



Óxido de grafito funcionalizado con derivados y análogos de *o*-fenilendiamina, síntesis y caracterización

Cervantes Cuevas Humberto* y Barrera Pascual María Victoria

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México

*Autor para correspondencia: hcc@correo.azc.uammx

Recibido:

26/Mayo/2016

Aceptado:

12/Julio/2016

Palabras clave

Óxido, Grafito, *o*-fenilendiamina

Keywords

Graphite, Oxide, *o*-phenylenediamine

RESUMEN

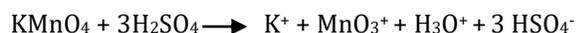
El presente trabajo tuvo como objetivo sintetizar óxido de grafito y posteriormente funcionalizar éste con diversas diaminas: *N*-(2-piridinil)-1,2-fenilendiamina, *N*-(2-pirimidinil)-1,2-fenilendiamina, 2,3-diaminopiridina y 2,3-diamino-5-bromopiridina, sintetizadas a partir de *o*-fenilendiamina y 2-aminopiridina. Previo a la funcionalización, el grafito fue oxidado por el Método de Hummers modificado: el óxido de grafito obtenido se dispersó en agua desionizada, con la posterior adición de las diaminas diluidas en etanol, en presencia de ácido polifosfórico y calentamiento por 24 h. Los materiales así obtenidos se caracterizaron por espectroscopía de Infrarrojo, Raman, Difracción de Rayos X, Análisis Termogravimétrico, Microscopía Electrónica de Barrido y Voltamperometría Cíclica.

ABSTRACT

This study aimed to synthesize graphite oxide and then functionalize it with many diamines: *N*-(2-pyridinyl)-1,2-phenylenediamine, *N*-(2-pyrimidinyl)-1,2-phenylenediamine and 2,3-diaminopyridine synthesized from *o*-phenylenediamine and 2-aminopyridine. Prior to functionalization graphite was oxidized by the Hummers's method; graphite oxide obtained was dispersed in deionized water with subsequent addition of diamines diluted in ethanol in the presence of polyphosphoric acid and heating for 24 h. The materials thus obtained were characterized by Infrared spectroscopy, Raman, X-ray diffraction, Thermogravimetric analysis, Scanning electron microscopy and Cyclic voltammetry.

Introducción

El óxido de grafito (**OG**), derivado del grafito, es un material de estructura en capas similar a éste, en donde el plano de átomos de carbono contiene grupos funcionales oxigenados (átomos de carbono sp^3 responsables de su carácter eléctricamente aislante) y regiones aromáticas no oxidadas distribuidas de manera aleatoria (Bourlinos et al. 2013). Fue reportado por primera vez en 1840 por Schafhaeutl y posteriormente por Brodie en 1859 quien explorando la reactividad del grafito adicionó a éste una mezcla de clorato de potasio y ácido nítrico fumante (Dreyer et al. 2010). En 1957 Hummers y Offeman propusieron un método eficiente, tratando al grafito con una mezcla de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio y permanganato de potasio (Hummers y Offeman, 1958). La reacción entre el H_2SO_4 y el $KMnO_4$ forman la especie activa heptóxido de dimanganeso (Mn_2O_7), el cual es un detonante al exponerlo a temperaturas mayores a $55^\circ C$.



Con el fin de mejorar el proceso de oxidación, se han reportado otros métodos en los cuales los ácidos como el H_2SO_4 y los oxidantes fuertes han sido la variación principal. Marcano y su grupo mejoraron la eficiencia del proceso de reacción utilizando una mezcla de H_2SO_4/H_3PO_4 9:1 en presencia de $NaNO_3$ y $KMnO_4$ (Marcano et al. 2010). Se ha descubierto que el dopaje químico del **OGF** reducido es importante para modular las propiedades eléctricas, la introducción de heteroátomos como N, P y B aumenta la conductividad eléctrica e introduce sitios activos electrocatalíticos (Sun et al. 2013), además de presentar propiedades de luminiscencia, haciéndolo un material prometedor para bionanotecnología con aplicación a sensores para quimioterapia e imagen celular (Park et al. 2013).

Se han reportado materiales de **OG** funcionalizados con etilendiamina, *o*-fenilendiamina y *o*-aminofenol, en los que por una condensación de los grupos carboxilo del **OG** con los grupos amino y fenol, forman heterociclos tales como benzoxazoles, bencimidazoles y fenacinas; los compuestos de grafito funcionalizado y reducido, así obtenidos, revelaron una menor aglomeración de sus capas mejorando en gran medida sus propiedades electroquímicas, aumentando su capacitancia con aplicación a dispositivos de energía (Wei et al. 2012).

Con el propósito de modificar y mejorar las propiedades eléctricas del óxido de grafito, propusimos sintetizar óxido de grafito funcionalizado (**OGF**) con diferentes

diaminas como *N*-(2-piridinil)-1,2-fenilendiamina (**OP-DPy**), *N*-(2-pirimidinil)-1,2-fenilendiamina (**OPDPym**) y 2,3-diaminopiridina (**2,3DAPy**), sintetizadas a partir de *o*-fenilendiamina y 2-aminopiridina.

Metodología

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

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

Obtención de 2,3-diaminopiridina (2,3DAPy)

La síntesis se llevó a cabo en tres pasos, el primero consistió en la bromación de 2-aminopiridina **1**; como segundo paso el producto obtenido **2** fue nitrado con HNO_3 y H_2SO_4 concentrado. Una vez bromado y nitrado el compuesto **3** fue reducido y desbromado simultáneamente en un hidrogenador con Pd/C al 5% en 150 ml de EtOH como lo muestra en la figura 1.

(Fox y Threlfall, 1973)

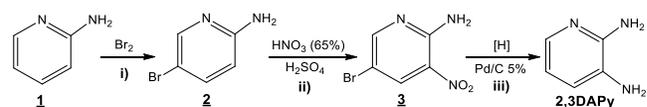


Figura 1. Síntesis de 2,3-diaminopiridina (2,3-DAPY) en tres pasos.

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

En un tubo para reactor de microondas se agregaron 6mmol (0.648 g) de *o*-fenilendiamina **1** y 2mmol (0.19 ml) de 2-cloropiridina **2** sin disolvente, previamente homogeneizados en mortero, el reactor se programó con potencia de 80 watts, temperatura de $150^\circ C$ y 60 minutos. Se obtuvo una pasta negruzca, se agregó agua fría y se agitó, dando una dispersión morada, se filtró y el líquido se basificó con NH_4OH , precipitando un sólido café claro, el cual se filtró y se enjuagó con agua fría, obteniendo un rendimiento de 68 % (lit. 48%); p.f. $134-135^\circ C$ (lit. $134-136^\circ C$)ⁱ, ver figura 2.

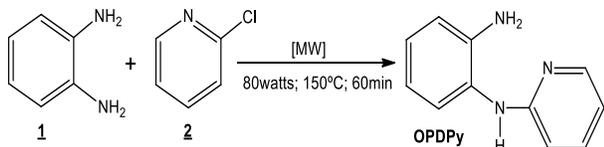


Figura 2. Síntesis de *N*-(2-piridinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPy).

Obtención de *N*-(2-Pirimidinil)-1,2-fenilendiamina (**OPDPym**) Se llevó a cabo en reacción convencional de dos pasos a reflujo. El primero partiendo de *o*-nitroanilina **1** y 2-cloropirimidina **2** en medio básico con KOH y DMSO a reflujo, obteniendo **3**, el cual fue reducido con Fe, NH₄Cl y HCl/H₂O al 50% en EtOH/H₂O 9:1 como lo muestra la Figura 3.

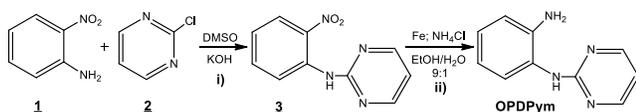


Figura 3. Síntesis de *N*-(2-piridinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPym).

Oxidación de grafito para la obtención de (OG)

La figura 4 ofrece una visión esquemática del proceso seguido en la preparación del óxido de grafito (Sheshmani y Fashapoyeb, 2013,) el cual se obtuvo a partir de grafito por el método de Hummers modificado. En un matraz erlenmeyer de 500 ml se agregó 50 ml H₂SO₄ concentrado (95%), el matraz se colocó en baño de hielo. El H₂SO₄ se enfrió hasta 5°C y se adicionó 1 g de grafito con agitación lenta, 6 g de KMNO₄ se agregaron lentamente a la suspensión cuidando de que no sobrepasara los 20°C, la coloración cambia a un negro verdoso; el baño de hielo se retiró y se agitó por 1 h a 30°C. Posteriormente fueron adicionados 80 ml de H₂O DD de manera intermitente bajo agitación vigorosa (se generó una reacción exotérmica y desprendimiento de vapores). La suspensión diluida se dejó agitando por 30 min a 90°C, entonces se agregó una mezcla de 200 ml de H₂O DD y 6 ml de H₂O₂ al 30%, la suspensión cambió de café a amarillo, se continuó la agitación por 20 minutos, y se dejó en reposo por 24 horas. Se decantó y centrifugó a 3000 rpm por 20 minutos realizando lavados con agua hasta pH neutro. El sólido café **OG** fue secado en estufa por 48 horas a 65°C obteniendo 1.5 gramos.



Figura 4. Oxidación de grafito y representación de una capa de óxido de grafito.

El óxido de grafito funcionalizado (**OGF**) se obtuvo mediante el siguiente proceso de funcionalización del óxido de grafito (Wei et al. 2012): 160 mg de **OG** en 80 ml de H₂O DD fueron exfoliados por sonicación por 35 min, se adicionaron 640 mg de la diamina, nuevamente la suspensión se sonicó por 15 min. Lentamente y bajo agitación vigorosa se agregó 1ml de ácido polifosfórico y se calentó por 24 horas. El sólido fue recolectado por filtración. Se redispersó en una mezcla de HCl al 40% y se sonicó (por 3 periodos de 15 minutos). Después se lavó con H₂O DD hasta tener un pH neutro. El producto fue secado en estufa a 70°C por 24 horas, obteniendo un sólido fino color negro. La figura 5 muestra el proceso de funcionalización del óxido de grafito.

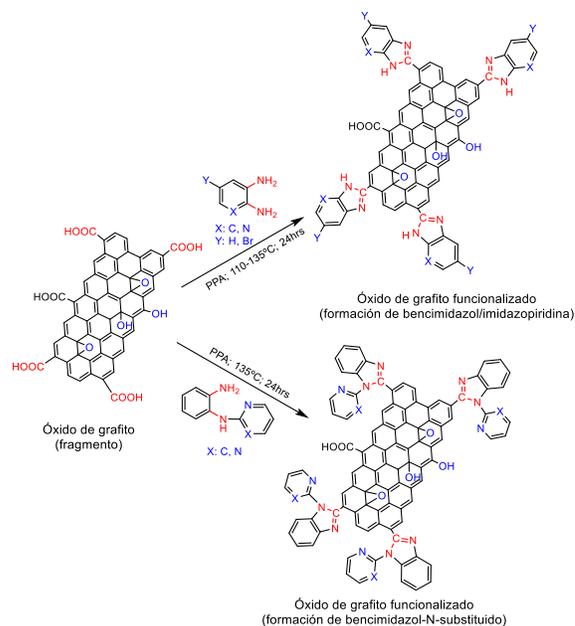


Figura 5. Representación del proceso de funcionalización del óxido de grafito.

Resultados y discusión

La caracterización del óxido de grafito (**OG**) y los óxidos de grafito funcionalizados (**OGF**): con fenilendiamina (**OGF-OPD**), *N*-(2-piridinil)1,2-fenilendiamina (**OGF-ODPy**), con *N*-(2-pirimidinil)1,2-fenilendiamina (**OGF-OPDPym**), con 2,3-diaminopiridina (**OGF-2,3-DAPy**), y con 2,3-diamino-6-bromopiridina (**OGF-2,3-DA5BrPy**), se llevó a cabo por varias técnicas analíticas: IR, RAMAN, Difracción de rayos X, Análisis Termogravimétrico, Microscopía electrónica de barrido y Voltamperometría cíclica de los compuestos obtenidos.

La figura 6 presenta el espectro IR de **OGF-OPDPy**, se observan en 1560cm^{-1} banda de C=C, en 1506cm^{-1} las correspondientes al anillo de benceno, la banda intensa en 741cm^{-1} se atribuye y es característica del bencimidazol (esta banda está presente en todos los bencimidazoles obtenidos en este trabajo); en $1710, 1456$ y 1139cm^{-1} aparecen bandas de estiramiento de grupos C=N y O-H respectivamente (Dyer, 1965).

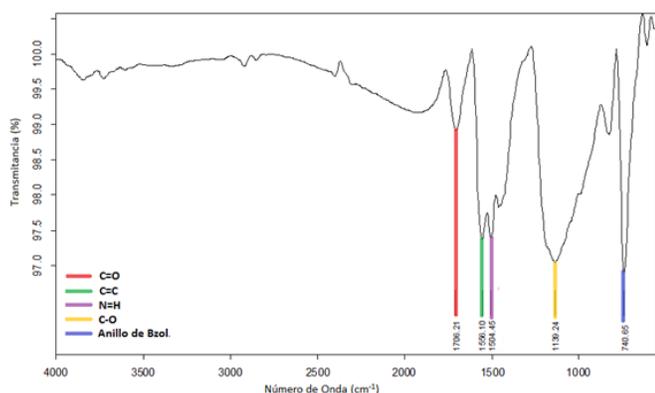


Figura 6. Presenta el espectro IR de **OGF-OPDPy**

En la figura 7 se muestran los espectros Raman de a) **OGF-OPD**, b) **OGF-2,3DA5BrPy**, c) **OGF-2,3DAPy**, d) **OGF-OPD-Pym**, hay dos bandas características localizadas aproximadamente en 1337 (banda **D**) y 1602cm^{-1} (banda **G**). (Xu y Cheng, 2012), Se observa una mayor intensidad de la banda **D** la cual se asocia con los defectos de la estructura y los trastornos resultantes por la oxidación e intercalación de grupos funcionales en el óxido de grafito, mientras que la banda **G** propia de materiales gráfiticos se debe a las vibraciones del plano con simetría E_{2g} presentes en los carbonos sp^2 .

Las bandas de sobretono aparecen en 2680cm^{-1} (**2D**) y 2924cm^{-1} (**D+G**).

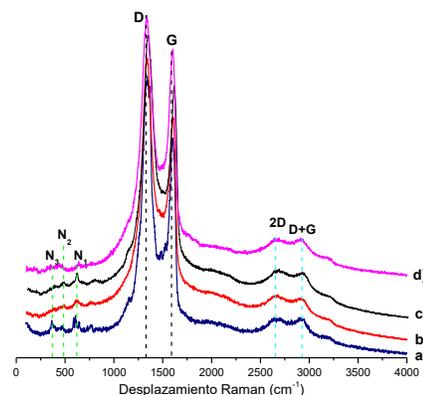


Figura 7. Espectros Raman de 4 óxidos de grafito funcionalizados, a) **OGF-OPD**, b) **OGF-2,3DA5BrPy**, c) **OGF-2,3DAPy**, d) **OGF-OPDPym**.

Para las muestras que presentan desplazamiento a rangos menores de 2680cm^{-1} , con bandas más anchas que las de **OG**, se sugiere un posible apilamiento de algunas placas debido a la reducción parcial del material.

En el difractograma de rayos X de a) **OGF-OPD**, b) **OGF-2,3DAPy** y c) **OGF-2,3DA5BrPy** que muestra la Figura 8, se observa la reflexión $[001]$ residuo de **OG** (el cual no se muestra en la figura), en cambio se muestran las reflexiones $[002]$ muy intensa y $[100]$ correspondientes al grafito funcionalizado, el primero, mucho más intenso en un rango de $2\theta = 25.84\text{-}26.3^\circ$ y el otro mucho menor con $2\theta = 42.97\text{-}43.33^\circ$ (Zhu Y. et al. 2010).

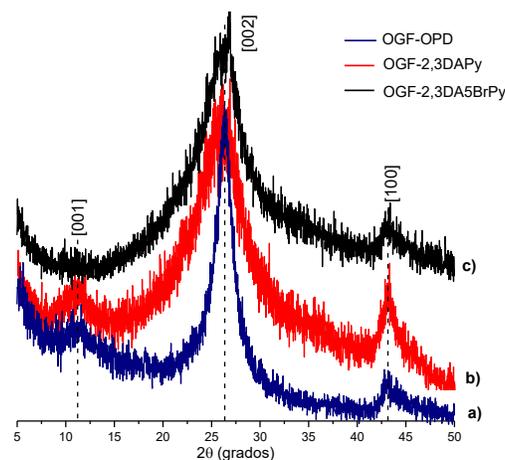


Figura 8. Difractograma de rayos X: a) **OGF-OPD**; b) **OGF-2,3DAPy** y c) **OGF-2,3DA5BrPy**.

Voltamperometría cíclica (VC)

En los materiales funcionalizados **OGF** en la figura 9, se observan los picos correspondientes al proceso anódico (reducción **A₁**) en la parte superior de las curvas y los picos del proceso catódico en la parte inferior (oxidación **C₁**), los picos anódicos resultan de la generación de los grupos bencimidazol para el caso de **OGF-OPD**, **OGF-OPDPy** y **OGF-OPDPym** y los grupos de imidazopiridinas para **2,3DAPy** y **2,3-DA5BrPy** en la estructura del **OG** (Lu et al. 2013).

De acuerdo a la **ecuación 1**, fue posible determinar la capacitancia específica de cada uno de los materiales a un potencial de barrido de 100mV/s en donde los materiales funcionalizados (**OGF**) presentan una capacitancia específica mayor (entre 16.81 y 77.59 F/g) en comparación con la del óxido de grafito (**OG**) (0.52F/g) ver figura 10 y tabla 1.

Ecuación 1 $CE = Q/2mV$

CE capacitancia específica, **Q** carga, **m** masa del material activo, **V** velocidad de barrido.

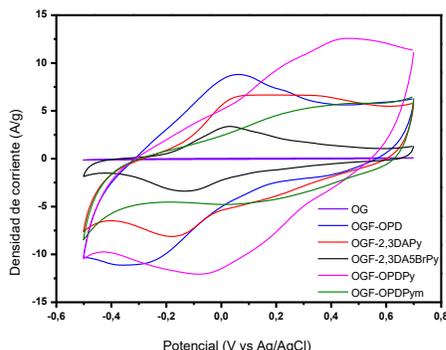


Figura 9. Voltamperogramas cíclicos de a) **OG**, b) **OGF-OPD**, c) **OGF-OPDPy**, d) **OGF-OPDPym**, e) **OGF-2,3DAPy**, f) **OGF2,3-DA5BrPy** a diferentes potenciales de barrido (10, 20, 50 y 100 mV /s).

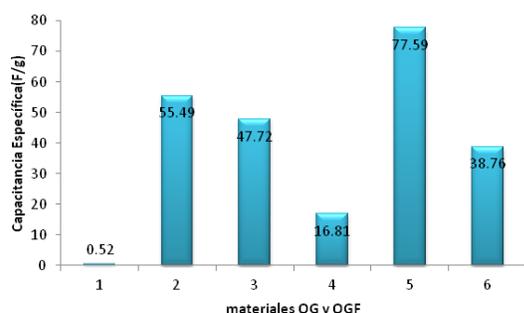


Figura 10 a) Histograma de óxido de grafito (**OG**) y óxido de grafito funcionalizado (**OGF**) vs capacitancia específica; b) Tabla comparativa de la capacitancia específica del material de partida (**OG**) y los materiales funcionalizados.

Tabla 1. Capacitancia específica de los materiales estudiados.

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

Conclusiones

Se optimizaron las condiciones de reacción de las diaminas *N*-monosustituidas y de la 2,3-diaminopiridina, aumentando los rendimientos para realizar la posterior ciclocondensación con óxido de grafito.

Fue posible funcionalizar al **OG** por medio de reacciones de ciclocondensación, generando estructuras de bencimidazoles para el caso de de las diaminas monosustituidas (**OPD**, **OPDPy** y **OPDPym**), para dan lugar a **OG-FOPD**, **OGF-OPDPy** y **OGF-OPDPym** y las imidazopiridinas (**2,3DAPy** y **2,3DA5BrPy**) que dar lugar a **OGF-2,3-DAPy** y **OGF-2,3DA5BrPy** respectivamente, en condiciones de reacción moderadas.

Los espectros de IR de los compuestos funcionalizados presentan una banda alrededor de 740 cm⁻¹, muy característica que está presente en todos los bencimidazoles y dihidrobenzoimidazoquinazolinas sintetizados y caracterizados en nuestro grupo.

Las condiciones ácidas y de temperatura moderada en la reacción de funcionalización no solo permitieron la funcionalización del **OG**, sino además la reducción parcial del material, lo cual conduciría a materiales tipo grafeno funcionalizado.

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

Referencias

Bourlinos B. A., Gournis D., Petridis D., Szabó T., Szeri A., Dékány I. (2003). Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. *Langmuir*. 19: 6050-6055.



Dreyer R.D., Park S., Bielawski W.C., Ruoff S.R. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 39: 228-240.

Dyer R.J. (1965). Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds. Prentice Hall. U.S.A.

Fox B.A., Threlfall T.L. (1973). 2,3-diaminopyridine. *Organic Syntheses*. VC 5, 346-348

Hummers S.W., Offeman E.R. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 80:1339-1339.

Lu Y., Zhang F., Zhang T., Leng K., Zhang L., Yang X., Ma Y., Huang Y., Zhang M., Chen Y. (2013). Synthesis and supercapacitor performance studies of N-doped graphene materials using o-phenylenediamine as the double-N precursor. *Carbon*. 63: 508-516.

Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Wei Lu W., Tour J.M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS - Nano*. 4: 4806-4814.

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

Sheshmani S., Fashapoyeb A. M. (2013). Suitable Chemical Methods for Preparation of Graphene Oxide, Graphene and Surface Functionalized Graphene Nanosheets. *Acta Chim. Slov.* 60: 813-825.

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

Wei A., Zhou W., Du Z., Du Y., Zhang H., Jia X., Xie L., Yi M., Yu T., Huang W. (2012). Benzoxazole and benzimidazole heterocycle-grafted graphene for high-performance supercapacitor electrodes. *J. Mater Chem.*, 22: 23439-23446.

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

Zhu Y., Murali S., Stoller M. D., Velamakanni A., Piner R. D., Ruoff R. S. (2010). Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon*. 48: 2106-2122.