



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE CARBONO. APLICACIONES CATALÍTICAS

Alumno: Alejandro Liébana Ortega

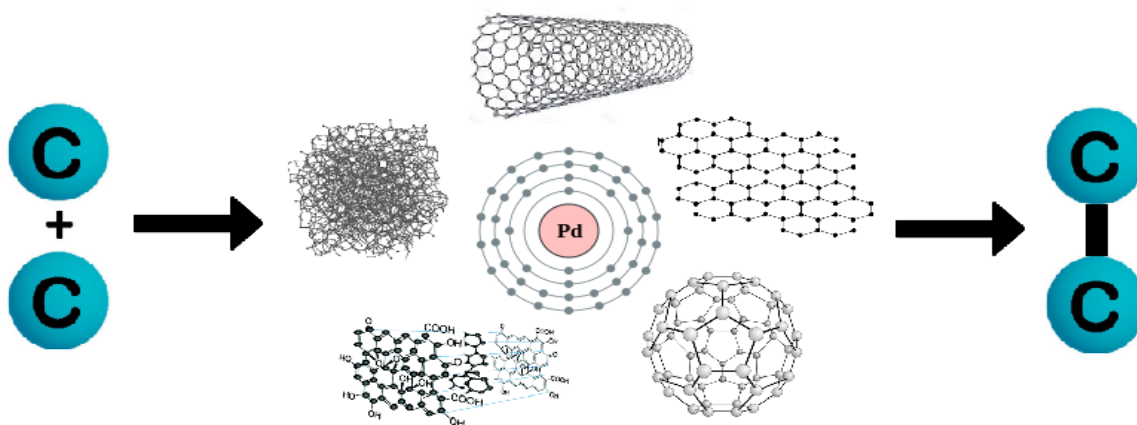
Junio, 2020



UNIVERSIDAD DE JÁEN
FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

Grado en Química
Trabajo Fin de Grado

**MATERIALES NANOESTRUCTURADOS
DE CARBONO. APLICACIONES
CATALÍTICAS**



Alejandro Liébana Ortega

Junio, 2020

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. ANTECEDENTES.....	3
3.1. Tipos, estructuras y propiedades de materiales nanoestructurados de carbono.....	3
3.1.1. <i>Carbón activo</i>	4
3.1.2. <i>Nanotubos de carbono</i>	7
3.1.3. <i>Grafeno</i>	10
3.1.4. <i>Fullerenos</i>	12
3.1.5. <i>Carbon quantum dots</i>	13
3.2. Funcionalización de materiales nanoestructurados de carbono.....	15
3.2.1. <i>Funcionalización covalente</i>	16
3.2.2. <i>Funcionalización no covalente</i>	17
3.3. Obtención de nanopartículas (NPs) de Paladio soportadas en materiales nanoestructurados de carbono para obtención de catalizadores heterogéneos de paladio.....	18
3.4. Descripción de las reacciones objeto de este TFG.....	21
3.4.1. <i>Reacción de Suzuki</i>	21
3.4.2. <i>Reacción de Sonogashira</i>	23
4. REVISIÓN DE LAS APLICACIONES CATALÍTICAS EN REACCIONES DE SUZUKI Y SONOGASHIRA EN FUNCIÓN DE LA NATURALEZA DEL SOPORTE NANOESTRUCTURADO DE CARBONO.....	24
4.1. Carbón activo.....	26
4.2. Nanotubos de carbono.....	27
4.3. Grafeno.....	31
4.4. Fullerenos.....	34
4.5. Carbon quantum dots.....	37
5. CONCLUSIONES.....	40
6. BIBLIOGRAFÍA.....	41

RESUMEN

En este trabajo, se han estudiado las reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki y Sonogashira, por sus grandes aportaciones al mundo de la ciencia y la investigación. Para ello, hemos seguido estas reacciones a través del catalizador, este tiene la peculiaridad de que es un catalizador de Pd, el cual está soportado sobre materiales nanoestructurados de carbono funcionalizados, como, carbón activo, nanotubos de carbono, grafeno, fullerenos, y carbon quantum dots. Dada la importancia del catalizador en este tipo de reacciones, se ha dedicado parte de este trabajo al estudio de los materiales carbonosos en los que se soporta, a la funcionalización, tanto covalente como no covalente de dicho material y a la formación de nanopartículas de paladio (NPs Pd), parte esencial de estos catalizadores. Finalmente, se presenta una revisión de los últimos avances en las reacciones de Suzuki y Sonogashira que se ha ido abordando en función de la naturaleza del soporte carbonoso nanoestructurado utilizado.

Palabras clave: material nanoestructurado de carbono, carbón activo, nanotubos de carbono, fullerenos, carbón quantum dots, funcionalización covalente, funcionalización no covalente, nanopartículas de paladio, reacción de Suzuki, reacción de Sonogashira.

ABSTRACT

In this project, the cross coupling reactions of Suzuki and Sonogashira have been studied, due to their great contributions to the world of science and research. For this, we have followed these reactions through the catalyst; it has the peculiarity that it is a Pd catalyst, which has been supported on functionalized carbon nanostructured materials, such as activated carbon, carbon nanotubes, graphene, fullerenes, and carbon quantum dots. Given the importance of the catalyst in this type of reactions, we have dedicated part of this work to the study of the carbonaceous materials on which it is supported, the covalent and non-covalent functionalization of said material, and the formation of palladium nanoparticles (Pd NPs), an essential part of these catalysts. Finally, a review of the latest advances in the reactions of Suzuki and Sonogashira is presented, which has been addressed depending on the nature of the carbonaceous nanostructured support used.

Key words: carbon nanostructured material, activated carbon, carbon nanotubes, fullerenes, carbon quantum dots, covalent functionalization, non-covalent functionalization, palladium nanoparticles, Suzuki reaction, Sonogashira reaction

1. INTRODUCCIÓN

“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. Desde el descubrimiento en 1981 del microscopio de efecto túnel por Binnig y Rohrer (premios Nobel de Física en 1986), es posible no sólo ver, sino, también, manipular y controlar la materia a escala atómica, acercándonos de este modo a un mejor conocimiento del mundo natural” (Rubio-Bollinger y col., 2000; Delgado y col., 2007). El descubrimiento de los fullerenos por Curl, Kroto y Smalley (premios Nobel de Química en 1996) representa otro de los grandes logros en el desarrollo de la nanociencia. Resulta fascinante cómo a raíz de un descubrimiento tan fortuito como fue el del fullereno C₆₀ (mientras simulaban condiciones de nucleación del polvo interestelar mediante descarga en un arco eléctrico formado por dos electrodos de carbono en atmósfera de un gas noble) (Heath y col., 1987), la química y la ciencia en general cambiaron para centrarse en el estudio de estas nanoestructuras que se convirtieron en un campo de investigación muy importante en la última década, lo que ha llevado al descubrimiento de numerosas y nuevas formas alotrópicas de carbono con fascinantes geometrías y propiedades (Delgado y col., 2007).

Por otra parte, como ya sabemos, los enlaces carbono-carbono son la columna vertebral de la química orgánica, y por ende de numerosas reacciones químicas, además de un requisito esencial para la vida en la tierra. Durante la historia, el estudio de reacciones por enlaces de carbono ha ido cambiando variablemente debido a los descubrimientos tan novedosos tales como la química de los metales de transición en la década de los 60's. Estos tienen una habilidad especial para activar varios componentes orgánicos y como resultado, son capaces de catalizar la formación de nuevos enlaces.

Cabría destacar al Paladio en numerosas transformaciones orgánicas por su reactividad y selectividad, como las de enlaces C-N, C-O (Savastano y col., 2019) y especialmente en reacciones de acoplamiento carbono-carbono (C - C), tales como las de: Suzuki, Sonogashira, Negishi, Stille, Glaser, Hiyama, Heck, Fukuyama, Tsuji-Trost o Liebeskind-Srogle (Bej y col., 2016; Taladriz-

Blanco y col., 2013; García-Suárez y col., 2013; Molnár, 2013). Aunque en un principio se usaba más la catálisis homogénea, los estudios recientes se han enfocado hacia la catálisis heterogénea y en especial aquella que utiliza paladio, pues ofrece soluciones más prácticas, en términos de facilidad de recuperación del mismo, reutilización y por supuesto, en cuanto a viabilidad económica, resulta más ventajosa si la comparamos con las costosas reacciones homogéneas que además mantienen impurezas en las mezclas finales (Johansson Seechurn y col., 2012).

En los últimos años, se han estado empleando catalizadores heterogéneos de paladio soportados sobre algunos sólidos como polímeros, nanopartículas magnéticas, sílice, polisacáridos, etc., sin embargo, de entre todos los materiales empleados para la preparación de catalizadores heterogéneos los de base carbonosa se consideran excelentes para la estabilización de especies de paladio (Gholinejad y col., 2019).

En este trabajo, se quiere proporcionar una visión general sobre algunas de las reacciones de Suzuki y Sonogashira más novedosas, en las que se han utilizado catalizadores basados en nanopartículas de paladio estabilizadas en materiales nanoestructurados de carbono. Por lo tanto, el desarrollo de este trabajo será el siguiente:

- i. En primer lugar, se hará un estudio del material nanoestructurado de carbono que se utilizará como base del catalizador de paladio.
- ii. En segundo lugar, se revisará la funcionalización covalente y no covalente en materiales nanoestructurados de carbono, herramienta indispensable para introducir puntos de anclaje bien distribuidos para la posterior fijación de las nanopartículas de paladio.
- iii. En tercer lugar, se describirá como se obtienen las nanopartículas de paladio.
- iv. En cuarto lugar, se estudiarán a fondo algunas de las reacciones de acoplamiento C-C que serán objeto de este TFG.
- v. Por último, se hará una revisión de los catalizadores más usados recientemente, en las reacciones de Suzuki y Sonogashira.

2. OBJETIVOS

En este Trabajo de Fin de Grado, en primer lugar, se quiere dar una visión general sobre los principales materiales nanoestructurados de carbono, tales como: carbón activo, nanotubos de carbono, grafeno, fullerenos y carbon quantum dots. Se expondrán los descubrimientos de los mismos, diferentes métodos de síntesis, estructura, tipos, propiedades y aplicaciones de todos ellos. Con todo esto se pretende reconocer a estos materiales como soportes adecuados para la obtención de catalizadores heterogéneos.

A continuación, se pasará a describir la funcionalización covalente y no covalente de los mismos, para obtener derivados con propiedades mejoradas, como los materiales nanoestructurados de carbono funcionalizados con paladio, objeto de este TFG, y utilizados como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C.

Seguidamente, se estudiarán los métodos de obtención de nanopartículas metálicas de paladio, como parte esencial de los catalizadores heterogéneos de paladio.

Posteriormente, se describirán las reacciones de acoplamiento carbono-carbono de Suzuki y Sonogashira, elegidas por poseer aplicaciones muy novedosas y útiles para los científicos, hoy día y por lo tanto para la sociedad.

Por último, se realizará una revisión de la actuación, en las reacciones anteriormente mencionadas, de los catalizadores heterogéneos de paladio.

3. ANTECEDENTES

3.1. Tipos, estructuras y propiedades de materiales nanoestructurados de carbono

El carbono es el elemento más importante para la vida, es capaz de unirse con una gran cantidad de átomos distintos para formar moléculas, materiales y estructuras, grandes, complejas y con propiedades muy interesantes. Además, forma numerosos alótropos los cuáles se han ido descubriendo y estudiando a lo largo de la historia debido a sus increíbles propiedades, los principales son: diamante, grafito, grafeno, fullereno, nanotubos, quantum dots, etc. (Figura 1). Pueden clasificarse de varias

maneras, por ejemplo, según su disposición espacial; tridimensionales: grafito y diamante (primer y segundo alótropos más estables); bidimensionales: grafeno; monodimensionales: nanotubos de carbono; y cerodimensionales: fullerenos y quantum dots. (Martínez Rodríguez, 2018)

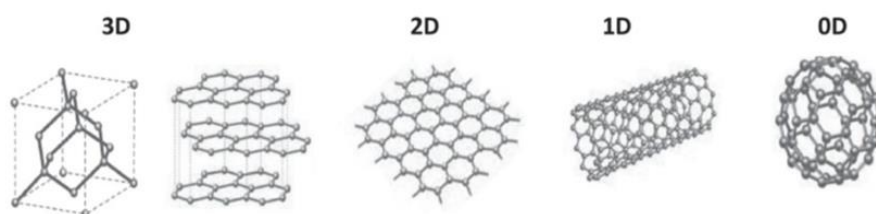


Figura 1. Estructura de diferentes alótropos del carbono, de izquierda a derecha: Diamante, Grafito, Grafeno, Nanotubos de carbono y Fullerenos.

El escenario de las nanoestructuras de carbono cambió drásticamente con el descubrimiento de los fullerenos en los años 60, seguidos en orden cronológico, por los nanotubos de carbono, y más recientemente, por el grafeno. Actualmente se conocen un número muy superior de “nanoformas” de carbono, tales como “fullerenos endoédricos”, “nanocuernos y nanocebollas de carbono”, “nanotorus”, “nanovasos”, “nanocapullos”, y un largo etcétera de estructuras, generando un primer problema a nivel taxonómico; pues, ¿se deben considerar nuevos alótropos de carbono? o ¿deberían considerarse como fullerenos y/o grafenos, ya que están constituidos en parte por ellos? Estudiemos las características de algunos de ellos (Martín, 2011).

3.1.1. Carbón activo

El origen del carbón activo está asociado con el antiguo Egipto, en torno al 1500 a.C., utilizado para purificar el agua y con propósitos medicinales. Aunque no fue hasta 1773 cuando se descubrió su capacidad adsorbente. Más tarde, la primera aplicación fue en 1862 cuando se usó para purificar agua potable, y posteriormente en 1865, se estudió la adsorción de gases en carbón activo, y fue en 1900 cuando se preparó carbón activo usando la oxidación selectiva del dióxido de carbono a alta temperatura. El carbón activo fue capitalizado durante la primera guerra mundial (1914-1918), para su uso como filtro en máscaras de gas ([1]; (Leimkuehler, 2010)). Más tarde, otras plantas emergieron para producir carbón activo para procesos de tratamiento de aguas

residuales, y para su uso entre 1939 y 1945, durante la segunda guerra mundial [1]. Hoy día tiene multitud de aplicaciones en prácticamente todas las ramas de la ciencia e industria.

La síntesis del carbón activo se clasifica en cuatro métodos principales: activación química, activación física, siendo estas las más importantes, pirolisis y carbonización más activación térmica o por vapor (Bae y col., 2014; Ioannidou y col., 2007; Zhu y col., 2009; Bansal y col., 1988). La activación física incluye carbonización y activación con vapor y dióxido de carbono como reactivos más usados. La activación química implica un único paso con reactivos químicos como hidróxido de potasio, ácido fosfórico o cloruro de zinc a temperatura ambiente. El hecho de que aparezcan impurezas como Zn y P en el producto final de carbón activo, supone un incremento en el coste de operación. Para la preparación de carbón activo, la materia prima debe ser rica en C, de bajo-coste y bajo contenido inorgánico (Bae y col., 2014; Ioannidou y col., 2007; Prahas y col., 2008). La mayoría son subproductos agrícolas, industriales, forestales o biomasa, que se caracterizan por su renovabilidad y abundancia, algunos ejemplos serían: serrín, mazorcas de maíz, sandía, tallos de tabaco, cáscaras de: avellana, plátano, coco, nuez, arroz, habas, guisantes, etc. (Kini y col., 2015; Jonglertjunya, 2008; Banerjee y col., 2012; Ioannidou y col., 2007). También, productos no agrícolas, como ruedas de neumáticos (Behnamfard y col., 2013). La capacidad adsorbente del carbón activo depende de la estructura de la materia prima y de su proceso de producción.

La estructura porosa del carbón activo se forma durante la carbonización, es altamente desordenada (Bubanale y col., 2017), su alta capacidad de adsorción principalmente depende de las características de los poros como el volumen, tamaño, distribución, y área superficial que puede alcanzar más de 1000 metros cuadrados por gramo en poros (Bansal y col. 1988; Tadda y col., 2016). Los poros abarcan órdenes desde el nanómetro, hasta miles de nanómetros y se clasifican según su anchura (Tabla 1), la cual es la distancia entre las paredes de un poro con forma de grieta o el radio de un poro cilíndrico. La clasificación convencional fue propuesta por Dubinin (Dubinin, 1960) y a día de hoy es la oficialmente adoptada por la IUPAC. La distribución según tamaño de los poros se muestra en la Figura 2.

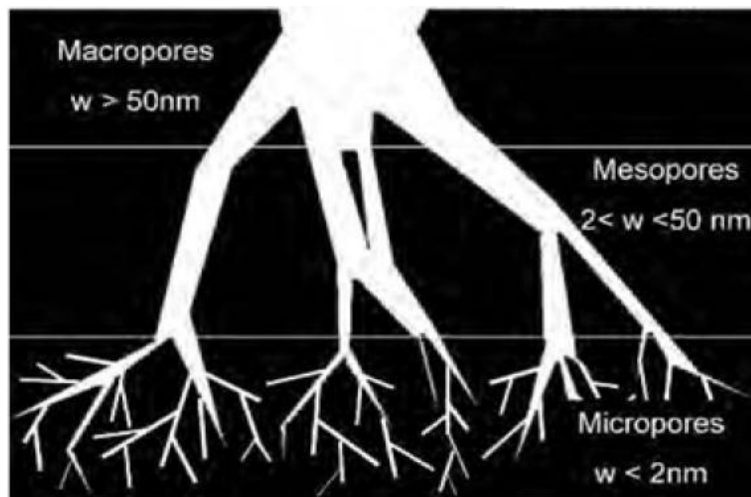


Figura 2: Representación gráfica de la distribución según tamaño de los poros en un carbón activo

Tipo de poro	Anchura
Microporo	Menor a 2 nm
Mesoporo	Entre 2 y 50 nm
Macroporo	Mayor a 50 nm

Tabla 1: Clasificación de poros en función de la anchura del poro

La estructura microcristalina del carbón activo se desarrolla durante la carbonización, siendo diferente a la del grafito en lo referente al espaciado entre capas, 0.335 nm en el grafito y de 0.34 a 0.35 nm en el carbón activo. Basándonos en su habilidad para grafitizarse, se puede clasificar en grafitizable y no grafitizable. El primero contiene un número de capas de grafeno ordenadas paralelamente, es más frágil debido a los débiles entrecruzamientos entre los microcristales vecinos y tiene un menor desarrollo de estructura porosa. El segundo es duro debido a los fuertes entrecruzamientos entre cristales y muestran un buen desarrollo estructural poroso (Jenkins y col., 1976; Bansal y col. 1988). Además, podemos encontrarlo de varias formas como en polvo, granular o en bolitas. (M. A. y col., 2014). Aunque hay otras que atraen mucho a los investigadores, como fibras, que se obtienen principalmente de “breas” de petróleo, fieltro y ropa (Boopathy y col., 2013).

En cuanto a las propiedades, cabría destacar su capacidad adsorbente debido a su gran área superficial y porosidad, directamente relacionadas con su estructura. Debido a su simplicidad de diseño, fácil operación, selectividad

frente a ciertas sustancias, así como su uso sencillo en medio líquido o sólido, se utiliza en prácticamente todos los campos de la química, la ciencia en general, e industria, como por ejemplo en petroleras, plantas fertilizantes, nuclear, farmacéutica, cosmética, textil, automovilística, etc. (Ioannidou y col., 2007). Algunas de sus aplicaciones serían: tratamiento de aguas potables, residuales, industriales y subterráneas, purificador de aire, separador de gases en tubos de escape y depósitos de gasolina, recuperación de disolventes, eliminación de tintes y colorantes en industria, adsorción de contaminantes medioambientales (Ioannidou y col., 2007; Choi y col., 2005), catalizador o soporte de catalizadores, eliminación de iones metálicos de mercurio, cadmio y plomo en aguas, en productos farmacéuticos, alimenticios y hasta en plantas nucleares (Bubanale y col., 2017).

3.1.2. Nanotubos de carbono

Fueron descubiertos por el físico de origen japonés Sumio Iijima, en 1991, cuando observó en el microscopio electrónico moléculas de hollín con forma de cilindro, formadas utilizando descargas de arco eléctrico sobre grafito. Los principales métodos de síntesis se basan en el arco eléctrico, ablación láser y deposición química en fase gaseosa (Iijima, 1991).

Este alótropo del carbono tiene estructura tubular cilíndrica, cuyo diámetro es del orden del nanómetro y sus longitudes varían desde las micras hasta incluso algunos centímetros, sus átomos de carbono poseen una hibridación intermedia entre sp^3 y sp^2 . Se asemejaría a una única lámina de grafeno enrollada (Iijima, 1991). Se presentan normalmente formando racimos o paquetes de diferente diámetro, por lo que cada uno posee dimensiones distintas, y casi todos presentan defectos tanto en los extremos como en las paredes. Estos defectos pueden ser de tres tipos (Figura 3), Tipo A: presencia de anillos penta o heptagonales, produciendo curvaturas cóncavas o convexas en el nanotubo; Tipo B: átomos con hibridación sp^3 , por lo que tendrían un cuarto enlace hacia el exterior del tubo; y Tipo C: extremos abiertos, producidos por condiciones oxidantes fuertes en la purificación, con lo que aparecerían grupos carboxílicos tanto en las paredes como en los extremos (Ausman y col., 2000).

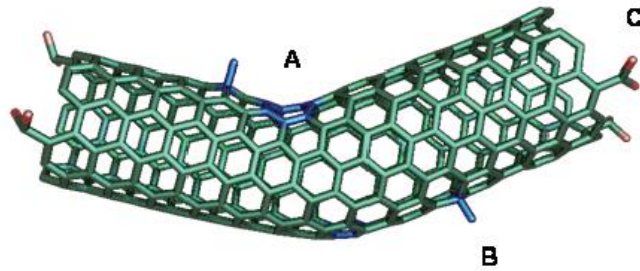


Figura 3. Representación esquemática de un nanotubo de carbono (NTCs) en la que se muestran los diferentes tipos de defectos que puede presentar en su estructura.

Los nanotubos pueden clasificarse de diferentes maneras, según se atiende a unas características u otras, si los clasificamos por su forma (Figura 4), nos encontramos con forma de cuencos apilados (A), punta o nanocuernos (B), o de tipo toroidal (C).

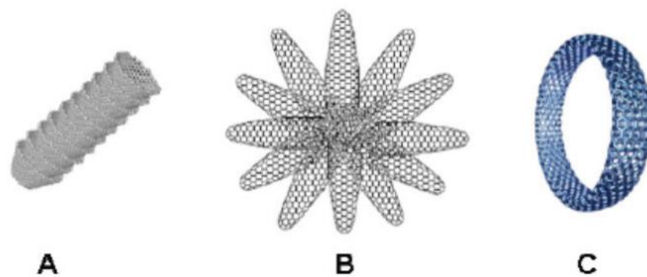


Figura 4. Representaciones idealizadas de nanotubos de carbono

Si los clasificamos atendiendo al número de capas que lo conforman:

- a) Nanotubos de pared simple (SWCNTs): Serían los más sencillos, constituidos por una lámina de grafeno enrollada en forma cilíndrica. Poseen diámetros de entre 0.7 y 3 nm (Iijima y col., 1993). Existen a su vez tres tipos de SWCNTs, según se enrolle: los de tipo butaca, de carácter metálico y aquiral; los de tipo quiral, de carácter semiconductor; y los de tipo zigzag de carácter aquiral (Figura 5) (Delgado y col., 2007).



Figura 5. Representación idealizada de los tipos de SWCNTs, sin defectos y con los extremos abiertos.

- b) Nanotubos de pared múltiple (MWCNTs): Están formados por SWCNTs, estructurados concéntricamente (Jiménez Rodríguez y col., 2016) (Figura 6). Normalmente están cerrados por uno de sus extremos, el número de SWCNTs que suelen componerlos varía de 2 a 50. Los diámetros van desde 2 a 10 nm el interno y de 15 a 30 el externo.

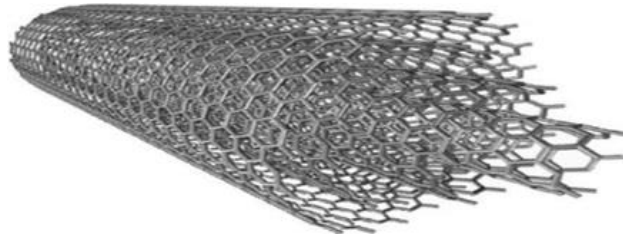


Figura 6. Estructura de un nanotubo multicapa (MWCNTs)

Debido a su característica estructura, este alótropo nos ofrece un gran abanico de posibilidades para llevar a cabo su funcionalización, esta permite incorporar fragmentos orgánicos que contribuyen al aumento de su solubilidad, pues no son solubles en disolventes orgánicos, pero se ha conseguido formar dispersiones de SWCNTs en medios muy polares (Ausman y col., 2000). Los nanotubos pueden ser modificados químicamente de varias formas: i) funcionalización en los defectos, ii) uniones de tipo covalente sobre la pared, iii) interacciones no covalentes, e iv) inclusión endoédrica.

Al ser estructuras “derivadas” de grafeno presentan propiedades muy interesantes, por ejemplo, electrónicas: son buenos conductores pues cada átomo de carbono tiene un electrón deslocalizado, esta propiedad puede verse alterada debido a impurezas y/o distorsiones en su estructura y según sea esta, pueden ser conductores o semiconductores, e incluso mostrar su conductividad en varias dimensiones (Bockrath y col., 1997; Hahm y col., 2011; Schonenberger y col., 1999). Además, se trata de un material muy ligero, pero seis veces más resistente que el acero, esto es debido a la hibridación de sus átomos (Demczyk y col., 2002). Se ha demostrado teóricamente que muchas de sus propiedades dependen directamente de su diámetro y de su estructura (Hernández y col., 1998). En cuanto a sus propiedades térmicas, como su conductividad calorífica, puede llegar a alcanzar valores de 6000 W/mK, es decir más del doble del valor del diamante (Thostenson y col., 2005), o 15 veces superior a valores del cobre o la plata [2].

Esto hace que sea un material idóneo para distintas aplicaciones tecnológicas como baterías, transductores electroquímicos y sensores.

3.1.3. Grafeno

Los científicos Andréy Gueim y Konstantín Novoselov recibieron el Premio Nobel de la Física en 2010 por sus descubrimientos acerca de este material (Novoselov y col., 2004). Ellos obtuvieron la primera muestra de grafeno a partir de grafito mediante un proceso de exfoliación mecánica, es decir, depositaron cinta adhesiva en una muestra de grafito, obteniéndose así la primera lámina de grafeno (Vergano, 2010).

En la actualidad, la obtención de estas estructuras puede acometerse a través de dos estrategias diferentes: i) mediante la síntesis química. Utilizando complicados procedimientos experimentales, con bajos rendimientos de obtención en los productos finales, para ello hay varios métodos como: apertura de nanotubos y nanofibras, descomposición térmica de carburo de silicio o CVD (Chemical Vapor Deposition) (Novoselov y col., 2004; Wu y col., 2007). ii) A partir del grafito, mediante exfoliación por medios químicos o mecánicos para obtener láminas de grafeno o de óxido de grafeno. Sin embargo, la obtención de grafenos está limitada por la alta energía de cohesión del grafito. Para vencer esta elevada energía de cohesión se han desarrollado varias estrategias y es un campo que se está estudiando actualmente (Wu y col., 2007; Niyogi y col., 2006).

El grafeno, presenta una red ligeramente plana con ondulaciones (Figura 7) formada por átomos de carbono unidos covalentemente e hibridación sp^2 , formando anillos hexagonales, y de un átomo de espesor, es decir escala nanométrica. Es el alótropo de carbono más importante, pues a partir de él se pueden formar el resto (Figura 8). Si se le envuelve esféricamente, obtenemos fullerenos; cilíndricamente, obtenemos nanotubos y si lo superponemos en capas, obtenemos grafito. El grafeno se compone de 1 a 10 capas una encima de la otra, y debido a esto se puede clasificar según tenga 1 (monocapa), 2 (bicapa) o de 3 a 10 capas (multicapa). Debido a esto tiene propiedades comunes para todos los tipos y otras variarán según su estructura (Geim y col., 2007).

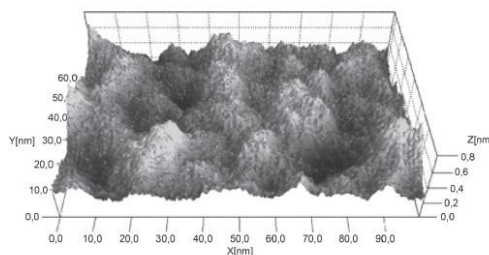


Figura 7. Imagen en tres dimensiones obtenida por microscopia de efecto túnel de una monocapa de Grafeno.

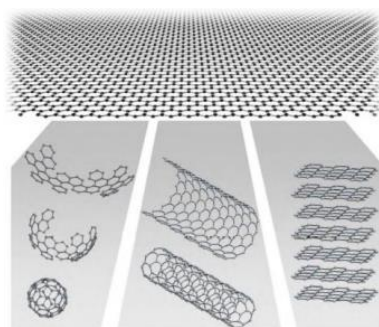


Figura 8. El grafeno como base del resto de alótropos de carbono

Entre las propiedades más interesantes del grafeno, cabe destacar su permeabilidad al paso del agua, pero no al paso de pequeños elementos (Alcoeda y col., 2013). Por otra parte, al no presentar prácticamente defectos en su red estructural, es capaz de estirarse de forma reversible hasta tres veces más que otros sólidos (Frank y col., 2007). Otras propiedades interesantes son su gran resistencia a la tracción, lo que le hace muy útil como elemento de refuerzo en polímeros, y como componente de dispositivos resistente a las caídas y deformaciones (Vedala y col., 2011); su gran capacidad de absorción de la luz, por lo que resulta muy adecuado para desarrollar dispositivos ópticos y optoelectrónicos (Low y col., 2013); su elevada conductividad eléctrica debido a la deslocalización electrónica de ese electrón de valencia de todos los átomos de carbono de su estructura. Las impurezas y defectos afectan a esta propiedad (Novoselov y col., 2004). Su elevada conductividad térmica, con un valor el doble que el del diamante, le hace perfecto para dispositivos electrónicos (Pop y col., 2005). Por último, su baja reactividad puede modificarse funcionalizando su superficie, lo que le permite actuar como catalizador y aumentar sus aplicaciones (Rafiee y col., 2010; Balandin y col., 2008).

3.1.4. Fullerenos

Los fullerenos fueron descubiertos por Harold Kroto, Robert Curl y Richard Smalley en 1985 lo que les otorgó el premio Nobel de Química en 1996 (García Borrás y col., 2014). En general los fullerenos han atraído mucho interés en los últimos años por sus propiedades inusuales. Su relativamente alta temperatura crítica (T_c), relacionada con la superconductividad (33K), es de gran interés en el campo de la física (Dresselhaus y col., 1993). Para los químicos por la gran cantidad de nuevos compuestos que se pueden formar a partir de ellos (W. de Silva y col., 2014). Para los geólogos por la shungite, un depósito mineral que contiene una alta concentración de fullerenos. Y para los investigadores de materiales, en general, representan una gran fuente de nanoestructuras cuyas propiedades pueden variarse en función del dopaje (Dresselhaus y col., 1993; Yan y col., 2018).

Los fullerenos han sido mayoritariamente sintetizados por técnicas de deposición laminar a alto vacío (Mitsari y col., 2015), y a partir de compuestos aromáticos (Otero y col., 2008). Se almacena normalmente en oscuridad, además, se descomponen con la exposición al aire, y únicamente se puede trabajar con ellos bajo atmósfera inerte y vacío, a menudo son necesarias mediciones in situ de muestras recientemente depositadas. La funcionalización puede prevenir la fotooxidación (Mitsari y col., 2015).

Kroto y colaboradores a mediados de los años 80 establecieron la estabilidad de la molécula C_{60} , primer fullereno descubierto, que consta de 12 pentágonos y 20 hexágonos (Figura 9) (Kroto y col., 1985). El estudio de unos astrofísicos probó que los fullerenos juegan un importante papel en el ciclo “galáctico” del carbono (Herbig, 1975; Leger y col., 1987; Hare y col., 1992).

Su estructura adopta una forma esférica o elipsoide, con una hibridación similar a los NTCs, es decir, intermedia entre sp^3 y sp^2 , con anillos hexagonales, pentagonales y hasta heptagonales (Figura 9). Es el 3^{er} alótropo más estable del carbono, después del grafito y el diamante (Kroto y col., 1985). Su estructura permite atrapar y situar átomos y moléculas en posiciones determinadas logrando así fabricar artefactos con una precisión de unos pocos átomos.

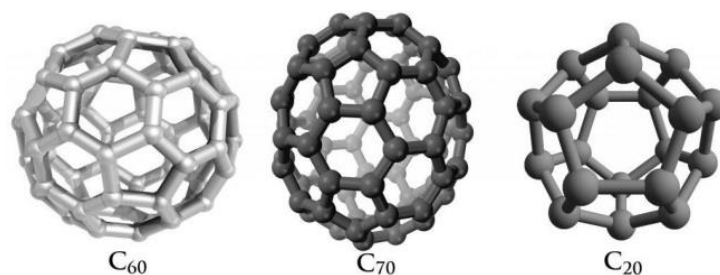


Figura 9. Estructura de diversos fullerenos.

Los 60 átomos de carbono del C₆₀, se disponen en los vértices de un icosaedro truncado regular donde cada sitio es equivalente a cada uno de los otros, por lo que en el espectro de RMN, aparece únicamente una señal aguda (Taylor y col., 1990; Johnson y col., 1990). El número de caras del C₆₀, sigue el teorema de Euler, el cual nos dice que el fullereno cerrado más pequeño posible, es el C₂₀, y tanto él como fullerenos menores a C₆₀ no son muy estables. Todos los fullerenos tienen número par de carbonos. El C₆₀ tiene un grupo puntual I_h (120 operaciones de simetría) [3], por lo que es la molécula conocida con mayor simetría hasta el momento (Dresselhaus y col., 1993).

En cuanto a sus propiedades, los fullerenos en el estado sólido son aislantes o semiconductores, por lo que se utilizan como detectores de luz, transistores o en células solares. El C₆₀ es una molécula aceptora de electrones, lo cual favorece las reacciones de reducción (Echegoyen y col., 2000; Macovez y col., 2008; Bracher y col., 2002). Es menos aromática y menos reactiva de lo esperado debido a su estructura. Los fullerenos en general son hidrofóbicos por lo que tienen una muy baja solubilidad en agua, aunque se pueden derivatizar para conseguir lo contrario, también presenta aplicaciones ópticas (Labille y col., 2009; Mitsari y col., 2015).

3.1.5. Carbon quantum dots

El descubrimiento accidental de los carbon quantum dots, CQDs, tuvo lugar durante la separación y purificación de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) (Xu y col., 2004), este hecho desencadenó estudios posteriores para explotar ciertas propiedades fluorescentes que presentaba este material y crear una nueva clase viable de nanomateriales fluorescentes. Las nanopartículas de carbono fluorescentes recibieron su nombre de CQDs en 2006 por Sun y colaboradores (Sun y col., 2006) quien propuso una ruta sintética

para producirlos consiguiendo a partir de ellas emisiones fluorescentes mejoradas vía pasivación superficial. Los CQDs se sintetizan por dos rutas, llamadas: ruta de arriba a abajo (top-down) (Sun y col., 2006; Li y col., 2011) y ruta de abajo a arriba (bottom-up) (Liu y col., 2009; Liu y col., 2007; Wang y col., 2010; Wang y col., 2011). Otros métodos de obtención incluyen polimerización, descomposición y carbonización de moléculas, por lo que pueden presentar grupos funcionales en su superficie (Cayuela y col., 2016).

Los CQDs son normalmente nanopartículas quasi-esféricas que abarcan núcleos con una estructura desde amorfa a nanocristalina, compuestos de: carbón grafitico, carbón con hibridación sp^2 y láminas de grafeno y oxido de grafeno, fusionadas mediante hibridaciones sp^3 como las del diamante (Demchenko y col., 2013; Baker y col., 2010; Yang y col., 2009) (Figura 10). Los CQDs contienen una cantidad considerable de restos carboxílicos en su superficie, dependiendo de la ruta sintética, el contenido de oxígeno en el CQDs oxidado puede variar del 5 al 50% en peso (Baker y col., 2010), el tener estos restos carboxílicos hace que posea una mayor solubilidad en agua, además de grupos químicamente reactivos para posteriores funcionalizaciones y pasivaciones superficiales con diferentes materiales orgánicos, poliméricos, inorgánicos o incluso biológicos.

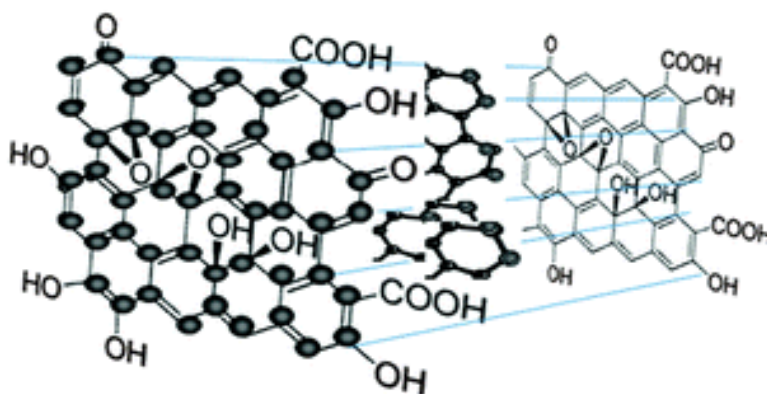


Figura 10. Estructura química de un CQD

Los CQDs están resultando ser el sustituto perfecto para otro tipo de nanopartículas descubiertas con anterioridad, los quantum dots semiconductores, QDs, extensamente utilizados por muchos investigadores (Freeman y col., 2012). Los CQDs, poseen una menor toxicidad, mayor biocompatibilidad, bajo precio y son químicamente inertes, a la vez que sus propiedades de fluorescencia son similares a los QDs (Lim y col., 2015; Cigales Canga, 2016).

Los quantum dots semiconductores (QDs) han sido investigados y utilizados por sus fuertes y modificables propiedades de emisión fluorescente, en aplicaciones como biosensores o bioimágenes. Sin embargo, poseen ciertas limitaciones como alta toxicidad debido al uso de metales pesados en su producción (Cao y col., 2007; Larson y col., 2003; Liu y col., 2009). Se sabe que los metales pesados son altamente tóxicos incluso en cantidades muy pequeñas, por lo que están prohibidos para cualquier estudio clínico.

En cuanto a sus propiedades, los CQDs, comparados con los quantum dots semiconductores (QDs), poseen una composición química “benigna”, emisiones fluorescentes modificables, fácil funcionalización, su excelente estabilidad físico y fotoquímica, baja toxicidad, son respetuosos con el medio ambiente, bajo coste, y fáciles rutas sintéticas, los hacen muy atractivos para numerosas aplicaciones técnicas (Ye y col., 2013). Por el contrario, los complejos procedimientos para su separación, purificación y funcionalización, sus generalmente bajos rendimientos cuánticos y la ambigüedad en su geometría, composición y estructura son algunos de los hechos que necesitan ser abordados antes de que puedan realmente superar a sus homólogos los QDs en áreas como la bioimagen, biomarcadores o la nanomedicina (Lim y col., 2015).

3.2. Funcionalización de materiales nanoestructurados de carbono

La funcionalización consiste en modificar la superficie externa de las nanoestructuras de carbono, introduciendo en la misma, grupos funcionales, moléculas de naturaleza orgánica, e incluso heteroátomos. En los últimos años se han desarrollado un gran número de técnicas, que según el tipo de interacción existente entre ambas partes pueden ser covalentes y no-covalentes. La funcionalización modifica la reactividad, estabilidad física y química, estructura y demás características superficiales del material, lo que permite una modificación selectiva y la adaptación de sus propiedades con objeto de mejorar su rendimiento en diferentes aplicaciones (Georgakilas y col., 2002; González-Gaitán y col., 2017).

Un obstáculo que presentan los NTCs es que son poco solubles en diferentes disolventes lo que dificulta la explotación de sus propiedades. Aquí entra en juego la funcionalización, lo que permite que sean materiales más

fácilmente solubles, manipulables y se amplía el abanico de aplicaciones que presentan (Georgakilas y col., 2002). Igualmente le ocurre al grafeno, al funcionalizarlo conseguimos que sea más fácil procesarlo y se potencian sus propiedades y aplicaciones, entre las que cabe destacar su dispersión en láminas simples evitando su apilamiento, lo que aumenta la polaridad en su estructura (Karousis, y col., 2010). Además, se han conseguido obtener numerosas moléculas por funcionalización de fullerenos (Wilson y col., 2000; Diederich y col., 1999), las cuales poseen propiedades muy interesantes, como actividad biológica o biocompatibilidad. En medicina, por ejemplo, se utilizan como soporte de antibióticos para atacar bacterias y está en pleno proceso de investigación, el uso de los fullerenos funcionalizados como medio para acabar con células cancerígenas (Coppo, 2009). Se ha conseguido aumentar reactividad y actividad catalítica, y el incremento de la solubilidad en una amplia variedad de disolventes (Mitsari y col., 2015). Por otro lado, las propiedades de los CQDs funcionalizados presentan mejorías notables, su solubilidad en medios no acuosos se puede acrecentar, presenta un amplio rango de aplicaciones relacionadas con la fluorescencia como: marcadores biológicos, bioimágenes, terapia fotodinámica, fotocatalisis, electrocatalisis y marcadores químicos, para la detección de metales pesados como el Hg^{+2} , aplicación esta última, de una importancia máxima debido a los efectos tan peligrosos para el medioambiente y la salud humana de este catión (Lim y col., 2015).

3.2.1. Funcionalización covalente

Este tipo de funcionalización se utiliza para modificar las propiedades de las nanoestructuras de carbono por la adición mediante enlace covalente de moléculas de carácter orgánico de gran tamaño, y de heteroátomos (Figura 11), como oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo, los cuales actúan además como sitios activos, promotores de actividad en un catalizador, incrementan la hidrofiliidad, modifican la carga y polaridad de la superficie, almacenan energía eléctrica, y pueden actuar como puntos de anclaje para posteriores funcionalizaciones (Hirsch y col., 2013; Shen y col., 2013; Kicinski y col., 2014; Ayala y col., 2010; González-Gaitán y col., 2017).

En el caso de los NTCs, la funcionalización covalente, genera estructuras muy estables, se modifica la “nube de electrones”, al producirse la

unión directa de los grupos funcionales a sus paredes del material nanoestructurado. Esto altera significativamente su estructura, provocando variaciones en sus propiedades (Singh y col., 2009; Delgado y col., 2007). En el caso del grafeno, se generan láminas de grafeno muy estables, pero dotadas de nuevas características, pues la alteración estructural que causa la funcionalización covalente, repercute en sus propiedades mecánicas y eléctricas, pues “rompe” la nube de electrones deslocalizados (Delgado y col., 2007; Georgakilas y col., 2002). En general con este tipo de funcionalización se alteran las propiedades puramente atribuidas a la conformación bidimensional del material inicial.

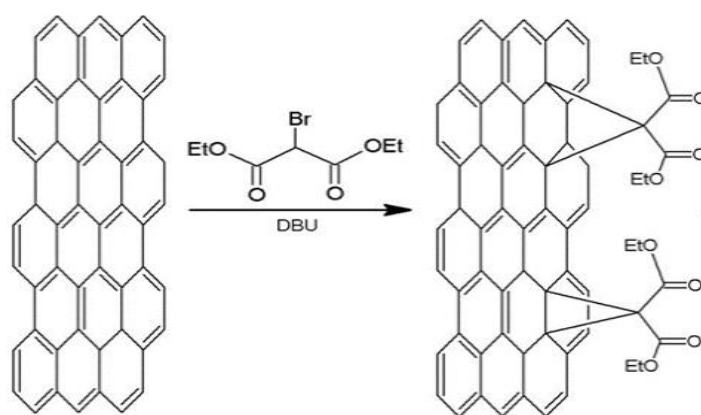


Figura 11. Funcionalización covalente de una lámina de grafeno, un material nanoestructurado de carbono.

3.2.2. Funcionalización no covalente

Este tipo de funcionalización se utiliza para mantener la conjugación π que suelen presentar las nanoestructuras de carbono, que es muy útil para numerosas aplicaciones, y se ve mermada con la funcionalización covalente (Simmons y col., 2009; Georgakilas y col., 2012). De este modo, las interacciones entre la superficie de las nanoestructuras de carbono y las moléculas, polímeros, surfactantes, enzimas, proteínas, etc., que se utilizan para modificar la superficie, son de naturaleza electrostáticas, tipo van der Waals, interacciones por apilamiento $\pi - \pi$, dispersivas, inductivas, etc. (Figura 12), esto permite anclar funcionalidades de forma duradera. Con esto se consigue mantener las propiedades estructurales iniciales del material

carbonoso, lo cual supone una ventaja respecto a la funcionalización covalente (Georgakilas y col., 2012; Kuila y col., 2012; González-Gaitán y col., 2017).

En el caso de los NTCs, la funcionalización permite la posibilidad de obtener derivados sin producir daños en su estructura, y aunque se obtienen derivados con una menor estabilidad, pues no existen enlaces covalentes entre ambas partes, se preserva su estructura y propiedades, lo que supone una ventaja frente al otro tipo de funcionalización. Existen varias vías para llevarla a cabo, mediante el uso de surfactantes, proteínas, polímeros y derivados de pireno (Hirsch y col., 2005; Assali, 2012; Delgado y col., 2007). También ofrece la opción de obtener láminas de grafeno sin alterar la estructura inicial, manteniendo las propiedades electrónicas, lo que supone una ventaja de nuevo frente a la funcionalización covalente (Assali, 2012; Delgado y col., 2007).

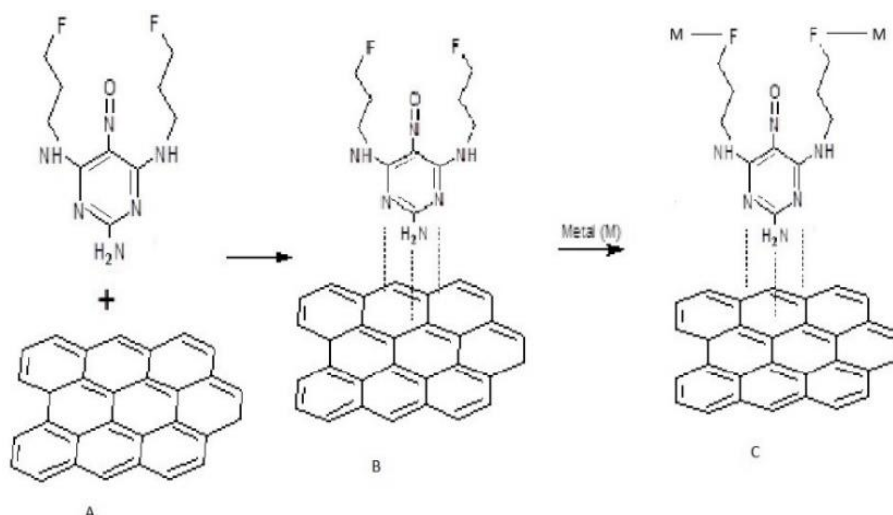


Figura 12. Funcionalización no covalente de una lámina de grafeno, un material nanoestructurado de carbono.

3.3. Obtención de nanopartículas (NPs) de Paladio soportadas en materiales nanoestructurados de carbono para obtención de catalizadores heterogéneos de paladio.

Los compuestos que contienen metales de transición, tales como los complejos de coordinación, han ampliado el horizonte de la síntesis orgánica al permitir, entre otras muchas, reacciones de acoplamiento C-C cuya formación estaba muy limitada en la química clásica, siendo el Pd, el metal de transición más empleado. Las nanopartículas de paladio (NPs Pd) han recibido

considerable atención debido a sus aplicaciones potenciales, además de como catalizadores, como materiales de almacenamiento magnético y de hidrógeno, en biotecnología, etc. Esto, se debe entre otras cosas, a las siguientes características: los complejos de Pd son más versátiles en cuanto a variedad de reacciones, toleran la presencia de muchos grupos funcionales, poseen menor toxicidad que otros metales, son estables al aire, humedad e incluso algunos ácidos, pueden usarse en presencia de otros metales, tienen la posibilidad de modificar su superficie intercambiando sus ligandos y las reacciones que catalizan son más regio- y quimio- selectivas. Su mayor inconveniente es su alto precio. En síntesis orgánica, se usan dos tipos principales de reactivos de paladio como catalizadores, las sales de Pd(II) y los complejos de Pd(0) (Baz Figueroa, 2018-2019; Avendaño López, 2010; Friederici Muñoz, 2013).

Las nanopartículas metálicas pueden obtenerse por dos métodos generales (Toshima y col., 1998): Los métodos físicos (top-down), que consisten en la subdivisión mecánica del metal. Y los métodos químicos (bottom-up), que consisten en la nucleación y el crecimiento de las partículas a partir de los átomos metálicos (Finke, 2002).

A continuación, se presentan los métodos químicos más usuales en la preparación de nanopartículas:

Reducción química de una sal metálica: es el método más común para preparar NPs Pd debido a su simplicidad, reproducibilidad y posibilidad de obtener coloides. Consiste en la reducción química de sales de metales con agentes reductores (gases como hidrógeno o monóxido de carbono, hidruros, sales como borohidruro de sodio, o citrato sódico) y en presencia de estabilizantes para evitar la agregación (Gómez Villarraga, 2013; Horinouchi y col., 2006; Chandrasekhar y col., 2009; Cargnello y col., 2011).

Descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica: consiste en la descomposición de compuestos organometálicos bien sea por la acción del calor, la luz o por fenómenos de cavitación acústica dando lugar al respectivo elemento cerivalente que da lugar a las partículas, protegidas por un estabilizante (Gómez Villarraga, 2013; Narayan y col., 2003; Giorgio y col., 1997).

Síntesis por deposición química de vapor (CVD Chemical Vapor Deposition): es el método más simple para preparar coloides metálicos, consiste en la evaporación de precursores metálicos y la posterior reacción o descomposición para dar lugar a coloides metálicos sobre un sustrato (Roucoux y col., 2002; Reetz y col., 1995; Lu y col., 1997; Bera y col., 2003).

Síntesis electroquímica: consiste en utilizar como fuente de los átomos metálicos un ánodo de sacrificio, el cual se oxida en presencia de una sal de amonio cuaternaria o sal metálica (para metales difíciles de oxidar). Los cationes metálicos se dirigen hacia el cátodo donde son reducidos produciendo los átomos que formarán las NPs (Reetz y col., 1995).

Desplazamiento de ligandos de compuestos organometálicos: consiste en la reducción de ligandos de algunos complejos organometálicos. Los átomos metálicos son liberados y mediante el uso de un agente estabilizante se generan las NPs metálicas por nucleación y crecimiento (Figura 13) (Giorgio y col., 1997).

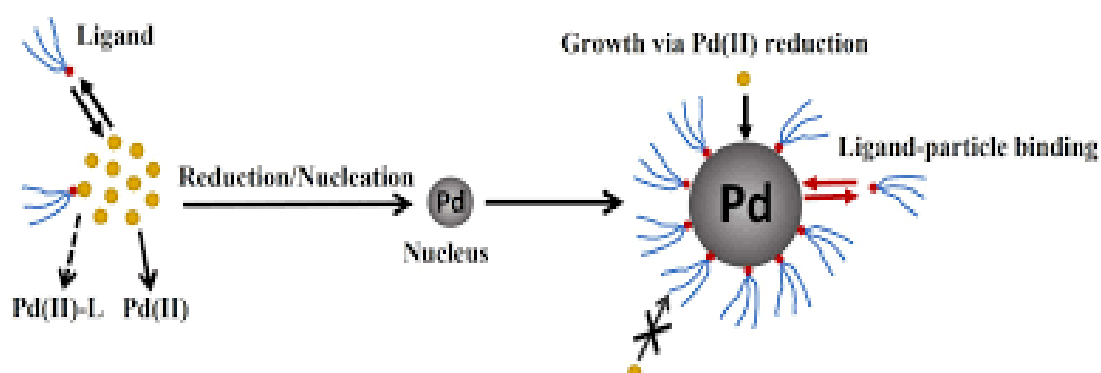


Figura 13. Nucleación y crecimiento de nanopartículas de Paladio.

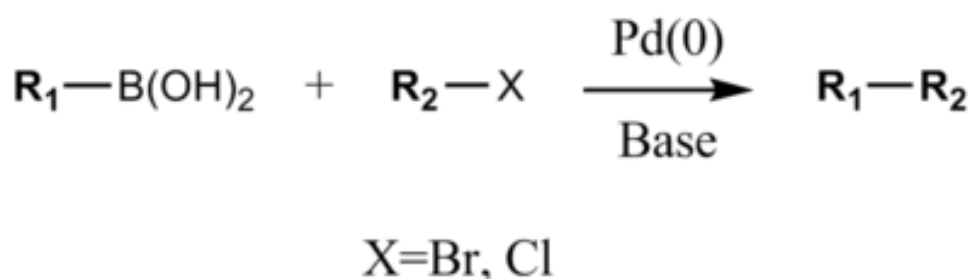
La catálisis es, probablemente, la aplicación química más importante de las nanopartículas metálicas, estas, exhiben propiedades catalíticas para muchas reacciones orgánicas con alta actividad y selectividad, utilizándose en solución (catálisis homogénea), o adsorbidas sobre un soporte sólido (catálisis heterogénea). Su alta eficiencia catalítica se explica en función de su alta relación superficie/volumen en comparación con otros sistemas (Friederici Muñoz, 2013).

3.4. Descripción de las reacciones objeto de este TFG

En este trabajo, nos vamos a centrar en dos de las reacciones de acoplamiento cruzado más usadas en química orgánica para formar enlaces C-C. Se trata de las reacciones de Suzuki y de Sonogashira. Generalmente ambas reacciones utilizan catalizadores heterogéneos de paladio lo que ayuda a obtener compuestos trabajando a menores temperaturas y con menos disolventes, originando menos residuos, y con menor coste (Nicolaou y col., 2005). Son reacciones de gran interés por la cantidad de aplicaciones que tienen entre las que cabe destacar, obtención de productos farmacéuticos, productos naturales, materiales orgánicos y nanomateriales.

3.4.1. Reacción de Suzuki

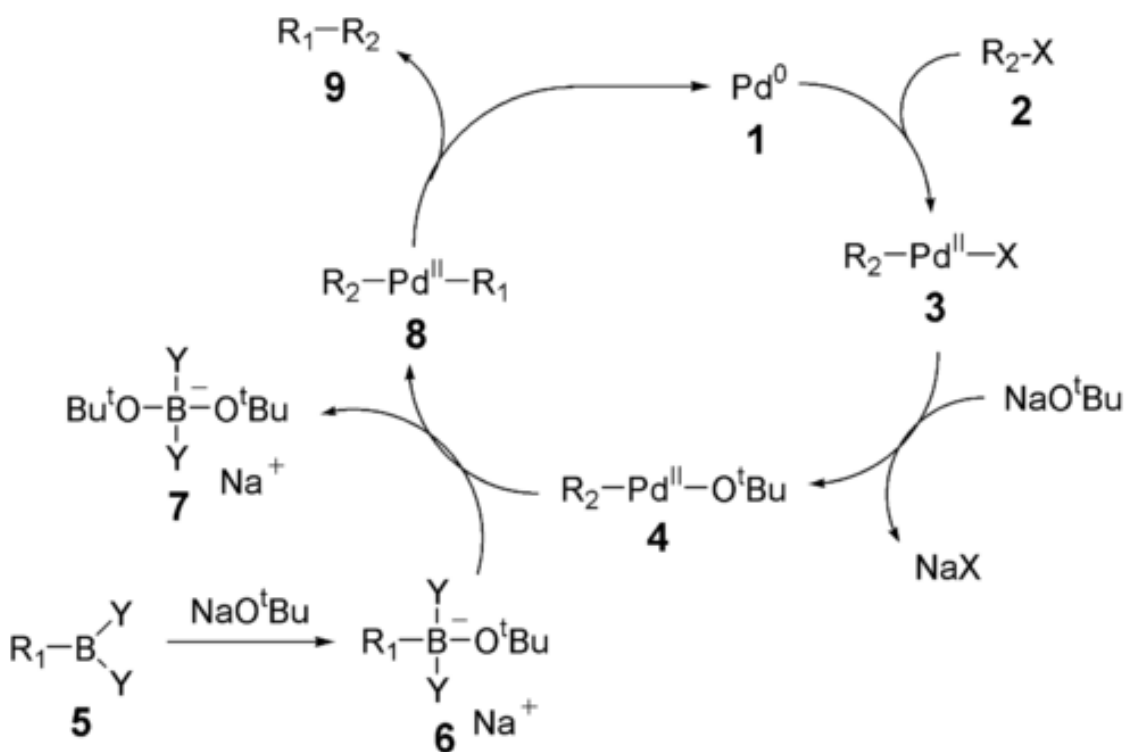
La reacción de Suzuki, que también se conoce con el nombre de Suzuki-Miyaura (Miyaura y Suzuki, 1979), es una reacción orgánica, muy atractiva por su fácil desarrollo, clasificada como una reacción de acoplamiento cruzado, en la que los reactivos de acoplamiento son un ácido de boro ($R_1-B(Y)_2$) y un organohaluro (R_2-X), la reacción viene catalizada por un complejo de Pd(0) y una base. En el producto de reacción, se forma un enlace simple carbono-carbono (C-C) entre los reactivos (R_1-R_2). El esquema general para la reacción de Suzuki se muestra a continuación (Esquema 1) (Miyaura, Yamada y col., 1979; Miyaura y Suzuki, 1979; Miyaura y col., 1995).



Esquema 1: Esquema general de la reacción de Suzuki, con ácido borónico.

La mejor forma de conocer el mecanismo de la reacción de Suzuki es siguiendo el catalizador de paladio (Esquema 2). El primer paso es la adición oxidante del paladio al haluro (electrófilo), 2, para formar la especie organometálica de paladio, 3. La reacción con una base (en este caso tercbutóxido de sodio) produce el intermedio, 4, que a través de

una transmetalación con el complejo borato, 6, (el cuál se reactiva como nucleófilo, al reaccionar con la base anterior, a partir del ácido de boro) forma la especie organopaladio, 8, tras un segundo intercambio de ligandos, que tras la eliminación reductora del producto, 9, (origina un nuevo enlace simple C-C, el cual es el objetivo de la reacción) regenera el catalizador de paladio original Pd(0), se llama eliminación reductora o reductiva porque el paladio pasa de Pd(II) a Pd(0). (El grupo Y del compuesto, 5, generalmente es un (OH), por lo que sería ácido borónico, pero a veces puede ser un grupo alquilo u O-alquilo) ([4]; Arismendi Romero, 2010; Avendaño López, 2010).

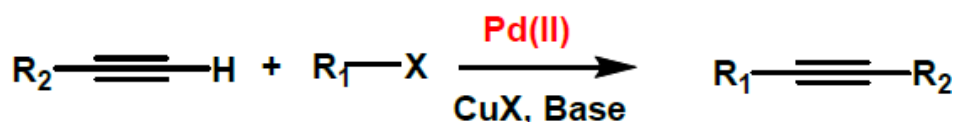


Esquema 2. Mecanismo propuesto para la reacción de Suzuki entre un ácido de boro y un organohaluro

Hay muchas moléculas y compuestos con cabida en esta reacción, veamos algunos de ellos, como ácidos se suelen utilizar el ácido borónico o boronato, en cuanto a los organohaluros, son generalmente haluros alquílicos, alquénílicos o arílicos de cloro, bromo, y yodo. El catalizador heterogéneo de $\text{Pd}(0)$ es un pilar fundamental de estas reacciones, que estudiaremos más adelante. Por último, la base, que ayuda al catalizador de Pd a que la reacción tenga lugar, suele ser alguno de los siguientes compuestos: NaOEt , NaOH , K_2CO_3 , KF o NaOtBu (Avendaño López, 2010).

3.4.2. Reacción de Sonogashira

La reacción de Sonogashira, también conocida como reacción de Sonogashira-Hagihara (Sonogashira y col., 1975), consiste en un acoplamiento cruzado C-C, mediante el acoplamiento de un alquino terminal con un electrófilo: haluro o pseudo-haluro (Cloro, Bromo, Iodo) de arilo o alquenilo bajo catálisis bimetálica, es decir posee catalizadores con Pd y Cu en medio básico y condiciones suaves como, temperatura ambiente, uso de una base débil y en medio acuoso ([5]; Chinchilla y col., 2014; Sonogashira, 2002). El fin de la reacción es sintetizar alquinos (Esquema 3), una reacción de gran interés sobre la que se han desarrollado un elevado número de estudios.



R₁ = arilo, alquenilo

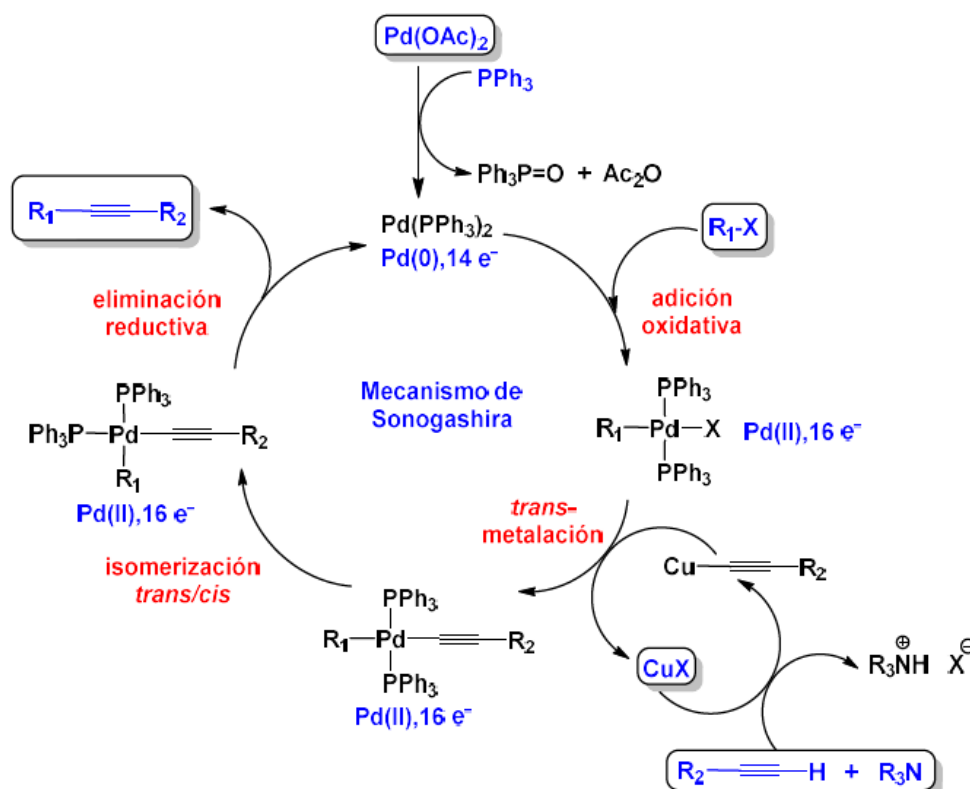
X = Cl, Br, I, OTf

Base = Et₃N, *i*-Pr₂NH, K₂CO₃

Esquema 3. Esquema general de la reacción de Sonogashira.

Esta reacción se trata de un proceso de trans-metalación cobre/paladio en medio básico, en cuyo mecanismo coexisten dos ciclos catalíticos, un ciclo catalizado por paladio de formación de enlaces C-C similar al de cualquier acoplamiento cruzado, y otro ciclo catalizado por cobre de formación de un alquinielcobre (Bertus y col., 2004). La base juega un papel importante en la generación del acetiluro de cobre, ya que cuanto más fuerte sea ésta, más rápidamente se desprotonará el alquino y se obtendrá el organometálico de cobre (Esquema 4). Así, la velocidad de reacción disminuye en el orden: Et₃N > *i*-Pr₂NH > Et₂NH > K₂CO₃ (Baz Figueroa, 2018-2019).

La reacción de Sonogashira posee una amplia quimioselectividad frente a numerosos grupos funcionales como hidroxilos, carbonilos, aminas, ésteres, amidas... y los alquinos más empleados son aquellos que poseen grupos dadores de carga. Es útil para realizar enlaces Csp-Csp y Csp-Csp². Esta reacción proporciona una metodología muy adecuada para la obtención de sistemas acetilénicos conjugados, presentes en productos naturales (Alonso Marañón, 2012)



Esquema 4. Ciclo catalítico para la reacción de Sonogashira clásica.

La reacción de Sonogashira también se puede realizar en ausencia del cocatalizador de cobre (I), para lo cual se usan aminas como bases: piperidina, morfolina y diisopropilamina, en exceso, o como disolvente de la reacción (Houpis y col., 1994). En este caso, los mecanismos de reacción serán diferentes.

4. REVISIÓN DE LAS APLICACIONES CATALÍTICAS EN REACCIONES DE SUZUKI Y SONOGASHIRA EN FUNCIÓN DE LA NATURALEZA DEL SOPORTE NANOESTRUCTURADO DE CARBONO

Los estudios realizados por Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi y Akira Suzuki sobre reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio recibieron el premio nobel en 2010 “...En base a su contribución al desarrollo de métodos sintéticos catalizados por complejos de paladio, que han permitido la preparación de miles de compuestos orgánicos de estructuras variadas, útiles en todas las áreas en las que influye la Química: salud, alimentación, agricultura, tecnología, materiales, energía...” (Avendaño López, 2010).

Las reacciones de Suzuki y Sonogashira pertenecen al grupo de las reacciones de acoplamiento C-C más destacadas en síntesis orgánica catalizadas por paladio (Nicolaou y col., 2005). Estas reacciones derivaron de los estudios llevados a cabo por Heck (Heck, 1968), Mizoroki (Mizoroki y col., 1971), Stille (Li, 2009) y Negishi (Negishi y col., 1977), entre otros.

La reacción de Suzuki, ofrece innumerables ventajas, debido a las suaves condiciones de reacción con las que se puede llevar a cabo, la disponibilidad habitual y bajo coste económico de los reactivos (ácidos borónicos) y su baja toxicidad, lo que produce una reducción del impacto medioambiental. Por otra parte, los productos secundarios, se eliminan fácilmente de la mezcla. También es posible procesar las reacciones en agua, lo que ofrece beneficios a nivel ecológico y, a la vez, abre el abanico a una amplia variedad de sustratos solubles en agua ([4]; [6]).

Algunas de sus aplicaciones son la síntesis de medicamentos a pequeña escala como, antivirales, antitumorales, antibióticos (Dufour y col., 2010), antihipertensivos (Duncia y col., 1990), fabricación de insecticidas y reproducción de compuestos exóticos naturales, contribuyendo en gran magnitud con el desarrollo científico en beneficio de la sociedad. (Arismendi Romero, 2010).

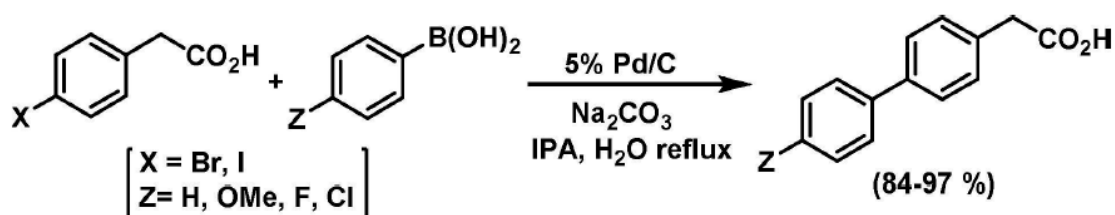
La reacción de Sonogashira fue descrita por primera vez por Kenkichi Sonogashira (Sonogashira y col., 1975) y gracias al diseño de sistemas catalíticos de paladio altamente activos, se llevaron a cabo acoplamientos con sustratos poco reactivos, en medio acuoso (Alonso y col., 2012), o incluso en ausencia de disolvente, y de cocatalizador de cobre (Testero y col., 2008) lo que hizo más rentable este tipo de reacciones. Sin embargo, en ocasiones, posee algunos inconvenientes, como el uso de disolventes no acuosos y catalizadores de Pd(II) derivados, los cuales son caros, sensibles en presencia de aire y difícilmente recuperables en algunos casos (Giráldez Varela, 2019).

Actualmente, es uno de los métodos más importantes para preparar ciertos compuestos con un amplio rango de aplicaciones que van desde la preparación de productos farmacéuticos (Lang y col., 2000), productos naturales (Paterson y col., 2001), moléculas biológicamente activas (Crosford y col., 2003) y moléculas con carácter conductivo (Prince y col., 2000) entre otros.

En este apartado, tal y como se ha comentado en la introducción de este trabajo, se quiere proporcionar una visión general sobre el desarrollo de catalizadores basados en nanopartículas de paladio soportadas en materiales nanoestructurados de carbono y sus aplicaciones en las dos reacciones de formación de enlaces C-C anteriormente mencionadas, para ello la revisión se irá abordando en función de la naturaleza del soporte carbonoso utilizado.

4.1. Carbón activo

El uso de paladio soportado en carbón activo (Pd/C) como catalizador en reacciones de formación de enlace C-C, está descrito desde los años 90. Gala y colaboradores (Gala y col., 1997), sintetizaron grandes cantidades de catalizadores Pd/C para llevar a cabo la reacción de Suzuki, y obtener importantes productos farmacéuticos como los ácidos bifenil acéticos, importantes como antiinflamatorios. Utilizando un 5% de catalizador Pd/C, obtuvieron rendimientos muy altos. Como reactivos se utilizaron, 4-Iodofenil acético (o Bromo) y ácido arilborónico, como disolvente, disolución acuosa de isopropanol (IPA), y como base Na_2CO_3 . (Esquema 5). Resultó ser un método directo, barato, y eficiente para preparar grandes cantidades de producto. El catalizador, Pd/C, se pudo recuperar por simple filtración y se encontró baja contaminación por Pd en los productos finales.

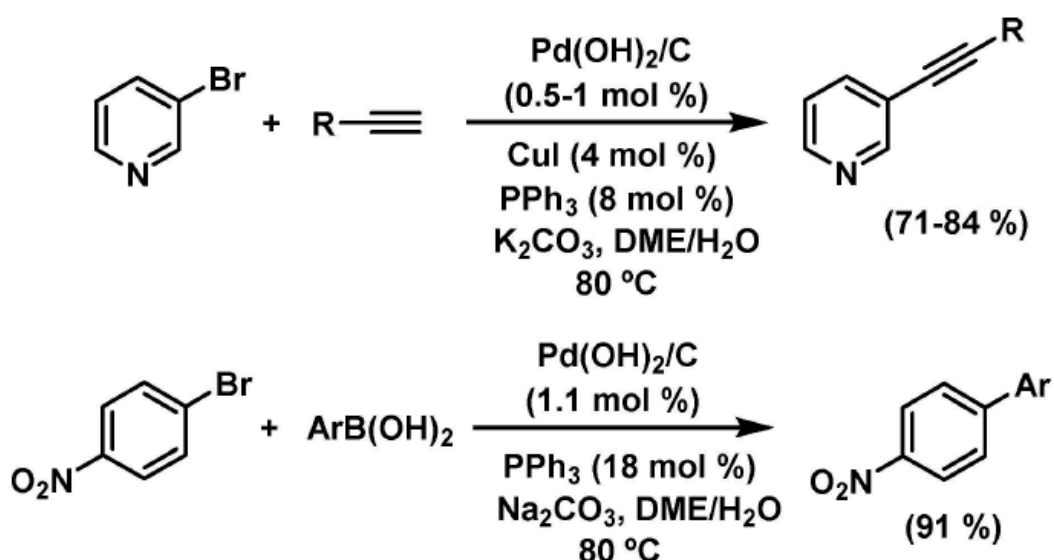


Esquema 5. Síntesis del ácido bifenilacético, con Pd/C como catalizador.

Kohler y colaboradores (Heidenreich y col., 2002) consiguieron realizar las reacciones de Suzuki y Sonogashira usando un catalizador de Pd/C con bajas concentraciones de Pd (por debajo del 0.005% de moles de Pd para la reacción de Suzuki y del 0.125% para la de Sonogashira). En el caso de la reacción de Suzuki, los bromuros y cloruros de arilo reaccionaron con ácido fenilborónico en NMP (N-metil-2-pirrolidona)/ H_2O a 120°C usando como bases Na_2CO_3 o NaOH y obteniendo rendimientos del 43 - 99%. Mientras que para la

reacción de Sonogashira se hizo reaccionar iodobenceno con fenilacetileno en NMP/H₂O a 80°C usando pirrolidina como base con rendimientos del 80%.

Mori y colaboradores (Mori y col., 2003) sintetizaron el catalizador de Pearlman, Pd(OH)₂/C, y lo utilizaron en ambas reacciones (Esquema 6). En la de Sonogashira (con 0.5 - 1 % de moles de Pd) se usó en la reacción entre 3-bromopiridina y alquinos terminales, usando K₂CO₃ como base, CuI como cocatalizador, PPh₃ como ligando, en DME (1,2-dimetoxietano)/H₂O y a 80°C con rendimientos del 71 - 84%. En la reacción de Suzuki, entre 1-bromo-4-nitrobenceno y ácidos arilborónicos, se utilizó como base Na₂CO₃, PPh₃ como ligando, en DME/H₂O y a 80°C, con rendimientos muy similares a los obtenidos en las reacciones llevadas a cabo con el catalizador Pd/C (91%).

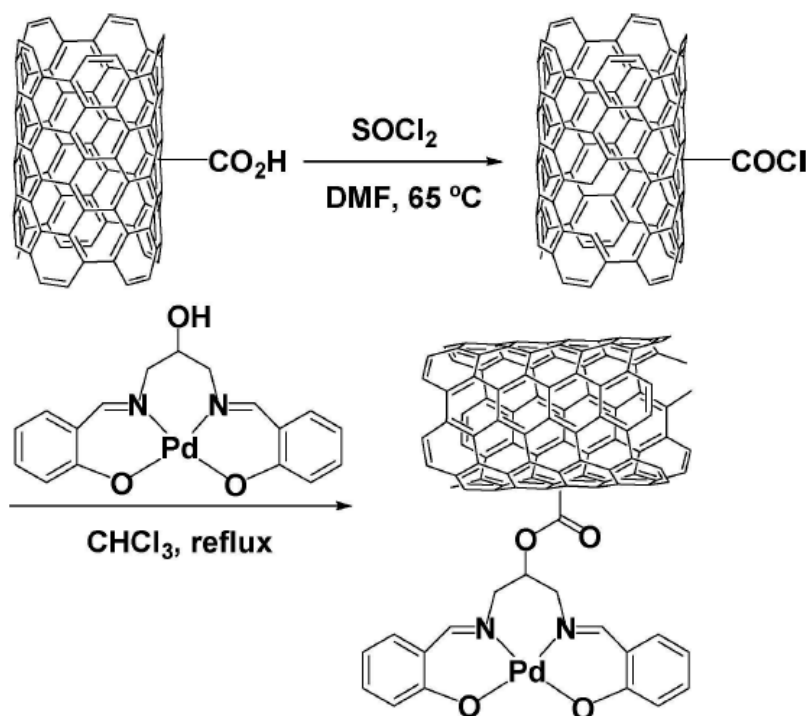


Esquema 6. Reacciones de Sonogashira y Suzuki usando el catalizador de Pearlman.

4.2. Nanotubos de carbono

Navidi y colaboradores (Navidi y col., 2013) utilizaron una base de Schiff complejada con Pd, Pd-Schiff, soportada en nanotubos de pared múltiple, MWCNTs, para obtener el catalizador, Pd-Schiffbase-MWCNT. Para preparar dicho catalizador, se hizo reaccionar el soporte carbonoso acidificado, MWCNT-COOH, con SOCl₂, lo que produjo el derivado clorado, al que se adicionó la base complejada Pd(II)-Schiff (Esquema 7). Se obtuvieron buenos rendimientos en la reacción de Suzuki (con 0.1% en moles de Pd) entre

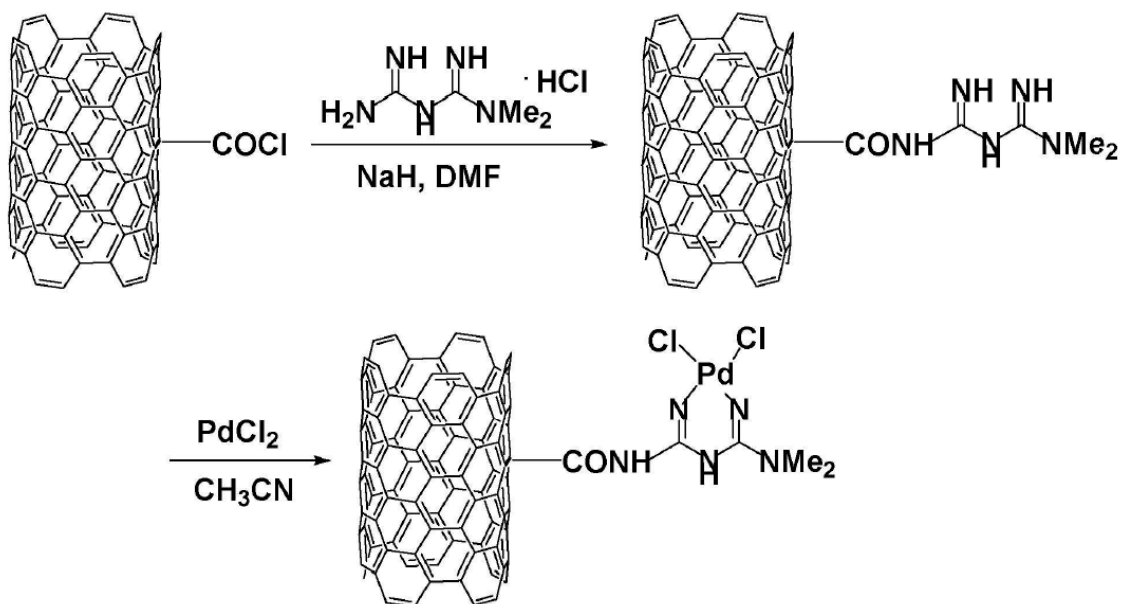
bromuros e ioduros de arilo en DMF (N,N-dimetilformamida)/H₂O, usando K₂CO₃ como base y a 60°C, mientras que los cloruros de arilo dieron rendimientos más bajos. Se estudió la reciclabilidad durante 4 ciclos, obteniéndose rendimientos del 82 - 99%. Para la reacción de Sonogashira, en ausencia del cocatalizador de Cu, solo se obtuvieron buenos rendimientos con ioduros de arilo (con 1.2% en moles de Pd), usando Et₃N como base, en agua y a 90°C, en este caso no se realizaron experimentos de reciclabilidad.



Esquema 7. Preparación del catalizador Pd-Schiffbase-MWCNT.

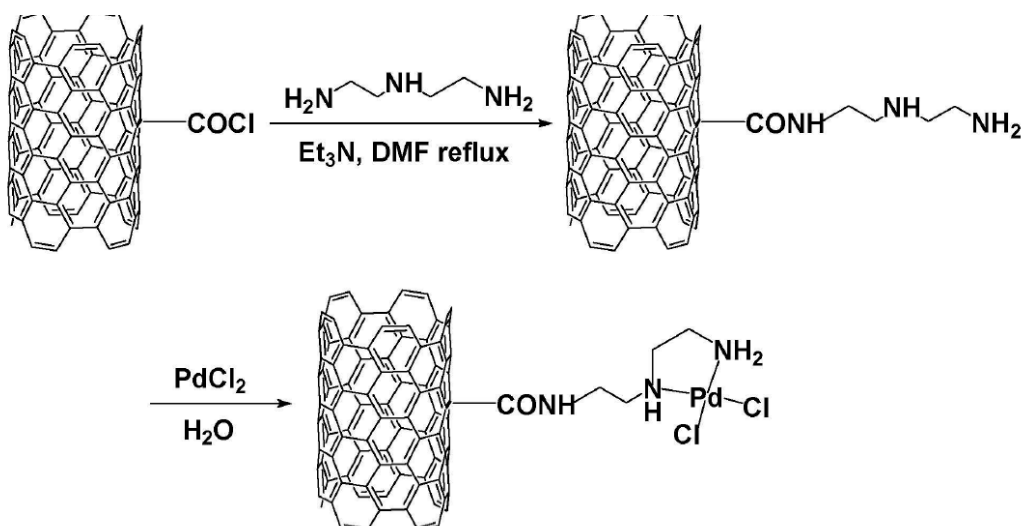
Veisi y colaboradores (Veisi, Khazaei y col., 2014) sintetizaron el catalizador constituido por nanotubos de pared simple, SWCNTs, funcionalizados con el fármaco metformina (Met), sobre el que soportaron paladio, Pd-SWCNT-Met. Para la síntesis de este material híbrido, la metformina se unió a la superficie modificada de los SWCNTs, posteriormente se llevó a cabo la complejación con Pd, utilizando PdCl₂ (Esquema 8), finalmente, para reducir el Pd(II) a Pd(0), el complejo obtenido se trató con NaBH₄. Imágenes por microscopía electrónica de transmisión (TEM), mostraron que las NPs Pd estaban uniformemente dispersas en los SWCNTs funcionalizados, e incluso algunos de ellos aparecían unidos entre sí. El comportamiento catalítico del SWCNT-Met-Pd(II) ha sido evaluado en la

reacción de Suzuki entre ioduros, bromuros y cloruros de arilo con ácido fenilborónico. Los rendimientos de los productos fueron del 80 - 95%. Se llevaron a cabo experimentos para averiguar su reciclabilidad, entre iodobenceno y ácido fenilborónico en EtOH/H₂O y a 50°C (con 1% en moles de Pd), reaccionando durante 5 ciclos.



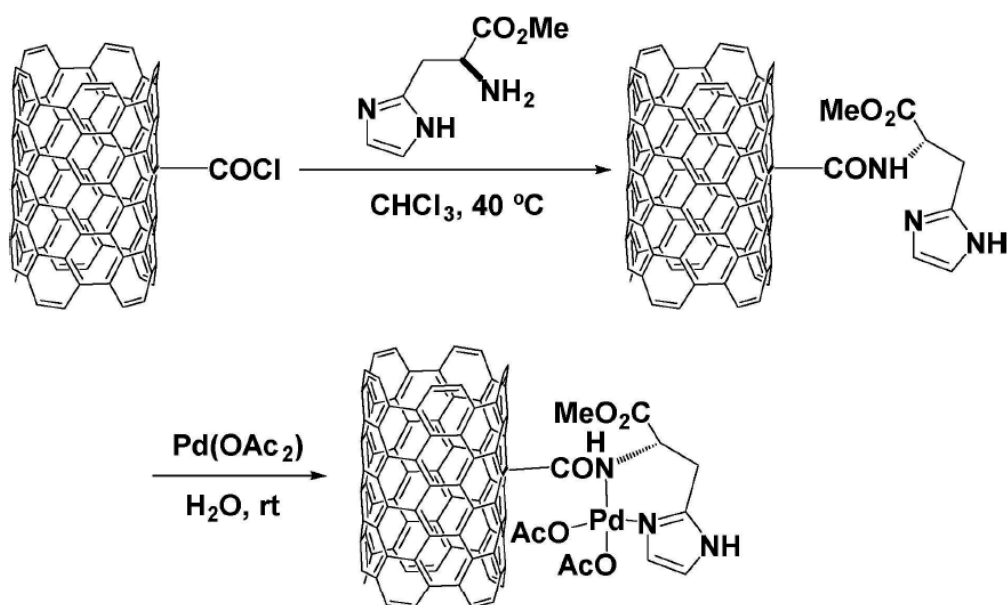
Esquema 8. Obtención del catalizador SWCNT-Met-Pd(II).

Ghorbani-Vaghei y colaboradores (Ghorbani-Vaghei y col., 2015) funcionalizaron SWCNTs con el complejo formado por dietilentriamina (DETA) con Pd(II), DETA-Pd(II), obteniendo el material híbrido SWCNT-DETA-Pd(II) (Esquema 9) y estudiaron su actividad catalítica en la reacción de Suzuki entre ioduros y bromuros de arilo con ácido fenilborónico. El análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) confirmó que los SWCNTs funcionalizados con DETA, se coordinan efectivamente con iones Pd(II). Cuando el ácido fenilborónico en presencia del catalizador se acopla con ioduros y bromuros de arilo para- sustituidos (con grupos tanto donadores, como aceptores de electrones), los correspondientes bifenilos se obtuvieron con excelentes rendimientos. Sin embargo, los ioduros y bromuros de arilo orto- sustituidos dieron los correspondientes productos con rendimientos algo más bajos debido a los efectos estéricos. El catalizador se recuperó y reusó hasta en 7 ciclos consecutivos para la reacción entre bromobenceno y ácido fenilborónico en EtOH/H₂O (1:1), usando K₂CO₃ como base y a 60°C, obteniendo rendimientos del 80 - 98%.



Esquema 9. Preparación del catalizador híbrido SWCNT-DETA-Pd(II).

Hajipour y colaboradores (Hajipour y col., 2016) llevaron a cabo la funcionalización de MWCNTs con el ligando (S)-metilhistidinato y posteriormente obtuvieron el híbrido MWCNT-(S)-metilhistidinato-Pd(II) (Esquema 10). El catalizador sintetizado ofreció alta actividad y reciclabilidad en la reacción de Suzuki entre ioduros y bromuros de arilo con ácido fenilborónico (con 0.0022% de moles de Pd), en EtOH/H₂O y a temperatura ambiente, dando los bifenilos correspondientes con rendimientos excelentes. Este catalizador se reutilizó por 6 ciclos consecutivos sin pérdida significativa en su actividad.



Esquema 10. Síntesis del catalizador MWCNT-(S)-metilhistidinato-Pd(II)

Garzon y colaboradores (Savastano y col., 2017) llevaron a cabo la funcionalización no covalente de MWCNTs con dos ligandos tetraazamacrocíclicos, a través de interacciones $\pi - \pi$ staking entre el anillo pirimidínico del ligando y la superficie de los nanotubos. En un primer paso, los restos pirimidínicos de los macrociclos HL1 y HL2 (Figura 14), se adsorbieron irreversiblemente sobre la superficie de los MWCNTs, en medio acuoso y a temperatura ambiente. Después, por adición de una solución acuosa 1M de KCl y K_2PdCl_4 a los híbridos obtenidos anteriormente, MWCNT-HL1 y MWCNT-HL2, se obtuvieron los catalizadores correspondientes MWCNT-HL1-Pd(II) y MWCNT-HL2-Pd(II). Estos catalizadores heterogéneos, se emplearon en la reacción de Sonogashira libre de cobre, entre iodobenzeno y fenilacetileno consiguiendo excelentes rendimientos en ambos casos (90%). En el estudio de reciclabilidad, los resultados indicaron para MWCNT-HL1-Pd una disminución del rendimiento hasta valores del 80% en el tercer y cuarto ciclo. En el caso de MWCNT-HL2-Pd, esa disminución llegó hasta el 66% en el cuarto ciclo. Esta bajada de rendimiento con el segundo catalizador se atribuyó a una mayor pérdida de ligando nitrogenado (lixiviación) debido a una mayor solubilidad del HL2 en agua, respecto a HL1.

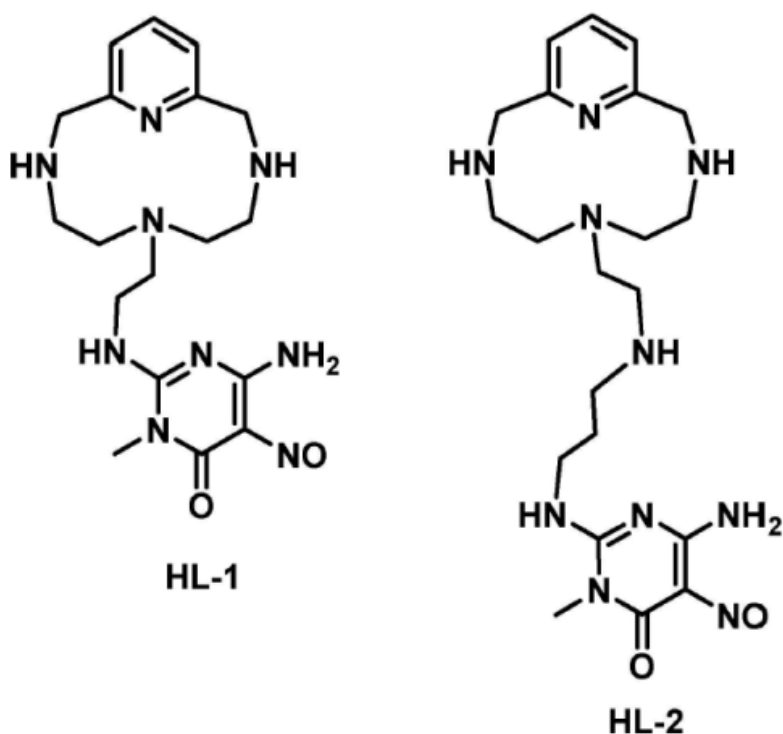
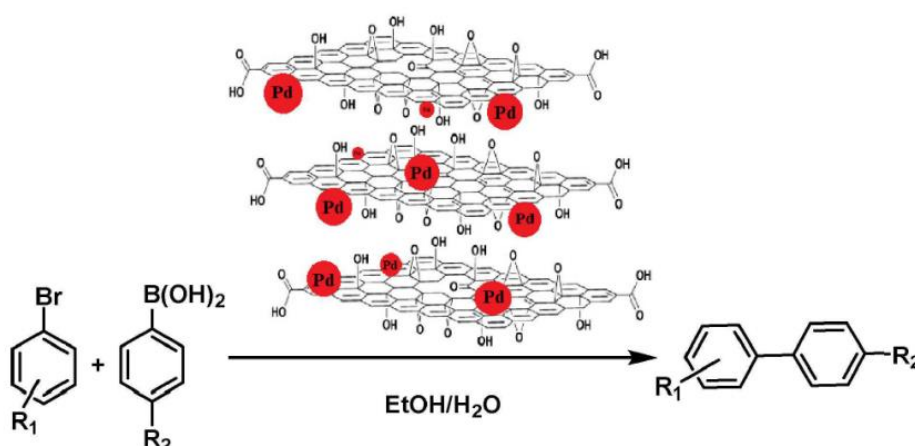


Figura 14. Ligandos tetraazamacrocíclicos: HL-1 y HL-2.

4.3. Grafeno

Su estabilidad térmica, química y mecánica, excelente dispersabilidad y especialmente su alta área superficial, hacen del grafeno (G) y del óxido de grafeno (OG) unos excelentes soportes para NPs metálicas.

Mülhaupt y colaboradores (Scheuermann y col., 2009) prepararon óxido de grafito, OGi, y grafeno químicamente modificado (GQM) como soporte para NPs Pd. El Pd(II) se inmovilizó en la superficie del óxido de grafito Pd(II) por intercambio catiónico, Pd(II)-OGi; mientras que en el caso del Pd/GQM después de inmovilizar el Pd(II) sobre la superficie del óxido de grafito, el híbrido obtenido, se sometió a una reducción química con hidrato de hidracina. El Pd(II)-OGi y Pd-GQM se utilizaron en la reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura entre bromuros de arilo y ácidos arilborónicos, usando Na_2CO_3 como base en EtOH/ H_2O y a 80°C . El catalizador Pd(II)-OGi (con 0.25% de moles de Pd) mostró una alta actividad catalítica con muy poca pérdida de Pd (Esquema 11), sin embargo, se obtuvo una moderada reciclabilidad de 3 ciclos, con rendimientos del 74 - 99%.

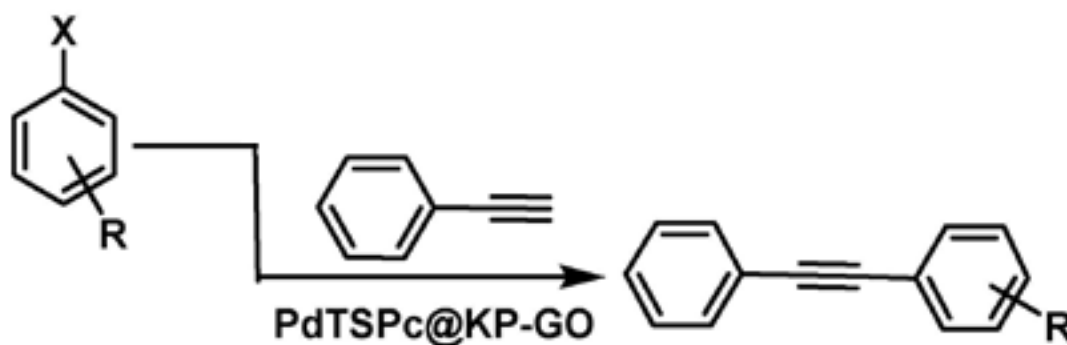


Esquema 11. Catalizador Pd-GQM en la reacción de Suzuki.

Mülhaupt y colaboradores (Rumi y col., 2011) aplicaron también este catalizador (con 1% de moles de Pd) en la reacción de Suzuki entre cloruros de arilo y ácido fenilborónico en DMA (dimetilacetamida)/ H_2O y a 80°C durante 1 día para dar bifenilos con rendimientos del 28 - 95%. Para la reacción de Sonogashira entre ioduros de arilo y fenilacetileno (con 0.25% de moles de Pd), en IPA (isopropanol)/ H_2O , usando Na_3PO_4 como base y a 80°C , se dieron los correspondientes acetilenos diarílicos con rendimientos del 25 - 95%.

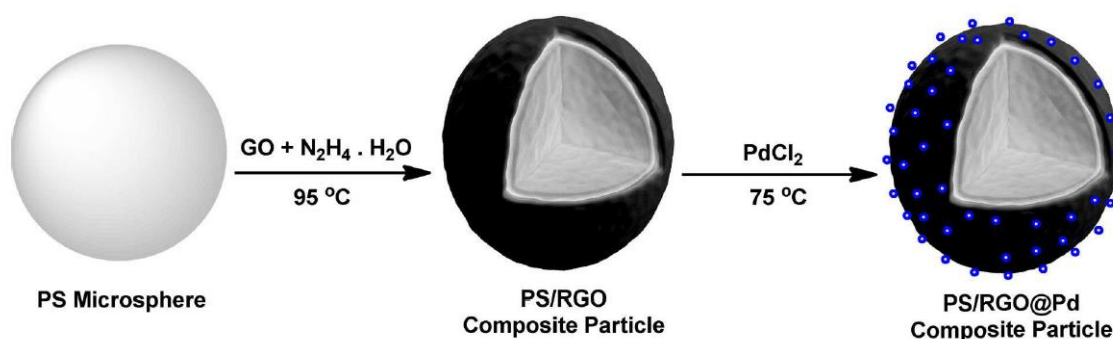
Xu y colaboradores (Feng y col., 2014), con el fin de reducir el consumo de Pd, estudiaron la síntesis con diferentes ratios de NPs bimetálicas (Pd-Co) soportadas en óxido de grafeno reducido (OGr), PdCo-OGr, por un método químico reductivo. Una mezcla de $\text{Co}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 y OG fue tratada con una solución acuosa 0.1M de N_2H_4 y NH_3 , agitada a 80°C por 4 horas. El sólido obtenido se calentó en atmósfera de N_2 e H_2 , sucesivamente a 200 y 500°C para dar diferentes híbridos PdCo-OGr. Estos compuestos se emplearon como catalizadores en las reacciones de Sonogashira (con 2% de moles de Pd, 2% de moles de PPh_3 , 0.2% de moles de CuI , usando Et_3N como base, en THF (tetrahidrofurano)/ H_2O y a 80°C) y Suzuki (con 4% de moles de Pd, usando Na_2CO_3 como base, en $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ y a 80°C) partiendo de ioduros de arilo con fenilacetileno y ácido fenilborónico respectivamente. Los resultados mostraron que aquellos catalizadores en los que la relación Pd-Co era 1:1, fueron los más activos en ambas reacciones. En la reacción de Suzuki entre iodobenceno y ácido fenilborónico, el catalizador permaneció activo durante 5 ciclos.

Hezarkhani y colaboradores (Hezarkhani y col., 2016) prepararon tetrasulfuroftalocianina (TSFc) de Pd(II) soportada en keratina (KP) sobre láminas de OG modificado, PdTSFc-OG-KP. Para su preparación, anhídrido ftálico reaccionó con urea, PdCl_2 y heptamolibdato amónico bajo calentamiento por microondas, dando PdTSFc. Después, el PdTSFc, se insertó en OG modificado con keratina (Esquema 12). El híbrido PdTSFc-OG-KP obtenido se utilizó como catalizador en la reacción de Sonogashira, entre ioduros y bromuros de arilo con fenilacetileno, usando K_2CO_3 como base, bajo reflujo de agua, con 1% de moles de Pd y 4% de Cu. Este catalizador tuvo una alta eficiencia con ioduros y bromuros de arilo, pero baja eficiencia con los cloruros.



Esquema 12. Reacción de Sonogashira con el catalizador PdTSFc-OG-KP.

Li y colaboradores (Ni y col., 2017), por su parte, recubrieron microesferas de poliestireno (PS) con OG y NPs Pd. Para preparar Pd-OG-PS, las microesferas de PS se recubrieron con OG en presencia de hidrato de hidracina como agente reductor. A continuación, las NPs Pd crecieron in situ en la superficie del compuesto OG-PS a través de una reacción redox espontánea entre PdCl_2 y OG (Esquema 13). La actuación del híbrido Pd-OG-PS como catalizador en la reacción de Suzuki entre ioduros y bromuros de arilo con ácido fenilborónico, en EtOH/H₂O, usando K₂CO₃ como base y a 80°C., fue muy satisfactoria. El catalizador Pd-OG-PS, se pudo recuperar por centrifugación durante 5 ciclos, sin disminuir su actividad catalítica.



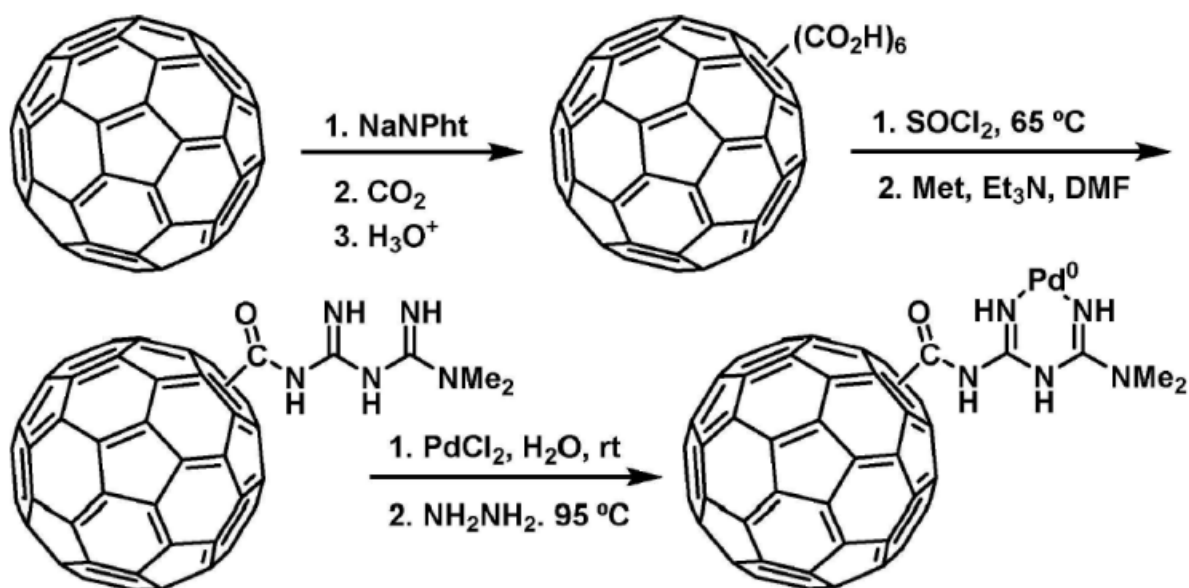
Esquema 13. Preparación de NPs Pd soportadas en microesferas PS-OG.

4.4. Fullerenos

Los fullerenos pueden ser fácilmente funcionalizados con enlaces covalentes con un ligando capaz de coordinarse, a su vez, con NPs Pd.

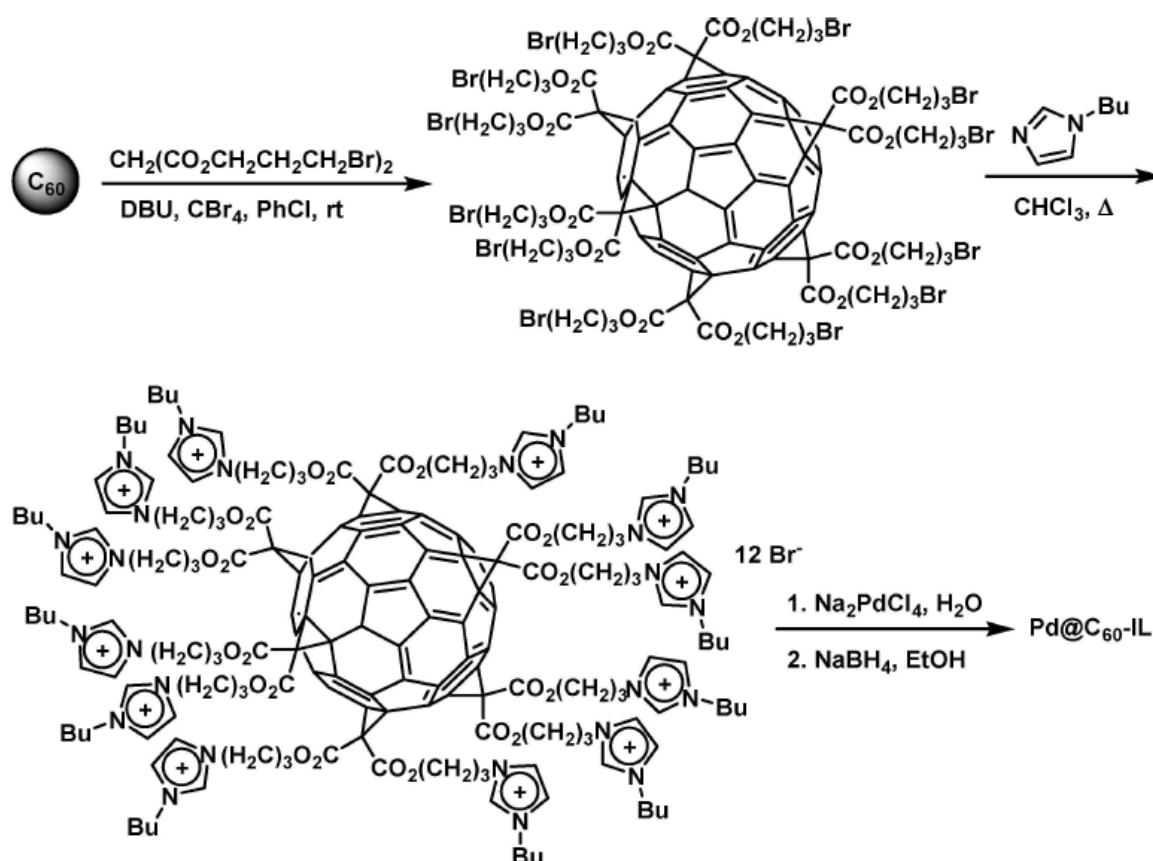
Veisi y colaboradores (Veisi, Masti y col., 2014) sintetizaron un nanocatalizador de Pd heterogéneo en una biguanida, concretamente la metformina (Met), Pd-C60-Met. Para la preparación del C60-Met, primero se modificó el C60 con naftalenida de sodio en presencia de CO₂, dando C60-(COOH)₆, seguidamente, los grupos carboxílicos reaccionaron con cloruro de tionilo y finalmente con metformina. Este material se trató con PdCl_2 en agua a temperatura ambiente por 1 día y después se trató con hidrato de hidracina a 90°C por 2 días (Esquema 14). El Pd-C60-Met formado se empleó como catalizador en la reacción de Suzuki entre ioduros y bromuros de arilo con ácido fenilborónico usando 1% de moles de Pd, en EtOH/H₂O y a temperatura ambiente. Este catalizador dio de buenos a excelentes rendimientos. Los

experimentos de reciclabilidad se llevaron a cabo durante 6 ciclos para el acoplamiento cruzado entre iodobenceno y ácido fenilborónico con baja pérdida de actividad catalítica, 88 - 98%, y sin pérdida de Pd.



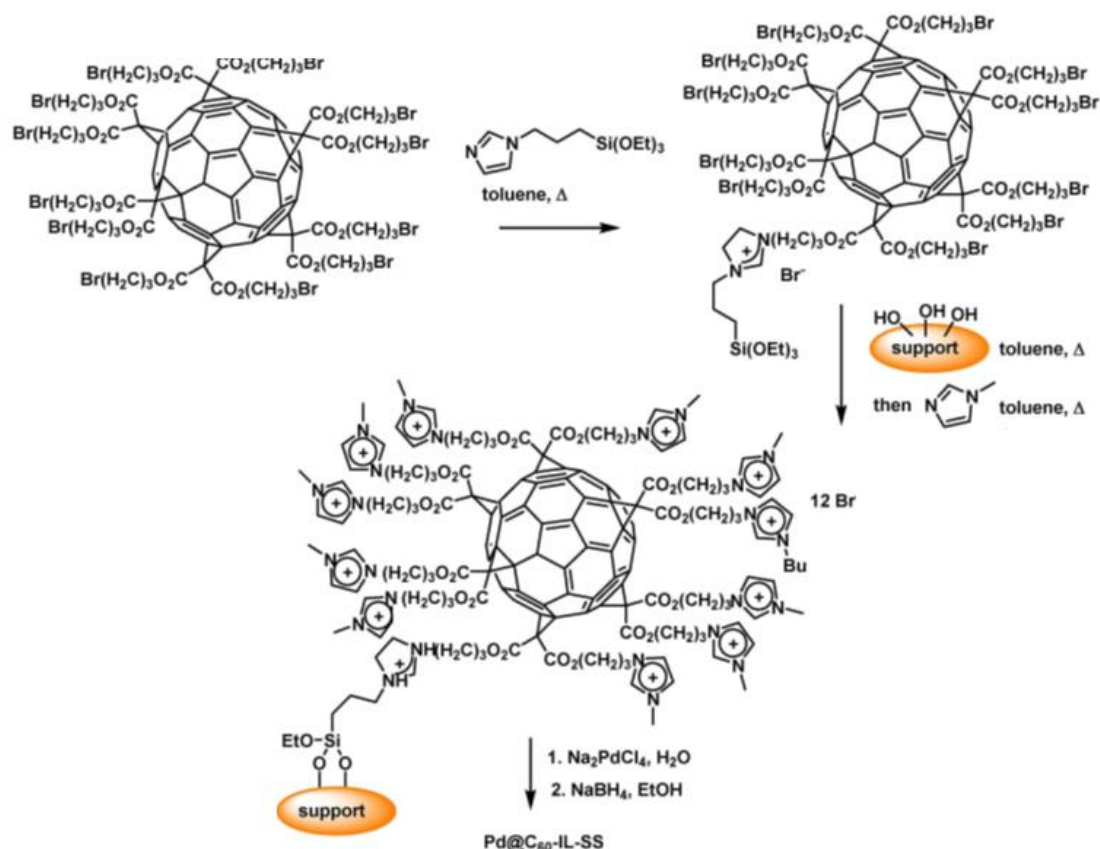
Esquema 14. Síntesis del catalizador Pd-C60-Met.

Giacalone y colaboradores (Campisciano y col., 2015) sintetizaron un líquido iónico híbrido, C60-LI, para usarlo como soporte para la obtención de NPs Pd, mediante intercambio iónico. El C60 se sometió a la ciclopropilación de Bingel con malonato de 3-bromopropilo seguido de una reacción S_N (sustitución nucleofílica) con 1-butilimidazol bajo reflujo de CHCl_3 . Esta metodología permite la síntesis del aducto hexakis con 12 ligandos del líquido iónico (Esquema 15). La combinación de C60 y LI dotó de propiedades únicas al híbrido C60-LI obtenido, como por ejemplo, una elevada solubilidad en agua, 800 mg/L. A continuación, se introdujo tetracloropaladato mediante metátesis, se redujo con NaBH_4 en EtOH, produciendo NPs Pd en el material híbrido, Pd-C60-LI, con un diámetro de aproximadamente 1.4 nm. Este material híbrido se usó como catalizador en la reacción de Suzuki con 0.2% de moles de Pd, entre bromuros y cloruros de arilo que reaccionaron eficientemente con ácido fenilborónico, usando K_2CO_3 como base en EtOH/ H_2O y a 50°C. Experimentos de reciclabilidad llevados a cabo para la reacción entre 4-bromobenzaldehído con ácido fenilborónico mostraron que el rendimiento se mantenía por 5 ciclos.



Esquema 15. Síntesis del catalizador Pd-C60-IL.

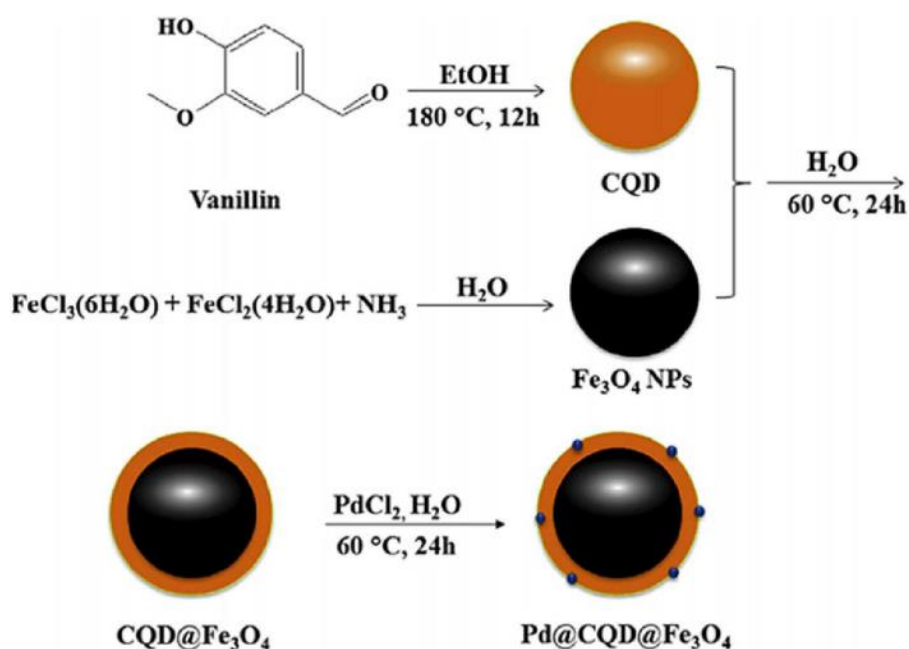
Giacalone y colaboradores (Giacalone y col., 2016) unieron covalentemente el C60-LI a 3 diferentes soportes sólidos (SS), concretamente sílice amorfa, SBA-15 (sílice mesoporosa) y Fe₂O₃-SiO₂, y los materiales obtenidos se usaron para soportar y estabilizar NPs Pd. En el Pd-C60-LI-SS obtenido, alguno de los anillos de imidazol se encuentra directamente unido a la superficie de los SS (Esquema 16). La actividad catalítica de los 3 materiales obtenidos fue puesta en juego en la reacción de Suzuki (con 0.01% de moles de Pd), entre ioduros de arilo y ácido fenilborónico, usando Et₃N como base, en N.N-dimetilformamida (DMF), y a 120°C. Dio excelentes rendimientos con notables valores de TOF (frecuencia de repetición). El catalizador soportado en sílice (con 0.1% de moles de Pd) se recicló por 10 ciclos consecutivos en la reacción de 4-bromo-benzaldehído con ácido fenilborónico con rendimientos cuantitativos.



Esquema 16. Síntesis del catalizador Pd-C60-IL-SS.

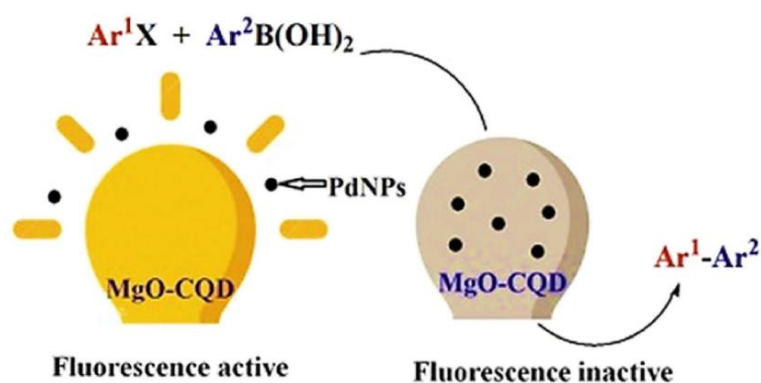
4.5. Carbon quantum dots

Gholinejad y colaboradores (Gholinejad, Nájera y col., 2017) estudiaron la preparación de CQDs a partir de vainillina (fuente eco-friendly y abundante en la naturaleza), para la modificación magnética de las NPs. Los CQDs se prepararon calentando una solución etanólica de vainillina en un autoclave a 180°C durante 12 horas. NPs de Fe₃O₄ se prepararon en el momento y se añadieron a los CQDs, calentándose a 60°C durante 1 día. A este nuevo sólido magnético, CQD-Fe₃O₄, se le añadió PdCl₂ en agua y se calentó a 60°C durante 1 día, produciendo el híbrido, Pd-CQD-Fe₃O₄ (Esquema 17). Este material se usó como un eficiente catalizador (con 0.1% de moles de Pd) para la reacción de Suzuki. En el caso de bromuro de arilo, la reacción se realizó a temperatura ambiente en EtOH/H₂O, mientras que para los cloruros de arilo el disolvente fue PEG 200 (polietilenglicol) a 200°C. La reciclabilidad de este catalizador se llevó a cabo usando 4-bromobenzonitrilo y ácido fenilborónico como reactivos, con una durabilidad de 8 ciclos y baja pérdida de actividad (12% en el último ciclo).



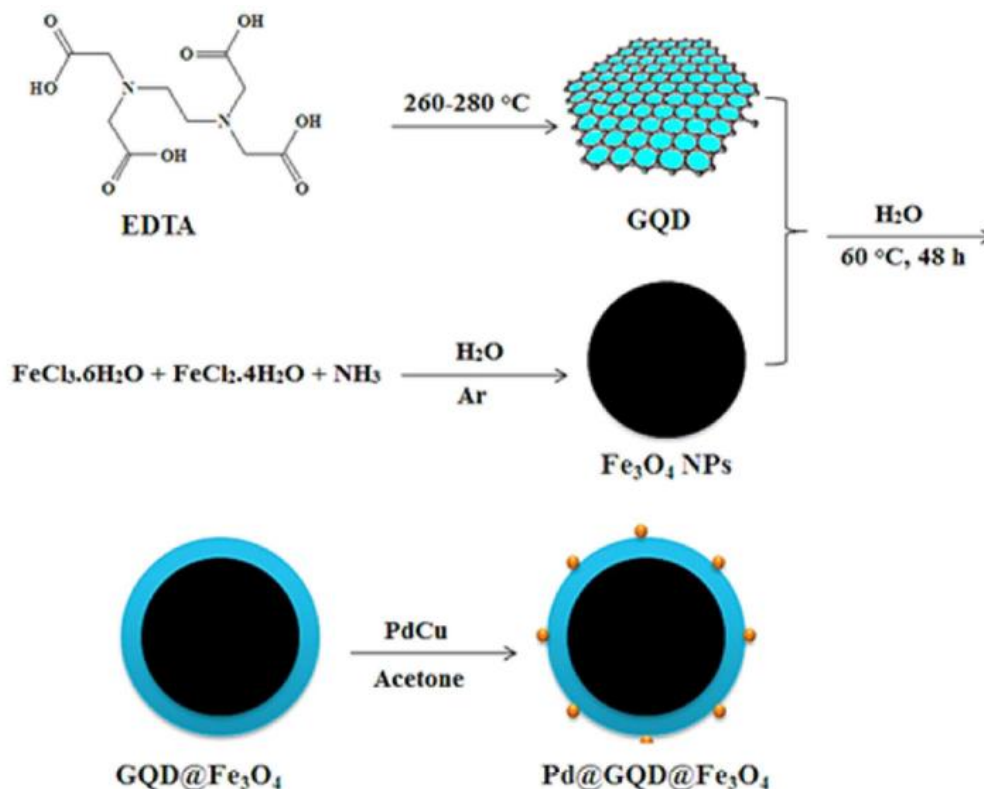
Esquema 17. Síntesis del catalizador Pd-CQD- Fe_3O_4 .

Recientemente, Gholinejad y colaboradores (Gholinejad, Bahrami y col., 2017) han preparado MgO-CQD para la formación y estabilización de NPs Pd, Pd-MgO-CQD. El MgO-CQD se preparó disolviendo $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ en PEG 200 a temperatura ambiente, a continuación, se añadieron soluciones acuosas de Na_2CO_3 y urea, se calentó la mezcla en un autoclave a 160°C durante 2 horas. A este MgO-CQD se añadió EtOH/ H_2O seguido de una solución de PdCl_2 sonicada en agua y la mezcla se calentó a 60°C durante 1 día. La utilización de Pd-MgO-CQD (con 0.3% de moles de Pd), como catalizador en la reacción de Suzuki entre bromuros de arilo con ácido arilborónico, en agua, usando K_2CO_3 como base y a temperatura ambiente, los rendimientos fueron elevados. En esta investigación, por primera vez se ha utilizado la emisión de fluorescencia del híbrido, MgO-CQD, para determinar la cantidad de Pd existente, y la que se pierde en la preparación del catalizador y en el proceso de reciclabilidad. Los resultados mostraron que incrementando la cantidad de Pd en el MgO-CQD, la fluorescencia disminuía debido a la transferencia de electrones del CQD a los iones metálicos. Usando una ecuación lineal entre el contenido del Pd soportado y las emisiones, fue posible determinar la cantidad de Pd en el soporte en cada etapa de la reacción catalítica (Esquema 19). Este catalizador se reutilizó durante 6 ciclos en el caso de la reacción entre 4-bromobenzonitrilo y ácido fenilborónico con rendimientos del 80 - 100%.



Esquema 19. Utilización del catalizador híbrido Pd-MgO-CQD en la reacción de Suzuki.

El grupo de Gholinejad (Gholinejad, Ahmadi y col., 2017) también llevó a cabo la síntesis de NPs bimetálicas de Pd - Cu soportadas en grafeno quantum dots (GQDs) unidas a NPs de Fe_3O_4 , formándose el híbrido, PdCu-GQD- Fe_3O_4 (Esquema 18). Este material se usó como un eficiente catalizador para la reacción de Sonogashira de ioduros, bromuros y cloruros de arilo en tolueno o N,N-dimetilacetamida a temperaturas comprendidas entre 60 - 110°C, con rendimientos muy altos y tan sólo 0.3% de moles de Pd. El catalizador pudo reutilizarse al menos 6 ciclos sin pérdida de actividad.



Esquema 18. Preparación del catalizador híbrido PdCu-GQD- Fe_3O_4 .

5. CONCLUSIONES

Los materiales nanoestructurados de carbono, tales como carbón activo, nanotubos de carbono, grafeno, fullerenos y carbon quantum dots, debido a su peculiar y definida estructura y excelentes propiedades, poseen una alta estabilidad térmica y mecánica, una gran inercia y extensa superficie, lo que permite el uso de los mismos como soportes para la obtención de catalizadores heterogéneos.

La superficie de estos materiales nanoestructurados puede ser modificada para mejorar sus propiedades mediante funcionalización química, tanto la funcionalización covalente, como no covalente, representan una importante herramienta para introducir puntos de anclaje bien distribuidos, además esa modificación disminuye el estado de agregación de estos materiales, haciéndolos más dispersarles por lo tanto mejorando su actuación como catalizadores.

Entre los diferentes elementos metálicos de transición, el paladio muestra excelentes resultados en numerosas transformaciones orgánicas debido a su elevada reactividad y selectividad, principalmente en reacciones de acoplamiento carbono-carbono (C-C), tales como las de Suzuki y Sonogashira. Además, se ha podido comprobar que en especial las nanopartículas de paladio (NPS Pd), poseen una alta eficiencia como catalizadores, debido entre otras causas a su alta relación superficie/volumen en comparación con otros sistemas de paladio.

Las reacciones de Suzuki y Sonogashira son dos de las reacciones de acoplamiento cruzado más usadas en química orgánica para formar enlaces C-C. Ambas utilizan catalizadores de Pd para obtener mejores rendimientos, originando menos residuos y con menor coste. Son reacciones de gran interés por la gran variedad de aplicaciones que tienen, cabe destacar su uso en la obtención de productos farmacéuticos, productos naturales, materiales orgánicos y nanomateriales.

Las líneas de investigación más interesantes para desarrollar nuevos catalizadores quedan patentes en la revisión bibliográfica llevada a cabo. En general estos nuevos materiales son la vanguardia de los catalizadores heterogéneos, que aprovechan la interacción de fases organizadas de una

forma jerárquica, factor este crucial, para lograr elevados rendimientos catalíticos en las transformaciones químicas.

Entre los catalizadores más eficientes es importante mencionar aquellos en los que sus soportes nanoestructurados son fullerenos funcionalizados con líquidos iónicos que mejoran notablemente sus propiedades, como por ejemplo su solubilidad, y aumentan su reciclabilidad hasta 10 ciclos; grafeno quantum dots, que permiten rendimientos elevados a la vez que permiten aprovechar sus propiedades fluorescentes para determinar el paladio existente en el catalizador; y las microesferas recubiertas de grafeno, que permiten la recuperación de los catalizadores y su reutilización hasta en 5 ciclos.

Los resultados obtenidos son motivadores para el futuro desarrollo de las reacciones de acoplamiento C-C y posibilitarán sentar las bases para seguir obteniendo compuestos útiles en todas las áreas en las que influye la química: salud, agricultura, tecnología, materiales y energía.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Alcoeda C. y Ballesteros Y. (2013). *Obtención de grafeno mediante métodos químicos de Exfoliación*. Universidad Pontificia ICAI ICADE Comillas: Madrid.
- Alonso, D. A. y Nájera, C. (2012). Science of Synthesis. Water in Organic Synthesis; Ed. Kbayashi, S., George Thieme Verlag KG, Stuttgart, vol. 2011(7), 535.
- Alonso Marañón, L. (2012). *Diversidad molecular mediante reacciones de acoplamiento cruzado*. Trabajo de Fin de Grado. Facultad de Ciencias. Universidade a Coruña.
- Arismendi Romero, G. (2010). Reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio. *Revista De Química PUCP*, 24(1-2), 17-21
- Assali, M. (2012). *Nanotubos de carbono biocompatibles: síntesis y aplicaciones en biomedicina*. (Tesis doctoral). Universidad de Sevilla
- Ausman, K., Piner, R., Lourie, O., Ruoff R. S. y Korobov, M. (2000) Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Solutions of Pristine Nanotubes. *J. Phys. Chem*, 104, 8911–8915.
- Avendaño López, M. C. (2010). El premio nobel en Química 2010. *An. R. Acad. Nac. Farm.*, 76(4), 541-571
- Ayala, P., Arenal, R., Rummeli, M., Rubio, A. y Pichler, T. (2010). The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon*. 48(3):575–86
- Bae, W., Kim, J. y Chung, J. (2014). Production of granular activated carbon from food-processing wastes (walnut shells and jujube seeds) and its adsorptive properties. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 64(8):879–886.
- Baker S. N. y Baker, G. A. (2010). Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49(38), 6726–6744.

- Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C.N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.* 8, 902-907.
- Banerjee, K., Ramesh, S. T., Gandhimathi, R., Nidheesh, P. V. y Bharathi, K. S. (2012). A novel agricultural waste adsorbent, watermelon shell for the removal of copper from aqueous solutions. *Iran. J. Energy Environ*, 3(2):143-56.
- Bansal, R.C., Donnet, J.B. y Stoeckli, H.F. (1988). Active carbon. *Marcel Dekker*, New York, 482.
- Baz Figueroa, A. (2018-2019). *Estudio de la Reacción de Sonogashira y su Aplicación a la Síntesis de Fármacos*. Trabajo Fin de Grado. Facultad de Farmacia. Universidad de La Laguna
- Behnamfard, A. y Salarirad, M. M. (2013). Characterization of coconut shell-based activated carbon and its application in the removal of Zn (II) from its aqueous solution by adsorption. *Desalin. Water Treat.*, 37–41.
- Bej, A., Ghosh, K., Sarkar, A. y Knight, D. W. (2016). Palladium nanoparticles in the catalysis of coupling reactions. *RSC Adv.* 6, 11446–11453.
- Bera, D., Kuiry, S. C., Patil, S. y Seal, S. (2003). Palladium nanoparticle arrays using template-assisted electrodeposition. *Appl. Phys. Lett.* 82, 3089-3091.
- Bertus, P., Fér court, F., Bauder, C. y Pale, P. (2004). Evidence for the *in situ* formation of copper acetylides during Pd/Cu catalyzed synthesis of enynes: a new synthesis of allenynols. *New. J. Chem.* 28, 12-14.
- Bockrath, M., Cobden, D. H., McEuen, P. L., Chopra, N. G., Zettl, A., Thess, A. y Smalley, R. E. (1997). Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes. *Science*, 275(5308), 1922-1925
- Boopathy, R. y Karthikeyan, S. (2013). Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Env. Sci Pollut Res.*, 20:533–542.
- Bracher, P.J. y Schuster, D.I. (2002). Electron Transfer in Functionalized Fullerenes. *Developments in Fullerene Science: Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*. Guldi, D.M.; Martin, N., Eds.; Springer, 4, 163–212.
- Bubanale, S. y Shivashankar, M. (2017). History, Method of Production, Structure and Applications of Activated Carbon. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*. 6(6), 495-498
- Campisciano, V., Parola, V., Liotta, L. F., Giacalone, F. y Gruttadauria, M. (2015). Fullerene-ionic-liquid conjugates: A new class of hybrid materials with unprecedented properties. *Chem. Eur. J.* 21, 3327–3334.
- Cao, L., Wang, X., Meziani, M. J., Lu, F. S., Wang, H. F., Luo, P. G., Lin, Y., Harruff, B. A., Veca, L. M., Murray, D., Xie S.-Y. y Y.-P. (2007). Carbon dots for multiphoton bioimaging. *Sun, J. Am. Chem. Soc.*, 129(37), 11318–11319.
- Cargnello, M.; Wieder, N. L.; Canton, P.; Montini, T.; Giambastiani, G.; Benedetti, A.; Gorte, R. J.; Fornasiero, P (2011). "A Versatile Approach to the Synthesis of Functionalized Thiol-protected Palladium Nanoparticles". *Chem. Matter.* 23, 3961-3969.
- Cayuela, A., Carrillo-Carrión, C., Soriano, M. L., Parak, W. J., Valcárcel, M. (2016). One-Step Synthesis and Characterization of N-Doped Carbon Nanodots for Sensing in Organic Media. *Anal. Chem.* 88(6), 3178-3185
- Chandrasekhar, V., Suriya Narayanan, R. y Thilagar, P. (2009). Organostannoxane-Supported Palladium Nanoparticles. Highly Efficient Catalysts for Suzuki-Coupling Reactions. *Organometallics* 28, 5883-5888

- Chinchilla, R. y Nájera C. (2014). Chemicals from Alkynes with Palladium Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 114(3), 1783-1826.
- Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W. y Kim, S. H. (2005). Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. *Chemosphere*, 58:1535–1545.
- Cigales Canga, J. (2016). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de carbono luminiscentes: carbón quantum dots (CQDs)*. Trabajo fin de master. Centro internacional de postgrado. Universidad de Oviedo.
- Coppo J. (2009). Nanotecnología, medicina veterinaria y producción agropecuaria. *Rev. Vet.* 20, 1, 61.
- Crosford, N., Tehrani, L., Ropper, J., Schwelger, E., Smith, N., Anderson, J., Bristow, L., Brodtkin, J., Jiang, X., Mc.Donald, I., Rao, S., Washburn, M., Verney, M. y Med, J. (2003). Neuroimaging: Clinical Applications. *Chem.* 46, 204.
- Delgado, J. L., Herranz M. A. y Martín N. (2007) Nanoestructuras de carbono: un nuevo desafío científico. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 4, 5-13.
- Demchenko P. y Dekaliuk, M. O. (2013). Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging. *Methods Appl. Fluoresc.*, 1(4), 042001.
- Demczyk B., Wang Y, Cumings J., Hetman M., Han W., Zettl A. y Ritchie R. (2002). Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering*, A334, 173.
- Diederich, F. y Kessinger, R. (1999). Templated regioselective and stereoselective synthesis in fullerene chemistry. *Acc. Chem. Res.*, 32, 537-545.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. y Eklund, P. C. (1993) Fullerenes, *J. Mater. Res.* 8(8), 2054-2097
- Dubinin, M.M. (1960). The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Reviews*, 60 (2).
- Dufour, J., Neuville, L. y Zhu, J. (2010). Intramolecular Suzuki-Miyaura reaction for the total synthesis of signal peptidase inhibitors arylomycins A(2) and B(2). *Chem. Eur. J.* 16: 10523-10534.
- Duncia, J. V., Chiu, A. T., Carini, D. J., Gregory, G. B., Johnson, A. L., Price, W. A., Wells, G. J., Wong, P. C., Calabrese, J. C. y Timmermans, P. B. M. W. M. (1990). The discovery of potent nonpeptide angiotensin II antagonists: a new class of potent antihypertensives. *J. Med. Chem.* 32: 1312-329.
- Echegoyen, L.; Diederich, F. y Echegoyen, L.E. (2000) Electrochemistry of fullerenes. *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*; Ruoff, R.S., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New York; 1–51.
- Feng, Y.-S., Lin, X.-Y., Hao, J. y Xu, H.-J. (2014). Pd–Co bimetallic nanoparticles supported on graphene as a highly active catalyst for Suzuki–Miyaura and Sonogashira cross-coupling reactions. *Tetrahedron.* 70(34), 5249–5253.
- Finke, R. G. (2002). Metal Nanoparticles: Synthesis, characterization and applications, D. L. Feldheim, C. A. Foss, Jr., Ed., Marcel Dekker, New York.
- Frank, I. W., Tanenbaum, D. M., Van der Zande, A. M., y McEuen, P. L. (2007). Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 25, (6), 2558.
- Freeman, R., y Willner, I. (2012). Optical molecular sensing with semiconductor quantum dots (QDs). *Chem. Soc. Rev.*, 41, 4067-4085

- Friederici Muñoz, M. G. (2013). *Nanopartículas de Au y Pd: Síntesis, funcionalización y aplicaciones catalíticas*. Tesis doctoral. Departament de Química Inorgànica. Universitat de Barcelona.
- Gala, D., Stamford, A., Jenkins, J. y Kugelman, M. (1997). One-Step Synthesis of Biphenylacetic Acids via Pd/C-Catalyzed Arylation. *Org. Process Res. Dev.* 1(2), 163–164.
- García Borràs, M., Osuna, S., Solà, M. (2014). La versatilidad de los fullerenos. *Investigación y ciencia*. ISSN 0210-136X, Nº 449. 10-12
- García-Suárez, E. J., Lara, P., García, A. B., Philippot, K. (2013). Carbon-supported palladium and ruthenium nanoparticles: application as catalysts in alcohol oxidation, cross-coupling and hydrogenation reactions. *Recent. Pat. Nanotech.* 7(3), 247 – 264.
- Geim, A. K. and Novoselov K. S. (2007). “The rise of graphene”, *Nature Materials*, 6, 183-191.
- Georgakilas, V., Kordatos, K., Prato, M., Guldi, D. M., Holzinger, M. y Hirsch, A., (2002). Organic functionalization of carbon nanotubes. *J AM Chem Soc*, 124(5), 760-761.
- Georgakilas, V., Otyepka, M., Bourlinos, A.B., Chandra, V., Kim, N., Kemp, K. C., Hobza, P., Zboril, R. y Kim, K. S. (2012). Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chem Rev.*, 112(11):6156–6214
- Gholinejad, M., Ahmadi, J., Najera, C., Seyedhamzeh, M., Zareh, F. y Kompany-Zareh, M. (2017). Graphene Quantum Dots Modified Fe₃O₄ Nanoparticles Supported PdCu with Enhanced Catalytic Activity for Sonogashira Reaction. *ChemCatChem.* 9(8), 1442–1449.
- Gholinejad, M., Bahrami, M. y Nájera, C. (2017). A Fluorescence Active Catalyst Support Comprising Carbon Quantum Dots and Magnesium Oxide Doping for Stabilization of Palladium Nanoparticles: Application as a Recoverable Catalyst for Suzuki Reaction in Water. *Mol. Catal.* 433, 12–19.
- Gholinejad, M., Naghshbandi Z. y Nájera C. (2019) Carbon-Derived Supports for Palladium Nanoparticles as Catalysts for Carbon-Carbon Bonds Formation. *ChemCatChem*, 11, 1792-1823.
- Gholinejad, M., Nájera, C., Hamed, F., Seyedhamzeh, M., Bahrami, M. y Kompany-Zareh, M. (2017). Green synthesis of carbon quantum dots from vanillin for modification of magnetite nanoparticles and formation of palladium nanoparticles: Efficient catalyst for Suzuki reaction. *Tetrahedron*. 73, 5585–5592.
- Ghorbani-Vaghei, R., Hemmati, S., Hashemi, M. y Veisi, H. (2015). Diethylenetriamine-functionalized single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) to immobilization palladium as a novel recyclable heterogeneous nanocatalyst for the Suzuki–Miyaura coupling reaction in aqueous media. *C. R. Chim.* 18(6), 636–643.
- Giacalone, F., Campisciano, V., Calabrese, C., Parola, V., Liotta, L. F., Aprile, C. y Gruttadauria, M. (2016). Supported C₆₀-IL-PdNPs as extremely active nanocatalysts for C–C cross-coupling reactions. *J. Mater. Chem. A.* 4(43), 17193–17206.
- Giorgio, S., Chapon, C. y Henry, C. R. (1997). Pd and Pd–Cu Bimetallic Particles Prepared by Decomposition of Organic Precursors on Clean MgO Microcrystals. *Langmuir*, 13(8), 2279-2284.
- Giráldez Varela, M. A. (Julio, 2019) *Funcionalización no covalente de materiales nanoestructurados de carbono y estudio de sus propiedades*. Trabajo de fin de grado. Universidad de Jaén.
- Gómez Villarraga, F. (2013). *Síntesis de complejos y estabilización de nanopartículas de paladio con ligandos híbridos pirazólicos y carbenos N-Heterocíclicos y su aplicación en catálisis*. Tesis doctoral. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universitat Autònoma de Barcelona.

- González-Gaitán, C., Ruiz-Rosas, R., Morallón, E. y Cazorla-Amorós, D. (2017). Modificación de la química superficial de los materiales carbonosos. Un aspecto clave para mejorar sus aplicaciones. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, ISSN-e 2172-6094, N°. 45, págs. 22-31
- Hahm M. G., Hashim D. P., Vajtai R. y Ajayan P.M. (2011). A review controlled synthesis of vertically aligned carbon nanotubes. *Carbon Lett.* 12, 185.
- Hajipour, A. R. y Khorsandi, Z. (2016). Immobilized Pd on (S)-methyl histidinate-modified multi-walled carbon nanotubes: a powerful and recyclable catalyst for Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura C–C cross-coupling reactions in green solvents and under mild conditions. *Appl. Organomet. Chem.* 30(5), 256–261.
- Hare, J. P. y Kroto, H. W. (1992). A postbuckminsterfullerene view of carbon in the galaxy. *Accounts Chem. Res.* 25,106-112.
- Heath, J. R., Curl, R. F. y Smalley, R. E. (1987) The UV absorption spectrum of C60 (buckminsterfullerene): A narrow band at 3860 Å. *J. Chem. Phys.* 87, 4326–4238.
- Heck, R. F. (1968). Acylation, methylation, and carboxyalkylation of olefins by Group VIII metal derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 90: 5518-5526.
- Heidenreich, R. G., Koehler, K., Krauter, J. G. E. y Pietsch, J. (2002). Pd/C as a Highly Active Catalyst for Heck, Suzuki and Sonogashira Reactions. *Synlett.* 1118– 1122.
- Herbig, G. H. (1975). The diffuse interstellar bands. IV. The region 4400-6850Å, *The Astrophysical Journal.* 196, 129-160.
- Hernández E., Goze C., Bernier P. y Rubio A. (1998). Elastic properties of C and BxCyNz composite nanotubes. *Phys Rev Lett*, 80, 4502.
- Hezarkhani, Z. y 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(101), 98956–98967.
- Hirsch, A., Englert, J. M. y Hauke, F. (2013). Wet chemical functionalization of graphene. *Acc Chem Res.* 46(1):87–96
- Hirsch, A. y Vostrowsky, O. (2005). Functionalization of Carbon Nanotubes. In: Schlüter A.D. Functional Molecular Nanostructures. *Top. Curr. Chem.*, 245, 193-237.
- Horinouchi, S., Yamanoi, Y., Yonezawa, T., Mouri, T. y Nishihara, H. (2006). Hydrogen storage properties of Isocyanide-Stabilized Palladium Nanoparticles. *Langmuir.* 22(4), 1880-1884
- Houpis, I. N., Choi, W. B., Reider, P. J., Molina, A., Churchill, H., Lynch, J. y Volante, R. P. (1994). Synthesis of functionalized furo[2,3-b]pyridines via the Pd-catalyzed coupling of acetylenes to iodopyridones. Preparation of a key intermediate to a new HIV protease inhibitor L-754,394. *Tet. Lett.* 35(50), 9355-9358.
- Iijima S. (1991) Helical microtubes of graphitic carbón. *Nature*, 354, 56-58.
- Iijima S. e Ichihashi T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363, 603.
- Ioannidou, O. y Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 11(9):1966–2005.
- Jenkins, G. M., Jenkins, A., y Kawamura, K. (1976). *Polymeric carbons: carbon fibre, glass and char.* Cambridge University Press.
- Jiménez-Rodríguez, J.A., Arana-Sosa, V. y Franco, A. (2016). Síntesis de nanotubos de carbono multicapa sobre sustratos metálicos por el método de depósito químico de vapores: no todos los nanotubos son iguales Mundo Nano. *Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 1.

- Johansson Seechurn, C. C. C., Kitching, M. O., Colacot, T. J. y Snieckus V. (2012) Palladium-catalyzed cross-coupling: A historical contextual perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51(21), 5062–5085.
- Johnson, R. D., Meijer, G. y Bethune, D. S. (1990) C₆₀ has icosahedral symmetry. *J. Am. Chem. Soc.* 112(24), 8983-8984.
- Jonglertjunya, W. (2008). Biosorption of Lead (II) and Copper (II) from Aqueous. *Chiang Mai J. Sci.*, 35(1):69-81.
- Karousis, N., Tagmatarchis, N., y Tasis, D. (2010). Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes. *Chemical Reviews*, 110(9), 5366–5397.
- Kicinski, W., Szala, M. y Bystrzejewski, M. (2014). Sulfurdoped porous carbons: Synthesis and applications. *Carbon*. 68:1–32
- Kini, S. M., Saidutta, M. B., Murty, R. V. y Kadoli, S. V. (2015). Adsorption of basic dye from aqueous solution using HCl treated saw dust (*Lagerstroemia microcarpa*): kinetic, modeling of equilibrium, thermodynamic, INDIA. *International Research Journal of Environment Sciences*, 2(8):6-16.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042), 162-163.
- Kuila, T., Bose, S., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H. y Lee, J. H. (2012). Chemical functionalization of graphene and its applications. *Prog Mater Sci.*, 57(7):1061–105
- Labille, J.; Masion, A.; Ziarelli, F.; Rose, J.; Brant, J.; Villiéras, F.; Pelletier, M.; Borschneck, D.; Wiesner, M.R. y Bottero, J.-Y. (2009) Hydration and dispersion of C₆₀ in aqueous systems: the nature of water–fullerene interactions. *Langmuir*, 25, 11232-11235.
- Lang, P., Magnin, G., Mathis, A., Burguer, J. y Biellmana J., (2000). Synthesis of 8-(omega-Hydroxyalkyl)-, 8-(omega-hydroxyalk-1-enyl)-, and 8-(omega-hydroxyalk-1-ynyl)adenines using the tert-butyldimethylsilyloxymethyl group, a new and versatile protecting group of adenine. *Org. Chem.* 65, 7825.
- Larson, D. R., Zipfel, W. R., Williams, R. M., Clark, S. W., Bruchez, M. P., Wise F. W. y Webb, W. W. (2003). Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo. *Science*, 300(5624), 1434–1436.
- Leger, A., d'Hendecourt, L., Verstraete, L. y Schmidt., W. (1987) Remarkable candidates for the carrier of the diffuse interstellar bands: C₆₀⁺ and other polyhedral carbon ions. *Astronomy and Astrophysics*. 203, 145.
- Leimkuehler, E. P. (2010). *Production, characterisation and applications of activated carbon*. MSc Thesis, Faculty of Graduate School, University of Missouri, USA.
- Li, J. J. (2009). Stille coupling. *Name Reactions*. 529-540.
- Li, X. Y., Wang, H. Q., Shimizu, Y., Pyatenko, A., Kawaguchi K. y Koshizaki, N. (2011). Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents. *Chem. Commun.*, 47(3), 932–934.
- Lim, S. Y., Shen W. y Gao, Z. (2015). Carbon quantum dots and their applications. *Chem. Soc. Rev.* 44, 362 – 381.
- Liu, H. P., Ye T. y Mao, C. D. (2007). Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46(34), 6473–6475.

- Liu, R. L., Wu, D. Q., Liu, S. H., Koynov, K., Knoll W. y Li, Q. (2009). An aqueous route to multicolour photoluminescent carbon dots using silica spheres as carriers. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48(25), 4598–4601.
- Low, C.T.J., Walsh, F. C., Chakrabarti, M. H., Hashim, M. A. y Hussain, M. A. (2013). Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications. *Carbon*, 54, 1-21.
- Lu, D.-L. y Tanaka, K.-I. (1997). Au, Cu, Ag, Ni, and Pd Particles Grown in Solution at Different Electrode Potentials. *J. Phys. Chem. B*. 101(20), 4030-4034
- M. A., Mohammed, Shitu, A., Tadda, M. A. y Ngabura, M. (2014). Utilization of various agricultural waste materials in the treatment of industrial wastewater containing heavy metals: a review. *Int. Res. J. Environ. Sci.*, 3(3):62–71.
- Macovez, R.; Goldoni, A.; Petaccia, L.; Marenne, I.; Brühwiler, P.A. y Rudolf, P. (2008) Reversible phase transformation and doubly charged anions at the surface of simple cubic RbC60. *Phys. Rev. Lett.*, 101(23), 236403.
- Martín N. (2011) Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos, *Arbor*, 115-131.
- Martínez Rodríguez N. (Junio, 2018) *Preparación de grafeno funcionalizado. Estudio de sus propiedades*. Trabajo fin de grado. Universidad de Jaén.
- Mitsari, E., Romanini, M., Zachariah, M. y Macovez, R. (2015). Solid State Physicochemical Properties and Applications of Organic and Metallo-Organic Fullerene Derivatives. *Current Organic Chemistry*. 20, 645-661.
- Miyaoura, N. y Suzuki, A. (1979). Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst. *Chem. Comm.* 0 (19): 866-867.
- Miyaoura, N. y Suzuki, A. (1995). Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chemical Reviews* 95 (7): 2457-2483.
- Miyaoura, N., Yamada, K. y Suzuki, A. (1979). A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tetrahedron Letters*, 20 (36): 3437-3440.
- Mizoroki, T., Mori, K. y Ozaki, A. (1971). Arylation of Olefin with Aryl Iodine Catalyzed by Palladium. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44: 581-581.
- Molnár, A. (2013). *Palladium-Catalyzed Coupling Reactions: Practical Aspects and Future Developments*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Mori, Y. y Seki, M. (2003). Pd(OH)₂/C (Pearlman's Catalyst): A Highly Active Catalyst for Fukuyama, Sonogashira, and Suzuki Coupling Reactions. *J. Org. Chem.* 68(4), 1571–1574.
- Narayan, A., Landström, L. y Boman, M. (2003). Laser-assisted synthesis of ultra small metal nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 208-209, 137-141.
- Navidi, M., Rezaei, N. y Movassagh, B. (2013). Palladium(II)-Schiff base complex supported on multi-walled carbon nanotubes: a heterogeneous and reusable catalyst in the Suzuki-Miyaura and copper-free Sonogashira-Hagihara reactions. *J. Organometallic. Chem.* 743, 63– 69.
- Negishi, E., King, A. O. y Okukado, N. (1977). Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. A highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by the nickel- or palladium-catalyzed reaction of aryl- and benzylzinc derivatives with aryl halides. *J. Org. Chem.* 42: 1821-1823.

- Ni, X., Wu, Z., Gu, X., Wang, D., Yang, C., Sun, P. y Li, Y. (2017). In Situ Growth of Clean Pd Nanoparticles on Polystyrene Microspheres Assisted by Functional Reduced Graphene Oxide and Their Excellent Catalytic Properties. *Langmuir*. 33(33), 8157–8164.
- Nicolaou, K. C., Bulger, P. G. y Sarlah, D. (2005) Palladium- Catalyzed Cross-Coupling Reaction in Total Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44: 4442-4489.
- Niyogi, S., Bekyarova, E., Itkis, M. E., McWilliams, J. L., Hamon M. A. y Haddon, R. C. (2006). Solution properties of graphite and graphene. *J. Am. Chem. Soc.* 128(24), 7720–7721.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. y Firsov, A. A. (2004) Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669.
- Otero G, Biddau G, Sánchez-Sánchez C, Caillard R, López MF, Rogero C, Palomares FJ, Cabello N, Basanta MA, Ortega J, Méndez J, Echavarren AM, Pérez R, Gómez-Lor B, y Martín-Gago JA. (2008). Fullerenes from aromatic precursors by surface-catalysed cyclodehydrogenation. *Nature*. 454(7206). 865-868.
- Paterson, I., Davies, R. y Márquez R. (2001). Total Synthesis of the Callipeltoside Aglycon. *Angew.* 113, 623.
- Pop E., Mann D., Wang Q., Goodson K. y Dai, H. (2005). Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano Lett.* 6, 96-100.
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N. y Ismadji, S. (2008). Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, 140, 32-42.
- Prince, R., Brunsveld, L., Meijer, E. y Moore J. (2000). Twist Sense Bias Induced by Chiral Side Chains in Helically Folded Oligomers. *Angew. Chem.* 112, 234.
- Rafiee, M., Lu, W., Thomas, A., Zandiatashbar, A., Rafiee, J., Tour, J. y Koratkar, N. A. (2010). Graphene nanoribbon composites. *ACS Nano* 4, 7415-7420.
- Reetz, M. T. y Quasier, S. A. (1995). A new method for the preparation of nanostructured metal clusters. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 34, 2240-2241.
- Roucoux, A., Schulz, J. y Patin, H. (2002). Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts. *Chem. Rev.* 102(10), 3757-3778.
- Rubio-Bollinger, G., Agraït, N. y Vieira, S. (2000) Cadenas unidimensionales de átomos. *Investigación y Ciencia*, 285, 16–22.
- Rumi, L., Scheuermann, G. M., Mülhaupt, R. y Bannwarth, W. (2011). Palladium Nanoparticles on Graphite Oxide as Catalyst for Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck, and Sonogashira Reactions. *Helv. Chim. Acta*. 94(6), 966–976.
- Savastano, M., Arranz-Mascarós, P., Bazzicalupi, C., Clares, M. P., Godino-Salido, M. L., Gutiérrez-Valero, M. D., Inclán, M., Bianchi, A., García-España, E. y López-Garzón, R. (2017). Construction of green nanostructured heterogeneous catalysts via non-covalent surface decoration of multi-walled carbon nanotubes with Pd (II) complexes of azamacrocycles. *J. Catal.* 353, 239–249.
- Savastano, M., Arranz-Mascarós, P., Clares, M. P., Cuesta, R., Godino-Salido, M. L., Guijarro, L., Gutiérrez-Valero, M. D., Inclán, M., Bianchi, A., García-España E. y López-Garzón R. (2019) A New Heterogeneous Catalyst Obtained via Supramolecular Decoration of Graphene with a Pd²⁺ Azamacrocyclic Complex. *Molecules*, 24(15), 2714.

- Scheuermann, G. M., Rumi, L., Steurer, P., Bannwarth, W. y Mülhaupt, R. (2009). Palladium Nanoparticles on Graphite Oxide and Its Functionalized Graphene Derivatives as Highly Active Catalysts for the Suzuki–Miyaura Coupling Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 131(23), 8262–8270.
- Schonenberger C., Bachtold A., Strunk C, Salvétat Jp. y Forro L (1999). Interference and Interaction in multi-wall carbon nanotubes. *Appl Phys A*, 69, 283.
- Shen, W. y Fan, W. (2013). Nitrogen-containing porous carbons: synthesis and application. *J Mater Chem A*. 1(4):999–1013
- Simmons, T. J., Bult, J., Hashim, D. P., Linhardt, R. J., Ajayan, P. M. (2009). Noncovalent Functionalization as an Alternative to Oxidative Acid Treatment of Single Wall Carbon Nanotubes with Applications for Polymer Composites. *ACS Nano.*, 3(4):865–70
- Singh, P., Campidelli, S., Giordani, S., Bonifazi, D., Bianco, A. y Prato, M. (2009). Organic functionalisation and characterisation of single-walled carbon nanotubes. *Chemical Society Reviews*, 38, 2214.
- Sonogashira, K. (2002). Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis; Negishi, E.; Ed. Wiley, New York, 543.
- Sonogashira, K., Tohda, Y. y Hagihara, N. (1975). A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes, and dromopyridines. *N. Tet. Lett.* 50(16), 4467-4470.
- Sun, Y.-P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. A. S., Pathak, P., Mezziani, M. J., Harruff, B. A., Wang, X., Wang, H. F., Luo, P. G., Yang, H., Kose, M. E., Chen, B. L., Veca L. M. y Xie, S.-Y. (2006). Quantum-sized carbon dots for bright and colourful photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(24), 7756–7757.
- Tadda, M. A., Ahsan, A., Shitu, A., Elsergany, M., Arunkumar, T., Bipin, J., Razzaque, M. A. y Daud N. N. N. (2016). A review on activated carbón: process, application and prospects. *Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research*. Ababil Publishers Malaysia. 2(1), 7-13
- Taladriz-Blanco, P., Hervés, P., Pérez-Juste, J. (2013). Supported Pd nanoparticles for carbón-carbon coupling reactions. *Top. Catal.* 56, 1154– 1170.
- Taylor, R., Hare, J. P., Abdul-Sada, A. K. y Kroto, H. W. (1990). Isolation, separation and characterisation of the fullerenes C60 and C70: The third form of carbon. *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* 20(20), 1423-1425.
- Testero, S. A. y Mata, E. G. (2008). Prospect of Metal-Catalyzed C-C Forming Cross-Coupling Reactions in Modern Solid-Phase Organic Synthesis. *J. Comb. Chem.* 10(4), 487-497.
- Thostenson, E. T., Li, C. y Chou, T.-W., (2005). Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, 65, 491–516.
- Toshima, N. y Yonezawa, T. (1998). Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. *New. J. Chem.* 22, 1179-1201.
- Vedala, H., Sorescu, D. C., Kotchey, G. P. y Star, A. (2011). Chemical sensitivity of graphene edges decorated with metal nanoparticles, *Nano Lett.* 11, 2342-2347.
- Veisi, H., Khazaei, A., Safaei, M. y Kordestani, D. (2014). Synthesis of biguanide-functionalized single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) hybrid materials to immobilized palladium as new recyclable heterogeneous nanocatalyst for Suzuki–Miyaura coupling reaction. *J. Mol. Catal. A*. 382, 106–113.
- Veisi, H., Masti, R., Kordestani, D., Safaei, M. y 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. Cat. A Chem.* 385, 61–67.

- Vergano, D. (2010). Physics: Nobel Prize discovery was fished from the Trash. *ScienceFair*. <http://content.usatoday.com/communities/sciencefair/post/2010/10/2010-physis-nobel-prize-reaction-round-up/1>
 - W. de Silva, S., Du, A., Senadeera W. y Gu, Y. (2014). Neutral and charged boron-doped fullerenes for CO₂ adsorption. *Beilstein J. Nanotechnol.* 5, 413–418.
 - Wang, F., Pang, S. P., Wang, L., Li, Q., Kreiter M. y Liu, C.-Y. (2010). One-Step Synthesis of Highly Luminescent Carbon Dots in Noncoordinating Solvents. *Chem. Mater.*, 22(16), 4528–4530.
 - Wang, X. H., Qu, K. G., Xu, B. L., Ren J. S. y Qu, X. G. (2011). Microwave assisted one-step green synthesis of cell-permeable multicolor photoluminescent carbon dots without surface passivation reagents. *J. Mater. Chem.*, 21, 2445–2450.
 - Wilson, S.R.; Schuster, D.I.; Nuber, B.; Meier, M.S.; Maggini, M.; Prato, M. y Taylor, R. (2000) Organic chemistry of fullerenes. *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*; Ruoff, R.S., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 91–176.
 - Wu, J., Pisula W. y Mullen, K. (2007). Graphenes as Potential Material for Electronics. *Chem. Rev.* 107, 718-747.
 - Xu, X. Y., Ray, R., Gu, Y. L., Ploehn, H. J., Gearheart, L., Raker K. y Scrivens, W. A. (2004). Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(40), 12736–12737.
 - Yan, K., Liu, Z.-X., Li, X., Chen, J., Chen H. y Li, C.-Z. (2018). Conductive fullerene surfactants *via* anion doping as cathode interlayers for efficient organic and perovskite solar cells. *Org. Chem. Front.*, 5, 2845-2851.
 - Yang, S.-T., Cao, L., Luo, P. G., Lu, F. S., Wang, X., Wang, H. F., Meziani, M. J., Liu, Y. F., Qi G. y Sun, Y.-P. (2009). Carbon dots for optical imaging in vivo. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(32), 11308–11309. Yang, S.-T., Wang, X., Wang, H. F., Lu, F. S., Luo, P. G., Cao, L., Meziani, M. J., Liu, J. H., Liu, Y. F., Chen, M., Huang Y. P. y Sun, Y.-P. (2009). Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents. *J. Phys. Chem. C*, 113(42), 18110–18114.
 - Ye, R. Q., Xiang, C. S., Lin, J., Peng, Z. W., Huang, K. W., Yan, Z., Cook, N. P., Samuel, E. L. G., Hwang, C. C., Ruan, G. D., Ceriotti, G., Raji, A. R. O., Marti A. A. y Tour, L. M. (2013). Coal as an abundant source of graphene quantum dots. *Nat. Commun.*, 4, 2943.
 - Zhu, J., Shi, B., Zhu, J. y Chen, L. (2009). Production, characterization and properties of chloridized mesoporous activated carbon from waste tyres. *Waste Manag. Res.*, 27:553–560.
- [1] https://es.wikipedia.org/wiki/Conductividad_t%C3%A9rmica Página Wikipedia. Última consulta el 12/04/2020.
- [2] https://es.wikipedia.org/wiki/Grupo_puntual Página Wikipedia. Última consulta el 15/04/2020.
- [3] http://cci.cglcarbon.com/documents/carbon_structure.pdf Cameron Carbon Incorporated (CCI). Activated carbon: manufacture, structure and properties. Activated carbon & related technology, USA; 2006. Última consulta el 01/05/2020
- [4] https://es.wikipedia.org/wiki/Reacci%C3%B3n_de_Suzuki Página Wikipedia. Última consulta el 02/05/2020
- [5] <https://www.fishersci.es/es/es/scientific-products/lab-reporter-europe/chemicals/suzuki-miyaura-cross-coupling-reaction.html> Página Fisher Scientific. Última consulta el 03/05/2020
- [6] https://es.wikipedia.org/wiki/Reacci%C3%B3n_de_Sonogashira Página Wikipedia. Última consulta el 03/05/2020