



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

NANOMATERIALES DE CARBONO MODIFICADOS PARA CATÁLISIS.

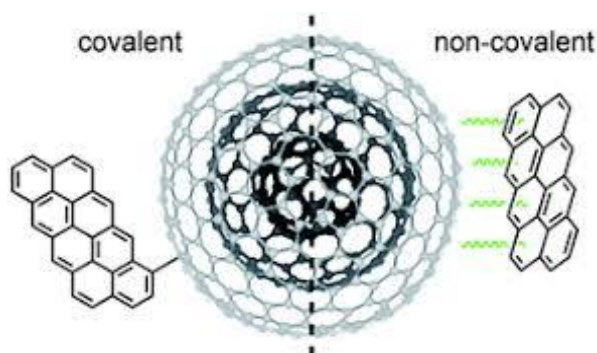
Alumna: Marta Esperanza García Cerro

Junio, 2021



Trabajo Fin de Grado

NANOMATERIALES DE CARBONO MODIFICADOS PARA CATÁLISIS.



Alumna: Marta Esperanza García Cerro

GARCIA
CERRO MARTA
ESPERANZA -
77376693R

Firmado digitalmente
por GARCIA CERRO
MARTA ESPERANZA -
77376693R
Fecha: 2021.06.09
00:03:11 +02'00'

Jaén, junio de 2021

ÍNDICE

RESUMEN

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. ANTECEDENTES.....	2
3.1. Descubrimiento, estructura, propiedades y aplicaciones de los nanomateriales de carbono.....	2
3.1.1. <i>Fullereno.....</i>	3
3.1.2. <i>Nanotubos de carbono.....</i>	4
3.1.3. <i>Grafeno.....</i>	7
3.1.4. <i>Nanodiamantes.....</i>	10
3.1.5. <i>Nanocebollas.....</i>	11
3.1.6. <i>Nanocuernos.....</i>	12
3.2. Funcionalización de materiales nanoestructurados de carbono.....	13
3.2.1. <i>Funcionalización covalente.....</i>	14
3.2.2. <i>Funcionalización no covalente.....</i>	15
4. REVISIÓN DE LOS CATALIZADORES BASADOS EN LOS NANOMATERIALES DE CARBONO MÁS NOVEDOSOS.....	16
4.1. Catalizadores basados en fullerenos.....	16
4.1.1. <i>Funcionalización no covalente.....</i>	17
4.1.2. <i>Funcionalización covalente.....</i>	18
4.2. Catalizadores basados en nanotubos de carbono.....	23
4.2.1. <i>Funcionalización no covalente.....</i>	24
4.2.2. <i>Funcionalización covalente.....</i>	26
4.3. Catalizadores basados en grafeno.....	30
4.3.1. <i>Funcionalización no covalente del grafeno y sus derivados.....</i>	30
4.3.2. <i>Funcionalización covalente del grafeno y sus derivados.....</i>	31
4.4. Catalizadores basados en nanodiamantes.....	36
4.4.1. <i>Funcionalización no covalente.....</i>	36
4.4.2. <i>Funcionalización covalente.....</i>	37
4.5. Catalizadores basados en nanocebollas.....	38
4.5.1. <i>Funcionalización no covalente.....</i>	39
4.5.2. <i>Funcionalización covalente.....</i>	39

4.6. Catalizadores basados en nanocuernos.....	40
4.6.1. <i>Funcionalización no covalente</i>	41
4.6.2. <i>Funcionalización covalente</i>	42
5. CONCLUSIONES Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	43
6. BIBLIOGRAFÍA.....	44

RESUMEN

Los nanocarbonos representan andamios útiles en la preparación de catalizadores nanoestructurados de última generación, y su funcionalización química, mediante modificación covalente o no covalente, se está convirtiendo en una herramienta importante para introducir puntos de anclaje, obteniendo así materiales nanoestructurados híbridos con muchas aplicaciones en el área de la catálisis química.

Este trabajo informa sobre la estructura y las aplicaciones catalíticas de nanocarbonos químicamente modificados, basados en fullereno, nanotubos de carbono, grafeno, nanocebollas, nanocuernos y nanodiamantes. Dichos materiales híbridos catalizan reacciones químicas importantes en química avanzada, como por ejemplo son las reacciones de oxidación de alcoholes y aldehídos, las reacciones de hidrogenación y las reacciones de acoplamiento C-C.

ABSTRACT

Nanocarbons represent useful scaffolds in the preparation of next-generation nanostructured catalysts, and their chemical functionalization through covalent or non-covalent modification is becoming an important tool to introduce anchor points, thus obtaining hybrid nanostructured materials with many applications in the area of chemical catalysis.

This work reports on the structure and catalytic applications of chemically modified nanocarbons, based on fullerene, carbon nanotubes, graphene, nano-onions, nanohorns and nanodiamonds. Such hybrid materials catalyze chemical reactions important in advanced chemistry, such as oxidation reactions of alcohols and aldehydes, hydrogenation reactions and C-C coupling reactions.

1. INTRODUCCIÓN.

El término nanocarbono se usa comúnmente hoy en día para indicar una familia de alótropos de carbono que tienen dimensiones a nanoescala, cuyas propiedades funcionales dependen en gran medida del tipo y disposición tridimensional de los átomos de carbono (Georgakilas *et al.* 2015).

La fascinación creciente por lo pequeño ha llevado a que en los últimos años la nanociencia y nanotecnología hayan emergido como unas de las más importantes y excitantes fronteras científicas, donde confluyen la Física, la Química, la Biología y la Ingeniería (Delgado *et al.* 2007).

Los nanomateriales de carbono, o nanoformas de carbono (CNFs), se pueden clasificar en materiales 0D, 1D, 2D y 3D, y dentro de estos grupos se encuentran los fullerenos, nanotubos de carbono, grafeno, nanocuernos y nanodiamantes, entre otros. Estos se han utilizado como soportes adecuados para catálisis heterogénea debido a una serie de características, como la alta inercia química, la estabilidad térmica, la resistencia mecánica y la ligereza (Campisciano *et al.* 2019).

Las CNFs pueden participar en el ciclo catalítico a través de diversas interacciones debido a que su superficie ha sido funcionalizada por ejemplo, mediante grupos ácidos, u otros grupos oxigenados, o mediante interacciones electrostáticas. De tal manera, el soporte carbonoso no actúa como una parte inerte, sino que gracias a la funcionalización, puede determinar el resultado de un proceso, e incluso esas modificaciones superficiales han podido ser realizadas para adaptar y mejorar la eficiencia, la selectividad y el rendimiento de las transformaciones catalíticas (Campisciano *et al.* 2019).

La funcionalización química de los nanocarbonos, es por tanto, un punto importante para introducir puntos de anclaje bien distribuidos, ganando el material dispersabilidad y mejores rendimientos catalíticos (Campisciano *et al.* 2019).

Estos nuevos materiales nanoestructurados de carbono que vamos a describir en este TFG, están hoy en día a la vanguardia de la catálisis heterogénea y aprovechan la interacción estructural de diferentes fases organizadas jerárquicamente, con el objetivo de conseguir un mejor resultado catalítico en las diferentes transformaciones químicas. La interacción depende del contacto entre los diferentes componentes del

híbrido en la interfaz, que aseguran una comunicación electrónica eficiente y además permiten una mayor robustez de los sitios activos.

Además en el apartado de revisión de estos materiales, nos centraremos en su aplicación como catalizadores, focalizaremos el estudio en las nanoformas de carbono más útiles como son fullerenos, nanotubos y grafeno, prestando atención tanto a la modificación supramolecular (no covalente) como a la modificación covalente, y también se estudiarán algunas reacciones que involucran nanocarbonos menos explorados como nanocebollas, nanodiamantes y nanocuernos.

2. OBJETIVOS.

En este Trabajo Fin de Grado se van a estudiar diferentes nanomateriales de carbono modificados, como el grafeno, los nanotubos de carbono, el fullereno, los nanodiamantes, las nanocebollas, los nanocuernos, y su aplicación en reacciones catalíticas avanzadas.

Objetivos parciales:

- Estudio del material nanoestructurado que se utilizará como base de los catalizadores (fullereno, nanotubos de carbono, grafeno y derivados, nanodiamantes, nanocebollas de carbono, nanocuernos de carbono).
- Estudiaremos los diferentes modos de modificación de estos materiales mediante la funcionalización covalente y la funcionalización no covalente.
- Se realizará una revisión de la actuación de los catalizadores más relevantes atendiendo a su estructura, rendimiento y reutilización en diferentes reacciones químicas.

3. ANTECEDENTES.

3.1. Descubrimiento, estructura, propiedades y aplicaciones de los nanomateriales de carbono.

El carbono es uno de los elementos más importantes para la vida. Es capaz de unirse con una gran variedad de átomos diferentes para formar moléculas, materiales, y estructuras muy complejas con propiedades muy interesantes. Además, forma numerosos alótropos los cuales se han ido descubriendo a lo largo de la historia.

El descubrimiento de los fullerenos en los años 60, seguido en orden cronológico por los nanotubos de carbono, y más recientemente por el grafeno, cambió drásticamente el escenario de las nanoestructuras de carbono. Actualmente se conocen un número muy superior de nanoformas, entre las que cabe destacar, los nanocuernos, nanodiamantes, nanocebollas y fullerenos. A continuación, estudiaremos las características de algunos de ellos (Martín, 2011).

3.1.1. Fullerenos.

Resulta sorprendente comprobar cómo el fullereno C_{60} , quizás la molécula más estudiada en química en los últimos años, se obtuvo casualmente al simular las condiciones de nucleación del polvo interestelar mediante descarga en un arco eléctrico, formado por dos electrodos de carbono, en atmósfera de un gas noble (Herráez, 2011).

En 1985, Harold Kroto de la Universidad de Sussex, en colaboración con James R. Heath, Sean O'Brien, Robert Curl y Richard Smalley de la Universidad de Rice, descubrió fullerenos en el residuo de hollín creado al vaporizar carbono en una atmósfera de helio. En el espectro de masas del producto, aparecieron picos discretos correspondientes a moléculas con la masa exacta de sesenta, correspondiente a los 60 átomos de carbono de la molécula C_{60} .

Los fullerenos son estructuras huecas formadas exclusivamente por carbono – aunque también existen derivados sustituidos– con una forma aproximadamente esférica (Figura 3.1). Cada átomo de carbono está enlazado a otros tres, es decir, posee un estado de hibridación sp^2 . Los fullerenos son los únicos sólidos moleculares en el conjunto de los materiales de carbono (Herráez, 2011).

A pesar de ello, la estructura obviamente no es plana, sino que los 3 enlaces de cada carbono se desvían. Como consecuencia, existe una tensión, pero la elevada simetría la distribuye por igual sobre toda la estructura.

La estructura del fullereno no es completamente aromática, sino que se comporta más como un alqueno deficiente en electrones y reacciona con facilidad con compuestos nucleófilos como los halógenos (Herráez, 2011).

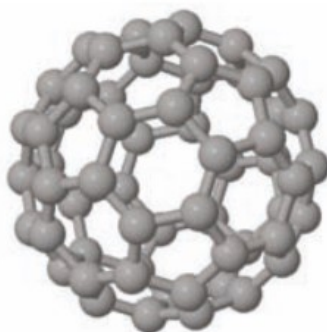


Figura 3.1. Estructura del fullereno C₆₀
(Herráez, 2011)

Algunas propiedades más características de los fullerenos son:

- La forma cerrada y altamente simétrica de los fullerenos les aporta gran resistencia física.
- La densidad de los fullerenos es moderada, cercana a 1,65 g/cm³
- Aunque no en agua, pueden solubilizarse en disolventes como benceno, tolueno y cloroformo.
- Debido a las uniones intermoleculares débiles mediante fuerzas de Van der Waals, el hollín de fullerenos posee propiedades lubricantes (Herráez, 2011).

Poseen aplicaciones en química de síntesis, en catálisis, en fabricación de células solares, en fotodetectores de rayos X, en telecomunicaciones y como recolectores de radicales libres. Dado que sus propiedades ópticas cambian mucho al exponerse a la luz, se propone también su uso en dispositivos fotónicos.

Los fullerenos se han utilizado ampliamente para varias aplicaciones biomédicas, incluido el diseño de agentes de contraste de resonancia magnética de alto rendimiento, agentes de contraste para imágenes de rayos X, terapia fotodinámica y administración de fármacos y genes, resumidos en varias revisiones exhaustivas (Lalwani *et al.* 2013).

Se ha sugerido incluso su uso como inhibidor de la proteasa del virus de inmunodeficiencia humana (VIH) (Herráez, 2011).

3.1.2. Nanotubos de carbono.

En 1991, Iijima observó, al emplear el método de vaporización de grafito por descarga en arco eléctrico optimizado por Krätschmer y Huffman, para la producción de

fullerenos en cantidades multigramo, la formación en los electrodos de especies con forma de aguja.

Mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM) se comprobó cómo cada una de estas agujas estaba formada por estructuras tubulares concéntricas que contenían entre 2 y 50 láminas de grafito. Estas especies se conocen hoy en día como nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs).

Esta revelación inesperada, se complementa dos años más tarde con el hallazgo simultáneo, por lijima, Ichihashi, Bethune y colaboradores, de que la adición de algunos elementos metálicos, como Fe o Co, a uno de los electrodos producía estructuras tubulares con una única lámina de grafito, conocidas como nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTs) (Herráez, 2011).

Los nanotubos son estructuras cilíndricas con extremos abiertos (Figura 3.2), o bien cerrados con una semiesfera. Su diámetro es de unos pocos nanómetros, mientras que su longitud puede alcanzar escala macroscópica.

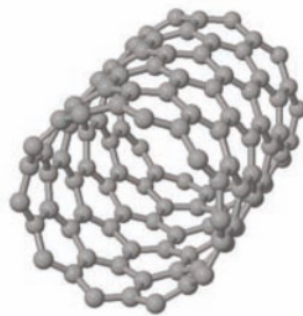


Figura 3.2. Estructura de un nanotubo de carbono de pared simple.
(Herráez, 2011)

Pueden distinguirse 3 tipos de nanotubos, dependiendo de la forma como se produzca el cierre de la lámina de grafeno para formar el cilindro:

- En sillón: se cierra por los vértices de los hexágonos y la línea axial del cilindro pasa por un vértice de cada hexágono sucesivo.
- En zig-zag: se cierra por los lados de los hexágonos y la línea axial del cilindro pasa por un lado de cada hexágono alterno.
- Quiral: es la forma más común; en ella hay inclinación, menor simetría y, como consecuencia, dos formas enantioméricas. La línea axial forma un ángulo con cualquier línea que una sucesivos átomos equivalentes en los hexágonos (Herráez, 2011).

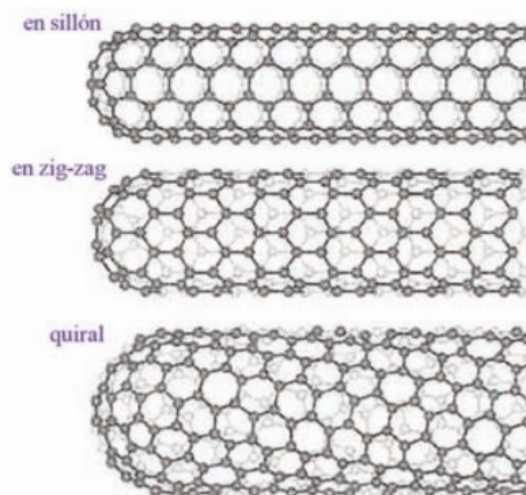


Figura 3.3. Estructura de los diferentes tipos de nanotubos que existen.
(Herráez, 2011)

La resistencia a la tensión es hasta 20 veces superior a la de los mejores aceros, con un sexto de su densidad y la mitad de densidad que el aluminio. La rigidez de los nanotubos es igualmente elevada, hasta 5 veces superior al acero. También son conductores eléctricos y térmicos, tan eficientes como el cobre y el diamante, respectivamente.

Estas propiedades se ven, no obstante, moduladas por el diámetro, longitud y quiralidad de los nanotubos. En particular, dependiendo del tipo de cierre de la lámina resultan ser conductores, semiconductores o incluso aislantes, o bien superconductores.

La solubilidad de los nanotubos en disolventes orgánicos es reducida (Herráez, 2011). Su color es negro y tienen una densidad que varía de 1,33 a 1,40 g/cm³ (Harris, 1999). Hay gran interés por este material debido a su utilidad en la síntesis de componentes electrónicos (semiconductores) a escala nanométrica (Herráez, 2011).

Actualmente los nanotubos son útiles para la fabricación de transistores, sensores y memorias más rápidas y potentes. Además han sido empleados principalmente en la industria automovilística, la aeronáutica y la aeroespacial, y también se utilizan en áreas como la biomedicina. Pero debido a su costo de producción elevado su empleo sigue siendo limitado (Harris, 1999).

De momento sus únicas aplicaciones en edificaciones se centran en la domótica, y en la producción de revestimientos y pinturas con cualidades de aislamiento o color especiales. No obstante, ya se ha valorado experimentalmente su empleo en la

construcción de estructuras inteligentes, aprovechando por un lado su potencial como conductor (para transmitir señales, por ejemplo), así como la enorme resistencia que proporciona. Por ejemplo, se están utilizando en la elaboración de estructuras capaces de detectar la mínima deformación (Harris, 1999).

3.1.3. Grafeno.

Aunque se han llevado a cabo diferentes estudios enfocados a separar un número cada vez menor de capas de grafeno a partir de grafito, el impulso definitivo en el estudio de los grafenos se produjo en 2004 cuando Andre Geim y el que fuera su alumno de doctorado, Konstantin Novoselov, de la Universidad de Manchester, aislaron las primeras muestras de grafeno a partir de grafito mediante un proceso de exfoliación mecánica. El proceso es muy simple ya que, consistió en la exfoliación de láminas de grafeno mediante el uso de una cinta de celofán, permitiendo así un acceso fácil a este material en el que se han depositado tantas expectativas (Martín, 2011).

Aunque las características extraordinarias del grafeno se teorizaron ya en la década de 1940, sólo unos 60 años después, fue posible la observación directa de una sola hoja de grafeno (Campisciano *et al.* 2019).

El descubrimiento de esta estructura del carbono ha sido de nuevo motivo de un premio Nobel, en este caso el de Física de 2010 para Andre Geim y Konstantin Novoselov. La estructura no resulta tan llamativa, pues equivale a una capa de las que forman el grafito (Figura 3.4) pero su existencia como lámina bidimensional con grosor monoatómico le confiere propiedades diferenciadas (Herráez, 2011).

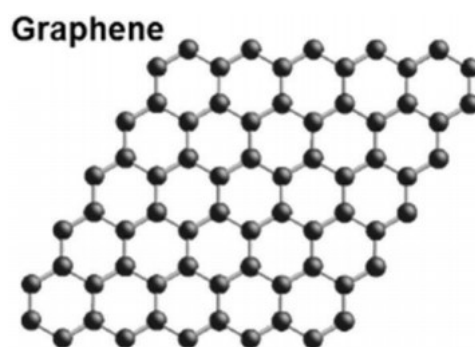


Figura 3.4. Estructura del grafeno.
(Martín, 2011)

El descubrimiento del óxido de grafeno tuvo lugar antes que el grafeno, en 1859 fue posible sintetizarlo por primera vez a partir de la oxidación y exfoliación del grafito. Entre los diferentes métodos de funcionalización química de grafenos, uno de los más estudiados se basa en la oxidación superficial del grafeno para obtener el óxido de grafeno (GO), que es un material procesable en disolución y que puede ser depositado fácilmente en una amplia variedad de sustratos. El GO posee carbonos sp^3 unidos al oxígeno resultando un material eléctricamente aislante (Martín, 2011). El óxido de grafeno reducido se obtiene a partir del óxido de grafeno, GO, mediante procesos de reducción, y lo que se hace es eliminar, mediante la reducción, un gran número de oxígenos (Figura 3.5).



Figura 3.5. Ruta del óxido de grafito para la síntesis de grafeno.
(Rozada-Rodríguez, 2014)

La eliminación del oxígeno debe conducir a un material semiconductor pero todos los estudios realizados hasta el momento revelan que, independientemente del proceso seguido, el GO una vez sometido a un proceso de reducción (rGO) conduce a un material que contiene aproximadamente un 8% de oxígeno, lo que supone que en torno al 20% de los átomos de carbono presentan hibridación sp^3 , por lo que resulta un material bastante aislante (Martín, 2011).

A diferencia de los sistemas tridimensionales anteriores, el grafeno consiste en una estructura bidimensional constituida por anillos hexagonales de átomos de carbono con hibridación sp^2 (Delgado *et al.* 2007).

La red de panal de grafeno está compuesta por dos sub-redes equivalentes de átomos de carbono unidos entre sí con enlaces σ . Cada átomo de carbono en la red tiene un orbital que contribuye a una red deslocalizada de electrones (Yanwu Zhu *et al.* 2010).

El grafeno posee interesantes propiedades electrónicas, mecánicas, ópticas y térmicas (Yanwu Zhu *et al.* 2010).

Si las láminas son perfectas, este compuesto presenta excelentes propiedades eléctricas, siendo la conductividad mil veces mayor que la actual del cobre, debido a que los electrones se mueven a lo largo de los enlaces con una conducción de tipo balístico (sin dispersión de energía y sin efecto Joule). La unión entre los átomos de carbono también hace que las propiedades térmicas sean superiores a las del cobre, y que además sean los materiales con mayor módulo elástico y resistencia a tracción conocidos (200 veces superiores al acero).

Además, son materiales que pueden resistir la radiación ionizante sin modificarse y son impermeables a todos los gases.

Las propiedades que el grafeno posee permiten el desarrollo de excelentes catalizadores heterogéneos basados en sistemas híbridos “nanomaterial-centro activo”, con una gran resistencia mecánica y química que evite su disgregación en el medio de reacción (Blanco, 2015).

Las aplicaciones de este material dependen del desarrollo de tecnologías de fabricación que proporcionan una superficie con propiedades bien definidas y controladas y, en particular, con grupos funcionales añadidos que permitan la unión a otros materiales. Entre los productos potenciales puede mencionarse sensores y transistores (Herráez, 2011).

El grafeno se ha utilizado como una membrana de soporte en estudios con TEM (microscopía electrónica) para el estudio de átomos ligeros como el carbono y el hidrógeno, y nanopartículas de oro.

También se han usado para la obtención de electrodos transparentes, y a partir de láminas de grafeno, se pueden obtener dispositivos electrónicos muy ligeros e inertes (Yanwu Zhu *et al.* 2010).

3.1.4. Nanodiamantes.

En 1963, los científicos del Instituto de Investigación de Física Técnica de toda la Unión Soviética descubrieron que los nanodiamantes (ND) se formaban en las explosiones nucleares con combustibles de activación a base de carbono (Danilenko, 2004).

Los ND son nanopartículas con carbono sp^3 que tienen dominios cristalinos con una topología de tipo diamandoide y diámetros de aproximadamente 10 nm (Figura 3.6).

Las estructuras de los ND son complejas y se pueden dividir en tres capas: (i) un núcleo de diamante de carbono sp^3 , (ii) una capa intermedia de carbono no homogénea y (iii) una capa superficial que puede contener una cantidad significativa de carbonos sp^3 (Kumar *et al.* 2018).

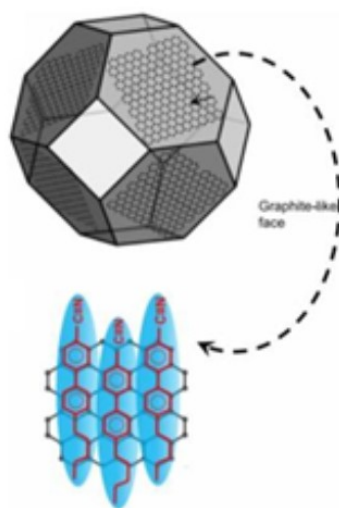


Figura 3.6. Estructura de los nanodiamantes de carbono.
(Shevchenko *et al.* 2006)

En comparación con el diamante a granel, los ND son materiales sobresalientes en muchas de sus propiedades, como por ejemplo en que su dureza es superior, tienen fácil funcionalización de la superficie, poseen alta conductividad térmica y fluorescencia (Kumar *et al.* 2018).

Los ND son estables en medios corrosivos, lo que limita cualquier riesgo de descomposición y este aspecto ha impulsado su uso como nuevo material a base de carbono, como catalizador o como soporte para aplicaciones catalíticas (Campisciano *et al.* 2019).

En cuanto a las aplicaciones de los nanodiamantes habría que destacar su uso en la electrónica de película fina, en los dispositivos fotovoltaicos y de almacenamiento de energía, y en sensores electroquímicos (Kumar *et al.* 2018).

3.1.5. Nanocebollas.

Las nanocebollas de carbono fueron descubiertas por primera vez por Ugarte en 1992, quien las obtuvo mediante una intensa irradiación electrónica sobre hollín de carbono. Las cebollas de carbono son una adición bastante nueva a la familia de materiales de carbono. Dependiendo de su método de síntesis y los parámetros de síntesis, las cebollas de carbono resultantes difieren en tamaño, composición química, fase y morfología (Zeiger *et al.* 2016).

Las nanocebollas de carbono se pueden definir en virtud de su estructura como nanopartículas de carbono esféricas o poliédricas (Figura 3.7), a menudo más pequeñas de 10 nm, que constan de varias cáscaras de carbono tipo fullereno encerradas en forma de "muñeca rusa" que están defectuosas y desordenadas hasta cierto punto. Esta arquitectura de múltiples capas distintiva es también la característica que da nombre a las cebollas de carbono.

Existe otra variante de ordenación del carbono en la que en el interior de la carcasa externa, además de átomos de carbono, existe una baja cantidad de heteroátomos diferentes al carbono, y algunas veces el núcleo central está hueco (Zeiger *et al.* 2016).

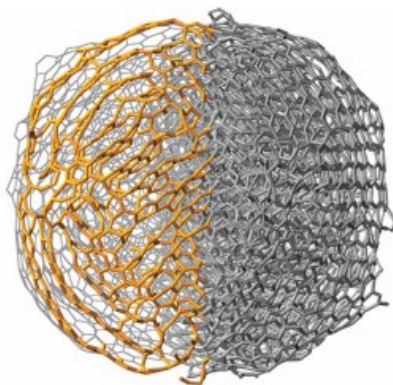


Figura 3.7. Estructura de las nanocebollas de carbono.
(Zeiger *et al.* 2016)

Una de las propiedades más notables de las nanocebollas de carbono (CNO) es la autocompresión cuando se exponen a la irradiación de electrones o iones a altas temperaturas (Mykhailiv *et al.* 2017).

Las CNOs han conseguido atraer la atención de la NASA para ser empleadas como aditivos en aplicaciones aeroespaciales debido a la potente capacidad lubricante que presentan (Delgado *et al.* 2007).

Se demostró que dos de las áreas principales de las aplicaciones de CNO pueden ser los capacitores electroquímicos y las aplicaciones médicas (Mykhailiv *et al.* 2017).

3.1.6. Nanocuernos.

Iijima descubrió una nueva estructura de material de nanocarbono, los nanocuernos de pared simple (SWCNH) en 1998 (Serban *et al.* 2018).

Los SWCNHs son nanoestructuras cónicas de carbono (Figura 3.8) construidas a partir de una hoja de carbono sp^2 de aproximadamente 2-5 nm de diámetro y de 30 a 50 nm de largo. Se diferencian significativamente de los nanotubos de carbono en que tienen puntas largas en forma de cono con ángulos de aproximadamente 20° .

Se demostró que la XRD (difracción de rayos X) es una herramienta útil para la investigación de las características estructurales del compuesto en estado prístino. Mientras que la distancia entre capas de grafito es de 0,335 nm, la distancia de Van der Waals de estos agregados se calculó en alrededor de 0,4 nm (Serban *et al.* 2018).



Figura 3.8. Estructura de los nanocuernos de carbono.

(Serban *et al.* 2018)

La estructura cónica distintiva de este nanomaterial influye drásticamente en sus propiedades electrónicas. Se ha demostrado que los SWCNHs individuales tienen al

menos un electrón desapareado, por lo tanto, su valor de susceptibilidad diamagnética es del mismo orden en magnitud que la que presentan los fullerenos (Serban *et al.* 2018).

Los SWCNHs individuales están cerrados, por lo que los sitios de adsorción se encuentran solo en la superficie exterior. Cuando se oxidan los SWCNHs prístinos, las vainas de los nanocuernos se abren y los espacios interiores se vuelven accesibles (holey-SWCNHs).

Los SWCNHs prístinos se pueden dispersar en etanol y otros disolventes orgánicos más fácilmente pero debido a su hidrofobicidad no se dispersan en el agua. Los holey-SWCNHs se pueden dispersar en agua y disolventes orgánicos como etanol y alcohol isopropílico.

Los SWCNHs y/o los holey-SWCNHs exhiben alta conductividad, alta dispersabilidad y alta superficie específica (Serban *et al.* 2018).

Actualmente, los SWCNHs y sus nanocompuestos han sido ampliamente investigados para diferentes aplicaciones como diseño de supercondensadores, colectores solares térmicos, energía fotovoltaica, celdas de combustible y biocombustible, ingeniería biomédica (sistema de administración de fármacos anticancerígenos), aditivo para la mejora de propiedades eléctricas y mecánicas de nanocompuestos, adsorción de gas, almacenamiento de hidrógeno y metano (Serban *et al.* 2018).

3.2. Funcionalización de materiales nanoestructurados de carbono.

El rango de reacciones que los nanomateriales de carbono son capaces de catalizar por sí solos es muy limitado. Estos materiales requieren tratamientos de funcionalización para su actuación como catalizadores, ya que la actividad de un catalizador depende de la naturaleza, accesibilidad y concentración de sus centros activos, y es por ello, que los materiales nanoestructurados de carbono funcionalizados serán más eficientes que aquellos catalizadores con muy pocos centros activos (Blanco, 2015).

La funcionalización es necesaria para obtener un material de fácil procesado y ampliar así el espectro de sus aplicaciones.

Existen dos grandes aproximaciones para poder funcionalizar nanomateriales de carbono con las especies orgánicas e inorgánicas necesarias para construir el

catalizador, dependiendo del tipo de unión entre el catalizador y el material carbonoso, se pueden clasificar en funcionalización covalente y no covalente (Blanco, 2015).

3.2.1. *Funcionalización covalente.*

Este tipo de funcionalización consiste en la unión de grupos funcionales o moléculas completas de naturaleza orgánica a la superficie del material nanoestructurado, mediante enlace covalente, con el fin de conseguir una mayor dispersión de las láminas simples en disolución, potenciar propiedades (como puede ser su conductividad), o incluso añadirle propiedades nuevas. Esta funcionalización, en la mayoría de casos, perturba la deslocalización electrónica extendida, permitiendo así el control de sus propiedades electrónicas (Georgakilas *et al.* 2012). Además, el hecho de aplicar reacciones orgánicas e inorgánicas permite trasladar los conceptos y métodos de la química homogénea para la modificación de nanoestructuras (Blanco, 2015).

La funcionalización covalente ofrece una amplia variedad de formas alternativas de obtener materiales. La principal ventaja de la modificación covalente sobre la funcionalización no covalente surge de la reducida posibilidad de lixiviación de la especie catalítica obtenida. Sin embargo, la funcionalización covalente es en algunas ocasiones una tarea dificultosa, lo que implica que estos procedimientos sean lentos y costosos (Campisciano *et al.* 2019).

A pesar de que este tipo de funcionalización genera materiales muy estables, presenta algunos problemas, uno de los más destacados es la alteración estructural cuando diferentes grupos funcionales se unen de forma covalente, este hecho tiene como consecuencia la pérdida de las propiedades de los materiales iniciales, provocando un desaprovechamiento de las propiedades mecánicas y eléctricas (Delgado *et al.* 2007).

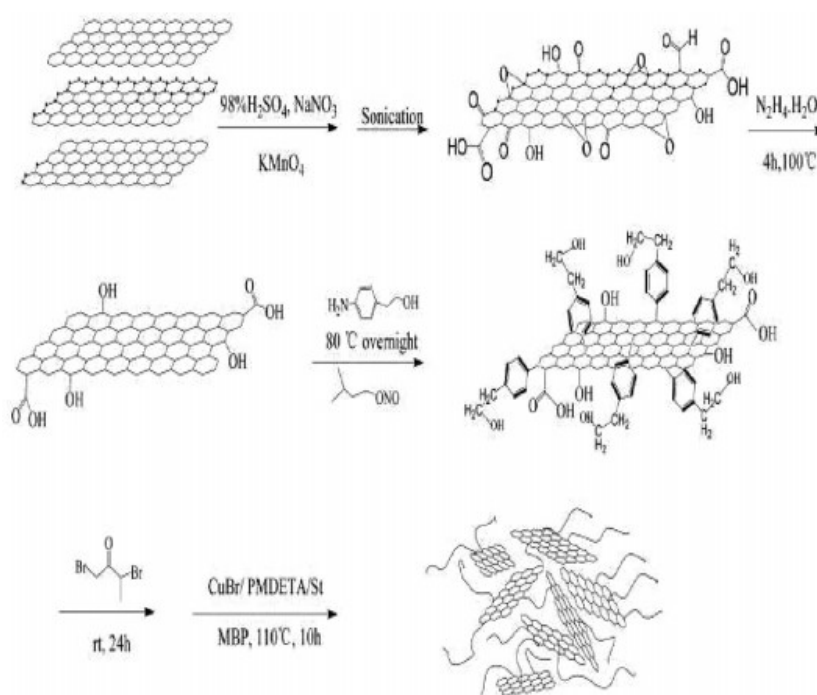


Figura 3.9. Ejemplos de funcionalizaciones covalentes: unión de grupos arilo en nanoplaquetas de grafeno y formación de cadenas de poliestireno.
(Fang *et al.* 2010)

3.2.2. Funcionalización no covalente.

La funcionalización no covalente por apilamiento π - π representa una ruta alternativa, y no destructiva, para modificar los nanomateriales de carbono y aprovechar al máximo sus propiedades únicas como soporte para diferentes especies catalíticas. Las interacciones π - π constituyen una de las principales fuerzas impulsoras de los procesos de autoensamblaje supramolecular (Campisciano *et al.* 2019).

Se basa en gran parte en interacciones por apilamiento π - π , pero también en enlaces de hidrógeno o por fuerzas de Van der Waals entre la superficie del compuesto y las funciones que se introducen (Assali, 2012). Las moléculas aromáticas, como los derivados del benceno y el naftaleno, entre otros, constituyen los sistemas típicamente utilizados, que pueden insertarse adecuadamente en la estructura de la especie catalítica y aumentar su afinidad hacia el soporte carbonoso (Campisciano *et al.* 2019).

Esta funcionalización permite dispersar una estructura apolar en disolventes comunes y evitar su apilamiento (Karousis *et al.* 2010).

Los materiales funcionalizados que se generan suelen ser menos estables que los preparados por métodos de funcionalización covalente. Sin embargo, la estructura de partida no se altera y por consiguiente, no se modifican ciertas propiedades (como pueden ser sus propiedades electrónicas) lo cual supone una importante ventaja respecto a la funcionalización covalente (Delgado *et al.* 2007).



Figura 3.10. Ejemplos de funcionalizaciones no covalentes. (Treacy *et al.* 1996)

4. REVISIÓN DE LOS CATALIZADORES BASADOS EN LOS NANOMATERIALES DE CARBONO MÁS NOVEDOSOS.

En este apartado, tal y como se ha comentado en la introducción, se quiere proporcionar una visión general sobre la estructura y la actuación de catalizadores basados en materiales nanoestructurados de carbono, como son fullerenos, nanotubos de carbón, grafeno y sus derivados, nanodiamantes, nanocebollas y nanocuernos, todo ellos funcionalizados, y sus aplicaciones en diferentes tipos de reacciones, para ello la revisión se irá abordando en función de la naturaleza del soporte carbonoso utilizado.

4.1. Catalizadores basados en fullerenos.

Desde su producción en grandes cantidades, el fullereno (CNFs) ha encontrado aplicación en varios campos relacionados principalmente con sus propiedades electrónicas peculiares, como por ejemplo en energía fotovoltaica orgánica (Brabec *et al.* 2010; Thompson *et al.* 2008) y en la química de los polímeros electroactivos (Giacalone *et al.* 2006). En los últimos años está surgiendo un progresivo interés por los CNFs como parte integrante de nuevos catalizadores y esto se refleja en el creciente uso de los fullerenos en catálisis.

La química para la funcionalización del fullereno C_{60} está muy desarrollada, lo que permite realizar múltiples adiciones sobre la superficie de su jaula, aumentando sensiblemente la carga de catalizador.

El fullereno se ha venido utilizando durante la última década, como soporte o como parte activa de organocatalizadores y catalizadores organometálicos promoviendo, entre otros, procesos tanto simétricos como asimétricos (Giacalone *et al.* 2006).

4.1.1. Funcionalización no covalente.

Los fullerenos son difíciles de solubilizar en la mayoría de los solventes ya que se requieren altas condiciones de temperatura y presión para solubilizarlos. Es por ello que la mayoría de los enfoques para funcionalizar los fullerenos se han basado en la modificación química a través de enlaces covalentes, proceso que los hace más solubles. Sin embargo, hay algunos informes de funcionalización no covalente en moléculas de fullereno.

Manna y colaboradores realizaron una investigación de la teoría funcional de densidad (DFT) sobre el efecto de interacciones no covalentes de fullerenos con grafeno de capa única (Figura 4.1). Sus cálculos sugieren que los fullerenos más grandes dan como resultado una mayor fuerza de unión, facilitada por las interacciones de Van der Waals entre el fullereno adsorbido y el grafeno (Manna *et al.* 2013).

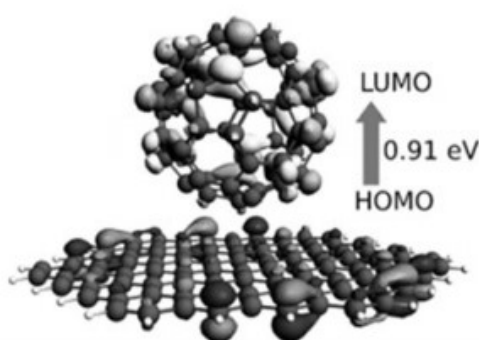


Figura 4.1. Separación entre orbitales LUMO Y HOMO en la interacción no covalente entre C_{60} y grafeno. (Manna *et al.* 2013)

Jung y sus colaboradores analizaron la interacción entre porfirina rotada y los fullerenos (C_{60} y C_{70}) en fase gaseosa, sintetizados por ionización mediante electropulverización de la mezcla de porfirina-fullereno, y se demostró que C_{70} se une

más fuertemente que C_{60} . De acuerdo con los resultados de DFT, el complejo de porfirina-fullereno protonado se estabiliza mediante interacciones (Jung *et al.* 2010). Recientemente, Reddy y varios investigadores estudiaron la estructura cristalina de los fullerenos acomplexados con moléculas de isoflorina antiaromáticas (un compuesto macrocíclico tetrapirrólico, con una estructura similar a la de la porfirina) y llegaron a la conclusión de que el complejo (Figura 4.2) se estabiliza debido a la interacción de Van der Waals que se ve favorecida por la superficie curvada de la molécula C_{60} que se adapta a las superficies casi planas π antiaromáticas de las moléculas de isoflorina (Reddy *et al.* 2015).

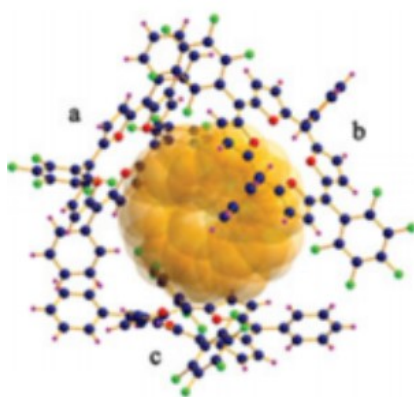


Figura 4.2. Complejo molecular triplete de la tetraoxaisoflorina antiaromática, complejo con C_{60} , en una disposición prismática. (Reddy *et al.* 2015)

4.1.2. Funcionalización covalente.

A continuación, se van a describir una serie de nanoestructuras de fullereno que han sido funcionalizadas covalentemente con diferentes moléculas orgánicas. Se detallarán, así mismo, las reacciones sobre las que actúan como catalizadores dichos compuestos y diversos aspectos de interés relacionados con cada una de las reacciones en las que participan.

En 2014, Beejapur y su grupo de investigación, partieron del fullereno como soporte para anclar hasta doce mitades del ligando 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (conocido como TEMPO), y utilizarlo como organocatalizador para la oxidación de alcoholes primarios y secundarios. Se obtuvieron muchas variantes combinando el fullereno con derivados de este ligando, mostrando, en general, una gran aplicabilidad sobre varios alcoholes (Figura 4.3), recuperándose el catalizador fácilmente con la

ayuda de una simple almohadilla de sílice y reciclándose durante al menos siete ciclos sin pérdida de actividad catalítica (Beejapur *et al.* 2014). Cuatro experimentos paralelos demostraron que la conversión de 1-feniletanol en acetofenona fue completa cuando se usó una concentración 0,1% molar del catalizador (Gruttadauria *et al.* 2013).

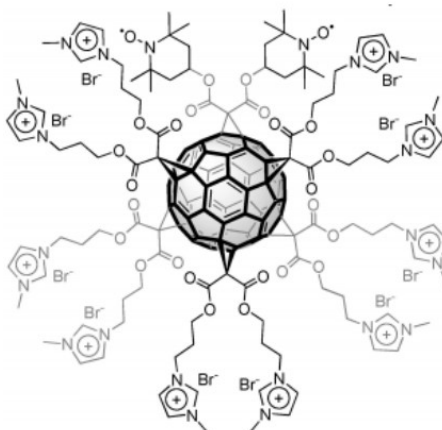


Figura 4.3. Estructura química de un catalizador conjugado de C₆₀-TEMPO.
(Beejapur *et al.* 2014)

En 2016, Yongbin y colaboradores informaron de la síntesis de un polímero reticulado que fue preparado haciendo reaccionar C₆₀ y 4-amino-TEMPO, y después entrecruzando el aducto obtenido con 1,6-hexanodiamina (Yongbin *et al.* 2016). Curiosamente, los análisis con microscopio electrónico de transmisión y con microscopio electrónico de barrido mostraron que el polímero obtenido se organizaba en microesferas de fullereno huecas (Figura 4.4), que podrían ser las responsables de la rápida y completa oxidación de varios alcoholes a los correspondientes compuestos carbonílicos con tiempos de reacción de entre 10-80 minutos. El catalizador se recicló con éxito 6 veces.

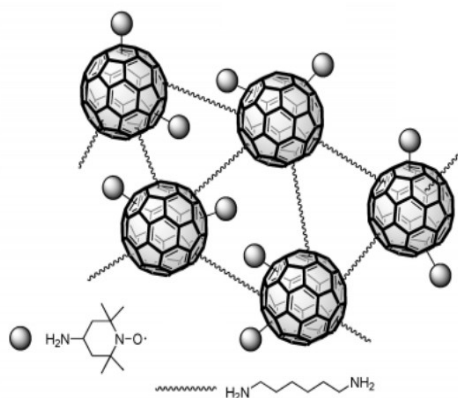


Figura 4.4. Catalizador utilizado para la oxidación de alcoholes en el que se observan microesferas.
(Beejapur *et al.* 2014)

En 2014, se empleó el fullerenol $C_{60}(OH)_{17}O_5 \cdot 28H_2O$ (Figura 4.5), preparado por oxidación de C_{60} con ozono/peróxido de hidrógeno, como catalizador para la síntesis de una serie de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y CO_2 (Sun *et al.* 2014).

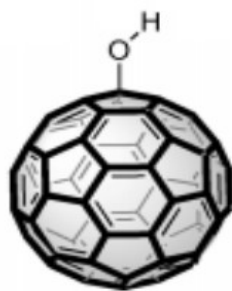


Figura 4.5. Estructura del fullerenol. (Sun *et al.* 2014)

En 2014, se puso a punto la síntesis de dos compuestos conjugados de L-prolina- C_{60} uno de ellos con la molécula de prolina muy cercana a la jaula del fullereno, y el otro con la prolina más alejada (Chronopoulos *et al.* 2014). Estos dos compuestos (Figura 4.6) se han probado como organocatalizadores en la reacción aldólica asimétrica entre cetonas y aldehídos aromáticos con cargas de entre 10% y 50% moles de catalizador, en diferentes disolventes. Sin embargo, los resultados preliminares no son buenos pues los tiempos de reacción son muy altos (96 h), para bajar estos tiempos de reacción se están realizando más investigaciones para mejorar la enantioselectividad y con ello aumentar la velocidad de reacción.

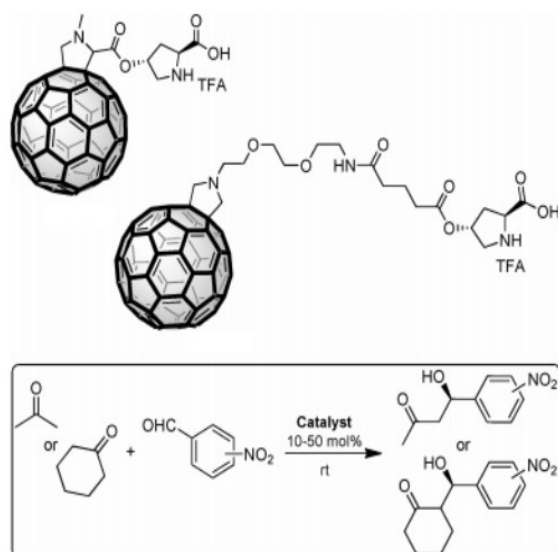


Figura 4.6. Estructuras moleculares de los catalizadores empleados en la reacción aldólica asimétrica.
(Chronopoulos *et al.* 2014)

A continuación, se van a describir una serie de nanoestructuras de fullereno que han sido funcionalizadas covalentemente con moléculas orgánicas y además contienen cationes metálicos, y se detallarán, al igual que se ha hecho en párrafos anteriores, diversos aspectos de interés relacionados con cada una de las reacciones en las que participan como catalizadores.

La síntesis, estudio y aplicación de materiales híbridos compuestos por complejos metálicos, o nanopartículas metálicas, y los fullerenos comenzaron tan pronto como el C_{60} estuvo disponible en cantidades considerables (Balch *et al.* 2016). Una de las primeras aplicaciones del fullereno como soporte para especies metálicas y organometálicas para ser empleadas como catalizadores se remonta a 1992 cuando Nagashima y colaboradores mezclaron $Pd_2(dba)_3$ y C_{60} en una proporción de 4:1. El polímero correspondiente, que contenía átomos de Pd depositados sobre la superficie del fullereno, fue capaz de catalizar la hidrogenación heterogénea de alquenos (Nagashima *et al.* 1992).

Desde el año 2001 hasta el 2014, se realizaron numerosas síntesis de complejos de paladio que fueron incorporados a la superficie de la jaula del fullereno (Meijer *et al.* 2001; Veisi *et al.* 2014). En la figura 4.7 se muestran las imágenes TEM (microscopía electrónica de transmisión) del catalizador C_{60} -Met/Paladio en el que se observan las nanopartículas de Pd distribuidas homogéneamente por la superficie del fullereno.

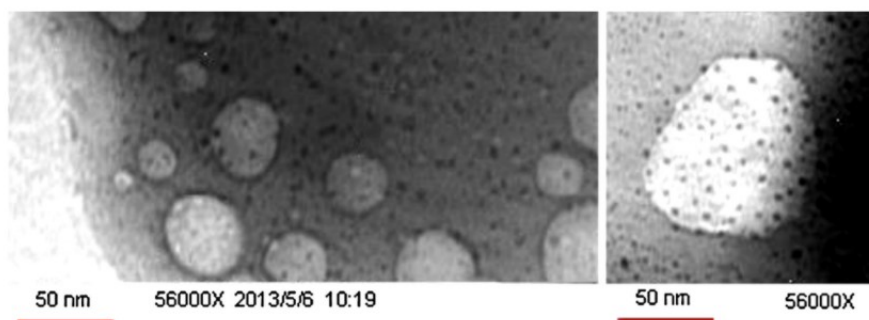


Figura 4.7. Imágenes TEM del catalizador C₆₀-Met/Paladio.(Veisi y col., 2014)

En 2015, se preparó el compuesto C₆₀-IL₁₂ mediante la reacción de Bingel-Hirsch entre el malonato y el C₆₀ para dar el aducto hexasustituido (altamente simétrico), a continuación se realizó una sustitución nucleofílica con 1-metilimidazol en cloroformo, seguida de un tratamiento con Pd(II), y la posterior reducción con NaBH₄, dando lugar al material catalítico (C₆₀-IL₁₂) que contiene nanoparticulas de paladio y un aspecto de polvo negro insoluble y muy dispersable (Campisciano *et al.* 2015).

El catalizador obtenido se utilizó en las reacciones de Suzuki y Heck (Figura 4.8) con una carga de 0,2% moles de catalizador, logrando rendimientos de buenos a excelentes y se recicló durante cinco ciclos sin pérdida de actividad.

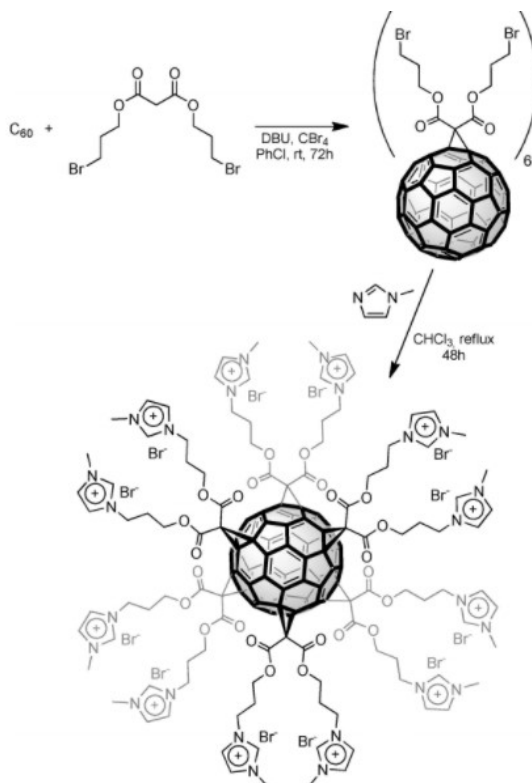


Figura 4.8. Primera fase en la síntesis del material catalítico utilizado en las reacciones de Suzuki y Heck. (Campisciano y col., 2015)

Muy recientemente, Martín y colaboradores informaron sobre la síntesis de catalizadores obtenidos a partir de una mezcla racémica de fullerenopirrolidina con iridio, rodio y rutenio (Figura 4.9). Los productos obtenidos se emplearon en la reacción de transferencia de hidrógeno en la reducción de cetonas, utilizando alcohol isopropílico como fuente de hidrógeno (Vidal *et al.* 2017).

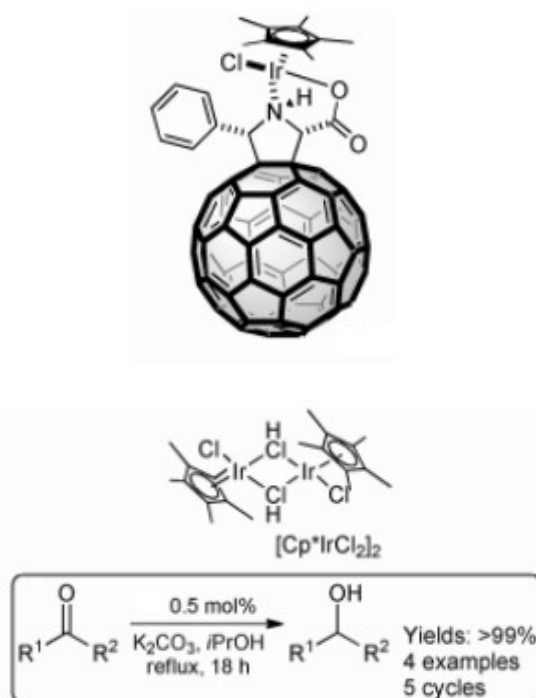


Figura 4.9. Componentes del catalizador derivado de fullereno y utilizado en la reducción de cetonas. (Vidal *et al.* 2017)

4.2. Catalizadores basados en nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono (CNTs) están constituidos por láminas de grafito, de un átomo de espesor, enrolladas en forma de tubo (de pared única, SWCNTs), pero existen también como varios tubos enrollados de manera concéntrica (de pared múltiple, MWCNTs).

Estos alótropos de carbono poseen alta estabilidad química y térmica, gran área superficial y alta resistencia a la tracción, por lo que son adecuados para una gran variedad de aplicaciones (Reich *et al.* 2007; Guldi *et al.* 2010). Los nanotubos de carbono se presentan como una interesante alternativa en catálisis (Melchionna *et al.* 2015). Los CNTs pueden ser funcionalizados como catalizadores de apoyo pero para ello se requiere la modificación química con algunos grupos funcionales orgánicos,

introducidos a través de una serie de procedimientos sintéticos. Los CNTs prístinos (material carbonoso sin funcionalizar) también se pueden emplear como soportes en catalizadores, pero suelen requerir funcionalización a través de enlaces no covalentes.

4.2.1. Funcionalización no covalente.

En 2007, Zhou y sus compañeros de trabajo demostraron que los SWCNTs dotados de nanopartículas de platino y supramolecularmente modificados con (-)-cinconidina, un alcaloide de uso muy generalizado en síntesis, (CD), eran capaces de catalizar la hidrogenación asimétrica de piruvato de etilo al (R)-lactato de etilo (Xing *et al.* 2007). Aunque la enantioselectividad fue moderada (50%), la presencia de CD no solo garantizó la reducción asimétrica, sino que también aumentó significativamente la tasa de reacción.

En 2011, Li y colaboradores demostraron que nanotubos de pared simple (SWCNTs), conteniendo en su interior nanopartículas de Pt confinadas, podían actuar como catalizadores en hidrogenaciones enantioselectivas de cetoesteres (Figura 4.10) (Li *et al.* 2011).

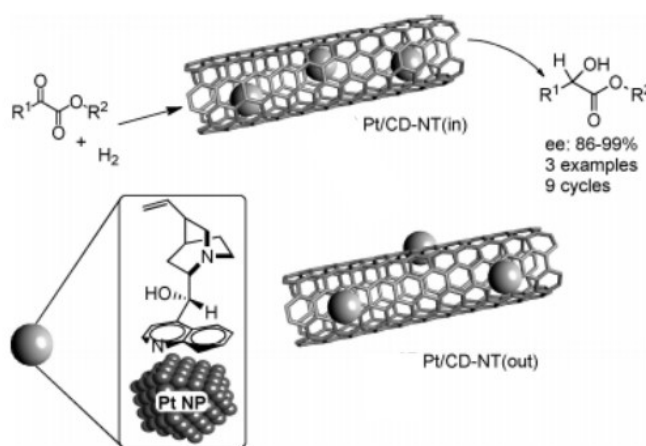


Figura 4.10. Estructuras de los catalizadores utilizados para la hidrogenación enantioselectiva de α-cetoesteres. (Chen *et al.* 2011)

Además del llenado interno, como se ha visto en el ejemplo anterior, los CNTs también pueden utilizarse como soporte para especies catalíticas unidas mediante enlace no covalente, conteniendo hidrocarburos aromáticos policíclicos. De esta manera, los complejos organometálicos pueden ser adsorbidos en la superficie de los

CNTs (Figura 4.11) mediante apilamiento π - π , permitiendo este tipo de interacción su liberación y captura durante la reacción catalítica (Gruttadauria *et al.* 2013).

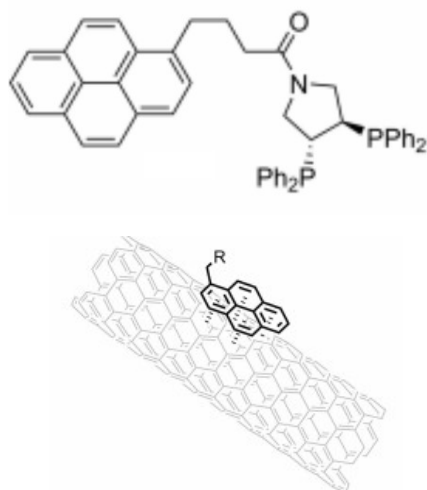


Figura 4.11. Estructura molecular del hidrocarburo aromático inmovilizado en la superficie de los CNTs mediante apilamiento π - π . (Gruttadauria *et al.* 2013)

En 2013, Schulz y sus colaboradores llevaron a cabo la reacción asimétrica entre α -metilestireno y glioilato de etilo (Figura 4.12) empleando como catalizador un complejo de cobre soportado sobre SWCNTs, Cu(II)/bisoxazolina (Figura 4.13), alcanzando valores de enantioselectividad elevados (Didier *et al.* 2013). La inmovilización del catalizador sobre la superficie del nanomaterial de carbono se realizó mezclando el complejo de cobre con los SWCNTs, en CH_2Cl_2 , a temperatura ambiente. Una vez completada la reacción, la adición de pentano y la filtración posterior permiten la separación del catalizador inmovilizado, que a su vez puede utilizarse durante 7 ciclos con muy bajas pérdidas.

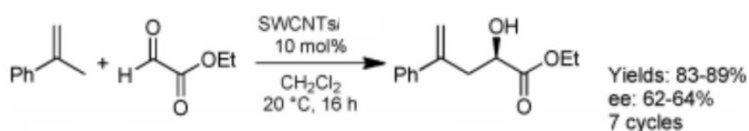


Figura 4.12. Reacción asimétrica entre α -metilestireno y el glioilato de etilo, catalizada por el derivado de SWCNT. (Didier *et al.* 2013)

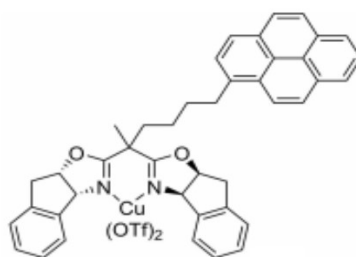


Figura 4.13. Estructura molecular del complejo, inmovilizado en la superficie de los SWCNTs mediante apilamiento π - π . (Liu *et al.* 2009)

4.2.2. Funcionalización covalente.

La unión covalente de organocatalizadores a los CNTs ha sido investigada por Kokotos, Tagmatarchis y colaboradores mediante la funcionalización de zonas oxidadas de los nanotubos (Figura 4.14) que condujeron a diferentes derivados de MWCNT-prolina (Chronopoulos *et al.* 2015).

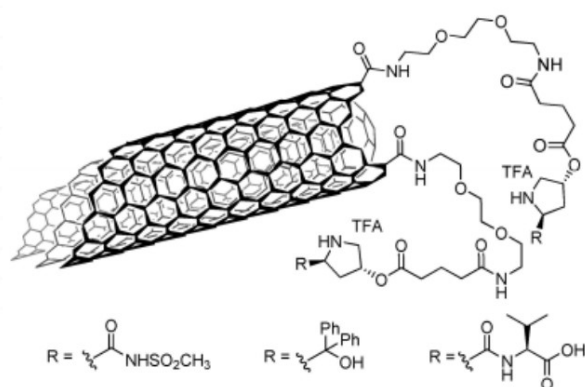


Figura 4.14. Catalizadores derivados de MWCNTs-prolina.
(Chronopoulos *et al.* 2015)

Los materiales híbridos fueron capaces de promover la reacción aldólica entre la acetona y algunos aldehídos aromáticos, y demostraron ser reciclables hasta por 5 ciclos, sin embargo, la actividad catalítica fue menor que la de los derivados de prolina sin soporte nanoestructurado, tanto en términos de tiempo de reacción como enantioselectividad.

Más recientemente, se ha empleado con éxito un conjugado de prolinamida-MWCNT como catalizador heterogéneo para la síntesis de 2-amino-3-ciano-4H-piranos (Figura 4.15) Se utilizaron aldehídos y acetofenonas dotados de grupos donadores y

receptores de electrones dando lugar a altos rendimientos para todos ellos. El catalizador se puede separar por centrifugación, seguida de lavado con éter dietílico y se puede reutilizar 10 veces con una disminución significativa de la actividad catalítica justo en el décimo ciclo (Hajipour *et al.* 2017).

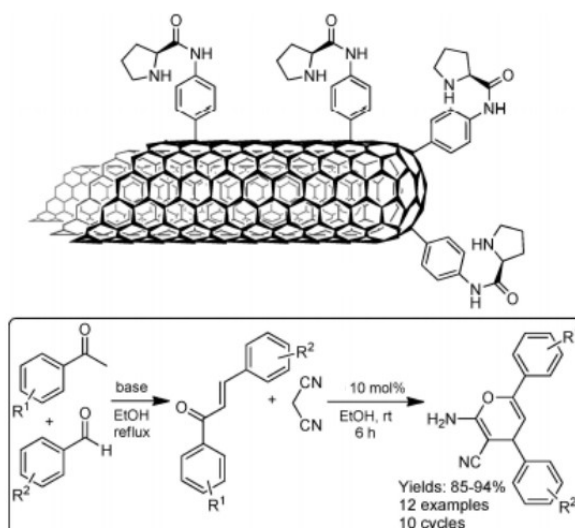


Figura 4.15. Catalizador derivado de prolinamida-MWCNT empleado para la síntesis de 2-amino-3-ciano-4H-piranos. (Hajipour *et al.* 2017)

Poco después de haber desarrollado los primeros protocolos sintéticos para la funcionalización covalente de los CNTs, como la esterificación o la amidación de los grupos carboxílicos introducidos por la oxidación en la superficie de los nanotubos, los científicos empezaron a utilizar nanotubos como soporte de ligandos o complejos metálicos como catalizadores heterogéneos.

En 2004, García y sus colaboradores informaron de la síntesis en varios pasos de un complejo de SWCNTs-vanadilo (Figura 4.16) que se utilizó con una carga mínima de un 0,3% molar en la cianosililación de aldehídos (Baleizão *et al.* 2004). Las reacciones fueron casi completas en 12 horas y el catalizador resultó reciclable sin pérdida de actividad durante 5 ciclos sin la detección de ninguna especie soluble de vanadilo.

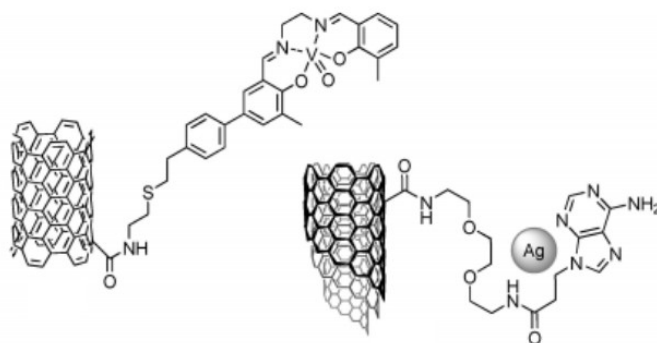


Figura 4.16. Estructuras moleculares de algunos catalizadores derivados de complejos metálicos inmovilizados en CNTs de pared simple y múltiple. (Baleizão *et al.* 2004)

En los últimos años, Blanco y sus colaboradores realizaron la síntesis y el estudio sistemático sobre la actividad catalítica de una serie de complejos de iridio covalentemente enlazados a MWCNTs, reducidos (Figura 4.17), o con diferentes grados de oxidación (Blanco *et al.* 2013; Blanco *et al.* 2016). Los materiales a base de iridio se emplearon como catalizadores heterogéneos en la hidrogenación de la ciclohexanona con 2-propanol. Además de las ventajas derivadas de la reciclabilidad del catalizador heterogéneo (hasta cinco ciclos), en algunos casos, se ha observado que la eficiencia catalítica es bastante más elevada que la obtenida cuando se utilizan los mismos compuestos, sin estar enlazados al material carbonoso.

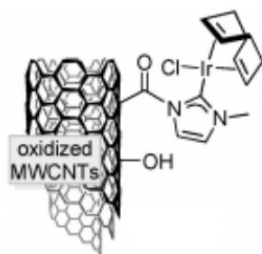


Figura 4.17. Estructura molecular de un catalizador derivado de complejos metálicos inmovilizados en MWCNTs oxidados. (Blanco *et al.* 2013-2016)

En 2015, Rezaeifard y Jafarpour mostraron la sencilla preparación de una tetrafenilporfirina de hierro unida covalentemente a los MWCNTs (Figura 4.18) a través nanotubos funcionalizados con grupos hidroxilos (John *et al.* 2011). Este híbrido mostró una notable estabilidad térmica (hasta 400°C) y una versatilidad catalítica, ya que fue capaz de promover, con bajas cargas (0,05% mol), la epoxidación de alquenos, la oxidación de alcoholes y la oxidación selectiva de los sulfuros a sulfonas o sulfóxidos. Todos los procesos anteriores se realizaron en agua

y, tras una simple filtración, el catalizador pudo recuperarse y reciclarse durante 10 veces en la oxidación del cicloocteno sin pérdida significativa de actividad.

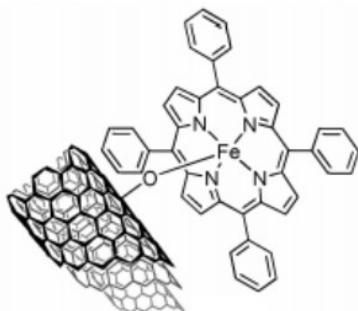


Figura 4.18. Estructura química de un catalizador derivado de MWCNTs funcionalizados con Fe-porfirina. (John *et al.* 2011)

La funcionalización química de los CNTs se convierte en un requisito previo importante para lograr la disgregación y así una mejor dispersión de las nanopartículas metálicas, mejorando finalmente el rendimiento catalítico. Respecto a este tema, en los últimos años se han descrito varios ejemplos en los que se han insertado nanopartículas de paladio o complejos de Pd(II) sobre nanotubos de carbono multicapas y monocapas, modificados químicamente, y los nanocatalizadores resultantes se han utilizado principalmente para reacciones de Suzuki, de Heck y de Sonogashira (Sullivan *et al.* 2009).

Los nanotubos funcionalizados con tioles (Sullivan *et al.* 2009; Kim *et al.* 2011), introducidos a través de los grupos carboxílicos producidos después de la oxidación de los CNTs, estuvieron entre los primeros materiales modificados utilizados para estabilizar nanopartículas de paladio y probados como catalizadores heterogéneos reciclables sin fosfina en las reacciones de Suzuki y Sonogashira (Figura 4.19).

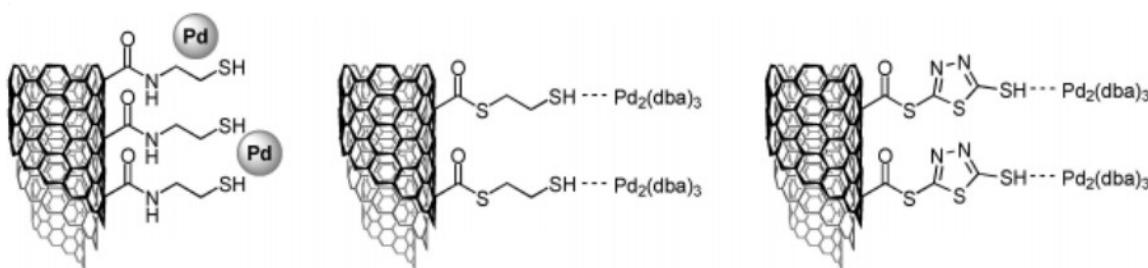


Figura 4.19. Estructuras químicas de los catalizadores que contienen nanopartículas de paladio soportadas sobre MWCNT. (Sullivan *et al.* 2009; Kim *et al.* 2011)

4.3. Catalizadores basados en grafeno.

El grafeno es un material con propiedades electrónicas y mecánicas únicas, que han creado un gran interés en la comunidad científica. El plano 2D formado por el sistema sp^2 conjugado, dispuesto en estructura de panal, coloca al grafeno en la base de la pirámide de todas las formas alotrópicas de carbono.

La estructura 2D confiere al grafeno una gran superficie y lo convierte en un material de soporte ideal para catalizadores. Además, una vez funcionalizado, el grafeno puede proporcionar acceso a todos los centros catalíticos, evitando problemas de transferencia de masa de los sustratos. A parte del G, el óxido de grafeno, GO, y el óxido de grafeno reducido, rGO, también se muestran como buenos soportes para generar catalizadores muy versátiles. El GO presenta un alto contenido en grupos oxidados distribuidos homogéneamente entre las láminas del material, mientras que el rGO, obtenido mediante reducción del GO, contiene un número menor de grupos oxidados, y por tanto se aproxima más al Grafeno puro ó prístino (X. Colom *et al.* 2020). A diferencia del G, tanto GO como rGO son hidrofílicos, debido a esos grupos oxidados que les confieren polaridad, lo que implica una mejor dispersión en agua y otros disolventes polares, pero carecen de la conductividad del G.

4.3.1. Funcionalización no covalente del grafeno y sus derivados.

La funcionalización no covalente por apilamiento π - π representa una ruta alternativa y no destructiva para modificar el grafeno y explorar plenamente sus propiedades únicas como soporte para diferentes especies catalíticas (Mann *et al.* 2013). Las interacciones π - π constituyen una de las principales fuerzas impulsoras de los procesos de autoensamblaje no covalente.

El grafeno, gracias a su estructura 2D constituida por un sistema π -electrónico deslocalizado, es capaz de interactuar por medio de un fuerte apilamiento π - π con otros sistemas π . Las moléculas aromáticas, como el benceno o el naftaleno, constituyen los sistemas π típicamente utilizados, que pueden insertarse adecuadamente en la estructura de la especie catalítica para aumentar su afinidad hacia el soporte carbonoso.

La funcionalización no covalente de los óxidos de grafeno reducidos (rGO), o de la monocapa prístina de grafeno (G), como soporte, asegura una interacción π - π

(Figura 4.20) más fuerte entre los dos sistemas implicados (Georgakilas *et al.* 2016). Además, debido a la presencia limitada de grupos funcionales, la superficie del grafeno conserva todas sus propiedades originales.

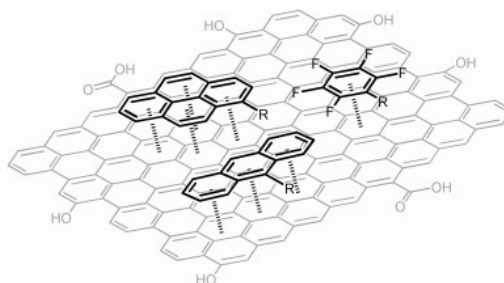


Figura 4.20. Representación esquemática del apilamiento π - π entre algunos sistemas aromáticos y óxidos de grafeno reducido (rGO). (Georgakilas *et al.* 2016)

4.3.2. Funcionalización covalente del grafeno y sus derivados.

La funcionalización covalente ofrece una amplia variedad de formas alternativas de obtener materiales a base de grafeno modificado químicamente. La principal ventaja de la modificación covalente sobre la funcionalización no covalente surge de la reducida posibilidad de lixiviación de la especie catalítica. Sin embargo, el logro de este objetivo podría tener un alto coste dependiendo de la dificultad de la funcionalización química y puede provocar que sea un procedimiento que consuma mucho tiempo y/o sea costoso.

A continuación se dará cuenta de cómo, tanto rGO como GO y G, se han utilizado como soportes adecuados en organocatálisis. En el caso de G, no solo constituye un soporte adecuado para inmovilizar las especies catalíticas, sino que participa activamente en el proceso químico, interaccionando con reactivos y productos, debido a su estructura bidimensional única y a los grupos funcionales residuales de su superficie.

Para obtener GO funcionalizado con amina, se utilizó un proceso de sililación, obteniéndose un catalizador bifuncional ácido-base (Figura 4.21) que actuó en una serie de transformaciones orgánicas como son las reacciones de desacetilación de Knoevenagel y Henry-Michael (Zhang *et al.* 2015). El material mostró mayor actividad catalítica que otros compuestos funcionalizados con amina. Este comportamiento se debe al efecto cooperativo de los sitios básicos de amina injertada y las partes

originales de ácido carboxílico en el borde del GO. Además, la estructura bidimensional del soporte GO garantiza una mejora en la difusión de los reactivos en su superficie. El catalizador demostró ser reciclable en ambos procesos hasta seis ciclos sin pérdida de su actividad y el análisis elemental reveló que el contenido de nitrógeno del material reciclado era casi igual al valor inicial, destacando la excelente estabilidad del catalizador contra la lixiviación con aminas.

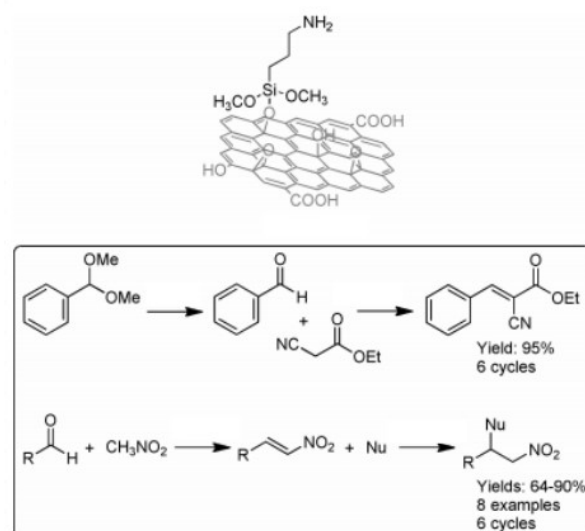


Figura 4.21. Catalizador con base de GO y reacciones de Knoevenagel y Henry-Michael de desacetilación sobre las que actúa. (Zhang *et al.* 2015)

Este mismo compuesto también se utilizó como soporte para diferentes catalizadores activos en la fijación química del CO₂ en carbonatos cíclicos (Figura 4.22). Su alta superficie y menor resistencia a la difusión de reactivos/productos, debido a su estructura 2D y los grupos que contienen oxígeno presentes en su estructura, pueden conducir a un efecto sinérgico que activa el proceso de fijación química del CO₂ mediante la instauración de enlaces de hidrógeno con sustratos epóxidos (Sasaki *et al.* 2016).

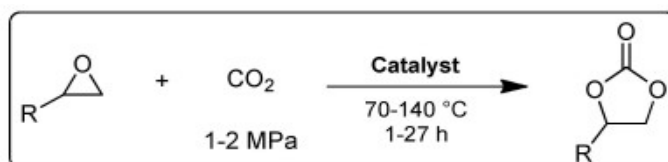


Figura 4.22. Reacción de fijación de CO₂ en carbonatos cíclicos. (Sasaki *et al.* 2016)

La escasa interacción entre las nanopartículas metálicas y los rGO o los GO no modificados hace difícil obtener una buena dispersión de las nanopartículas metálicas en su superficie, dando lugar a procesos de lixiviación y aglomeración de metales que podrían llevar a aglomerados metálicos muy grandes, y que pueden afectar al funcionamiento catalítico del material final (Huang *et al.* 2017).

A continuación, se examinará la investigación centrada en la producción de especies metálicas inmovilizadas sobre grafeno y sus derivados. Tanhaei y sus colaboradores encontraron que las nanopartículas de paladio inmovilizadas sobre G y sus derivados, daban muy buenos rendimientos en relación a otros catalizadores heterogéneos, sobre todo en las reacciones de acoplamiento de C-C de Suzuki, Heck y Sonogashira (Tanhaei *et al.* 2018 ; Lakshminarayana *et al.* 2018).

Pourjavadi y colaboradores utilizaron monómeros y materiales reticuladores, basados en 1-vinilimidazol y sales de imidazolio, para preparar una matriz polimérica en la que incrustar hojas de óxido de grafeno. Una vez preparada la matriz, se inmovilizaron las especies de Pd(II) seguidas de reducción con NaBH₄, dando lugar al compuesto que contenía nanopartículas de Pd (Pourjavadi *et al.* 2016). Las nanopartículas de paladio de pequeño tamaño (3-5 nm) estaban bien dispersas en la matriz polimérica del compuesto, y se utilizó el compuesto como catalizador activo en la reacción de Heck (Figura 4.23) con una carga baja de Pd (0,1% mol). Fue posible recuperar el catalizador por centrifugación y reutilizarlo durante diez ciclos sin pérdida significativa de actividad.

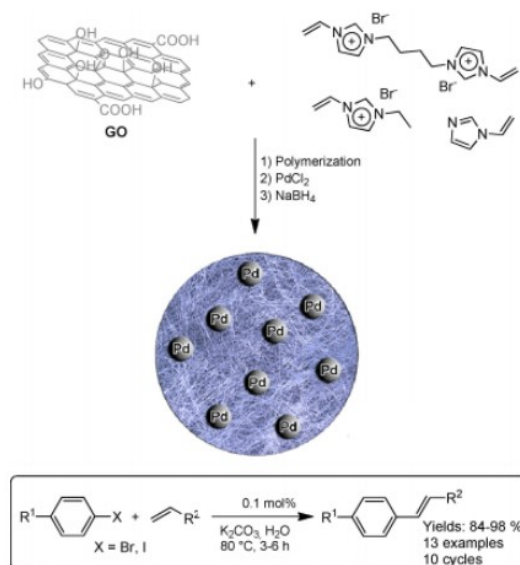
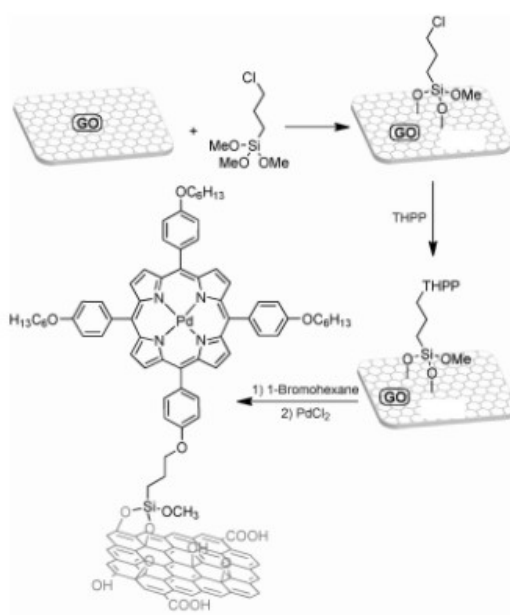


Figura 4.23. Síntesis del catalizador con nanopartículas de Pd, y su uso en la reacción de Heck (Pourjavadi *et al.* 2016)

Además del uso de nanopartículas metálicas, la inmovilización de complejos organometálicos en el grafeno es otro enfoque muy explorado para obtener acceso a nanocatalizadores heterogéneos.

Se pueden encontrar un buen número de ejemplos en los que los derivados del grafeno fueron modificados covalentemente con varios complejos metálicos de aminas, carboxilatos, carbenos N-heterocíclicos, porfirinas, ftalocianinas, β -ciclodextrinas, entre otros (Fareghi *et al.* 2016 ; Hezarkhani *et al.* 2016).

Bahrami y sus colaboradores injertaron un complejo de paladio(II)-porfirina en un óxido de grafeno siguiendo la ruta sintética representada en la figura 4.24. El (3-Chloropropyl) trimetoxisilano fue injertado en la superficie del GO para obtener un material, que posteriormente reaccionó con la porfirina, dando lugar al híbrido. A continuación se produjo la reacción de complejación con paladio en presencia de 1-bromohexano que finalmente permitió obtener el correspondiente nanocatalizador metálico que se aplicó en las reacciones de Suzuki y Heck. El catalizador se utilizó con una carga de Pd muy alta (10% mol) tanto en las reacciones de Suzuki como de Heck, sin embargo, se utilizaron tiempos de reacción cortos, de hasta 90 minutos. En el caso de la reacción de Suzuki se pudo reutilizar el catalizador hasta 5 ciclos con sólo una leve disminución de la actividad al llegar al último ciclo (Bahrami *et al.* 2017).



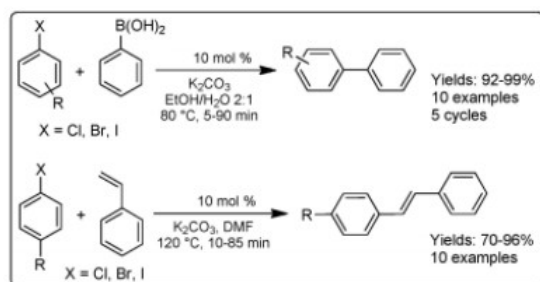


Figura 4.24. Ruta sintética para la obtención del catalizador utilizado en las reacciones de Suzuki y Heck (Bahrami *et al.* 2017)

La fe-ftalocianina (FePc) fue injertada en GO, reaccionando la fracción de silano de la ftalocianina modificada, con grupos residuales hidroxilo del GO, dando lugar al catalizador (Mahyari *et al.* 2014). El compuesto fue utilizado para la oxidación aeróbica selectiva de alcoholes en los aldehídos o cetonas correspondientes (Figura 4.25).

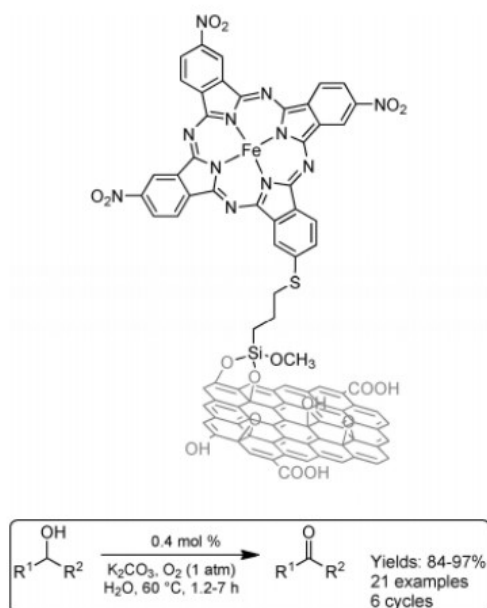


Figura 4.25. Estructura química del catalizador utilizado para la oxidación aeróbica de alcoholes (Mahyari *et al.* 2014)

La alta actividad encontrada se atribuyó al efecto sinérgico del soporte nanoestructurado, GO, que fue capaz de mejorar la interacción entre los alcoholes aromáticos y su sistema π frente a la adsorción de oxígeno en superficie GO, favoreciendo la eliminación de hidrógeno y promoviendo la oxidación de alcoholes. Los estudios de reciclaje mostraron que el catalizador mantuvo una actividad

catalítica casi constante y una selectividad sin cambios durante los seis ciclos realizados.

4.4. Catalizadores basados en nanodiamantes.

Los nanodiamantes (NDs) representan una de las clases de CNFs que se han descubierto más recientemente (Mochalin *et al.* 2011). Esta especie de material nanoestructurado se define generalmente como partículas de tamaño nanométrico que tienen una red cúbica de diamante perfecta (Ugarte, 1992). Su uso en numerosas aplicaciones aumentó debido a la posibilidad de producir NDs en grandes cantidades con costos relativamente bajos, a sus dimensiones bien definidas (3-5 nm), y a sus propiedades únicas en cuanto a superficie y biocompatibilidad.

Los NDs son estables en medios corrosivos, esta propiedad evita cualquier riesgo de descomposición y este aspecto ha motivado su uso como nuevo material a base de carbono, tanto como catalizador como soporte para aplicaciones catalíticas.

4.4.1. Funcionalización no covalente.

Los nanodiamantes y los nanodiamantes grafitizados, se han utilizado como soportes para varios tipos de nanopartículas metálicas, y en el caso de las nanopartículas de platino se han obtenido buenos resultados en la deshidrogenación de ciclohexano, propano y butano, respectivamente. En el primer caso, con el ciclohexano, la actividad catalítica fue mayor que la obtenida con un catalizador básico Pt/C, lo que se atribuyó al soporte estable producido por el empaquetado tridimensional de los NDs y la transferencia de masa eficiente a través de los poros interconectados en las partículas esféricas de los nanodiamantes (Kondo *et al.* 2017). En el caso de la deshidrogenación del butano los investigadores afirman que la presencia de sitios ácidos bien expuestos al exterior, distribuidos uniformemente, y la buena exposición de nanopartículas metálicas, son los factores clave que resultan en la buena actividad del catalizador M-NDs (siendo M el metal).

La funcionalización no covalente se basa principalmente en dos tipos de interacciones: electrostática (Figura 4.26) o hidrófoba. Para la primera generalmente se utilizan NDs oxidados que contienen grupos carboxílicos que consiguen cargar negativamente la

superficie, y por lo tanto, la funcionalización no covalente resulta más eficiente (Shuai *et al.* 2019).

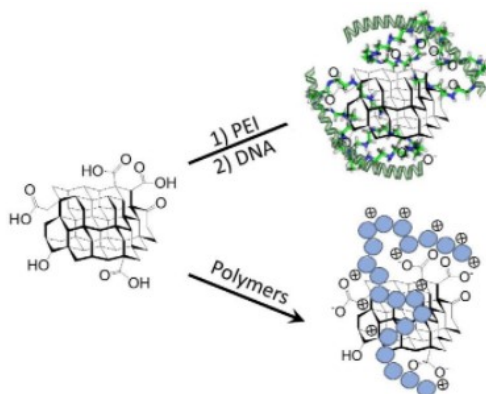


Figura 4.26. Funcionalización no covalente de NDs basada en interacciones electrostáticas.
(Shuai *et al.* 2019)

4.4.2. Funcionalización covalente.

Queffelec y sus colaboradores hicieron reaccionar los grupos hidroxilo de ND-OH con derivados de catecol con fósforo, y a continuación obtuvieron un complejo de rodio que resultó muy útil en reacciones de deshidrogenación (Figura 4.27).

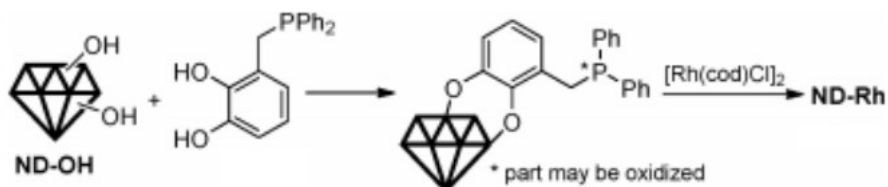


Figura 4.27. Formación de nanopartículas de ND modificadas con rodio (I).
(Queffelec *et al.* 2017)

Recientemente, García y sus colaboradores modificaron la superficie ND-OH con N-hidroxiftalimida (NHPI) a través de anclaje covalente (4% en peso) por medio de enlaces éster (Figura 4.28). El nanohíbrido resultante fue utilizado en la autooxidación del isobutilbenceno con radicales superóxidos (O_2^*) e hidropéroxidos (HOO^*). La actividad catalítica se comparó con materiales análogos en los que el NHPI estaba anclado en carbono activado y nanotubos de carbono de paredes múltiples, y se observó que resultaban ineficientes como catalizadores de autooxidación. El catalizador basado en ND pudo ser reutilizado al menos tres veces y, debido a su

superficie inerte, se comprobó que permitía la libre difusión de especies reactivas de oxígeno. Además, este catalizador fue capaz de promover también la oxidación aeróbica selectiva de otros hidrocarburos bencílicos y cicloalquenos (Blandez *et al.* 2018).

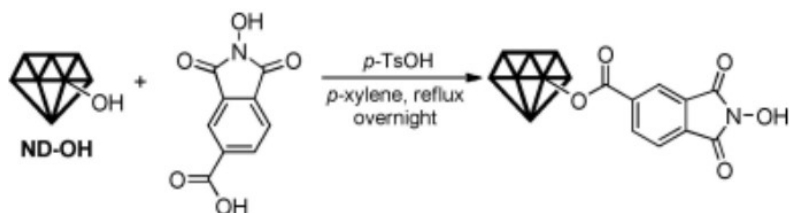


Figura 4.28. Síntesis del catalizador obtenido por inmovilización de N-hidroxiftalimida sobre ND-OH. (Blandez *et al.* 2018)

4.5. Catalizadores basados en nanocebollas.

Los catalizadores basados en nanocebollas, CNOs, poseen poca solubilidad en disolventes orgánicos e inorgánicos debido a la agregación entre capas, que es el resultado de fuertes interacciones intermoleculares, como son las fuerzas de Van der Waals (Sabater *et al.* 2013). Sus bordes, con superficies muy curvas, muestran una reactividad química relativamente alta en comparación con otras nanoestructuras gráficas.

Casi todas las reacciones de funcionalización covalente y no covalentes de las CNOs van destinadas a incluir múltiples grupos en sus superficies y así mejorar su solubilidad y cambiar sus propiedades fisicoquímicas (Figura 4.29).

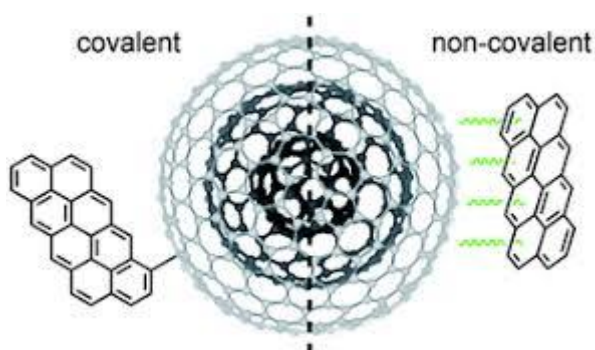


Figura 4.29. Funcionalización covalente y no covalente de CNOs.

4.5.1. Funcionalización no covalente.

Bartelmess y colaboradores utilizaron nanocebollas funcionalizadas con moléculas de pireno que mediante interacciones π - π para formar un catalizador muy útil en algunas reacciones de interés biológico (Bartelmess y col., 2015).

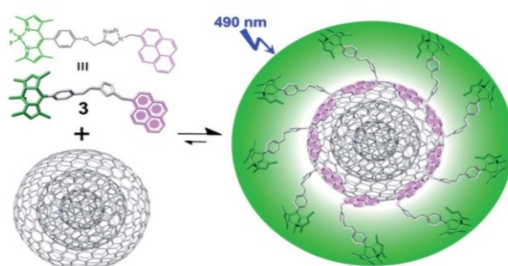


Figura 4.30. Funcionalización no covalente de CNOs.

(Bartelmess *et al.* 2015)

No se han encontrado muchas más investigaciones relacionadas con funcionalización no covalente de CNOs, excepto la realizada por Plonska con poly(4-vinylpyridine)-styrene (PVPS) obteniéndose compuestos con aplicaciones biomédicas (Plonska-Brzezinska *et al.* 2013).

4.5.2. Funcionalización covalente.

En muchos casos, la reacción de oxidación se utiliza como la primera etapa en la funcionalización covalente. Dicha oxidación se puede realizar mediante ácidos inorgánicos (Plonska-Brzezinska *et al.* 2010; Liu *et al.* 2014) o con peróxido de potasio (Gao *et al.* 2013). Esta oxidación permite la formación de grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie, como son aldehídos, cetonas, ésteres, alcoholes y ácidos carboxílicos.

La reactividad de las CNOs depende de su tamaño y de su tensión dado que, un incremento en el tamaño de estas nanoestructuras da lugar a la disminución de su reactividad (Palkar *et al.* 2007). Por lo tanto, la mayoría de las reacciones se llevan a cabo mediante funcionalización covalente con "pequeñas" CNOs.

En 2007, se describió la fluoración directa de CNOs a tres temperaturas diferentes (Liu *et al.* 2007). Las CNOs se colocaron en un reactor y se calentaron a una temperatura seleccionada de 350, 410 o 480°C y se mantuvieron durante 2-3 h.

Después de calentarse durante el tiempo seleccionado, se introdujeron gases fluorados e hidrógeno por separado (relación 3:1) durante 6 h. Las CNOs fluoradas obtenidas mejoraron su solubilidad en disolventes orgánicos, tales como alcoholes y dimetilformamida, en comparación con la CNO prístina, por lo que aumentaron sus posibles aplicaciones posteriores. En estudios posteriores, se obtuvieron CNOs, funcionalizadas con grupos OH y Br, y se utilizaron en reacciones de polimerización de poliestireno (Zhou y col., 2009).

Estudios con CNOs N-dopados, obtenidos tras un proceso de calcinación de nanodiamantes con amoníaco gaseoso, mostraron muy buenos resultados en la oxidación de alcoholes bencilicos a benzaldehidos (Lin *et al.* 2014).

Velásquez y su grupo de investigación funcionalizaron covalentemente CNOs oxidados con pireno mediante una reacción de amidación (Figura 4.31). Posteriormente, estos óxidos de CNO fueron utilizados como electrodos en supercondensadores (Velásquez et al. 2020).

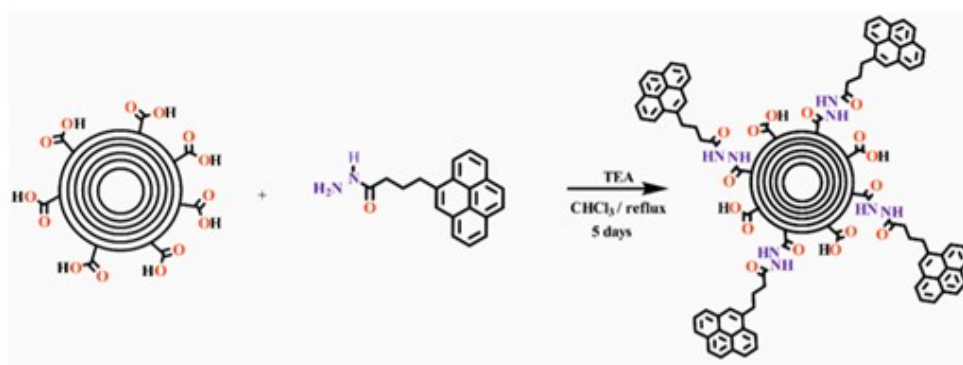


Figura 4.31. Funcionalización de los óxidos de CNO mediante reacción de amidación .
(Velásquez *et al.* 2020)

4.6. Catalizadores basados en nanocuernos.

Para el uso de los nanocuernos, CNHs, como catalizadores se investigaron diferentes estrategias con el fin de modular sus propiedades físicas y químicas, o generar agregados supramoleculares con propiedades interesantes.

4.6.1. Funcionalización no covalente.

La funcionalización no covalente de CNHs se basa en interacciones electrostáticas o apilamiento π - π entre los CNHs y moléculas orgánicas aromáticas (Pagona *et al.* 2006; Petsalakis *et al.* 2006). Este tipo de interacciones tienen la ventaja de preservar el sistema π conjugado de los CNHs, por lo que no altera las propiedades superficiales de los nanocompuesto de carbono. Se han utilizado porfirinas catiónicas y aniónicas (Pagona *et al.* 2007) e incluso polielectrolitos (Mountrichas *et al.* 2009). En este tipo de funcionalización la unión entre los CNHs y las porfirinas es de naturaleza electrostática.

En 2008 Kaneko y colaboradores emplearon un híbrido, CNHs oxidado/Pd, que contenía nanopartículas de paladio, en cargas muy bajas, para el acoplamiento Suzuki (Itoh *et al.* 2008). Un año después, Karousis, Iijima, Tagmatarchis y colaboradores utilizaron un catalizador muy similar que contenía nanocuernos no oxidados, CNHs/Pd, en las reacciones de acoplamiento C-C de Heck, Suzuki y Sonogashira con muy buenos resultados (Karousis *et al.* 2009).

Se ha demostrado que con el uso de una molécula bifuncional que muestra un resto pireno (interacciones de apilamiento π - π con CNH) en un extremo y silano (enlace covalente con grupos hidroxilo de una superficie de óxido) en el otro, se puede formar un ensamblaje con patrón de una monocapa de CNHs sobre superficies de óxido (Zhu *et al.* 2003). Por ejemplo, se consiguió la inmovilización de una porfirina tetracatiónica soluble en agua (H_2P^{4+}) en el esqueleto de los CNHs (Figura 4.32), a través de interacciones de apilamiento π - π (Pagona *et al.* 2006).

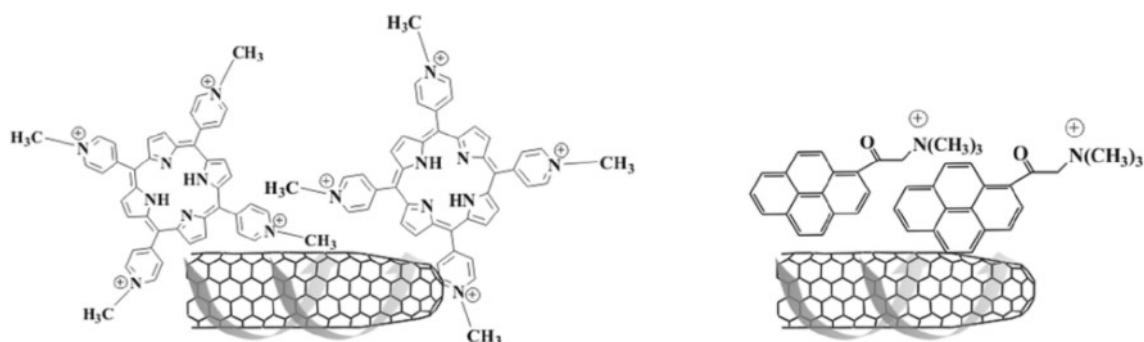


Figura 4.32. Funcionalización no covalente de CNH con porfirina H_2P^{4+} catiónica soluble en agua (imagen izquierda) y pireno modificado con carga positiva (imagen derecha). (Pagona *et al.* 2006)

4.6.2. Funcionalización covalente.

La funcionalización covalente con fragmentos orgánicos, ya sea en los extremos cónicos abiertos o en las paredes laterales de los nanocuernos (Tagmatarchis *et al.* 2006; Cioffi *et al.* 2006), dio lugar a nuevos compuestos con un gran potencial como catalizadores. Estos nuevos CNHs funcionalizados presentaban una mayor solubilidad en agua y en disolventes orgánicos. Además, era posible abrir agujeros en sus paredes mediante oxidación con peróxido de hidrógeno y en presencia de luz, generándose un gran número de ácidos carboxílicos en los bordes de los agujeros (Zhang *et al.* 2007). Los CNHs una vez oxidados se enlazaban a moléculas orgánicas como aminas, tioles, alcoholes, diferentes tipos de porfirina y derivados del pireno (Pagona *et al.* 2008; Sandanayaka *et al.* 2007).

Calabrese y colaboradores, emplearon CNHs funcionalizados con poliimidazolio en la conversión de CO₂ y epóxidos en carbonatos cíclicos (Calabrese *et al.* 2017). Estos materiales híbridos CNHs/sal de poliimidazolio se prepararon utilizando un procedimiento sencillo en un solo paso mediante la oligomerización radical con varias sales de bis-vinilidimidazolium en presencia de CNHs prístinos (Figura 4.33).

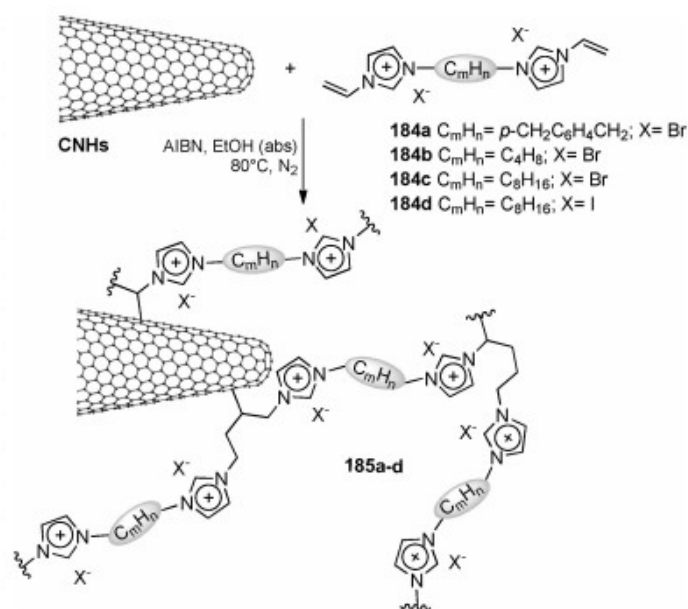


Figura 4.33. Ruta sintética en la funcionalización de los CNHs mediante sales de poliimidazolio.
(Calabrese *et al.* 2017)

5. CONCLUSIONES Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

Los nanomateriales de carbono (CNTs), tales como los fullerenos, los nanotubos de carbono, el grafeno, los nanodiamantes, las nanocebollas y los nanocuernos, debido a su estructura bien definida y a sus excelentes propiedades, como son su gran estabilidad térmica y mecánica, gran inercia y extensa superficie, pueden ser de gran utilidad como catalizadores heterogéneos.

La superficie de estos materiales nanoestructurados puede ser modificada para mejorar aún más sus propiedades mediante funcionalización covalente y no covalente. La funcionalización covalente conserva las propiedades nativas del material, mientras que la no covalente a pesar de no conservar las propiedades iniciales, da lugar a la formación de materiales muy robustos. Ambos tipos de funcionalización representan una herramienta muy importante para introducir puntos de anclaje bien distribuidos en la superficie del material, además dicha funcionalización disminuye el estado de agregación de estos materiales, aumentando su dispersión en diferentes disolventes y como consecuencia, aumentando su capacidad para actuar como catalizadores.

Entre los catalizadores más eficientes cabe destacar aquellos cuyos soportes nanoestructurados son los fullerenos funcionalizados con tetrametilpiperidinas, que mejoran notablemente sus propiedades y aumentan su reciclabilidad hasta 7 ciclos sin pérdidas de actividad. Los catalizadores derivados de óxido de grafeno, debido a su estructura 2D y a los grupos que contienen oxígeno presentes en su estructura, pueden conducir a un efecto sinérgico que activa el proceso catalítico. Por otra parte el grafeno funcionalizado covalentemente ofrece una amplia variedad de compuestos cuya principal ventaja es la reducida posibilidad de lixiviación de la especie catalítica. En cuanto a la investigación de especies metálicas inmovilizadas sobre el grafeno, y sus derivados en general, se obtienen muy buenos rendimientos en comparación con otros catalizadores heterogéneos, y en muchos casos es posible reutilizarlos hasta 10 ciclos sin pérdidas de actividad. En relación a los derivados de nanotubos debido a la alta estabilidad química y térmica, gran área superficial y alta resistencia a la tracción se presentan como una interesante alternativa en catálisis.

Y por último caben destacar los nanocompuestos de carbono más novedosos, como son los derivados de los nanodiamantes, que dada la inercia de su superficie permiten la libre distribución de especies por la misma; así como los procedentes de la funcionalización de las nanocebollas de carbono, que como consecuencia de sus

curvadas superficies muestran una alta reactividad; y los nanocatalizadores basados en nanocuernos, que por oxidación permiten generar orificios en su superficie lo cual da lugar a innovadoras aplicaciones.

Los resultados obtenidos con estos catalizadores son motivadores para el futuro desarrollo del campo de la catálisis, y esto unido a la reciente puesta a punto de métodos de producción industrial de estos materiales nanoestructurados de carbono, impulsará el uso cada vez más amplio de tales soportes.

Las líneas de investigación más novedosas para desarrollar nuevos catalizadores han sido puesta de manifiesto tras la revisión bibliográfica llevada a cabo. Estos nuevos materiales, se presentan como catalizadores heterogéneos muy innovadores, que aprovechan la interacción entre distintas fases organizadas jerárquicamente para obtener un agregado supramolecular dotado de unas propiedades específicas, a partir de las cuales, se pueden lograr elevados rendimientos en un amplio espectro de transformaciones químicas.

6. BIBLIOGRAFÍA.

- Bahrami K., Kamrani S. N. (2017) Synthesis, characterization and application of graphene palladium porphyrin as a nanocatalyst for the coupling reactions such as: Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck, *Appl. Organomet. Chem.*, 32, pp. 4102.
- Balch A. L., Winkler K. (2016) Two-Component Polymeric Materials of Fullerenes and the Transition Metal Complexes: A Bridge between Metal–Organic Frameworks and Conducting Polymers, *Chem. Rev.*, 116, pp.3812–3882.
- Baleizão C., Gigante B., Garcia H., Corma A. (2004) Vanadyl salen complexes covalently anchored to single-wall carbon nanotubes as heterogeneous catalysts for the cyanosilylation of aldehydes, *J. Catal.*, 221, pp. 77–84.
- Bartelmess J., Frasconi M., Balakrishnan P. B., Signorelli A., Echegoyen L., Pellegrinob T., Giordani S. (2015) Non-covalent functionalization of carbon nano onions with pyrene–BODIPY dyads for biological imaging, *RSC Adv.*, 5, pp. 50253.

- Basu R., Skaggs N., Shalov S., Brereton P. (2017) Evidence of nanodiamond-self-assembly in a liquid crystal, and the consequent impacts on the liquid crystal properties, *AIP ADVANCES*, 7, 075008, pp. 1-8.
- Blanco M., Álvarez P., Blanco C., Jimenez M. V., Fernández-Tornos J., Pérez-Torrente J. J., Oro L. A., Menéndez R. (2013) Graphene–NHC–iridium hybrid catalysts built through–OH covalent linkage, *ACS Catal.*, 3, pp. 1307–1317; Blanco M., Álvarez P., Blanco C., Jimenez M. V., Fernández-Tornos J., Pérez-Torrente J. J., Oro L. A., Menéndez R. (2016) Enhancing the hydrogen transfer catalytic activity of hybrid carbon nanotube-based NHC–iridium catalysts by increasing the oxidation degree of the nanosupport, *Catal. Sci. Technol.*, 6, pp. 5504–5514.
- Blanco M. (2015) Funcionalización covalente de nanotubos de carbono y grafeno para su aplicación en catálisis, *Universidad de Oviedo: Programa de doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales*, Tesis doctoral.
- Blandez J. F., Navalón S, Álvaro M., García H. (2018) N-Hydroxyphthalimide Anchored on Diamond Nanoparticles as a Selective Heterogeneous Metal-free Oxidation Catalyst of Benzylic Hydrocarbons and Cyclic Alkenes by Molecular O₂, *ChemCatChem*, 10, pp. 198–205.
- Brabec C. J., Gowrisanker S., Halls Jonathan J. M., Laird D., Jia S., Williams Shawn P. (2010) Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells, *Adv. Mater.*, 22, 3839–3856; Thompson B. C., Frechet J. M. J. (2008) Polymer-fullerene composite solar cells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, pp. 58–77.
- Calabrese C., Liotta L. F., Carbonell E., Giacalone F., Gruttadauria M., Aprile C. (2017) Imidazolium-Functionalized Carbon Nanohorns for the Conversion of Carbon Dioxide: Unprecedented Increase of Catalytic Activity after Recycling, *ChemSusChem*, 10, pp. 1202–1209.
- Campisciano V., La Parola V., Liotta L. F., Giacalone F., Gruttadauria M. (2015) Supported C₆₀-IL-PdNPs as extremely active nanocatalysts for C–C cross-coupling reactions, *Chem. Eur. J.*, 21, pp. 3327–3334.
- Campisciano V., Gruttadauria M. y Giacalone F. (2019) Modified Nanocarbons for Catalysis, *ChemCatChem*, 11, pp. 90-133.

- Chen Z., Guan Z., Li M., Yang Q., Li C. (2011) Enhancement of the performance of a platinum nanocatalyst confined within carbon nanotubes for asymmetric hydrogenation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, pp. 4913-4917.
- Chronopoulos D. D., Tsakos M., Karousis N., Kokotos C. G., Tagmatarchis N. (2014) Functionalized multi-walled carbon nanotubes in an aldol reaction, *Mater. Lett.*, 137, pp. 343–346.
- Chronopoulos D. D., Kokotos C. G., Karousis N., Kokotos G., Tagmatarchis N. (2015) Functionalized multi-walled carbon nanotubes in an aldol reaction, *Nanoscale*, 7, pp. 2750–2757; Chronopoulos D. D., Kokotos C. G., Karousis N., Kokotos G., Tagmatarchis N. (2015) Effect of hybridization on the value-added activated carbon materials, *Mater. Lett.*, 157, pp. 212–214.
- Cioffi C., Campidelli S., Brunetti F. G., Meneghetti M., Prato M. (2006) Functionalization of carbon nanohorns, *Chem. Commun.*, 2129.
- Colom X., Cañavate J., Lis M. J., Sanjuan G. y Gil I. (2020) Análisis estructural de Óxidos de Grafeno(GO) y Óxidos de Grafeno reducidos (rGO), *Afinidad LXXVII*, 591, pp. 167-174.
- Danilenko V. V. (2004) "Sobre la historia del descubrimiento de la síntesis de nanodiamantes", *Física del Estado Sólido*, 46 (4), pp. 595–599.
- Delgado J. L., Herranz M. A., y Martín N. (2007) Nanoestructuras de carbono: un nuevo desafío científico, *Real Sociedad Española de Química*, 103(4), pp.5-13.
- Didier D., Schulz E. (2013) π -Stacking interactions at the service of [Cu]-bis(oxazoline) recycling, *Tetrahedron Asymmetry*, 24, pp. 769–775.
- Fareghi-Alamdari R., Golestani Zadeh M., Bagheri O. (2016) meso-Tetrakis[4-(methoxycarbonyl)phenyl]porphyrinatopalladium(ii) supported on graphene oxide nanosheets (Pd(II)-TMCP-PP-GO): synthesis and catalytic activity, *RSC Adv.*, 6, pp. 108755–108767.
- Gao Y., Zhou Y. S., Qian M., He X. N., Redepenning J., Goodman P., Li H. M., Jiang L., Lu Y. F., (2013) Chemical activation of carbon nano-onions for high-rate supercapacitor electrodes, *Carbon*, 51, pp. 52–58.
- Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A., Chandra V., Kim N., Kemp K., Hobza P., Zboril R., Kim K. (2012) Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications, *Chemical Reviews*, 112, pp. 6156-6214.

- Georgakilas V., Tiwari J. N., Kemp K. C., Perman J. A., Bourlinos A. B., Kim K. S., Zboril R. (2016) Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications, *Chem. Rev.*, 116, pp. 5464–5519.
- Giacalone F., Martín N. (2006) Fullerene Polymers: Synthesis and Properties, *Chem. Rev.*, 106, pp. 5136–5190.
- Gruttadauria M., Giacalone F., Noto R. (2013) “Release and catch” catalytic systems, *Green Chem.*, 15, pp. 2608–2618.
- Hajipour Abdol R., Khorsandi Z. (2017) Application of Immobilized Proline on CNTs and Proline Ionic Liquid as Novel Organocatalysts in the Synthesis of 2-Amino-4H-pyran Derivatives: A Comparative Study between Their Catalytic Activities, *ChemistrySelect*, 2, pp. 8976–8982.
- Harris P. F. (1999) Carbon nanotubes and Related structures: new materials for the twenty-first century, *Cambridge University Press*, ISBN 0-521-55446-2.
- Herráez A. (2011) Las asombrosas estructuras del carbono: fullerenos, grafenos y nanotubos, *Apuntes de ciencias*, pp. 22-25.
- Herranz M. A., Martín N. (2010) Carbon Nanotubes and Related Structures. Guldi D. M., Martín N. (Eds.): Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications, *Wiley-VCH*, pp. 103–134.
- Hezarkhani Z., Shaabani A. (2016) Palladium (II) tetrasulfophthalocyanine covalently immobilized on keratin protein grafted graphene oxide nanosheets as a new high-performance catalyst for C–C coupling reactions, *RSC Adv.*, 6, pp. 98956–98967.
- Huang F., Liu H., Su D. (2017) Graphitized nanocarbon-supported metal catalysts: synthesis, properties, and applications in heterogeneous catalysis, *Sci. China Mater.*, 60, pp. 1149–1167.
- Iijima S. (1991) Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, pp. 56.
- Itoh T., Danjo H., Sasaki W., Urita K., Bekyarova E., Arai M., Imamoto T., Yudasaka M., Iijima S., Kanoh H., Kaneko K. (2008) Catalytic activities of Pd-tailored single wall carbon nanohorns, *Carbon*, 46, pp. 172–175.
- John J., Gravel E., Hagge A., Li H., Gacoin T., Doris E. (2011) Catalytic Oxidation of Silanes by Carbon Nanotube–Gold Nanohybrids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, pp. 7533–7536.

- Jung S., Seo J., Shin S.K. (2010) Noncovalent binding between fullerenes and protonated porphyrins in the gas phase, *J. Phys. Chem. A*, 114(43), pp.11376.
- Karousis N., Ichihashi T., Yudasaka M., Iijima S., Tagmatarchis N. (2009) Decoration of Carbon Nanohorns with Palladium and Platinum Nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 9, pp. 6047–6054.
- Kim J. Y., Park K., Bae S. Y., Kim G. C., Lee S., Choi H. C. (2011) Preparation, characterization and catalytic properties of Pd-decorated carbon nanotubes possessing different linkers, *J. Mater. Chem.*, 21, pp. 5999–6005.
- Kondo T., Morimura T., Tsujimoto T., Aikawa T., Yuasa M. (2017) Platinum Nanoparticle-embedded Porous Diamond Spherical Particles as an Active and Stable Heterogeneous Catalyst, *Sci. Rep.*, 7, pp. 8651.
- Kumar S., Nehra M., Kedia D., Dilbaghi N., Tankeshwar K., Kim K.H. (2018) Nanodiamonds: Emerging face of future nanotechnology, *Carbon* 143, pp.678-699.
- Lalwani G., Sitharaman B. (2013) Nanobiomateriales multifuncionales basados en fullereno y metalofullereno, *NanoLIFE*, 3, pp. 1342003.
- Lin Y., Su D. (2014) Fabrication of Nitrogen-Modified Annealed Nanodiamond with Improved Catalytic Activity, *ACS Nano*, 8, pp. 7823–7833.
- Liu Y., Vander Wal R. L., Khabashesku V. N. (2007) Functionalization of carbon nanotubes by direct fluorination, *Chem. Mater.*, 19, pp. 778–786.
- Liu G., Wu B., Zhang J., Wang X., Shao M., Wang J. (2009) Controlled reversible immobilization of Ru carbene on single-walled carbon nanotubes: a new strategy for green catalytic systems based on a solvent effect on π - π interaction, *Inorg. Chem.*, 48, pp. 2383–2390.
- Liu Y., Kim D. Y., (2014) Enhancement of capacitance by electrochemical oxidation of nanodiamond derived carbon nano-onions, *Electrochim.*, 139, pp.82– 87.
- Mahyari M., Shaabani A. (2014) Graphene oxide-iron phthalocyanine catalyzed aerobic oxidation of alcohols, *Appl. Catal., A*, 469, pp. 524–531.
- Mann J. A., Dichtel W. R. (2013) Noncovalent Functionalization of Graphene by Molecular and Polymeric Adsorbates, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, pp.2649–2657.
- Manna A. K., Pati S. K. (2013) Computational studies on noncovalent interactions of carbon and boron fullerenes with graphene, *ChemPhysChem* 14(9), pp. 1844.

- Martín N. (2011) Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos, *ARBOR ciencia, pensamiento y cultura*, pp. 115-131, ISSN: 0210-1963.
- Martínez Rodríguez N. (2018) Preparación de Grafeno Funcionalizado. Estudio de sus propiedades, TFG, *Universidad de Jaén*.
- Meijer M. D., Ronde N., Vogt D., van Klink G. P. M., van Koten G. (2001) Methanofullerene-Based Palladium Bis(amino)aryl Complexes and Application in Lewis Acid Catalysis, *Organometallics*, 20, pp. 3993–4000.
- Melchionna M., Marchesan S., Prato M., Fornasiero P. (2015) Carbon nanotubes and catalysis: the many facets of a successful marriage, *Catal. Sci. Technol.*, 5, pp. 3859–3875.
- Mykhailiv O., Zubyk H., Plonska-Brzezinska M. E. (2017) Carbon nano-onions: Unique carbon nanostructures with fascinating properties and their potencial applications, *Inorganica Chimica Acta*, pp. 49-66.
- Mochalin V. N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y. (2011) The properties and applications of nanodiamonds, *Nat. Nanotechnol.*, 7, 11.
- Mountrichas G., Ichihashi T., Pispas S., Yudasaka M., Iijima S., Tagmatarchis N. (2009) Solubilization of carbon nanohorns by block polyelectrolyte wrapping and templated formation of gold nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 113, pp. 5444–5449.
- Nagashima H., Nakaoka A., Tajima S., Saito Y., Itoh K. (1992) Catalytic hydrogenation of olefins and acetylenes over $C_{60}Pd_n$, *Chem. Lett.*, pp.1361–1364.
- Neelkanth M. B. (2017) 30 years of advances in functionalization of carbon nanomaterials for biomedical applications: a practical review, *J. Mater. Res.*, 32(1), pp. 107-127.
- Pagona G., Sandanayaka A., Araki Y., Jing F., Tagmatarchis N., Yudasaka M., Iijima S., Ito O. (2006) Electronic interplay on illuminated aqueous carbon nanohorn– porphyrin ensembles, *J. Phys. Chem. B*, 110, pp. 20729–20732.
- Pagona G., Tagmatarchis N., Fan J., Yudasaka M., Iijima S. (2006) ‘Cone-end functionalization of carbon nanohorns’, *Chem. Mater.*, 18, pp. 3918–3920.
- Pagona G., Maigné A., Jing F., Yudasaka M. (2007) Aqueous carbon nanohorn–pyrene–porphyrin nanoensembles: controlling charge-transfer interactions, *Diamond Relat. Mater.*, 16, pp. 1150–1153.

- Pagona G., Sandanayaka A., Araki Y., Fan J., Tagmatarchis N., Charalambidis G., Coutsolelos A. G., Boitrel B., Yudasaka M., Iijima S., Ito O. (2007) Covalent functionalization of carbon nanohorns with porphyrins: nanohybrid formation and photoinduced electron and energy transfer, *Adv. Funct. Mater.*, 17, pp. 1705–1711.
- Pagona G., Sandanayaka A., Hasobe T., Charalambidis G., Coutsolelos A.G., Yudasaka M., Iijima S., Tagmatarchis N. (2008) Characterization and photoelectrochemical properties of nanostructured thin film composed of carbon nanohorns covalently functionalized with porphyrins, *J. Phys. Chem. C*, 112, pp. 15735–15741.
- Pagona G., Mountrichas G., Rotas G., Karousis N., Pispas S., Tagmatarchis N. (2009) Properties, applications and functionalisation of carbon nanohorns, *Int. J. Nanotechnol.*, Vol. 6, Nos. 1/2, pp. 176-195.
- Palkar A., Melin F., Cardona C. M., Elliott B., Naskar A. K., Edie D. D., Kumbhar A., Echegoyen L. (2007) Reactivity differences between carbon nano onions (CNOs) prepared by different methods, *Chem. Asian J.*, 2, pp.625–633.
- Petsalakis I.D., Pagona G., Theodorakopoulos G., Tagmatarchis N., Yudasaka M., Iijima S. (2006) Unbalanced strain-directed functionalization of carbon nanohorns: A theoretical investigation based on complementary methods, *Chem. Phys. Lett.* 429, pp. 194.
- Plonska-Brzezinska M.E., Brus D.M., Breczko J., Echegoyen L. (2013), Carbon Nano-onions and Biocompatible Polymers for Flavonoid Incorporation, *Chem. Eur. J.*, 19, pp. 5019-5024.
- Plonska-Brzezinska M.E., Palkar A., Winkler K., Echegoyen L. (2010) Electrochemical properties of small carbon nano-onion films, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 13, K35.
- Pourjavadi A., Safaie N., S. H. Hosseini S. H., Bennett C. (2016) Graphene oxide/poly(imidazole/imidazolium) nanocomposite: An effective support for immobilization of large amounts of Pd nanoparticles, *J. Ind. Eng. Chem.*, 38, pp. 82–92.
- Queffelec C., Schlindwein S. H., Gudat D., Silvestre V., RodriguezZubiri M., Fayon F., Bujoli B., Wang Q., Boukherroub R., Szunerits S. (2017)

Wilkinson-Type Immobilized Catalyst on Diamond Nanoparticles for Alkene Reduction, *ChemCatChem*, 9, pp. 432–439.

- Reddy B.K., Gadekar S.C., Anand V.G. (2015) Non-covalent composites of antiaromatic isophlorin–fullerene, *Chem. Commun.*, 51(39), pp. 8276.
- Reich S., Thomsen C., Maultzsch J. (2007) Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties, *Wiley-VCH*; Guldi D. M., Martin N. (2010) Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications, *Wiley-VCH*.
- Reina G., Zhao L., Bianco A., Komatsu N. (2019) Chemical Functionalization of Nanodiamonds: Opportunities and Challenges Ahead, *Angewandte Chemie International Edition*, 58 (50), pp. 17918-17929.
- Ribeiro A. P. C., Martins L. M. D. R. S., Carabineiro S. A. C., Buijnsters J. G., Figueiredo J. L., Pombeiro A. J. L. (2018) Heterogenized C-Scorpionate Iron(II) Complex on Nanostructured Carbon Materials as Recyclable Catalysts for Microwave-Assisted Oxidation Reactions, *ChemCatChem*, 10, pp.1821–1828.
- Rozada-Rodríguez R. (2014) Grafenos procesables en fase líquida con características optimizadas mediante el control microscópico de su estructura. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo.
- Sabater S., Mata J. A., Peris E. (2013) Hydrodefluorination of carbon–fluorine bonds by the synergistic action of a ruthenium–palladium catalyst, *Nat. Commun.*, 4, pp. 2553.
- Sandanayaka A., Pagona G., Fan J., Tagmatarchis N., Yudasaka M., Iijima S., Araki Y., Ito O. (2007) Photoinduced electron-transfer processes of carbon nanohorns with covalently linked pyrene chromophores: charge-separation and electron-migration systems., *J. Mater. Chem.*, 17, pp. 2540–2546.
- Sasaki S. V. B., Sasaki T., Harada K., Nishio-Hamane D., Bhanage B. M. (2016) Hybrid Amine-Functionalized Graphene Oxide as a Robust Bifunctional Catalyst for Atmospheric Pressure Fixation of Carbon Dioxide using Cyclic Carbonates, *ChemSusChem*, 9, pp. 644–650.
- Serban B.C., Bumbac M., Buiu O., Cobianu C., Brezeanu M., Nicolescu C. (2018) Carbon nanohorns and their nanocomposites: synthesis, properties and applications, *Annals of the Academy of Romanian Scientists. Series on Science and Technology of Information*, 11(2), pp. 5-22, ISSN 2066-8562.

- Shevchenko V., Madison A.E., Yur'ev G.S. (2006) Structure of nanodiamonds, *Glass Physics and Chemistry*, 32, pp. 261-266.
- Shuai C., Li Y., Wang G., Yang W., Peng S., Feng P. (2019) Surface modification of nanodiamonds toward the dispersion of reinforced phase in poly-lactic acid scaffolds, *Int. J. Biol. Macromol.*, 126, pp. 1116–1124.
- Sullivan J. A., Flanagan K. A., Hain H. (2009) Ligand Effect in Recycled CNT-Pd Heterogeneous Catalyst for Decarboxylative Coupling Reactions, *Catal. Today*, 145, pp. 108–113.
- Sun Y. B., Cao C. Y., Yang S. L., Huang P. P., Wang C. R., Song W. G. (2014) C₆₀ fullerene as an active and stable catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides, *Chem. Commun.*, 50, pp. 10307–10310.
- Tagmatarchis N., Maigné A., Yudasaka M., Iijima S. (2006) Functionalization of Carbon Nanohorns with Azomethine Ylides: Towards Solubility Enhancement and Electron-Transfer Processes, *Small*, 2, pp. 490.
- Tanhaei M., Mahjoub A., Nejat R. (2018) Three-Dimensional Graphene–Magnetic Palladium Nanohybrid: A Highly Efficient and Reusable Catalyst for Promoting Organic Reactions, *Catal. Lett.*, 148, pp. 1549-1561;
- Lakshminarayana B., Chakraborty J., Satyanarayana G., Subrahmanyam C. (2018) Recyclable Pd/CuFe₂O₄ nanowires: a highly active catalyst for C–C couplings and synthesis of benzofuran derivatives, *RSC Adv.*, 8, pp.21030–21039.
- Tascón J. (2007) Materiales de carbono: estructuras y formas, *Óptica pura y aplicada*, 40(2), pp. 149-159.
- Treacy M. J., Ebbesen T. W., Gibson J. M. (1996) Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature*, 381, pp. 678–80.
- Ugarte D. (1992) Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation, *Nature*, 359, pp. 707.
- Velásquez J. D., Tomczykowa M., Plonska-Brzezinska M. E., Chaur M. N. (2020) Evaluation of the Covalent Functionalization of Carbon Nano-Onions with Pyrene Moieties for Supercapacitor Applications, *Materials*, 13, 1141, pp. 4.
- Veisi H., Masti R., Kordestani D., Safaei M., Sahin O. (2014) Functionalization of fullerene (C₆₀) with metformine to immobilized palladium as a novel

heterogeneous and reusable nanocatalyst in the Suzuki–Miyaura coupling reaction at room temperature, *J. Mol. Catal. A*, 385, pp. 61–67.

- Vidal S., Marco-Martinez J., Filippone S., Martin N. (2017) Fullerenes for catalysis: metallofullerenes in hydrogen transfer reactions, *Chem. Commun.*, 53, pp. 4842–4844.
- Xing L., Du F., Liang J.J., Chen Y.-S., Zhou Q.L. (2007) Preparation of Pt/SWNTs for heterogeneous asymmetric hydrogenation of ethyl pyruvate, *J. Mol. Catal. A*, 276, pp. 191–196.
- Yongbin S., Changyan C., Fang W., Peipei H., Shuliang Y., Weiguo S. (2016) Nanocarbon-based TEMPO as stable heterogeneous catalysts for partial oxidation of alcohols, *Sci. Bull.*, 61, pp. 772.
- Zeiger M., Jäckel N., Mochalin V.N., Presser V. (2016) Review: carbon onions for electrochemical energy storage, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, pp.3172-3196.
- Zhang M., Yudasaka M., Ajima K., Miyawaki J., Iijima S. (2007) Light-assisted oxidation of single-wall carbon nanohorns for abundant creation of oxygenated groups that enable chemical modifications with proteins to enhance biocompatibility, *ACS Nano*, 1(4), pp. 265-272.
- Zhang F., Jiang H., Wu X., Mao Z., Li H. (2015) Organoamine-functionalized graphene oxide as a bifunctional carbocatalyst with remarkable acceleration in a one-pot multistep reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, pp.1669–1677; (2014) Amine-functionalized GO as an active and reusable acid–base bifunctional catalyst for one-pot cascade reactions, *ACS Catal.*, 4, pp. 394–401.
- Zhou L., Gao C., Zhu D., Xu W., Chen F.F., Palkar A., Echegoyen L., Kong E. (2009) Facile functionalization of multilayer fullerenes (carbon nano-onions) by nitrene chemistry and “grafting from” strategy, *Chem. Eur. J.*, 15, pp. 1389–1396.
- Zhu J., Kase D., Shiba K., Kasuya D., Yudasaka M., Iijima S. (2003) ‘Binary nanomaterials based on nanocarbons: a case for probing carbon nanohorns’ biorecognition properties’, *Nano Lett.*, Vol. 3, pp.1033–1036.
- Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Won Suk J., Potts J.R., Ruoff R.S. (2010) Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Advanced materials*, 22, pp. 3906-3924.