Solubility test (1 mg of each sample per 2 mL of solvent) in isopropanol and water for GO before and after coordination functionalization with Ni(II) tetraazamacrocyclic complexes. Images were taken at 0 and 24 h after ultrasound bath treatment for 5 min.

nation as a convenient, mild method of graphene functionalization deserves further exploration.

The fabrication of nanohybrids of graphene and GO with tetraazamacrocyclic complexes exhibiting magnetic properties is a topic of special interest. It is related mainly to organic spin electronic (spintronic) devices, where a bit of information is represented by a single magnetic moment of molecules or atoms deposited on graphene surface. Single magnetic atoms on surfaces, albeit showing enhanced magnetic anisotropy which stabilizes the magnetic structure, tend to aggregate (coalesce) on surfaces without forming regular patterns and can present a decreased magnetic response due to the interaction with the surface (see [19] and references therein). On the contrary, the deposition of magnetic metal atoms in the form of complexes with organic ligands constitute an efficient approach to achieving regular and stable networks of magnetic units. Different combinations of organic ligands and paramagnetic central metal ions proved to be useful to fabricate such magnetic nanohybrids. The complexes with relatively simple bidentate and tridentate ligands can be exemplified by [Fe(bpz)₂phen] (bpz = dihydrobis(pyrazolyl) borate; phen = 1,10-phenanthroline) deposited onto highly oriented pyrolytic graphite, which exhibited highly efficient thermal and light-induced spin-state switching [20], as well as complexes [Fe(qsal)₂]⁺ and [Fe(qnal)₂]⁺ (qsal⁻ = (N-(8-quinolyl)-salicylalimine)⁻; qnal = (1-((8-quinolinylimino)methyl)-2-naphthalenol)⁻) forming ionic spin crossover nanohybrids with the negatively charged GO [21]. However, the main interest is directed towards paramagnetic metal complexes with tetraazamacrocyclic porphyrin [12,22–24] and phthalocyanine [19,25–27] ligands. In addition to their exceptional stability, such kind of molecular doping allows for tuning the electrical properties of the graphene sheet, on one hand, while on the other hand, graphene can drive molecular self-assembly of macrocyclic units, and serve as a tool to switch their molecular spin state [26]. Since the interaction is mainly of van der Waals nature, graphene acts as a decoupling layer to efficiently preserve the electrical and structural properties of the tetraazamacrocyclic complexes [19,22–26]. The commonly studied molecules incorporate 3d metal atoms such as iron(II) [19,23,25,26] and cobalt(II) [22,24]. Candini et al. [27] reported a different example, with a 4f

element, and designed a novel hybrid spintronic nanodevice made by noncovalent decoration with a terbium(III) bis(phthalocyanine) complex, to electrically detect the magnetization reversal of the molecules in proximity with graphene.

Spintronics is not the only possible application area for graphene and GO-supported magnetic tetraazamacrocyclic complexes, likewise porphyrins and phthalocyanines are not the only macrocyclic ligands of interest. Recently, gadolinium(III) complexes with a series of 15 substituted saturated tetraazamacrocyclic ligands were tested for noncovalent functionalization of GO [28]. The magnetic nanohybrids obtained in this way enhanced the contrast properties of Gd(III) for cellular magnetic resonance imaging.

In all the related studies performed until now, the functionalizing tetraazamacrocyclic complexes were employed which already possess magnetic properties due to the presence of paramagnetic central metal ions. At the same time, a possibility exists to in situ generate magnetic properties in GO by using diamagnetic complexes of common transition metal ions such as nickel(II). Among polyazamacrocyclic ligands known for about half a century, there is a family of saturated 14-membered tetraazamacrocyclics, including 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and *rac*-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (see review [29] and references therein), commonly referred to as cyclam and *tet b*, respectively. Their complexes with some transition metals, particularly with Ni(II), exhibit interesting and potentially useful properties associated with conformational flexibility of the saturated macrocyclic ring, which cannot be found in rigid hyperconjugated porphyrin and phthalocyanine molecules. Specifically, low-spin square-planar cations [Ni(cyclam)]²⁺ and [Ni(*tet b*)]²⁺ in basic media can additionally coordinate carboxylate ions as bidentate ligands, thus converting into high-spin pseudo-octahedral complexes (Scheme 1) [29–32].

Due to the abundance of COOH groups on sheet edges [1,2,4], GO can be considered as a carboxylic ligand capable of coordinating to [Ni(cyclam)]²⁺ and [Ni(*tet b*)]²⁺ tetraazamacrocyclic cations. The resulting complexation reaction can be envisioned as a very simple way of generating paramagnetic centers in GO by treating it with diamagnetic reagents. The present study was undertaken to verify the feasibility of the above approach. In particular, we pre-

Table 1

Formation energies $\Delta E_{\text{GO}+\text{Ni}}$ (in kcal/mol) for the high-spin complexes GO + [Ni(cyclam)] and GO + [Ni(tet b)] along with the respective HOMO, LUMO and HOMO–LUMO gap energies (in eV) and the Ni–O distances (in Å) between carboxylic O and central Ni atoms, as well as HOMO, LUMO and HOMO–LUMO gap energies for GO and square-planar macrocyclic cations [Ni(cyclam)]²⁺ and [Ni(tet b)]²⁺. The DFT calculations were performed by using PBE GGA functional with Grimme dispersion correction in conjunction with DNP basis set. Optimized geometries for GO, GO + [Ni(cyclam)] and GO + [Ni(tet b)] models along with HOMO, LUMO, and spin density plots are shown in Fig. 10.

Compound	$\Delta E_{\text{GO}+\text{Ni}}$, kcal/mol	E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV	E_{gap} , eV	Ni–O distance, Å
GO ^a		8.212	8.641	0.429	
[Ni(cyclam)] ²⁺		–12.506	–10.320	2.186	
GO + [Ni(cyclam)] ^a	–619.78	3.901	4.100	0.199	2.038, 2.129
[Ni(tet b)] ²⁺		–11.833	–9.752	2.081	
GO + [Ni(tet b)] ^a	–613.22	3.787	3.990	0.203	2.010, 2.227

^a All the carboxylic groups are deprotonated, as in a basic medium, resulting in the total charge of 6– for GO model, and 4– for the complexes GO + [Ni(cyclam)] and GO + [Ni(tet b)].

pared two nanohybrids, hereafter referred to as GO + [Ni(cyclam)] and GO + [Ni(tet b)], and performed their detailed characterization by a variety of analytical techniques, including Fourier-transform infrared (FTIR), Raman, electron paramagnetic resonance (EPR), energy dispersive X-ray (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric (TGA) and elemental analysis, magnetic susceptibility measurements, scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM, respectively), atomic force and scanning tunneling microscopy (AFM and STM, respectively). Density functional theory (DFT) calculations were employed to provide an additional insight into the structure and properties of GO + [Ni(cyclam)] and GO + [Ni(tet b)] nanohybrids.

2. Experimental and theoretical methods

2.1. Materials

We used GO nanopowder from Nanostructured and Amorphous Materials, Inc.; purity >99 wt%, sheet size 0.5–3 μm, 1–10 layers of 0.55–1.2 nm thickness. Cyclam (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane; purity 98%), Ni(II) acetate tetrahydrate (Ni(OCOCH₃)₂·4H₂O, 98%), perchloric acid (HClO₄, 70%), ammonium hydroxide solution (NH₄OH, 28–30%), methanol (anhydrous CH₃OH, 99.8%), ethanol (anhydrous C₂H₅OH, ≥99.8%) and isopropanol (anhydrous C₃H₇OH, 99.5%) were purchased from Sigma–Aldrich, Inc., and used as received. Free ligand tet b was prepared according to the procedure described elsewhere [33,34]. Tetraazamacrocyclic complexes [Ni(cyclam)](ClO₄)₂ and [Ni(tet b)](ClO₄)₂ were synthesized by complexation of the free ligands with Ni(II) acetate tetrahydrate in methanol followed by addition of perchloric acid [34,35].

2.2. Functionalization of GO

Ni(II) tetraazamacrocyclic complex perchlorate (20 mg) was dissolved in water (6 mL) producing solution of yellow color typical for the nickel(II) complexes with square-planar coordination. Separately, GO (200 mg) was dispersed in ethanol (4 mL), and the solution of macrocyclic complex was added to the GO suspension. The pH was adjusted to ca. 12 with NH₄OH. The resulting suspension was heated at 70 °C on a heating plate for 5 h, then left overnight at ambient temperature. The pH was adjusted again to ca. 12 with NH₄OH. Then the solid phase (functionalized GO) was filtered out, washed with ethanol and dried in a vacuum desiccator.

2.3. Characterization

FTIR spectra were acquired using a Nexus 670 FTIR Thermo-Nicolet instrument, equipped with an Olympus BX52 microscope, under room temperature and atmospheric pressure. Raman spectra were recorded on a Thermo-Nicolet Almega Dispersive Raman instrument (λ = 532 nm). For XPS studies, we employed a Thermo Scientific™ ESCALAB™ 250Xi X-ray Photoelectron Spectrometer

Microprobe, equipped with a monochromated Al Kα X-ray source with energy of 1486.6 eV; work function of the spectrometer, 4.2 eV. EPR spectra were recorded using a Bruker EMX X-band spectrometer, at 9.319 GHz frequency. TGA curves were acquired by using a SDT-Q600 analyzer from TA Instruments, under air flow of 100 mL min^{–1} and with a heating ramp of 10 °C min^{–1}. SEM characterization was carried out on a JEOL JSM-6510LV instrument operating at 20 kV, coupled to an EDS INCA Energy 250 Energy Dispersive X-ray Microanalysis System from Oxford Instruments. For TEM observations, a JEOL 4000EX microscope was employed, operating at 200 kV. AFM images were acquired using a JEOL JSPM-5200 microscope, in tapping mode on samples deposited onto mica. STM studies were done on the same instrument on samples deposited onto highly-oriented pyrolytic graphite (HOPG supports from Nanoscience Instruments, Inc.), in the constant current mode at room temperature using mechanically cut Pt/Ir (diameter of 0.25 mm) tips.

Magnetic susceptibility of the powdered samples was measured at room temperature using portable Evans magnetic susceptibility balance (Johnson Matthey). Each sample was gently packed in the pre-weighted sample tube provided with the instrument, then the length of the sample layer in the sample tube, *L*, was measured (in cm), and the tube with the sample was weighted again. After zeroing the balance, the tube with the sample was inserted into the sample holder, and the reading of the digital display (*R*) was recorded. The reading for the empty tube, *R*₀, was recorded prior to manipulations with the sample. Mass susceptibility of each sample was calculated using the equation $\chi_g = \text{CL}(R - R_0)/m \times 10^9$. Molar susceptibility per nickel was calculated from experimentally determined mass susceptibility and the results of elemental microanalysis for nickel:

$$\chi_m = \chi_g \times 100 \times M(\text{Ni})/\% \text{Ni} \quad (\text{where } M(\text{Ni}) = 58 \text{ g/mol}).$$

Effective magnetic moment (per nickel) was calculated using the following formula:

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi_m T}$$

2.4. Theoretical calculations

The DFT calculations were performed by using the DMol3 numerical-based density-functional module implemented in the Materials Studio 6.0 software package from Accelrys Inc. [36–39]. The computational methodology of choice was a general gradient approximation (GGA) functional PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof correlation [40]) with Grimme dispersion correction [41] in conjunction with the double numerical basis set DNP [39], which has a polarization *d*-function added on all non-H atoms and a polarization *p*-function added on all H atoms. This combination was shown to be an efficient calculation technique in the frame of DMol3 module for the description of noncovalent interactions between tetraazamacrocyclic compounds with carbon nanoclus-

ters (fullerenes, fulleroids and oxidized graphene sheets) [42–44]. All-electron core treatment, a global orbital cutoff of 4.5 Å and Fermi orbital occupancy (no thermal smearing) were applied. Full geometry optimization and calculation of electronic parameters was carried out by using the quality and convergence criteria set to 'fine'.

The formation energies $\Delta E_{\text{GO}+\text{Ni}}$ for GO+[Ni(cyclam)] and GO+[Ni(tet b)] complexes were calculated according to the following formula:

$$\Delta E_{\text{GO}+\text{Ni}} = E_{\text{GO}+\text{Ni}} - (E_{\text{Ni}} + E_{\text{GO}})$$

where E_{GO} is the corresponding absolute energy for GO, and E_{Ni} , for [Ni(cyclam)]²⁺ or [Ni(tet b)]²⁺.

3. Results and discussion

Coordination functionalization of GO with Ni(II) tetraazamacrocyclic cations via the formation of high-spin octahedral carboxylates with COOH groups of oxidized graphene sheet edges was performed at pH 12 (ammonia solution), as illustrated in Scheme 2. Starting [Ni(cyclam)]²⁺ and [Ni(tet b)]²⁺ complexes were employed as diperchlorate salts: half of the anions were substituted by carboxylates of GO, and another half, by OH⁻ anions present in a large excess in the ammonia basic medium.

A comparison of solubility/dispersibility behavior of nanomaterials before and after functionalization is the simplest test for changes in their chemical structure (an improved solubility of graphene-based materials due to chemical modification is a commonly known and sought-after effect [1,2,5,15]). We performed the test in isopropanol and water. As shown in Fig. 1, GO is well dispersed in both solvents, giving brown solutions, the aqueous one being more stable without showing any visible changes after 24 h. On the contrary, GO+[Ni(cyclam)] and GO+[Ni(tet b)] samples become totally insoluble in isopropanol, which can be attributed to the introduction of a large number of ions into GO structure. The latter factor can hardly affect the solubility behavior in aqueous solutions. Nevertheless, the dispersions of functionalized samples in water also turned to be less stable than that of starting GO, which can be explained by an increased interaction between functionalized graphene sheets (through electrostatic attraction of oppositely charged ionic species, e.g., between macrocyclic cation attached to one sheet and carboxylate anions of adjacent sheet), as well as by a rather hydrophobic nature of cyclam and tet b ligands.

Dramatic changes due to the functionalization were observed in FTIR spectra (Fig. 2). Apart from a very broad hydroxyl ν_{OH} absorption around 3400 cm⁻¹ and the corresponding δ_{OH} band at 1628 cm⁻¹, the most important spectral feature of GO is the $\nu_{\text{C=O}}$ band at 1736 cm⁻¹ due to hydrogen-bonded COOH groups. The coordination attachment of [Ni(cyclam)]²⁺ or [Ni(tet b)]²⁺ cations gives rise to a total disappearance of the latter band, instead of which a very intense absorption due to carboxylate ions ($\nu^{\text{as}}_{\text{COO}^-}$) can be seen with a maximum at 1597 cm⁻¹ for GO+[Ni(cyclam)] and at 1618 cm⁻¹ for GO+[Ni(tet b)]. The carboxylate absorption $\nu^{\text{as}}_{\text{COO}^-}$ after treatment of GO with NH₄OH solution of pH 12 without Ni(II) tetraazamacrocyclic complexes (control experiment; Fig. S1 of Supporting information) is observed as well, however the intensity of the corresponding band at 1620 cm⁻¹ is much lower. In addition, the $\nu_{\text{C=O}}$ band due to hydrogen-bonded COOH groups (at ca. 1740 cm⁻¹; Fig. S1) did not disappear completely, in contrast to the spectra of GO+[Ni(cyclam)] and GO+[Ni(tet b)] (Fig. 2). The $\nu^{\text{s}}_{\text{COO}^-}$ vibrations are usually observed at ca. 1430 cm⁻¹, where they apparently overlap with bending modes of CH₂ and CH₃ groups in the tetraazamacrocyclic ligands (Fig. 2). For comparison, in the FTIR spectrum of bridged high-spin complex bis-[Ni(II)(tet b)]-2,5-pyridinedicarboxylate diperchlorate monohydrate, the $\nu^{\text{as}}_{\text{COO}^-}$ and $\nu^{\text{s}}_{\text{COO}^-}$ vibrations were observed at 1609

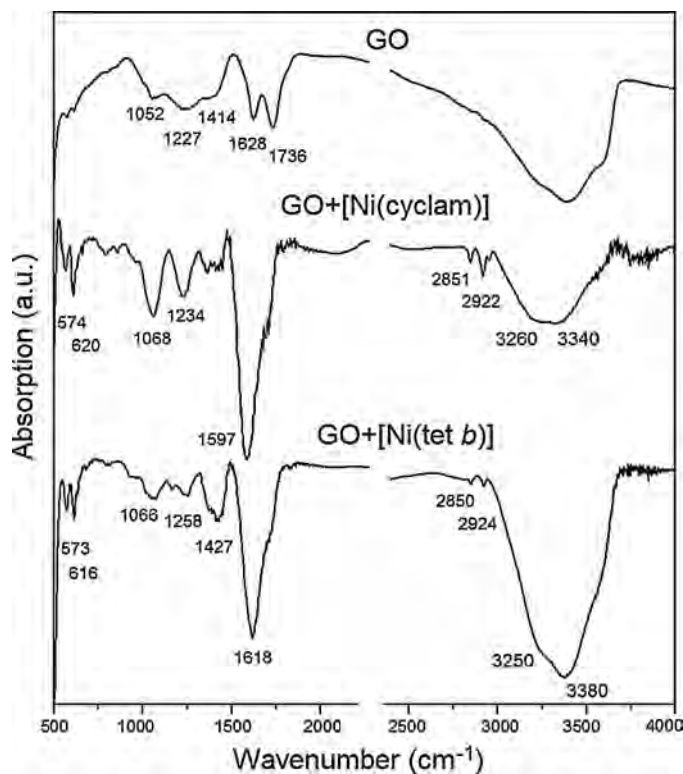


Fig. 2. FTIR spectra of GO before and after coordination functionalization with Ni(II) tetraazamacrocyclic complexes.

and 1458 cm⁻¹, respectively. The CH₂ and CH₃ groups in cyclam and tet b ligands additionally manifest themselves as aliphatic $\nu^{\text{s}}_{\text{CH}}$ and $\nu^{\text{as}}_{\text{CH}}$ bands at about 2850 and 2920 cm⁻¹, respectively [31]. Broad but intense bands around 3300 cm⁻¹ reflect the presence of a large number of N–H bonds (ν_{NH}) in nanohybrids: most of them belong to cyclam and tet b ligands (absorption centered at ca. 3340 and 3380 cm⁻¹, respectively), with a notable contribution of NH₄⁺ cations (at 3250–3260 cm⁻¹) forming salts with residual COO⁻, which did not coordinate to tetraazamacrocyclic complexes. In the control experiment (GO treatment with NH₄OH solution without Ni(II) tetraazamacrocyclic complexes; Fig. S1), the latter band is observed at about 3220 cm⁻¹, with no evident absorption at 3340–3380 cm⁻¹. The bands at 1050–1070 cm⁻¹ are due to $\nu_{\text{C-O}}$ in epoxide and alcohol moieties of GO.

Raman spectra of the functionalized GO samples are generally featureless, showing no new bands due to the tetraazamacrocyclic cations (Fig. S2 of Supporting information). All the spectra exhibit disorder (D) and graphite (G) bands at about 1355 and 1590 cm⁻¹, respectively, typical for GO [11,13,15,45] as well as for carbon nanotubes containing a large number of structural defects with carbon atoms in sp³ hybridization state. The 2D and D+G overtone bands [11] clearly seen in the spectrum of GO at 2683 and 2910 cm⁻¹, respectively, become poorly distinguishable for the functionalized samples.

The most detailed spectral information on chemical bonds in the functionalized GO samples was afforded by XPS technique (for comparison, Fig. S3 of Supporting information shows XPS spectrum of GO before functionalization). As it was expected, the spectra of both nanohybrids (Fig. 3) show the lines due to C 1s, N 1s, O 1s and Ni 2p (split into Ni 2p_{1/2} and Ni 2p_{3/2} components). On the other hand, no Cl 2p signature was detected in the range of 196–204 eV, which implies that the perchlorate anions were indeed completely substituted by the coordinated COO⁻ groups of GO and OH⁻ anions of the ammonia basic medium. Deconvolution analysis of the C 1s

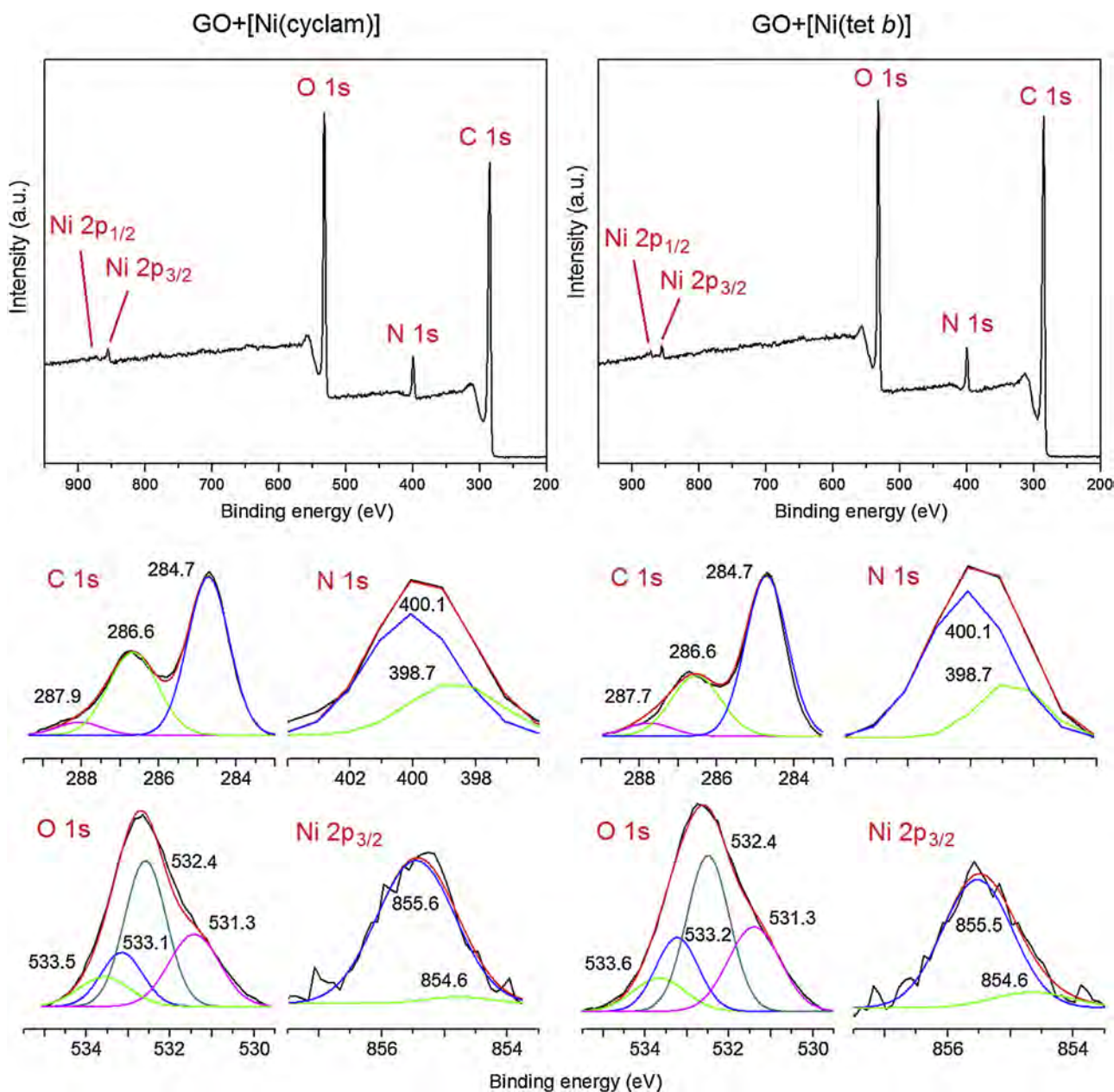


Fig. 3. XPS spectra of GO samples functionalized with Ni(II) tetraazamacrocyclic complexes. Top: survey spectra of GO + [Ni(cyclam)] and GO + [Ni(tet b)]; bottom: deconvolution of the corresponding C 1s, N 1s, O 1s and Ni 2p_{3/2} lines. Raw spectra are shown in black, and sum, in red. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

peak reveals the presence of three main types of carbon atoms characteristic for GO, which are sp^2 and sp^3 C–C carbons (binding energy of 284.7 eV), epoxide C–O–C (286.6 eV), and carbonyl C=O, including those found in carboxylates (287.7–287.9 eV) [2,4,11,13,15,45]. Aliphatic carbon atoms (sp^3) including those belonging to the macrocycles cannot be reliably separated, however the intensity of C–C peak increased considerably for the nanohybrids as compared to the spectrum of GO before functionalization (Fig. S3). Deconvolution of the N 1s peak for both samples gives two components with a binding energy of 398.7 and 400.1 eV, which are typical for polyazamacrocyclic compounds, including porphyrins and phthalocyanines [46–50]. In the case of O 1s, the components characteristic for GO are due to oxygen atoms in C=O and O–C=O groups (binding energy of 532.4 eV), in alcohol C–O–H and epoxide C–O–C groups (533.1–533.2 eV), and in carboxylic functionalities (533.5–533.6 eV) [4]. In addition, a prominent band at

531.3 eV was found (absent in the spectrum of GO before functionalization; Fig. S3), which was attributed to Ni–O bonds [51–53] (particularly with carboxylate anions [52,53]), and thus is very important to confirm the successful complexation between COOH groups of GO and tetraazamacrocyclic cations [Ni(cyclam)]²⁺ and [Ni(tet b)]²⁺. Finally, deconvolution of the Ni 2p_{3/2} peak gives two contributions with binding energy of 854.6 (low intensity) and 855.5 eV (dominant). While the latter can be attributed to Ni–N bonds in pseudo-octahedral tetraazamacrocyclic cations with hexacoordinated Ni(II) [54], the lower-intensity component might be indicative of the presence of impurities of starting complexes [Ni(cyclam)]²⁺ and [Ni(tet b)]²⁺ with square-planar coordination [54,55].

A rough estimate of the content of tetraazamacrocyclic complexes in functionalized GO samples was obtained from TGA curves (Fig. 4). The main qualitative difference between GO samples

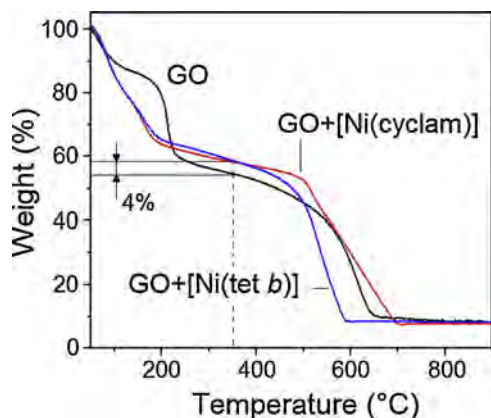


Fig. 4. TGA curves for GO before and after coordination functionalization with Ni(II) tetraazamacrocyclic complexes.

before and after functionalization is the disappearance of a well-manifested weight loss step approximately from 100 to 200 °C; this change apparently results from the conversion of COOH groups into anionic carboxylate species. The further, most important temperature interval at about 200–500 °C corresponds to combustion of the major carbonaceous fraction, including macrocyclic moieties attached. The contribution of tetraazamacrocyclic ligand organics (without Ni, which remains in the ash) estimated from the weight difference at 350 °C for GO before and after functionalization is about 4% for both nanohybrids. The molecular masses of cyclam and tet *b* ligands are 200 and 284 Da, respectively, which suggests that the molar content of tetraazamacrocyclic complexes is notably higher in GO + [Ni(cyclam)] than in GO + [Ni(tet *b*)]. The corresponding elemental Ni content was calculated to be about 1.2 and 0.8%, respectively.

Even though the above TGA-derived values can be considered very rough, they do not differ significantly from the data obtained by conventional elemental analysis of nickel content (EA), which are 1.87% for GO + [Ni(cyclam)] and 1.10% for GO + [Ni(tet *b*)]. Furthermore, they are remarkably close to the ones obtained by a third independent technique, namely, by SEM-coupled energy dispersive X-ray spectroscopy (Fig. 5). The values presented in Fig. 5 refer to both weight and atomic Ni content measured at three different sites of each functionalized sample; in particular, the weight content comprises the range of 1.18–1.98% for GO + [Ni(cyclam)] and of 0.91–2.30% for GO + [Ni(tet *b*)], the lower limits practically coincide with the TGA-derived values. On the other hand, the upper limit value in the case of GO + [Ni(cyclam)] is very close to the value determined by conventional EA (i.e., 1.98 vs. 1.87%), being overestimated (2.30%) for GO + [Ni(tet *b*)] by a factor of 2 to 3 as compared to the Ni content obtained from EA (1.10%) and TGA (0.8%), respectively.

By using the model structure shown in Scheme 2, one can get an approximate estimate of the distribution of tetraazamacrocyclic moieties throughout GO sheets. This model (brutto formula $C_{148}H_{46}O_{23}$) has a molecular weight of 2192 Da and is roughly 2 nm across. In the case of functionalization with [Ni(cyclam)](ClO₄)₂ according to Scheme 2, the substitution of all six carboxylic protons with [Ni(cyclam)]OH monocations gives the product $C_{148}H_{40}O_{23} + 6(C_{10}H_{24}N_4Ni(OH))$, whose molecular weight is 3840 Da, and Ni content is about 9.2%. The latter value is roughly one order of magnitude higher than the Ni content estimates from TGA, EA and EDS. A square model built of one hundred such GO fragments (10 × 10 arrangement) would have only 60 tetraazamacrocyclic complexes attached, that is, the Ni content would decrease by one order of magnitude approaching the experimentally derived values. The 10 × 10 model would be of ca.

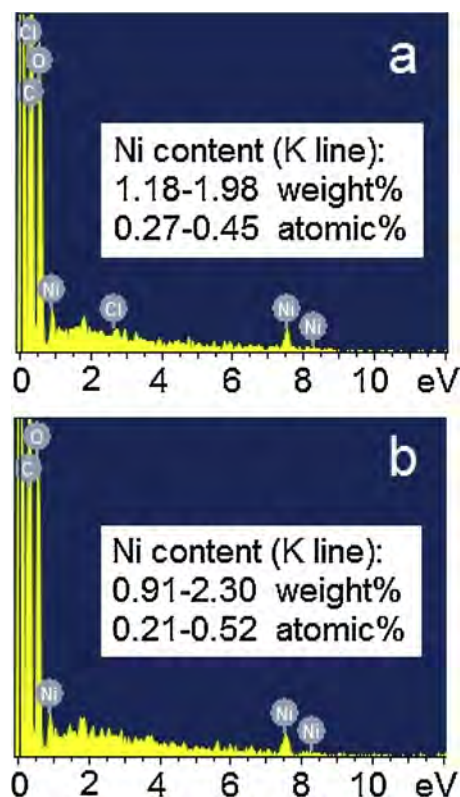


Fig. 5. Representative EDS spectra of (a) GO + [Ni(cyclam)] and (b) GO + [Ni(tet *b*)] along with the estimates of Ni content (from measurements at three different sites for each functionalized material).

20 nm across: such small sheets can be found in large numbers in most GO samples, along with more extended ones with a size of the order of 10^2 – 10^3 nm. One should also remember about the holes within GO sheets, where reactive COOH groups exist, as well as the fact that the chemical model in Scheme 2 is merely simplistic and accounts for carboxyls at two of four edges only, and on the contrary, does not account for a large fraction of carboxylates which remain uncoordinated.

Comparative morphological characterization of GO before and after functionalization with tetraazamacrocyclic complexes was performed by two electron (SEM and TEM) and two scanning probe (AFM and STM) microscopy techniques. As observed by conventional SEM (Fig. 6), which provides the lowest resolution of all the microscopies employed, both GO and its macrocyclic nanohybrids exhibit numerous folds, crinkles, and rolled edges. Nevertheless, these features become more pronounced in the case of GO + [Ni(tet *b*)] and especially GO + [Ni(cyclam)]; similar effects of functionalization with porphyrin tetraazamacrocyclic complexes on SEM morphology were reported elsewhere [16]. Finer morphological details were revealed by TEM. While single GO sheets before functionalization have relatively straight and smooth edges (Fig. 7a and d), the latter become irregularly shaped and crinkled in the case of GO + [Ni(cyclam)] (Fig. 7b and e) and GO + [Ni(tet *b*)] (Fig. 7c and f). Similar morphological effects were observed in TEM images of GO sample edges amide-functionalized with porphyrins [10] and axial metal coordination-functionalized with porphyrins and phthalocyanines [17]. The likely reason for these changes is that bulky and rigid tetraazamacrocyclic molecules distort planar GO sheets at the points of functionalization attachment. The latter interpretation is supported by the analysis of AFM (Fig. 8) and STM images (Fig. 9), which reveal the appearance of grainy texture (and folding of some sheets) in functionalized GO samples, similarly to earlier AFM observations of GO functionalized with porphyrins [13].

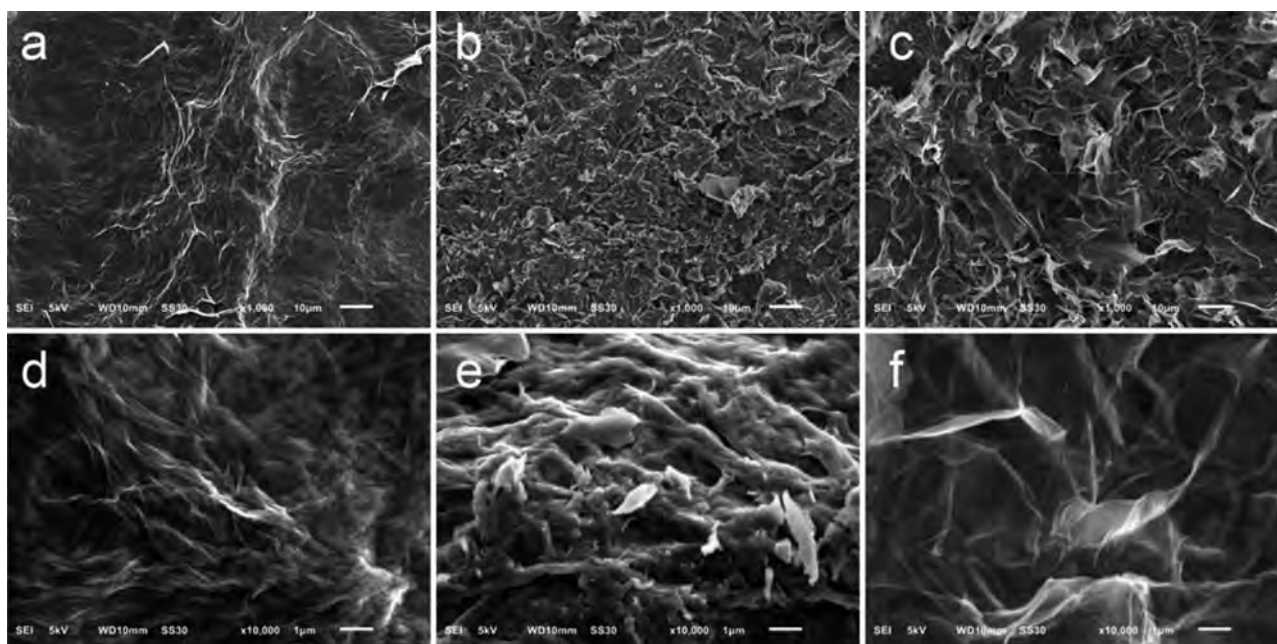


Fig. 6. Representative SEM images at different magnifications for (a,d) pristine GO, in comparison with GO samples functionalized with [Ni(cyclam)]²⁺ (b,e) and [Ni(tet b)]²⁺ (c,f). Scale bar: (a–c) 10 and (d–f) 1 μm.

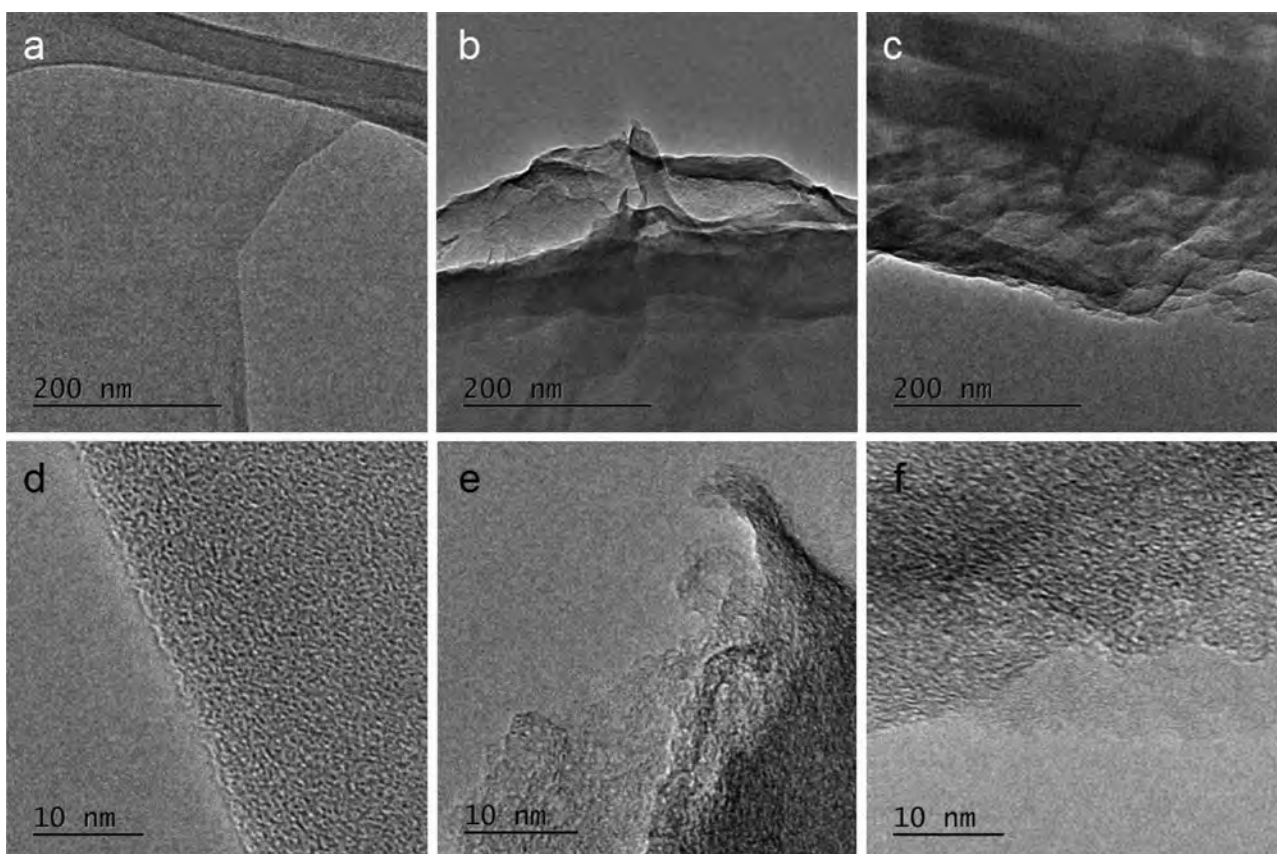


Fig. 7. Representative TEM images at different magnifications for (a,d) pristine GO, in comparison with GO samples functionalized with [Ni(cyclam)]²⁺ (b,e) and [Ni(tet b)]²⁺ (c,f).

The main goal of the present study was to verify whether coordination attachment of [Ni(cyclam)]²⁺ and [Ni(tet b)]²⁺ tetraazamacrocyclic cations (whose perchlorates used as starting reagents are diamagnetic) to carboxylic groups of GO can result in

the generation of paramagnetic properties in GO. The first attempt to detect paramagnetism was made by using EPR spectroscopy. All the spectra obtained (Fig. S4 of Supporting information) are dominated by the line with *g* factor at about 2.003 typical for GO and

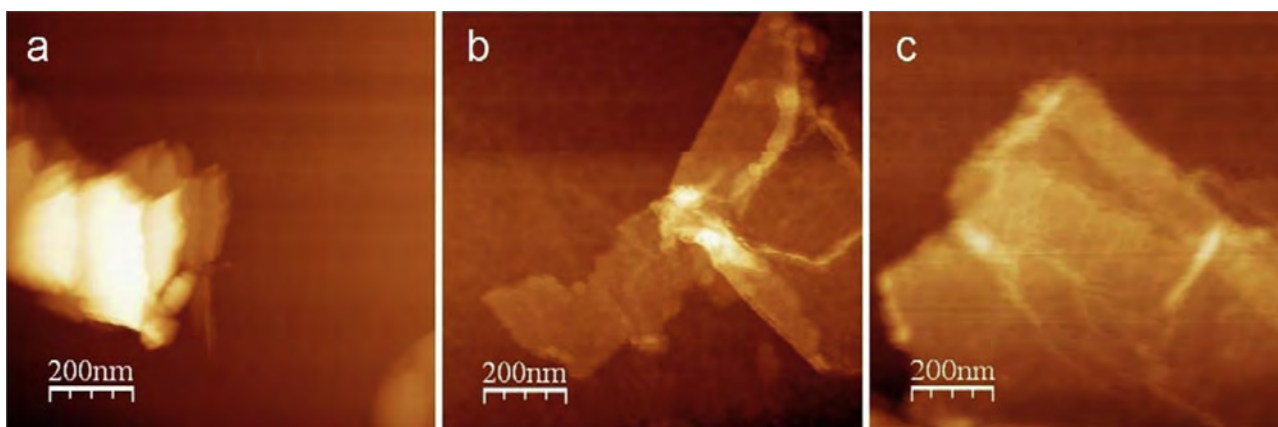


Fig. 8. Representative AFM topography images for (a) pristine GO, (b) GO + [Ni(cyclam)] and (c) GO + [Ni(tet b)].

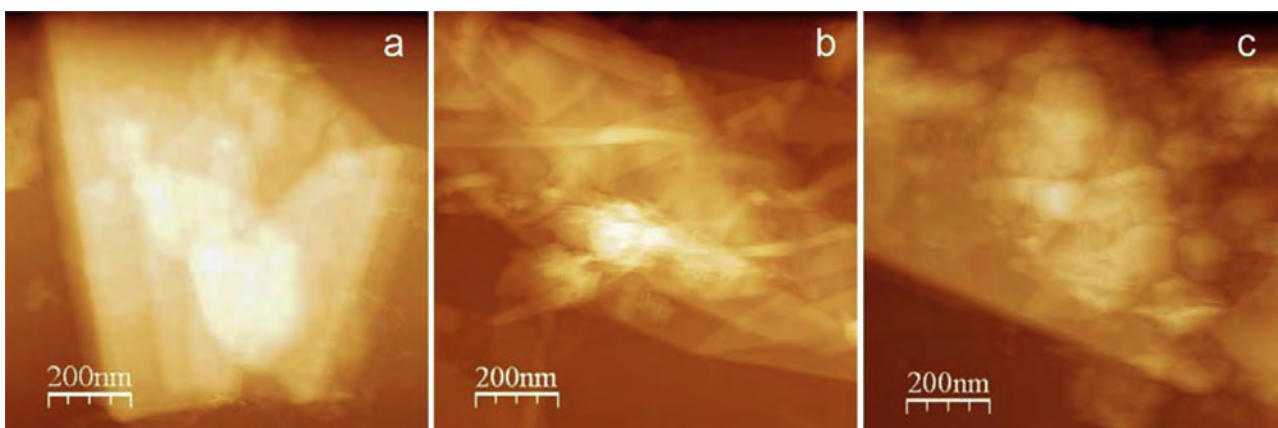


Fig. 9. Representative STM images for (a) pristine GO, (b) GO + [Ni(cyclam)] and (c) GO + [Ni(tet b)].

commonly found for carbon-related dangling bonds [56–59]. In addition, the spectrum of GO before functionalization exhibits characteristic Mn^{2+} ($S=5/2$, $I=5/2$) hyperfine sextet pattern centered close to $g=2.002$, which was attributed [59–61] to Mn impurities that originate from using KMnO_4 as an oxidizing agent for GO preparation. Interestingly, the sextet disappeared after the treatment with tetraazamacrocyclic complexes: apparently, the basic reaction medium can efficiently wash out the manganese impurities. On the other hand, no new EPR signals were detected due to paramagnetic Ni^{2+} ions. This observation, however, does not disprove the coordination attachment of $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ and $[\text{Ni}(\text{tet } b)]^{2+}$ cations to COOH groups of GO, as non-Kramers transition metal ions with integer-spin ground states ($S=1$ in our particular case of six-coordinated Ni(II)) remain EPR-silent at conventional frequencies and mode of data collection [62] (perpendicular mode X-band EPR was used in the present work).

In order to confirm whether spin state of the Ni(II) centers changed in the course of depositing the macrocycles onto GO, room temperature magnetic susceptibility measurements were performed using portable Evans magnetic balance (Table S1 of Supporting information). Although the accuracy and precision of these measurements are not high, the results still clearly distinguish diamagnetic samples from the paramagnetic ones, and provide a useful estimate of the average number of unpaired electrons per metal ions. As expected, starting samples of GO were diamagnetic. Furthermore, both tetraazamacrocyclic complexes used in this work, $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Ni}(\text{tet } b)](\text{ClO}_4)_2$, are also diamagnetic: strong equatorial ligand field of tetraazamacrocycles is known to support low spin state of the square planar Ni(II) com-

plexes in the presence of poorly coordinating anions (perchlorate, in the present case) [63]. However, their deposition onto the surface of GO afforded notably paramagnetic samples. Although the values of gram susceptibility for the functionalized samples appeared to be quite low, relatively low nickel content in them (ca. 1% by mass) should be taken into account. Analytical data for both samples allowed us to estimate molar susceptibility per nickel and evaluate the effective magnetic moments of the tetraazamacrocycles deposited: 1.95 BM and 2.2 BM for GO + [Ni(cyclam)] and GO + [Ni(tet b)], respectively. These values are somewhat lower than, but generally close to, the spin-only values for high spin Ni(II) (2.83 BM for two unpaired electrons). We did not take into account significant diamagnetic corrections for these composite samples, which are partly responsible for an apparent decrease in effective magnetic moments of nickel. While more accurate measurements would be needed to fully analyze magnetic behavior of nickel-modified carbon nanomaterials, the results obtained indicate changes fully consistent with the targeted low-spin to high-spin transition of the Ni(II) upon coordination functionalization of GO carboxyls with $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ and $[\text{Ni}(\text{tet } b)]^{2+}$ cations.

The above magnetic susceptibility measurements detected no evident ferromagnetic coupling with/through GO, that is, no drastic increase in magnetic moment beyond that expected for axial coordination was observed. For a deeper insight into magnetic properties of graphene-based nanohybrids with tetraazamacrocyclic complexes, the use of theoretical tools such as DFT calculations can be useful, as was previously demonstrated for porphyrins [12]. In an attempt to provide details of electronic structure and interactions in GO + [Ni(cyclam)] and GO + [Ni(tet b)] systems,

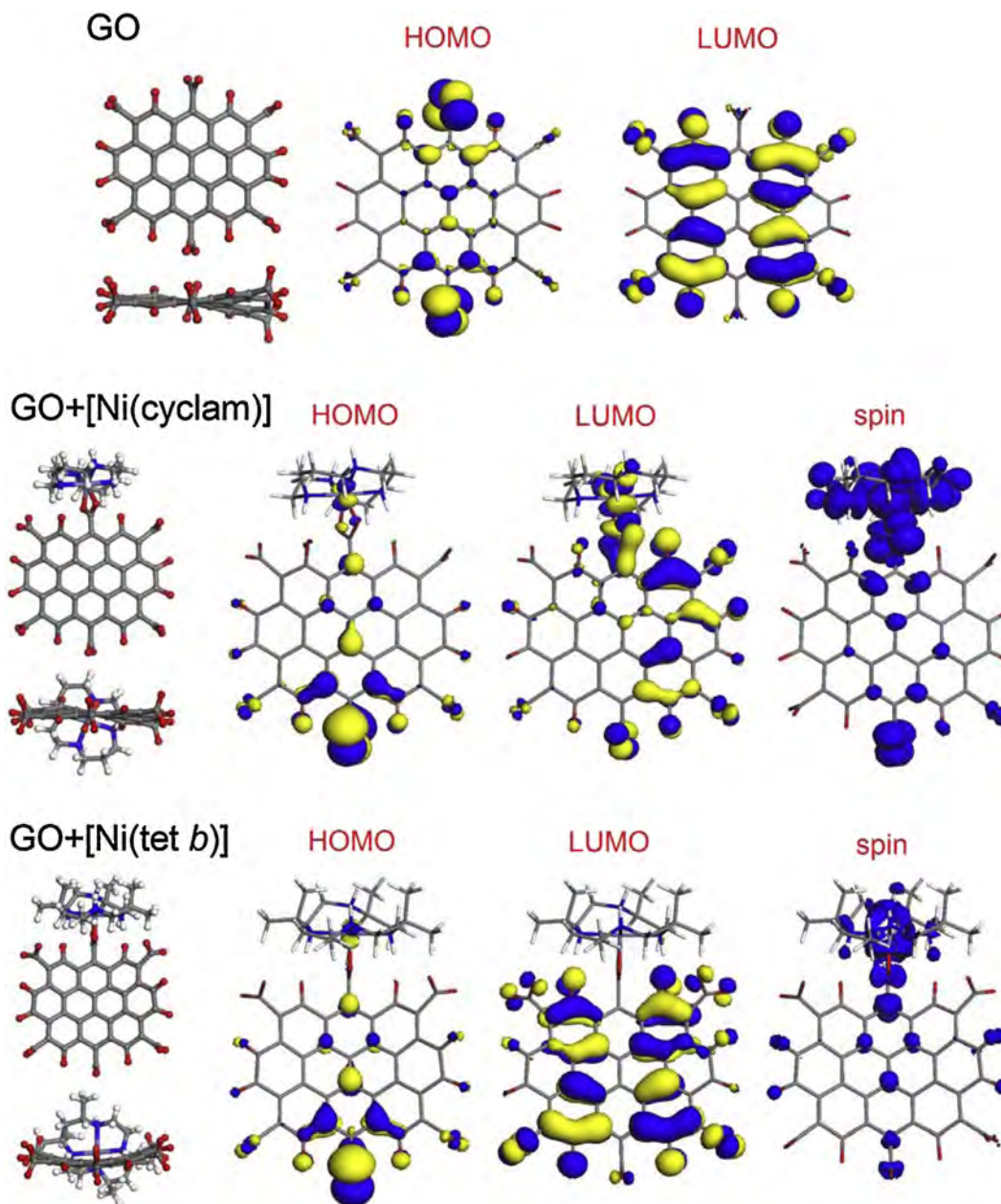


Fig. 10. Optimized structures (top and edge views on the left) of the models for GO sheet, GO + [Ni(cyclam)] and GO + [Ni(tet *b*)] complexes, along with the respective calculated HOMO and LUMO plots (isosurfaces at 0.02 a.u.) and spin density distribution (isosurfaces at 0.001 a.u.) for the complexes. All the carboxylic groups are deprotonated, as in a basic medium, resulting in the total charge of 6- for GO model, and 4- for the complexes GO + [Ni(cyclam)] and GO + [Ni(tet *b*)].

we employed DFT calculations by using PBE GGA functional with Grimme dispersion correction in conjunction with DNP basis set; this combination was found to be useful and efficient to study the interaction of Ni(II) macrocyclic complexes with π -conjugated nanocarbons [42–44]. The studies on such extended systems, especially when they include transition metal atoms, are known to be highly computationally demanding, being prohibitive for GO models of the size comparable with that of GO sheet shown in Scheme 2. Any additional oxidized functionality increases considerably the conformational freedom, and thus creates additional convergence problems. Therefore, we limited the GO model of choice to a relatively rigid ten aromatic-ring system, in which dangling bonds at the edge were terminated with eight carbonyl O atoms and six carboxylic functionalities, as shown in Fig. 10. In order to simulate the coordination attachment of tetraazamacrocyclic cations of Ni(II) in a basic medium, all the carboxylic groups were depro-

tonated, resulting in the total charge of 6- for this GO model. The presence of six carboxylates creates notable distortion (edge view of the optimized GO geometry in Fig. 10) of otherwise planar graphene sheet. This distortion remains the same after coordination of [Ni(cyclam)]²⁺ cation, but further increases when [Ni(tet *b*)]²⁺ cation is attached to the GO model (edge views of the optimized geometries in Fig. 10). The likely reason is that tet *b* ligand having six methyl substituents is more bulky than cyclam, and therefore causes stronger interference with GO geometry. The calculated formation energies for tetraanionic GO + [Ni(cyclam)] and GO + [Ni(tet *b*)] complexes are very high, with absolute values of 619.78 and 613.22 kcal/mol, respectively (the negative values in Table 1 imply highly exothermic process), resulting from strong attraction of the macrocyclic cations to the negatively charged GO model. The newly formed Ni–O coordination bonds are 2.038 and 2.129 Å for GO + [Ni(cyclam)], 2.010 and 2.227 Å for GO + [Ni(tet *b*)];

comparison, the corresponding distances in the crystalline $[\text{Ni}(\text{tet } b)]^{2+}$ nicotinate complex were found to be almost equal, 2.153 and 2.156 Å [32], and slightly differing in its bridged pyridinedicarboxylate analogue, 2.123 and 2.255 Å [31]. The non-equivalence of Ni–O distances was attributed to steric hindrance between one $[\text{Ni}(\text{tet } b)]^{2+}$ cation and the remaining part of the bridged complex [31]; apparently, similar factors act in the present case of GO tetraazamacrocyclic nanohybrids.

The structure of frontier orbitals HOMO and LUMO (Fig. 10) changes to a different degree for different coordinated tetraazamacrocyclic complexes. The shape of HOMO undergoes similar changes in both cases, where part of it slightly extends to the Ni atom and considerably reduces in size on the coordinated COO⁻ group and its neighboring atoms. The shape of LUMO in the case of GO + $[\text{Ni}(\text{tet } b)]$ remains essentially unchanged as compared to GO, whereas for GO + $[\text{Ni}(\text{cyclam})]$, the lobes extend significantly to the NiN_4O_2 coordination sphere and reduce in size at one side of GO sheet. This observation correlates with a stronger interaction (by about 6.5 kcal/mol) in the case of GO + $[\text{Ni}(\text{cyclam})]$. In terms of HOMO-LUMO gap, the values calculated for GO tetraazamacrocyclic nanohybrids, which are 0.199 and 0.203 eV for GO + $[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ and GO + $[\text{Ni}(\text{tet } b)]$, respectively, are even lower than the one calculated for GO (0.429 eV). This can be interpreted as the enhancement of conductivity properties of GO resulting from the coordination functionalization with $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ and $[\text{Ni}(\text{tet } b)]^{2+}$ cations.

Finally, we analyzed spin density distribution in GO + $[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ and GO + $[\text{Ni}(\text{tet } b)]$; the corresponding plots are presented in Fig. 10 (right column). As was expected, the main spin density is concentrated at the paramagnetic Ni(II) centers along with all N and O donor atoms. It can also be found on other atoms of the macrocyclic ligands, especially on those of cyclam. In addition, a number of smaller lobes appears on some C atoms of graphene sheet, as well as on O atoms of carbonyl and COO⁻ groups. This favors the presence of some ferromagnetic coupling in GO + $[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ and GO + $[\text{Ni}(\text{tet } b)]$ nanohybrids, though its degree is not significant, as the results of magnetic susceptibility measurements suggest.

4. Conclusions

Coordination attachment of $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ and $[\text{Ni}(\text{tet } b)]^{2+}$ tetraazamacrocyclic cations to carboxylic groups of GO takes place under basic conditions in aqueous-based reaction medium. The procedure is very facile and does not require high temperatures or other harsh conditions. Changing the coordination geometry of Ni(II) from square-planar tetracoordinated to pseudooctahedral hexacoordinated is accompanied by the conversion from low-spin to high-spin metal centers. Even though the content of tetraazamacrocyclic complexes in functionalized GO samples is relatively low (nickel content of ca. 1 wt% as determined by TGA, EA and EDS), room temperature magnetic susceptibility measurements easily detected the appearance of paramagnetic properties in GO + $[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ and GO + $[\text{Ni}(\text{tet } b)]$ nanohybrids, with effective magnetic moments of 1.95 BM and 2.2 BM, respectively. The coordination attachment of Ni(II) tetraazamacrocyclic results in considerable changes in FTIR and XPS spectra, as well as in GO morphology, as observed by SEM, TEM, AFM and STM. The proposed functionalization approach allows for a facile generation of paramagnetic centers in GO starting from two diamagnetic components.

Acknowledgements

Financial support from the Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM; grants DGAPA-IN100815 and IN101313) is greatly

appreciated. N. A.-C. and L. V. H.-H. are indebted to the Doctorate Program in Chemical Sciences of UNAM and the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACyT) for a PhD fellowship. E.V.R.-A. is grateful to the NSF for partial financial support (grants CHE1412909 and CHE1229426). The authors are grateful to Iván Puentes-Lee (Facultad de Química, UNAM) for TEM imaging; to Dr. Victor Meza-Laguna (Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM), for SEM imaging and EDS measurements; to Alejandra Moreno-Bárceñas and Dr. J. Francisco Pérez-Robles (Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Instituto Politécnico Nacional), for XPS spectra acquisition. We also thank Dr. Edgar Alvarez Zauco (Facultad de Ciencias, UNAM) for the use of TGA equipment. E.V.B. and V.A.B. are on sabbatical leave from UNAM; E.V.B. appreciates the support from CONACyT (grant 250604).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.166>.

References

- [1] V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K.S. Kim, Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications, *Chem. Rev.* 112 (2012) 6156–6214.
- [2] D. Chen, H. Feng, J. Li, Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications, *Chem. Rev.* 112 (2012) 6027–6053.
- [3] S. Niyogi, E. Bekyarova, J. Hong, S. Khizroev, C. Berger, W. de Heer, R.C. Haddon, Covalent chemistry for graphene electronics, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 2487–2498.
- [4] M.R. Axet, O. Dechy-Cabaret, J. Durand, M. Gouyguo, P. Serp, Coordination chemistry on carbon surfaces, *Coord. Chem. Rev.* 308 (2016) 236–345.
- [5] J. Malig, N. Jux, D.M. Guldi, Toward multifunctional wet chemically functionalized graphene—integration of oligomeric molecular, and particulate building blocks that reveal photoactivity and redox activity, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 53–64.
- [6] I.V. Lightcap, P.V. Kamat, Graphitic design: prospects of graphene-based nanocomposites for solar energy conversion, storage, and sensing, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 2235–2243.
- [7] A.N. Khlobystov, A. Hirsch, Organometallic and coordination chemistry of carbon nanomaterials, *Dalton Trans.* 43 (2014) 7345.
- [8] A. Wojcik, P.V. Kamat, Reduced graphene oxide and porphyrin. An interactive affair in 2-D, *ACS Nano* 4 (2010) 6697–6706.
- [9] V.D. Pham, J. Lagoute, O. Mouhoub, F. Joucken, V. Repain, C. Chacon, A. Bellec, Y. Girard, S. Rousset, Electronic interaction between nitrogen-doped graphene and porphyrin molecules, *ACS Nano* 8 (2014) 9403–9409.
- [10] J. Tang, L. Niu, J. Liu, Y. Wang, Z. Huang, S. Xie, L. Huang, Q. Xu, Y. Wang, L.A. Belfiore, Effect of photocurrent enhancement in porphyrin–graphene covalent hybrids, *Mater. Sci. Eng. C* 34 (2014) 186–192.
- [11] I. Kruusenberg, J. Mondal, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen reduction on graphene-supported MN4 macrocycles in alkaline media, *Electrochem. Commun.* 33 (2013) 18–22.
- [12] C.F. Hermanns, K. Tarafder, M. Bernien, A. Krüger, Y.M. Chang, P.M. Oppeneer, W. Kuch, Magnetic coupling of porphyrin molecules through graphene, *Adv. Mater.* 25 (2013) 3473–3477.
- [13] M. Zhu, Z. Li, B. Xiao, Y. Lu, Y. Du, P. Yang, X. Wang, Surfactant assistance in improvement of photocatalytic hydrogen production with the porphyrin noncovalently functionalized graphene nanocomposite, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 1732–1740.
- [14] P. Guo, P. Chen, M. Liu, One-dimensional porphyrin nanoassemblies assisted via graphene oxide: sheetlike functional surfactant and enhanced photocatalytic behaviors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 5336–5345.
- [15] J. Geng, H.-T. Jung, Porphyrin functionalized graphene sheets in aqueous suspensions: from the preparation of graphene sheets to highly conductive graphene films, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 8227–8234.
- [16] D. Huang, J. Lu, S. Li, Y. Luo, C. Zhao, B. Hu, M. Wang, Y. Shen, Fabrication of cobalt porphyrin—electrochemically reduced graphene oxide hybrid films for electrocatalytic hydrogen evolution in aqueous solution, *Langmuir* 30 (2014) 6990–6998.
- [17] M. Jurow, V. Manichev, C. Pabon, B. Hageman, Y. Matolina, C.M. Drain, Self-organization of Zr(IV) porphyrinoids on graphene oxide surfaces by axial metal coordination, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 10576–10582.
- [18] A. Wang, L. Long, W. Zhao, Y. Song, M.G. Humphrey, M.P. Cifuentes, X. Wu, Y. Fu, D. Zhang, X. Li, C. Zhang, Increased optical nonlinearities of graphene nanohybrids covalently functionalized by axially-coordinated porphyrins, *Carbon* 53 (2013) 327–338.

- [19] S. Lisi, P. Gargiani, M. Scardamaglia, N.B. Brookes, V. Sessi, C. Mariani, M.G. Betti, Graphene-induced magnetic anisotropy of a two-dimensional iron phthalocyanine network, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 1690–1695.
- [20] M. Bernien, H. Naggert, L.M. Arruda, L. Kippen, F. Nickel, J. Miguel, C.F. Hermanns, A. Krüger, D. Krüger, E. Schierle, E. Weschke, F. Tuczek, W. Kuch, Highly efficient thermal and light-induced spin-state switching of an Fe(II) complex in direct contact with a solid surface, *ACS Nano* 9 (2015) 8960–8966.
- [21] Y. Murashima, M.R. Karim, N. Saigo, H. Takehira, R. Ohtani, M. Nakamura, M. Koinuma, L.F. Lindoy, K. Kuroiwa, S. Hayami, Graphene oxide and reduced graphene oxide hybrids with spin crossover iron(III) complexes, *Inorg. Chem. Front.* 2 (2015) 886–892.
- [22] C.F. Hermanns, K. Tarafder, M. Bernien, A. Krüger, Y.-M. Chang, P.M. Oppeneer, W. Kuch, Magnetic coupling of porphyrin molecules through graphene, *Adv. Mater.* 25 (2013) 3473–3477.
- [23] S. Bhandary, O. Eriksson, B. Sanyal, Defect controlled magnetism in FeP/graphene/Ni(111), *Sci. Rep.* 3 (2013) 3405 (1–6).
- [24] S. Klar, A. Bhandary, L. Candini, P. Joly, S. Ohresser, M. Klyatskaya, M. Schleberger, M. Ruben, O. Afromonte, B. Eriksson, Field-regulated switching of the magnetization of Co-porphyrin on graphene, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 144411 (1–5).
- [25] J. Mao, H. Zhang, Y. Jiang, Y. Pan, M. Gao, W. Xiao, H.-J. Gao, Tunability of supramolecular kagome lattices of magnetic phthalocyanines using graphene-based moiré patterns as templates, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 14136–14137.
- [26] A. Candini, V. Bellini, D. Klar, V. Corradini, R. Biagi, V. De Renzi, K. Kummer, N.B. Brookes, U. del Pennino, H. Wende, M. Affronte, Ferromagnetic exchange coupling between Fe phthalocyanine and Ni(111) surface mediated by the extended states of graphene, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 17670–17676.
- [27] A. Candini, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, M. Affronte, Graphene spintronic devices with molecular nanomagnets, *Nano Lett.* 11 (2011) 2634–2639.
- [28] A.H. Hung, R.J. Holbrook, M.W. Rotz, C.J. Glasscock, N.D. Mansukhani, K.W. MacRenaris, L.M. Manus, M.C. Duch, K.T. Dam, M.C. Hersam, T.J. Meade, Graphene oxide enhances cellular delivery of hydrophilic small molecules by co-incubation, *ACS Nano* 8 (2014) 10168–10177.
- [29] X. Liang, P.J. Sadler, Cyclam complexes and their applications in medicine, *Chem. Soc. Rev.* 33 (2004) 246–266.
- [30] P.O. Whimp, M.F. Bailey, N.F. Curtis, Some cyclic tetra-amines and their metal-ion complexes. Part VI. The crystal structure of acetato-*C-rac*-(5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane) nickel(II) perchlorate, *J. Chem. Soc. A* (1970) 1956–1963.
- [31] E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, J. Gómez-Lara, R.A. Toscano, A bridged high-spin complex bis-[Ni(II)(*rac*-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)]-2,5-pyridinedicarboxylate diperchlorate monohydrate, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 38 (2000) 45–56.
- [32] E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, S. Hernández-Ortega, M. Martínez-García, J.-M. Saniger-Blesa, (*C-rac*-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane- κ^4N)(nicotinato-*O,O'*) nickel(II) perchlorate, *Acta Crystallogr. C* 57 (2001) 553–555.
- [33] R.W. Hay, G.A. Lawrance, N.F. Curtis, A convenient synthesis of the tetra-aza-macrocyclic ligands *trans*-[14]-diene, tet a, and tet b, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (6) (1975) 591–593.
- [34] A.M. Tait, D.H. Busch, 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (5,5,7,12,12,14-Me₆[14] ane-1,4,8,11-N₄) complexes, in: B.E. Douglas (Ed.), *Inorganic Syntheses*, vol. 18, Wiley, New York, 1978, pp. 10–15.
- [35] E.K. Barefield, F. Wagner, A.W. Herlinger, A.R. Dahl, S. Holt, 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane nickel(II) perchlorate and 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, in: F. Basolo (Ed.), *Inorganic Syntheses*, vol. 16, Wiley, New York, 1976, pp. 220–225.
- [36] B. Delley, An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 508–517.
- [37] B. Delley, Fast calculations of electrostatics in crystals and large molecules, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 6107–6110.
- [38] B. Delley, From molecules to solids with the DMol3 approach, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 7756–7764.
- [39] B. Delley, D.E. Ellis, A.J. Freeman, E.J. Baerends, D. Post, Binding energy and electronic structure of small copper particles, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 2132–2144.
- [40] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) (3865–3568).
- [41] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799.
- [42] L.V. Henao-Holguín, V.A. Basiuk, Interaction of a Ni(II) tetraazaannulene complex with elongated fullerenes as simple models for carbon nanotubes, *J. Mol. Model.* 21 (2015) 146 (1–11).
- [43] V.A. Basiuk, L.V. Henao-Holguín, Dispersion-corrected density functional theory calculations of *meso*-tetraphenylporphine-C60 complex by using DMol3 module, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 11 (2014) 1609–1615.
- [44] E.V. Basiuk, M. Martínez-Herrera, E. Álvarez-Zaucó, L.V. Henao-Holguín, I. Puente-Lee, V.A. Basiuk, Noncovalent functionalization of graphene with a Ni(II) tetraaza[14] annulene complex, *Dalton Trans.* 43 (2014) 7413–7428.
- [45] S. Yang, B. Deng, R. Ge, L. Zhang, H. Wang, Z. Zhang, W. Zhu, G. Wang, Electrodeposition of porous graphene networks on nickel foams as supercapacitor electrodes with high capacitance and remarkable cyclic stability, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 672 (1–11).
- [46] V.N. Nemykin, P. Galloni, B. Floris, C.D. Barrett, R.G. Hadt, R.I. Subbotin, A.G. Marrani, R. Zanon, N.M. Loim, Metal-free and transition-metal tetraferrocenylporphyrins. Part 1: synthesis, characterization, electronic structure, and conformational flexibility of neutral compounds, *Dalton Trans.* 32 (2008) 4233–4246.
- [47] Y. Niwa, H. Kobayashi, T. Tsuchiya, X-Ray photoelectron spectroscopy of azaporphyrins, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2891–2896.
- [48] P.G. Gassman, A. Ghosh, J. Almlöf, Electronic effects of peripheral substituents in porphyrins: X-ray photoelectron spectroscopy and ab initio self-consistent field calculations, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 9990–10000.
- [49] M. Seno, S. Tsuchiya, S. Ogawa, Electronic structure of macrocyclic compounds revealed by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3014–3018.
- [50] J.P. Macquet, M.M. Millard, T. Theophanides, X-ray photoelectron spectroscopy of porphyrins, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4741–4746.
- [51] G. Zhou, D.-W. Wang, L.-C. Yin, N. Li, F. Li, H.-M. Cheng, Oxygen bridges between NiO nanosheets and graphene for improvement of lithium oxide storage, *ACS Nano* 6 (2012) 3214–3223.
- [52] Z. Tan, W. Zhang, D. Qian, C. Cui, Q. Xu, L. Li, S. Li, Y. Li, Solution-processed nickel acetate as hole collection layer for polymer solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 14217–14223.
- [53] K. Kishi, S. Ikeda, X-ray photoelectron spectroscopic study for the adsorption of acetic acid and ethylenediamine on iron and nickel, *Appl. Surf. Sci.* 5 (1980) 7–20.
- [54] G.J. Colpas, M.J. Maroney, C. Bagyinka, M. Kumar, W.S. Willis, S.L. Suib, P.K. Mascharak, N. Baidya, X-ray spectroscopic studies of nickel complexes, with application to the structure of nickel sites in hydrogenases, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 920–928.
- [55] L.J. Matienzo, L.I. Yin, S.O. Grim, W.E. Swartz, X-ray photoelectron spectroscopy of nickel compounds, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2762–2769.
- [56] R.C. Barklie, Characterisation of defects in amorphous carbon by electron paramagnetic resonance, *Diam. Relat. Mater.* 10 (2001) 174–181.
- [57] J. Kausteklis, P. Cevc, D. Arčon, L. Nasi, D. Pontiroli, M. Mazzani, M. Riccò, Electron paramagnetic resonance study of nanostructured graphite, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 125406 (1–5).
- [58] S.S. Rao, A. Stesmans, D.V. Kosynkin, A. Higginbotham, J.M. Tour, Paramagnetic centers in graphene nanoribbons prepared from longitudinal unzipping of carbon nanotubes, *N. J. Phys.* 13 (2011) 113004 (1–9).
- [59] C.V. Pham, M. Krueger, M. Eck, S. Weber, E. Erdem, Comparative electron paramagnetic resonance investigation of reduced graphene oxide and carbon nanotubes with different chemical functionalities for quantum dot attachment, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 132102 (1–5).
- [60] A.M. Panich, A.I. Shames, A.E. Aleksenskii, A. Dideikin, Magnetic resonance evidence of manganese-graphene complexes in reduced graphene oxide, *Solid State Comm.* 152 (2012) 466–468.
- [61] A.M. Panich, A.I. Shames, N.A. Sergeev, Paramagnetic impurities in graphene oxide, *Appl. Magn. Reson.* 44 (2013) 107–116.
- [62] J. Krzystek, J.-H. Park, M.W. Meisel, M.A. Hitchman, H. Stratemeier, L.-C. Brunel, J. Telsler, EPR Spectra from EPR-silent species: high-frequency and high-field EPR spectroscopy of pseudotetrahedral complexes of nickel(II), *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4478–4487.
- [63] V. Amendola, L. Fabbri, F. Foti, M. Licchelli, C. Mangano, P. Pallavicini, A. Poggi, D. Sacchi, A. Taglietti, Light-emitting molecular devices based on transition metals, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 273–299.