

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA

(UPV-CSIC)



**INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA**



**EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA**



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE PALADIO
INMOVILIZADOS EN MATERIALES GRAFÉNICOS. ESTUDIO DE
SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN REACCIONES DE
CARBONILACIÓN OXIDATIVA**

TRABAJO FINAL DE MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE

Autora:

MARÍA CAMILA MÉNDEZ QUINTERO

Dirigida por:

Dra. Rosa Adam Ortiz

Tutor experimental:

Juan Camilo Arango Daza

Valencia, Septiembre 2020

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. QUÍMICA SOSTENIBLE Y CATÁLISIS	7
1.2. GRAFENO: PROPIEDADES Y SÍNTESIS	9
1.3. GRAFENO EN CATÁLISIS	14
1.3.1. Funcionalización no covalente de materiales grafénicos y aplicaciones en catálisis	17
1.4. COMPLEJOS DE TIPO PALADIO CON FENANTROLINA Y DIPIRIDOFENAZINA	25
1.5. REACCIONES DE CARBONILACIÓN OXIDATIVA CATALIZADAS POR PALADIO	29
2. OBJETIVOS	36
3. MATERIAL Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	37
3.1. REACTIVOS	37
3.2. SÍNTESIS DE LIGANDOS DE TIPO DIPIRIDOFENAZINA Y COMPLEJOS DE TIPO PALADIO FENANTROLINA Y PALADIO DIPIRIDOFENAZINA	39
3.2.1. Caracterización de 1,10-fenantrolina (Phen)	39
3.2.2. Síntesis de benzo[<i>i</i>]dipirido[3,2-<i>a</i>:2',3'-<i>c</i>]fenazina (L1)	39
3.2.3. Síntesis de [Pd(1,10-fenantrolina)(OAc)₂] (Pd-Phen)	40
3.2.4. Síntesis de [Pd(benzo[<i>i</i>]dipirido[3,2-<i>a</i>:2',3'-<i>c</i>]fenazina)(OAc)₂] (C1)	41
3.3. SÍNTESIS DE MATERIALES DE TIPO GRAFENO	42
3.3.1. Oxidación de grafito a óxido de grafeno (OG) mediante el método de Hummers mejorado	42
3.3.2. Reducción de OG a OGr mediante reducción química con hidracina monohidratada.	42
3.3.3. Proceso de soporte del complejo C1 sobre los materiales de tipo óxido de grafeno reducido (OGr)	43
3.4. REACCIÓN DE CARBONILACIÓN OXIDATIVA DE FENILACETILENO CON NUCLEÓFILOS. PROCEDIMIENTO GENERAL.	43
3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	45
3.5.1. Difracción de rayos X (DRX)	45
3.5.2. Resonancia magnética nuclear (RMN) de líquidos y sólidos	46
3.5.3. Análisis elemental (AE)	46

3.5.4. Espectroscopía Raman	47
3.5.5. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS)	47
3.5.6. Espectroscopía infrarroja (FTIR)	48
3.5.7. Cromatografía de gases (CG) y cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (CG-MS)	48
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	50
4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS DE TIPO FENANTROLINA Y DÍPIRIDOFENAZINA Y DE SUS CORRESPONDIENTES COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS DE Pd(II)	50
4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE TIPO GRAFENO	56
4.3. FUNCIONALIZACIÓN NO COVALENTE DE OGr CON EL COMPLEJO ORGANOMETÁLICO DE PALADIO C1	65
4.4. ESTUDIO DE LA CARBONILACIÓN OXIDATIVA DE LOS COMPLEJO C1, Pd-Phen Y LOS MATERIALES GRAFÉNICOS CON COMPLEJOS C1 SOPORTADOS.	79
5. CONCLUSIONES	87
6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	88

ABREVIATURAS

2D	Dos dimensiones
3D	Tres dimensiones
°C	Grados Celsius
μL	Micro litro
¹ H RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
¹³ C RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
ACN	Acetonitrilo
NaOAc	Acetato de sodio
AcOH	Ácido acético
AcOEt	Acetato de etilo
AE	Análisis elemental
BQ	Benzoquinona
CG	Cromatografía de gases
CG-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
CVD	Deposición química de vapor
DCE	1,2-Dicloroetano
dppf	1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno
dppn	Benzo[<i>i</i>]dipirido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i>]fenazina
dppz	Dipirido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i>]fenazina
DRX	Difracción de rayos X
EtOAc	Acetato de etilo
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

Mn	Manganeso
Nu	Núcleofilo
OG	Óxido de grafeno
OGr	Óxido de grafeno reducido
Phen	1,10-fenantrolina, <i>o</i> -fenantrolina
PTSA	Ácido <i>p</i> -toluenosulfónico
r.p.m.	Revoluciones por minuto
r.t.	Temperatura ambiente
TBAI	Yoduro de tetrabutilamonio
TMEDA	Tetrametiletilendiamina
THF	Tetrahidrofurano
u.a.	Unidades arbitrarias
UV-VIS	Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible

1. INTRODUCCIÓN

1.1. QUÍMICA SOSTENIBLE Y CATÁLISIS

La química sostenible, también llamada química verde, es un área de la química y de la ingeniería química enfocada al desarrollo de compuestos y procesos químicos que reduzcan o eliminen el uso o la generación de sustancias perjudiciales para el medio ambiente o para la salud.^{1,2} Por lo tanto, el concepto de química sostenible se aplica a todas las áreas de la química, con el fin de conseguir procesos respetuosos con el medio ambiente y la salud en todas sus etapas, desde la elección de las materias primas hasta el desarrollo del proceso químico y la minimización en la generación de residuos. Este concepto fue definido a finales del siglo XX por Paul Anastas y John Warner los cuales enunciaron los doce principios en los que se basa la química sostenible:¹

1. Prevención: Es preferible prevenir la producción de residuos químicos frente a su tratamiento.
2. Economía atómica: Se debe priorizar la maximización en la incorporación de todos los materiales usados en el producto final.
3. Síntesis químicas más seguras: Se debe de priorizar la salud y el cuidado del medio ambiente en el diseño de los métodos sintéticos.
4. Diseño de compuestos químicos más seguros: Se debe asegurar que los compuestos químicos cumplan su función minimizando su toxicidad.
5. Minimización del uso de disolventes y sustancias auxiliares: El uso de estas sustancias debe reducirse o eliminarse si es posible, en el caso de usarlas deben ser lo más inocuas posible.
6. Diseño de los procesos considerando la eficiencia energética: Las reacciones químicas deben llevarse a cabo en las condiciones de temperatura y presión más suaves posibles con el fin de minimizar su impacto ambiental y económico.
7. Uso de materias primas renovables: Se debe priorizar el uso de este tipo de materiales siempre que sea posible.
8. Reducción de derivatizaciones: Siempre que se pueda hay que diseñar rutas sintéticas directas que eviten el uso de grupos protectores o etapas adicionales.
9. Catálisis: Se debe de priorizar el uso de sistemas catalíticos frente a estequiométricos.

10. Diseño de compuestos químicos degradables: En la medida de lo posible los compuestos químicos que se sintetizan deben degradarse a compuestos inocuos de manera que no persistan en el medio ambiente.
11. Desarrollo de técnicas analíticas para monitorización en tiempo real: La formación de sustancias contaminantes debe controlarse en el tiempo real del proceso para prevenir la contaminación.
12. Desarrollo de procesos químicos más seguros para prevenir accidentes: La elección de sustancias y de la forma en que son usadas debe ajustarse para asegurar procesos seguros que eviten los accidentes químicos.

Entre los 12 principios en los que se basa la química sostenible, en este trabajo se va a destacar la catálisis. La catálisis es el proceso por el cual se incrementa la velocidad de una reacción química debido a la presencia de un catalizador, que no se consume en la reacción y provee al proceso de un mecanismo de reacción alternativo con una menor energía de activación. En el marco de la química sostenible, el uso de procesos catalíticos es muy deseable ya que, por lo general, implican procesos químicos que emplean menos energía y generan menos residuos dando lugar a productos con altos rendimientos.

Los catalizadores pueden clasificarse como homogéneos, en el caso en que estén en la misma fase que los sustratos, o heterogéneos, si están en fases diferentes. Los catalizadores homogéneos presentan como ventaja que habitualmente son especies químicas bien definidas cuyo mecanismo de reacción es fácil de estudiar y que dan lugar a procesos químicos eficientes a condiciones suaves de reacción.³ En cambio, los catalizadores heterogéneos a pesar de ser especies más difíciles de caracterizar y racionalizar, son más deseables desde el punto de vista de la química sostenible. Esto se debe a que los catalizadores heterogéneos son fácilmente separables del medio de reacción y se pueden reutilizar. Por lo tanto, la purificación de los productos de reacción es más fácil y se cumple el principio de minimización de sustancias auxiliares y economía atómica, ya que estos materiales no se desechan al terminar la reacción.

4

Habitualmente, los catalizadores heterogéneos son sólidos, cristalinos o amorfos, que muy frecuentemente contienen metales soportados en su superficie.⁴ El proceso de una reacción catalítica tiene lugar en la interfase del medio de la reacción y los centros activos del catalizador. En consecuencia, en catálisis heterogénea los fenómenos de difusión, adsorción, reacción y desorción de especies químicas en la superficie del catalizador se tienen que dar para que tenga lugar el proceso catalítico. Para entender la naturaleza de estos procesos y su eficiencia deben caracterizarse los centros activos del catalizador y

su dispersión, ya que de estas características dependerán directamente las variaciones en la actividad catalítica.⁴

Por tanto, el desarrollo de nuevos sólidos que puedan actuar como catalizadores heterogéneos con centros activos bien definidos es muy deseable desde el punto de vista de la química sostenible. Este trabajo se centrará en el desarrollo de nuevos materiales de tipo grafeno, con gran área superficial, en los que se soportará un complejo de Pd mediante interacciones no covalentes. El material resultante se estudiará como catalizador en reacciones de carbonilación oxidativa. Para este tipo de reacciones se utilizan típicamente catalizadores homogéneos, por lo que la sustitución de estas especies por sólidos reusables que hagan la misma función es interesante desde el punto de vista de la química sostenible.

1.2. GRAFENO: PROPIEDADES Y SÍNTESIS

El carbono es uno de los elementos fundamentales para entender la vida tal y como se conoce, ya que está presente en la Tierra en forma de compuestos orgánicos e inorgánicos. Como forma simple, el carbono presenta varios alótropos de los cuales hasta hace poco más de tres décadas solo se conocían dos: el grafito y el diamante. Sin embargo, desde el descubrimiento del fullereno en 1985, la investigación sobre los diversos alótropos del carbono se intensificó considerablemente, y, en las últimas décadas, se han obtenido y se han investigado las propiedades y aplicaciones de materiales tales como los nanotubos de carbono y el grafeno (figura 1.1).⁵

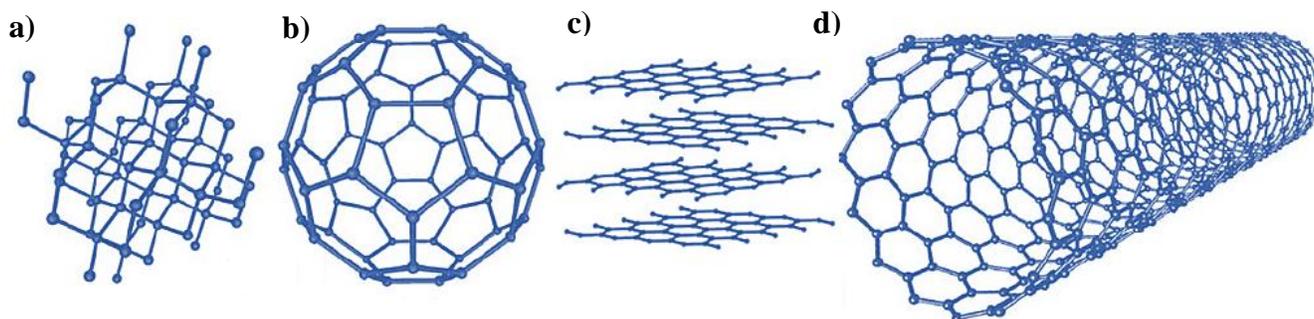


Figura 1.1. Algunos alótropos de carbono. a) Diamante, b) Fullereno C₆₀, c) Grafito y d) Nanotubo de carbono.

Para comprender el grafeno se tiene que hablar necesariamente del grafito. El grafito es un material de 3D conocido y usado desde hace más de 500 años, que está constituido por láminas de grafeno apiladas estableciendo interacciones de tipo Van der Waals (figura 1.1c). El grafeno (figura 1.2a), en cambio, es un material de carbono, de 2D compuesto por láminas aisladas de un solo átomo de espesor (0.34 nm, considerado el límite físico de un material 2D).⁶⁻⁹ En la lámina de grafeno, los átomos de carbono se disponen en ordenación hexagonal presentando hibridación sp^2 , y por tanto, cada átomo de carbono establece tres enlaces de tipo sigma (σ) y un enlace de tipo pi (π) formando enlaces C=C. Mientras que los enlaces σ se establecen por el solapamiento frontal de los orbitales sp^2 y, por tanto, mantienen la densidad electrónica en el mismo plano que los átomos de carbono, el enlace π se forma por el solapamiento lateral de dos orbitales tipo p de dos carbonos contiguos, localizando la densidad electrónica por encima y por debajo del plano de los anillos hexagonales. Esto provoca la existencia de un orbital π extendido en ambos planos de la lámina de grafeno, responsable de muchas de sus propiedades (figura 1.2b).

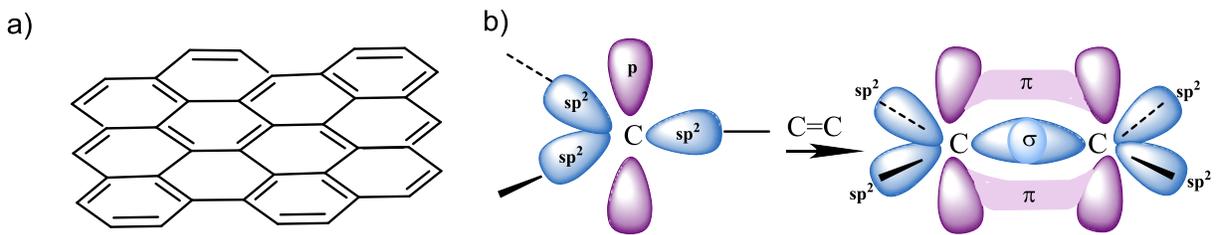


Figura 1.2. a) Estructura del grafeno, b) los orbitales enlazantes σ y π se originan por el solapamiento de estos orbitales atómicos sp^2 y p_z formando un enlace doble C=C.

El grafeno se conocía desde principios del siglo XX como unidad estructural del grafito, pero no fue hasta 2004 cuando los físicos Andréy Gueim y Konstantín Novosiólov consiguieron aislar una lámina de grafeno a partir de grafito y estudiar sus propiedades como forma aislada.¹⁰⁻¹² Estos científicos recibieron el premio Nobel de Física en 2010 por estos estudios.

A partir de este momento se pudieron estudiar las propiedades del grafeno comprobando que su estructura química determina propiedades tan importantes de este material como su elevada conductividad eléctrica ($0.96 \cdot 10^8 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$), que en determinadas condiciones de medida se ha cuantificado superior a la de cualquier metal. Hay estudios teóricos que consideran al grafeno un semiconductor con un ancho de banda igual a cero y elevada movilidad electrónica.^{10,11,13} En este contexto, se ha propuesto que una de las aplicaciones futuras del grafeno será el desarrollo de sistemas para telecomunicación de alta

velocidad. Este material también se caracteriza por una gran resistencia mecánica (módulo de Young de 1.1TPa), conductividad térmica (5kW/mK), elevada transparencia óptica y una elevada área superficial que se ha establecido en $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, solo superada por algunos MOF.¹⁴ Las extraordinarias propiedades de este material han hecho que científicos de distintas disciplinas se hayan interesado en el estudio de las posibles aplicaciones del grafeno en áreas tales como la catálisis, la preparación de composites, la fabricación de circuitos integrados para electrocatálisis, los sensores, la degradación fotocatalítica de contaminantes, la generación de hidrógeno, los dispositivos fotovoltaicos, la biotecnología, etc.⁹

Uno de los grandes problemas asociados al uso del grafeno es la limitación en su obtención en grandes cantidades. Los métodos de obtención de grafeno se pueden clasificar en dos tipos: métodos *bottom-up* y métodos *top-down*.^{15,16} En la figura 1.3 se esquematizan todos los tipos de métodos que se van a comentar en este trabajo.

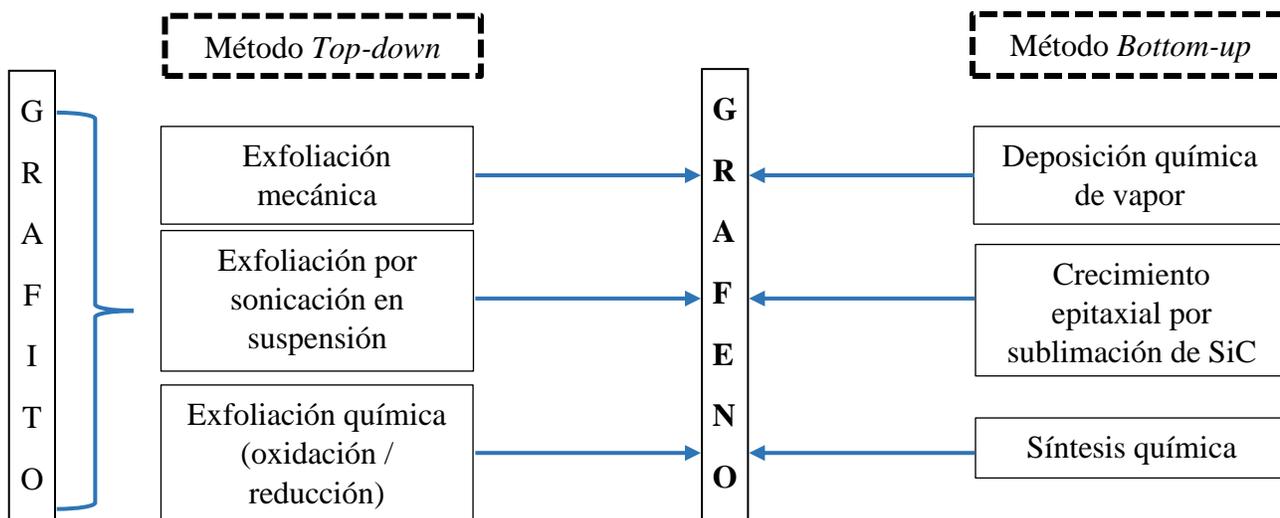


Figura 1.3. Clasificación de los métodos de síntesis de grafeno.

Los métodos *bottom-up* tienen como principio unir subunidades o moléculas más sencillas para hacer crecer las láminas de grafeno. Una de las técnicas *bottom-up* más comunes y que permite obtener grafenos más perfectos es la deposición química de vapor, conocida por sus siglas en inglés CVD (*chemical vapor deposition*).¹⁷ En esta técnica se piroliza metano u otros hidrocarburos en presencia de hidrógeno en la superficie de metales como cobre o níquel, cuyos átomos metálicos actúan como plantillas de los anillos hexagonales de grafeno a la vez que como centros de hidrogenantes (figura 1.4). Otro método *bottom-up* que también permite obtener grafenos casi perfectos es el crecimiento epitaxial de grafeno mediante la sublimación de carburo de silicio (SiC).¹⁸ En este método se utilizan temperaturas

elevadas y alto vacío de manera que los átomos de Si del SiC se desorben y los átomos de carbono se reorganizan formando las láminas de grafeno. Por último, también se han desarrollado métodos *bottom-up* basados en metodologías de síntesis orgánica consistentes en reacciones de condensación de anillos aromáticos para dar lugar a láminas de grafeno. Estas técnicas son más accesibles, ya que no requieren de equipamiento especial de alto vacío o altas temperaturas y pueden dar lugar a grafenos en cantidades multigramo. La desventaja de estos métodos es que dan lugar a grafenos con dispersión de tamaños y necesitan del uso de catalizadores y otros reactivos que pueden dar lugar a contaminaciones en el material final.¹⁹

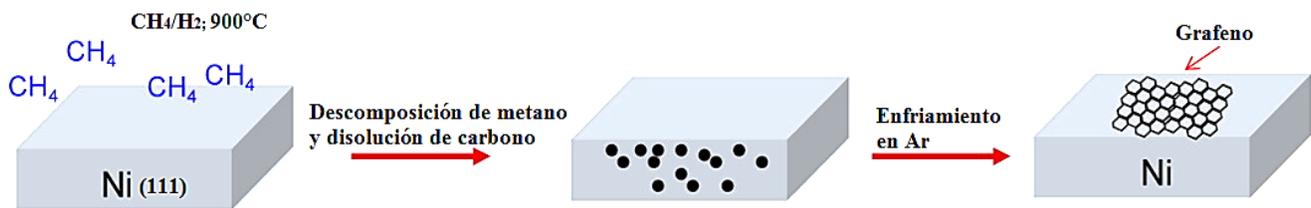


Figura 1.4. Procedimiento de formación de grafeno mediante CVD.

Por otra parte, los métodos *top-down* consisten en la obtención de láminas de grafeno a partir de otros materiales que las contengan, generalmente grafito. Teniendo en cuenta que las interacciones π - π entre las láminas de grafeno que componen el grafito son fuertes, la exfoliación de este material no es simple. Este fue el tipo de metodología que utilizaron Gueim y Novosiólov para obtener grafeno, en concreto llevaron a cabo varias exfoliaciones mecánicas de grafito empleando cinta adhesiva hasta aislar monoláminas de grafeno.¹⁰ Evidentemente, aunque esta técnica permite obtener monocapas de calidad, no es práctica para obtener grafeno en cantidad. Otro tipo de exfoliación que se suele utilizar consiste en la sonicación del grafito en disolventes de alto punto de ebullición, polaridad y viscosidad tales como dimetilformamida, *N*-metilpirrolidona o líquidos iónicos.²⁰ En estas condiciones el resultado es parecido al del método anterior donde se obtiene grafeno casi sin defectos, pero en muy bajos rendimientos.

En la actualidad, la metodología *top-down* más empleada para obtener materiales de tipo grafeno en grandes cantidades consta de tres pasos (figura 1.5): un primer paso de oxidación de grafito a óxido de grafito, seguido de la exfoliación del óxido de grafito mediante sonicación o centrifugación para dar lugar a óxido de grafeno (**OG**) y, finalmente, su reducción a lo que se denomina óxido de grafeno reducido (**OGr**).^{14,21} Este proceso aumenta significativamente la eficiencia de la exfoliación ya que al oxidar el grafito a óxido de grafito se logra introducir multitud de grupos funcionales oxigenados en su estructura (ácidos carboxílicos, epóxidos, alcoholes, carbonilos etc.) que rompen la aromaticidad de las capas de

grafeno y aumentan su hidrofilia, introduciendo cargas negativas en su superficie. De esta manera, se hacen mucho más débiles las interacciones de Van der Waals entre las láminas y se facilita que las moléculas de agua o de otros disolventes polares puedan interponerse entre las capas haciendo muy fácil su exfoliación.

Existen diferentes metodologías para llevar a cabo el primer paso de oxidación de grafito a óxido de grafito en función de los reactivos que se utilizan como oxidantes.²² La primera de ellas la describieron Brodie y colaboradores en 1859 y consiste en el tratamiento del grafito con una mezcla de clorato potásico y ácido nítrico.²³ Posteriormente, se han descrito otras metodologías que también emplean ácidos fuertes y oxidantes como la de Staudenmaier,²⁴ Hofmann²⁵ y Hummers y Offeman.²⁶ Esta última metodología es la más utilizada actualmente y consta de dos pasos: una primera oxidación a baja temperatura con permanganato potásico en una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico, seguido por un segundo paso de adición de peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente. Este segundo paso tiene la función de destruir los restos de permanganato que queden en la suspensión, pero también se ha propuesto que el peróxido de hidrógeno en presencia de Mn^{2+} genere radicales hidroxilos ($\cdot OH$) que contribuyan a la oxidación del grafito. En función del método de oxidación que se emplee y las condiciones exactas se obtendrá un óxido de grafeno de diferente grado de oxidación y con diferentes funcionalidades. Pero, el paso que más va a determinar las funcionalidades presentes en el **OGr** final va a ser el último paso de reducción. La reducción puede llevarse a cabo empleando métodos térmicos, calentando a temperaturas entre 200°C y 400°C o simplemente por tratamiento solvotermal a 150°C, o químicos empleando reductores como H_2 , hidracina o borohidruro sódico.²⁷⁻²⁹ Hay que tener en cuenta que la reducción con hidracina puede introducir funcionalidades nitrogenadas en el material final, obteniéndose un **OGr** dopado con nitrógeno. En general esta metodología *top-down* de “oxidación de grafito/ exfoliación / reducción” no permite obtener grafenos perfectos, sino más bien materiales grafénicos de tipo óxido de grafeno reducido (**OGr**) que presentarán diferentes defectos en su superficie en función del método empleado.

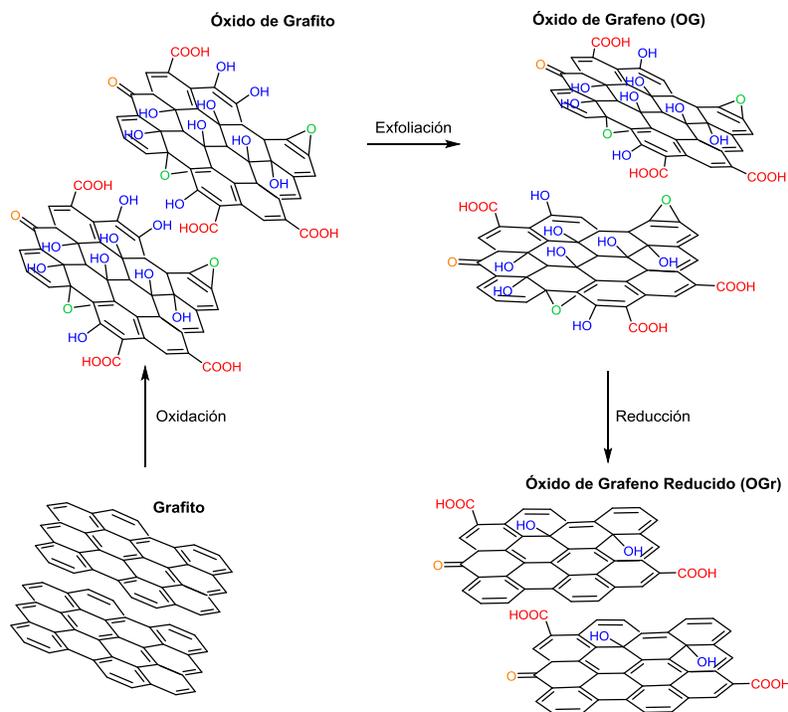


Figura 1.5. Procedimiento de síntesis de **OGr**.

1.3. GRAFENO EN CATÁLISIS

Los materiales de carbono, especialmente el carbón activo, se han empleado en catálisis desde mediados del siglo pasado, mayoritariamente como soportes de nanopartículas metálicas que constituyen los centros activos de estos catalizadores.³⁰ Desde el reciente descubrimiento del grafeno, las aplicaciones en catálisis de este tipo de materiales se han empezado a estudiar. Así, los materiales grafénicos se han utilizado además de como soportes de nanopartículas y complejos metálicos, como carbocatalizadores, gracias a que presentan una estructura más regular y mejor definida que la de los carbonos activos.^{21,27,31–}

³⁴ Los grafenos ideales, normalmente obtenidos por métodos como el CVD o la exfoliación mecánica, resultan inactivos como carbocatalizadores, ya que es la presencia de defectos en la estructura del grafeno lo que confiere a estos materiales de actividad catalítica.³³ Los defectos en los materiales de tipo grafeno pueden deberse a la presencia de heteroátomos (oxígeno, nitrógeno, boro, azufre, etc.) covalentemente unidos al carbono en forma de distintos grupos funcionales con características ácido-base o redox, así como a vacantes de carbono o defectos conocidos como *Stone-Wales*, formados por la rotación de 90° de

un enlace carbono – carbono.^{21,33} Estos defectos pueden ser introducidos intencionalmente en el grafeno o ser consecuencia de su proceso de síntesis. Los carbocatalizadores basados en grafenos funcionalizados tienen ventajas desde los puntos de vista económico y medioambiental ya que evitan el uso de metales. Por ello, aunque este es un campo joven, ya existen bastantes ejemplos de reacciones redox y ácido-base catalizadas por este tipo de materiales. Por ejemplo en 2015 se reportó la oxidación del fenol empleando un material basado en grafeno dopado con nitrógeno, boro, y fósforo³⁵ (figura 1.6).

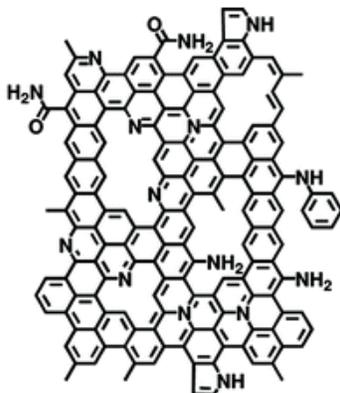


Figura 1.6. Grafeno dopado con nitrógeno.

Sin embargo, la mayor aplicación que se le ha dado a los materiales de tipo grafeno en catálisis es como soporte de especies metálicas.³⁰ En este sentido cabe destacar que el grafeno es un material de 2D sin partes inaccesibles lo cual le otorga una elevada área superficial, ideal para soportar especies metálicas y hacerlas accesibles a los reactivos. Además, la nube π extendida sobre las láminas de grafeno permite que se den interacciones de “ π - π -stacking” con sustancias aromáticas, tales como reactivos o ligandos, así como interacciones π - d que estabilicen nanopartículas metálicas. También es importante la buena dispersabilidad de este material en fases líquidas, de forma que puede comportarse como un catalizador homogéneo, pero mantiene su posible recuperación, por tanto, presentando la principal ventaja de los catalizadores heterogéneos. En la mayoría de ejemplos de catálisis en los que se utilizan materiales de tipo grafeno como soportes, la actividad catalítica viene dada por nanopartículas metálicas depositadas en la superficie del material 2D.³⁶ En estos casos, además de la estabilización de la nanopartícula metálica como consecuencia de su interacción con la nube π del grafeno, también pueden tener un papel muy relevante los defectos o funcionalidades en forma de átomos dopantes presentes generalmente en materiales de tipo **OGr**.³⁷

En este trabajo se va a profundizar en el papel de los materiales de tipo grafeno como soporte de complejos metálicos. Los complejos organometálicos presentan grandes aplicaciones como catalizadores ya que el hecho de poder variar fácilmente su estructura, estableciendo cambios en los ligandos, los metales y las formas y geometrías de coordinación, da lugar a infinitas posibilidades en sus estructuras y, por lo tanto, en su actividad catalítica.³ Su gran limitación está asociada al hecho de que son especies solubles por lo que su recuperación y reutilización es muy difícil. En este sentido en los últimos años han surgido muchas estrategias encaminadas a soportar complejos organometálicos en sólidos, habitualmente zeolitas o sólidos mesoporosos, utilizando los materiales finales como catalizadores.³⁸⁻⁴¹ Teniendo en cuenta las características del grafeno de alta superficie y fácil funcionalización, su aplicación como soporte de complejos organometálicos y el estudio de estos materiales como catalizadores también se ha explorado.

A la hora de soportar un complejo metálico sobre grafeno pueden diferenciarse dos estrategias en función de si se establecen interacciones covalentes^{42,43} o no covalentes.^{7,42,44-46} En el caso de las interacciones covalentes, se debe de llevar a cabo una funcionalización previa del grafeno que permita anclar al complejo covalentemente.^{42,43} La estrategia que se ha seguido más frecuentemente en este sentido supone una primera funcionalización del material tipo **OG** o **OGr** con un grupo de tipo halo- tio- o amino- alcoxisilano, mediante la reacción de estos alcoxisilanos con los grupos hidroxilos presentes en los materiales grafénicos. A continuación, el material de tipo grafeno funcionalizado se hace reaccionar con el complejo a soportar de manera que se establezca un enlace covalente C-N, C-S o C-O. Aunque los ejemplos son todavía escasos, ya se han descrito materiales activos en los cuales un complejo organometálico se estabiliza sobre la superficie de un material grafénico mediante enlace covalente para reacciones de oxidación, reducción y acoplamiento cruzado. Por ejemplo, en la figura 1.7a se representa un material de **OG** funcionalizado con un complejo de ftalocianina de hierro mediante un enlace covalente de tipo tio-acloxisilano.⁴⁷ Este material híbrido exhibe alta actividad catalítica en la oxidación aeróbica de alcoholes primarios y secundarios a sus correspondientes aldehídos o cetonas en condiciones óptimas de reacción. Por otro lado, Menéndez y colaboradores⁴⁸ desarrollaron en 2016 un material capaz de catalizar acoplamientos tipo Heck basado en un complejo de paladio anclado al grafeno y cuya actividad catalítica era superior a la de los complejos homogéneos. En este estudio, el material grafénico fue reducido a alta temperatura y su superficie fue funcionalizada con un ligando nitrogenado bidentado capaz de coordinar al Pd(OAc)₂ (figura 1.7b). Estos catalizadores mostraron mantener su estructura original después de reacción.

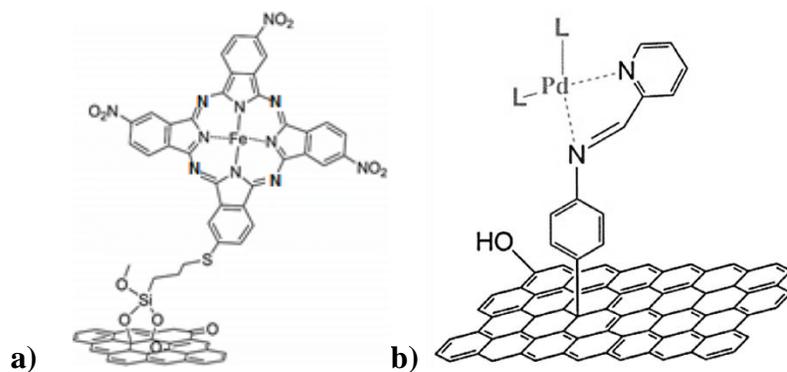


Figura 1.7. Complejos de a) hierro y b) paladio anclados covalentemente sobre grafeno.

1.3.1. Funcionalización no covalente de materiales grafénicos y aplicaciones en catálisis

Este trabajo de investigación va a centrarse en el desarrollo de materiales de tipo grafeno que estabilicen en su superficie 2D un complejo organometálico mediante interacciones no covalentes.^{7,42,44-46} Este tipo de materiales se engloban dentro del área de la química supramolecular, y en el caso de presentar actividad catalítica, de la catálisis supramolecular.^{49,50} Es conocido que las interacciones no covalentes o supramoleculares son mucho más débiles que las interacciones covalentes, lo cual puede comprometer la estabilidad de estos materiales. Sin embargo, cuando estas interacciones se combinan a lo largo de superficies extendidas pueden rivalizar con algunos enlaces covalentes dando lugar a materiales estables.⁷

Desde el descubrimiento del grafeno y sus interesantes propiedades, se ha empezado a trabajar en estrategias para su posible funcionalización con el fin de modular características de este material tales como su hidrofobicidad o sus propiedades electrónicas.^{7,44} Una de las estrategias de funcionalización de materiales grafénicos que más se ha explorado ha sido la adsorción de compuestos orgánicos planares en su superficie, dada la simplicidad y accesibilidad de esta estrategia. Esta metodología presenta la ventaja de funcionalizar el grafeno sin alterar su estructura sp^2 . La adsorción de compuestos orgánicos de tipo hidrocarburo aromático policíclico (HAP) sobre todo tipo de materiales de carbono se ha estudiado desde mucho antes del descubrimiento del grafeno, de forma que los materiales de tipo carbono se han aplicado por ejemplo como adsorbentes para la descontaminación de aguas.⁵¹⁻⁵³ Por lo que desde 2004, cuando se aisló por primera vez la lámina de grafeno y se generalizó el estudio de este tipo de materiales, se ha

intentado aplicar todo el conocimiento que se tenía sobre adsorción de compuestos orgánicos en materiales de carbono al diseño de los materiales grafénicos funcionalizados relevantes en campos como la electrónica,^{54,55} la biotecnología^{56,57} o la catálisis.⁴⁶

El principal tipo de interacciones no covalentes a la hora de explicar la adsorción de HAP como naftaleno, pireno o antraceno en materiales de tipo grafeno son las interacciones π - π . Las interacciones π - π son interacciones no covalentes que se dan entre dos anillos aromáticos, es decir, suponen la interacción atractiva entre dos nubes electrónicas de dos sistemas π . Este tipo de interacciones son mayoritariamente de dispersión cuando los dos sistemas aromáticos son similares en densidad electrónica, pero cuando uno de los sistemas es rico en electrones y el otro es deficiente se convierten en interacciones de tipo inductivo.^{58,59} Las interacciones π - π , también conocidas como de π *stacking*, son fundamentales a la hora de explicar la estructura de compuestos tan relevantes biológicamente como el ADN, además de ser una de las fuerzas intermoleculares más importantes en el ensamblamiento de multitud de sistemas supramoleculares. En los grafenos perfectos se consideran dos tipos de interacciones π - π : las interacciones cara-cara, que se dan por apilamiento de anillos aromáticos, y las interacciones cara-borde o CH- π que dan lugar a estructuras en forma de T en las que un anillo aromático se coloca perpendicularmente al otro (figura 1.8).⁷ Mientras que los dímeros de benceno apilados y en forma de T son isoenergéticos, en el caso de heterociclos nitrogenados las estructuras apiladas están más favorecidas.^{60,61} En general, este tipo de interacciones serán más fuertes en la medida en que el compuesto aromático a soportar tenga una superficie mayor.⁶² Otros tipos de interacciones de tipo π tales como interacciones H - π , catión - π o anión - π pueden tener relevancia para explicar la adsorción de compuestos orgánicos sobre grafeno.⁴⁴

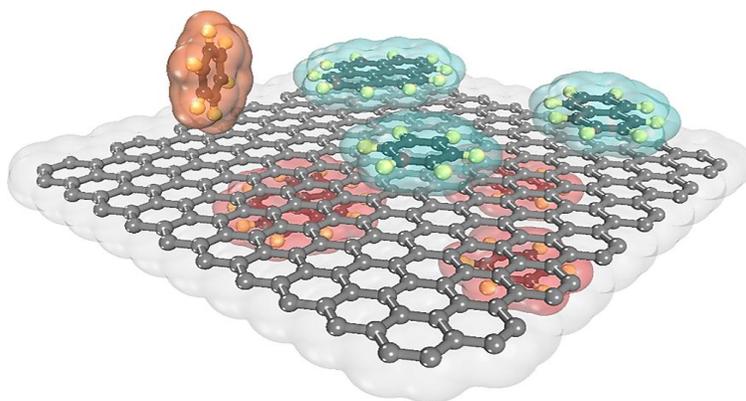


Figura 1.8. Representación esquemática de interacciones π - π y CH- π entre los dos planos de una lámina de grafeno perfecto y benceno, naftaleno y pireno.

Como se ha expuesto anteriormente, el grafeno ideal no es fácilmente accesible dada la complejidad e inaccesibilidad de las metodologías que existen hasta el momento para su obtención. En aplicaciones tales como la catálisis, en las cuales es muy importante disponer de mayores cantidades de material, habitualmente se utiliza **OGr**, el cual presenta áreas con estructura sp^2 combinadas con defectos en forma de diferentes grupos funcionales oxigenados (hidroxilos, ácidos carboxílicos, quinonas, epóxidos, etc.). Así, la adsorción de compuestos aromáticos sobre materiales de tipo **OGr** no puede explicarse solo mediante interacciones intermoleculares tipo π y además de estas fuerzas, también podrán intervenir enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas y otras fuerzas de Van der Waals (figura 1.9).⁷ Teniendo en cuenta esto, el proceso de adsorción de compuestos aromáticos sobre materiales **OGr** va a depender de las características del **OGr**, sus defectos consecuencia del proceso de síntesis y posible post-funcionalización, y su área superficial, pero también de la estructura del compuesto a soportar y de las condiciones de pH o disolvente en las que se lleve a cabo el proceso de soporte.⁴⁵ La combinación de todos estos factores es lo que determinará si un compuesto aromático determinado va a adsorberse y en qué grado sobre un determinado **OGr**. Por ejemplo, para la adsorción de compuestos de tipo nitrobenzono sobre nanotubos de carbono se ha determinado que la afinidad en la adsorción aumenta a condiciones de pH alto.⁶³ Esto es debido a que en estas condiciones se facilita la desprotonación de los grupos carboxilos e hidroxilos presentes en la superficie de los nanotubos de carbono, de manera que el material carbonáceo presenta una mayor capacidad π dadora y se favorecen las interacciones de tipo π - π donador-aceptor ya que los compuestos de tipo nitrobenzono son deficientes en densidad electrónica.

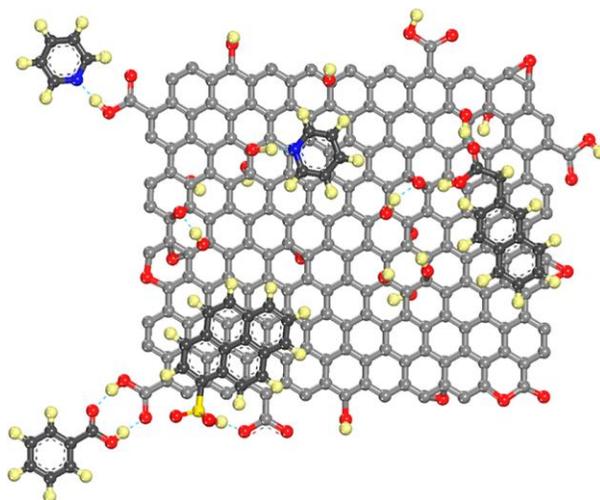


Figura 1.9. Representación esquemática de diversas interacciones no covalentes (interacciones π - π , fuerzas de Van der Waals y enlaces de H) entre **OGr** y diferentes adsorbatos de tipo aromático. Gris: carbono, rojo: oxígeno, azul: nitrógeno, amarillo: hidrógeno.

Los materiales de tipo grafeno con complejos organometálicos estabilizados en su superficie mediante interacciones no covalentes, se han diseñado teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente. Para la aplicación de estos materiales en catálisis se han seleccionado mayoritariamente complejos que presentan actividad catalítica en fase homogénea y cuyos ligandos se enlazan mediante un espaciador a compuestos aromáticos policíclicos tales como el pireno. Esta unidad de HAP es la que establece las interacciones de tipo π con el **OGr**, estabilizando así el complejo en la estructura. Siguiendo esta estrategia, se han podido desarrollar materiales híbridos en los que un complejo organometálico con actividad catalítica se estabiliza en la superficie de un **OGr** dando lugar a un catalizador reusable.^{42,45,46}

Una de las estrategias más usadas en este campo ha sido la de soportar complejos organometálicos con ligandos de tipo carbeno N-heterocíclico funcionalizados normalmente en uno de los nitrógenos con un HAP, generalmente una molécula de pireno, unido a través de un puente de metileno.^{42,45,46} Los complejos con ligandos de tipo carbeno N-heterocíclico, generalmente conocidos por sus siglas en inglés NHC, derivan generalmente de la sustitución del protón C2 de una sal de imidazolio por un metal. Estos complejos destacan por sus aplicaciones en catálisis homogénea, sobre todo en reacciones de metátesis de olefinas, acoplamiento cruzado y catálisis asimétrica.⁶⁴⁻⁶⁶

Los grupos de los profesores Peris y Mata han sido pioneros en desarrollar esta estrategia dirigida a soportar complejos NHC funcionalizados con pireno sobre materiales grafénicos. En 2014 publicaron los primeros dos materiales en los que un complejo de Pd y un complejo de Ru con ligandos NHC funcionalizados con pireno se soportaron sobre materiales de **OGr** (figura 1.10).⁶⁷ Estos materiales demostraron actividad como catalizadores para la hidrogenación de alquenos, en el caso del Pd, y la oxidación de alcoholes, en el caso del Ru. El material con el complejo de Ru soportado además demostró una excelente estabilidad, mientras que en el caso del complejo de Pd los resultados apuntan a la formación de nanopartículas.

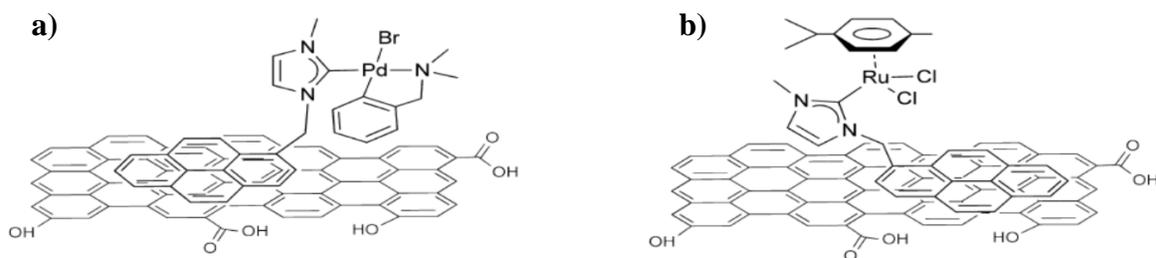


Figura 1.10. a) Complejo NHC de Pd soportado sobre **OGr**; b) complejo NHC de Ru soportado sobre **OGr**.

A partir de este estudio, los grupos de Peris, Mata y Karami generalizaron esta estrategia para otros complejos NHC funcionalizados con pireno con diferentes metales tales como Pd,⁶⁸ Rh,⁶⁹ Ru⁶² o Cu⁷⁰ para dar lugar a materiales activos en reacciones de hidrogenación de alquenos, hidrosililación de alquinos terminales, funcionalización de hidrocarburos o deshidrogenación de alcoholes, respectivamente.

Uno de los grandes retos de esta estrategia es conseguir materiales estables, que puedan reciclarse durante varios ciclos catalíticos. En este sentido, es conocido que las interacciones tipo π son acumulativas y dan lugar a una interacción más fuerte cuanto mayor superficie aromática se encuentre soportada.⁷¹ Así, para estudiar este efecto se ha comparado la estabilidad de dos materiales **OGr** en los cuales se soportaron dos complejos NHC diferentes de iridio, uno de ellos con un átomo de Ir y una unidad de pireno y el otro con dos átomos de Ir y dos unidades de pireno (figura 1.11).⁷² Tanto los complejos como los materiales de tipo complejo de Ir/**OGr** resultaron activos frente a la β alquilación de alcoholes secundarios con alcoholes primarios. En este trabajo se demostró que el material en el que se había soportado el complejo con dos unidades de pireno resultó mucho más estable, se pudo reciclar hasta 10 veces, mientras que el material que contenía el complejo con solo una unidad de pireno solo se recicló 7 veces, perdiendo significativamente su actividad a partir del cuarto ciclo. Además, se estudió el efecto cinético en el orden de reacción de los reactivos aromáticos frente a los alifáticos al utilizar estos materiales, siendo la reacción de orden cero solo para los sustratos aromáticos. Esto se explica por una interacción no covalente del material con los sustratos aromáticos con importantes implicaciones cinéticas que no sucede con los sustratos alifáticos.

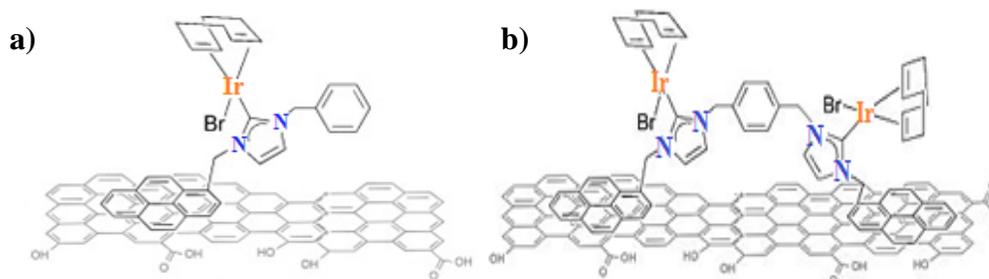


Figura 1.11. Complejo NHC de iridio con unidades de pireno **a)** monometálico, **b)** dimetálicos.

La otra estrategia que más se ha explorado a la hora de soportar complejos organometálicos sobre materiales gráfenicos ha sido la de utilizar un tipo de complejos cuyo ligando es un macrociclo aromático planar, como son las metaloporfirinas y las metaloftalocianinas.⁷ Las metaloporfirinas están compuestas por un macrociclo heterocíclico que contiene en su estructura cuatro anillos de tipo pirrol unidos por

puentes metino y coordinados a un catión metálico.⁷³ Este tipo de complejos están presentes en muchas enzimas y tienen un papel muy relevante en reacciones de oxidación o procesos de transferencia de electrones, ambos imprescindibles para la vida. Teniendo en cuenta estas propiedades, desde mediados del siglo XX se ha investigado intensamente en la síntesis y aplicaciones de este tipo de complejos como catalizadores. Las metalofalocianinas son complejos similares a las metaloporfirinas pero en estos compuestos el macrociclo está compuesto por cuatro anillos de isoindol unidos entre ellos por nitrógenos puente.⁷⁴ Estos compuestos no se encuentran en la naturaleza y se han aplicado mayoritariamente para la construcción de materiales moleculares con propiedades electrónicas y optoelectrónicas interesantes. Dada la estructura planar y aromática de metaloporfirinas y metalofalocianinas y sus aplicaciones en campos como la catálisis, existen algunos ejemplos en la literatura de materiales grafénicos con este tipo de complejos estabilizados en su superficie mediante interacciones no covalentes (figura 1.12).⁷⁵

En 2013 Chen y colaboradores publicaron un material de OGr en el que se soportó una ftalocianina de hierro mediante interacciones no covalentes (figura 1.12, a).⁷⁶ Las ftalocianinas de Fe son electrocatalizadores activos para la reacción de reducción de oxígeno. La mejora en la eficiencia de esta reacción es hoy en día un tema de gran interés para la ciencia, ya que es imprescindible para poder desarrollar una pila de combustible de membrana de intercambio protónico con una aplicación realista. Aunque las ftalocianinas de Fe son buenos catalizadores para esta reacción, tienen la desventaja de desactivarse fácilmente por agregación y tener una baja conductividad electrónica. El material híbrido ftalocianina de Fe/OGr presenta la ventaja de ser mucho más estable y tener una actividad comparable al Pt/C, el electrocatalizador de referencia para esta reacción. Esto se explica por la buena dispersabilidad del complejo en el soporte de OGr, en el que se encuentran expuestos todos los centros activos, y la fácil transferencia de electrones a través del soporte de grafeno,^{74,76} lo que pone de relevancia el gran interés de esta estrategia. Dentro del campo de la electroquímica, también se ha estudiado el soporte de una metaloporfirina de Pt en OGr y este material se ha estudiado como sensor para la detección electroquímica de hidracina.⁷⁷

Teniendo en cuenta la conocida actividad de las metaloporfirinas en el campo de la catálisis oxidativa,⁷⁸ también se ha empezado a explorar el comportamiento catalítico y la estabilidad en este tipo de reacciones de los materiales resultantes del soporte de estos complejos en materiales tipo OGr. El grupo de Huang y Duan ha sido pionero en este campo y en 2012 publicaron un material de OGr con la hemina estabilizada en su superficie mediante interacciones no covalentes (figura 1.12,b).⁷⁹ La hemina es una

metaloporfirina de hierro presente en enzimas tan importantes como la hemoglobina o el citocromo P450, pero cuya actividad catalítica en disolución está limitada por su tendencia a formar agregados y su poca estabilidad en ambiente oxidativos. Así, el material híbrido hemina/ OGr demostró ser un catalizador muy activo para la oxidación de 1,2,3-trihidroxibenceno (pirogalol), con una actividad muy superior a la hemina. Esto se explica por la estabilización del complejo en la superficie del grafeno, las interacciones no covalentes que establece con la superficie del OGr estabilizan su estructura frente a la dimerización o las reacciones de degradación oxidativas. Además, en este material la estructura del complejo está totalmente accesible y se da un efecto dador π del grafeno a los centros de Fe de tipo catión $-\pi$ similar al efecto que producen las unidades de cisteína o histidina en las enzimas crucial para la actividad catalítica del complejo.

En la literatura también se puede encontrar un ejemplo de anclaje de un ligando de tipo HAP a un complejo macrocíclico. Así, Fukuzumi, Souza y colaboradores publicaron en 2012 un material de tipo OGr en el que se había estabilizado un complejo de ftalocianina de zinc funcionalizado con unidades de pireno (figura 1.12, c).⁸⁰ Este material se considera un híbrido supramolecular dador-aceptor en el que el grafeno es un aceptor de electrones, la ftalocianina es un donador fotosensible y las unidades de pireno anclan al complejo a la superficie del OGr. Estos materiales se pueden aplicar como componentes activos en dispositivos de captación de energía solar.

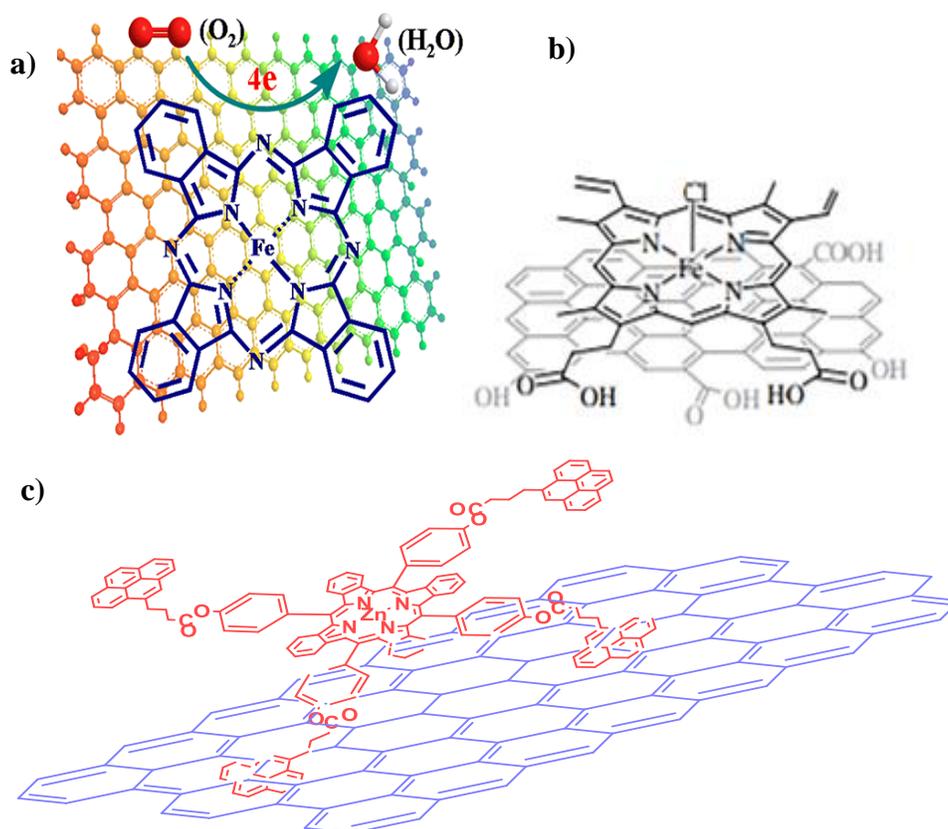


Figura 1.12. Complejos de metaloporfirina y metaloftalocianina soportados en **OGr**: **a)** ftalocianina de hierro, **b)** hemina de hierro, **c)** ftalocianina de zinc funcionalizada con pireno.

Finalmente, otro tipo estructural de complejos metálicos que se han aplicado en esta estrategia de soporte aunque en mucha menor proporción que en los otros dos casos, son los complejos con ligandos de tipo fenantrolina, derivados de tipo diazofenantreno con estructura aromática y planar.⁸¹ Más específicamente, la *o*-fenantrolina o 1,10-fenantrolina es el isómero de fenantrolina que más se ha utilizado en química de coordinación y en catálisis, ya que sus dos átomos de nitrógeno se encuentran en las posiciones adecuadas para dar lugar a un metalociclo de cinco miembros cuando coordinan a un metal, de esta manera este ligando da lugar a quelatos muy favorecidos. Los ejemplos de complejos con ligandos de tipo fenantrolina soportados en materiales grafénicos se han explorado únicamente como electrocatalizadores. En 2013 Park y colaboradores soportaron sobre un hidrogel grafénico un complejo de rodio con 1,10- fenantrolina, mediante interacciones π - π y catión- π (figura 1.13).⁸² Este material demostró ser un electrocatalizador activo para la regeneración electroquímica del cofactor de nicotinamida (NADPH). También en el campo de la electrocatálisis, Li, Liu y colaboradores publicaron

en 2017 un material de **OGr** con un complejo de cobalto fenantrolina soportado activo para la reducción de oxígeno.⁸³

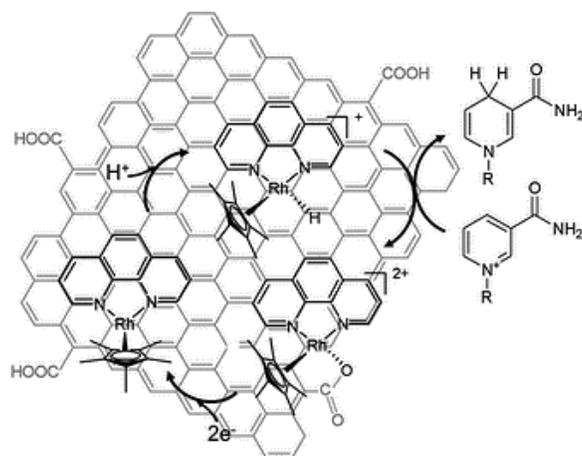


Figura 1.13. Ejemplo de complejo de rodio con ligando tipo fenantrolina soportado en un material grafénico.

En resumen, los materiales de tipo grafeno con complejos organometálicos y estabilizados en su superficie mediante interacciones no covalentes se han empezado a explorar como materiales interesantes desde el punto de vista de la catálisis y sus aplicaciones parecen prometedoras.

1.4. COMPLEJOS DE TIPO PALADIO CON FENANTROLINA Y DIPIRIDOFENAZINA

Este trabajo se ha centrado en la inmovilización de complejos organometálicos con geometría cuadrado plana en la superficie de materiales grafénicos mediante interacciones no covalentes. Para ello se ha decidido explorar la inmovilización de un tipo de complejos en los cuales el ligando que coordina al metal es un compuesto aromático policíclico de estructura planar, para favorecer que se puedan dar interacciones de tipo π - π y catión- π que estabilicen el complejo en la superficie del material grafénico (figura 1.14, a y b). Salvo en el caso de las metaloporfirinas y los escasos ejemplos de complejos con fenantrolina, la mayoría de los ejemplos de complejos organometálicos estabilizados por interacciones no covalentes en la superficie 2D de materiales de tipo **OGr**, son complejos cuyos ligandos están unidos por un espaciador a compuestos aromáticos policíclicos de tipo pireno, tal y como se ha expuesto en el apartado anterior. En este trabajo se pretende investigar el proceso de adsorción y las aplicaciones

catalíticas de un complejo cuya parte aromática policíclica, responsable de que se dé la interacción no covalente con el grafeno, esté directamente unida al metal (figura 1.14, b). El tipo de ligando más común en aplicaciones catalíticas que cumple las características de planaridad y capacidad de coordinación es la 1,10-fenantrolina.^{81,84} En la literatura se ha descrito que la interacción de un adsorbato orgánico poliaromático sobre **OGr** es más fuerte cuanto mayor sea la superficie aromática a soportar.⁷ Teniendo en cuenta esto, la estrategia que se ha diseñado en este trabajo de fin de máster ha sido la de explorar la adsorción en **OGr** de un tipo de complejos en los que el metal se coordina a una unidad de fenantrolina con su superficie aromática extendida mediante un anillo de pirazina fusionado con uno o más anillos aromáticos, conocidos como dipiridofenazinas (figura 1.14, a). La química de coordinación de las dipiridofenanzinas se ha estudiado con intensidad en los últimos años.⁸⁵⁻⁸⁷ Esto se debe a que los complejos, sobre todo de Ru y Re, de estos ligandos tienen interesantes propiedades como intercalantes de ADN, así como aplicaciones en fotoquímica. Los ligandos más estudiados de esta serie son la dipirido[3,2-*a*:2',3'-*c*]fenazina,^{88,89} comúnmente conocido como dppz y la benzo[*i*]dipirido[3,2-*a*:2',3'-*c*]fenazina,^{90,91} conocido como dppn (**L1**) (figura 1.14, c y d). En este trabajo se ha centrado el interés en los complejos de este tipo de ligandos con geometría cuadrado plana para maximizar las interacciones complejo-grafeno. En este sentido, se ha seleccionado el Pd(II) debido a la conocida tendencia de este metal a formar complejos con dicha geometría así como a sus grandes aplicaciones en catálisis⁹² (figura 1.14b).

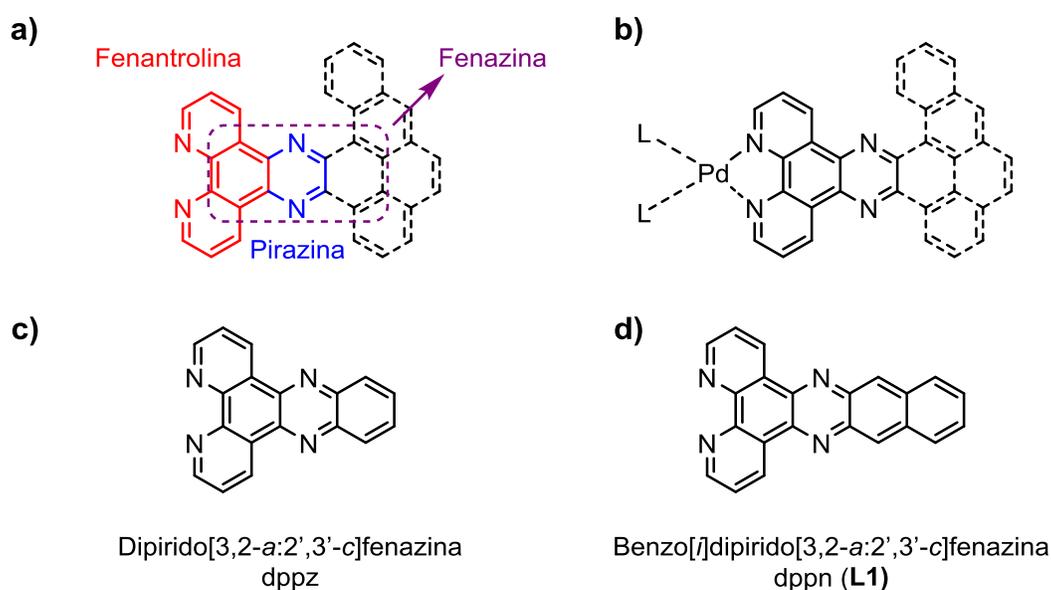


Figura 1.14. a) Estructura general de los ligandos de tipo dipiridofenazina; b) estructura de los complejos de paladio dipiridofenazina; c) estructura de dppz; d) estructura de dppn (**L1**).

Los ligandos de tipo dipiridofenazina se sintetizan mediante una metodología simple consistente en la condensación de un derivado dicetónico con una diamina (figura 1.15). Se trata de una reacción de adición-eliminación que solo produce agua como producto secundario y que se suele llevar a cabo en etanol a reflujo. Dickeson y Summers fueron los primeros en aplicar esta estrategia para sintetizar el ligando dppz [84] y posteriormente se ha aplicado, con mejoras, para la síntesis de muchos derivados de este tipo.^{84,89,93-95} En función de la accesibilidad de los productos de partida se sigue la ruta A^{84,89,93-95} a partir de la 1,10-fenantrolina-5,6-diona (**1**) y la correspondiente diamina, o la ruta B^{93,95} a partir de la 5,6-diamino-1,10-fenantrolina y la correspondiente *o*-quinona (figura 1.15). En ambas rutas se parte de la 1,10-fenantrolina, un ligando muy habitual en química de coordinación cuyos complejos tienen aplicaciones en catálisis, química médica y fotoquímica. La síntesis original de la 1,10-fenantrolina (**Phen**) se basa en dos reacciones de Skraup sucesivas entre *o*-fenilendiamina y glicerol catalizadas por ácido sulfúrico en presencia de un agente oxidante.⁸¹ La 1,10-fenantrolina (**Phen**) se somete a oxidación con una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico en presencia de KBr para dar lugar a la 1,10-fenantrolina-5,6-diona (**1**) con buenos rendimientos.^{96,97} Teniendo en cuenta el gran potencial de derivatización de (**1**) y sus interesantes propiedades, en la última década del siglo pasado se trabajó intensamente en la mejora de la síntesis de este compuesto que originalmente constaba de tres etapas (nitricación en posición 5, reducción a 5-amino-1,10-fenantrolina y oxidación) y daba lugar a (**1**) en bajos rendimientos.^{98,99} En el caso de la ruta B, (**1**) se convierte en la 5,6-diamino-1,10-fenantrolina mediante aminación con hidrocloreuro de hidroxilamina en medio básico, seguida de reducción con hidracina catalizada por Pd/C.^{96,100}

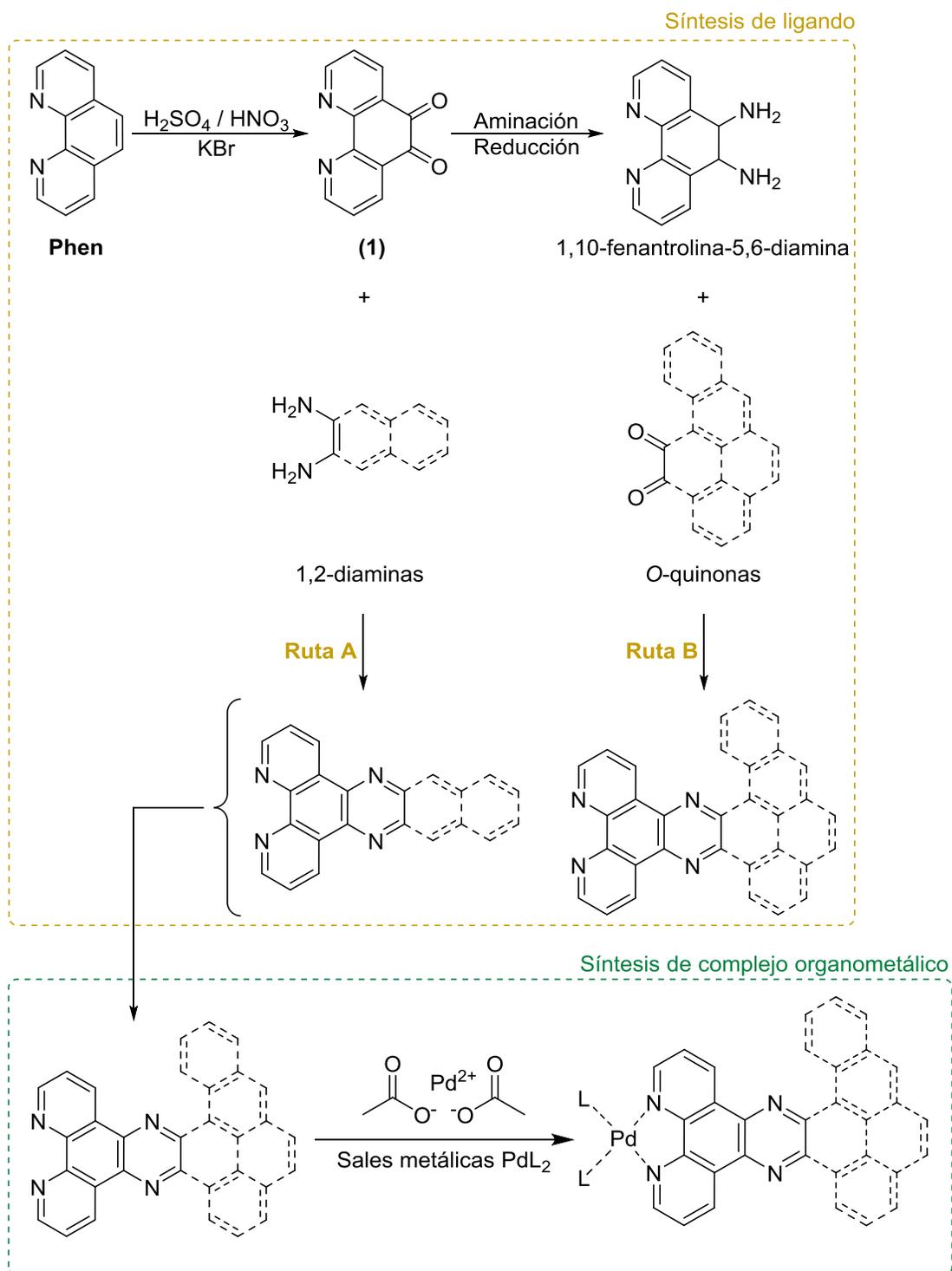


Figura 1.15. Síntesis de ligandos de dipiridofenazina y sus correspondientes complejos Pd(II).

La química de coordinación de las dipiridofenazinas guarda una estrecha relación con la de las fenantrolinas, ya que la unidad estructural bidentada de nitrógeno que se coordina al metal en el caso de

las dipiridofenazinas es una unidad de fenantrolina.^{86,87} Como se ha comentado al principio de este apartado, nuestro interés se ha centrado en los complejos de dipiridofenazina con Pd(II), dada la tendencia de este metal a adoptar una geometría cuadrado plana, más adecuada para una buena interacción del complejo con **OGr**. En concreto, nuestro interés se centra en este tipo de complejos en los que el paladio coordina a un ligando de tipo dipiridofenazina y los otros dos ligandos son lábiles, para permitir su intercambio con reactivos (figura 1.15).

Los complejos de Pd(II) con una unidad fenantrolina se conocen desde los años 70 del siglo pasado,¹⁰¹ aunque sus condiciones de síntesis se han mejorado más recientemente.⁹³ Su síntesis parte de una sal de Pd(II) como acetato de paladio que se hace reaccionar con el ligando fenantrolina, produciéndose un simple intercambio.⁹² La obtención del complejo con una unidad de fenantrolina o con dos depende de la proporción estequiométrica empleada en la síntesis. Así, el complejo catiónico [Pd(fenantrolina)]²⁺ se ha descrito en la literatura.¹⁰² Los complejos de paladio fenantrolina se han usado como catalizadores homogéneos, por ejemplo para la reacción de Heck oxidativa entre alquenos y arenos.¹⁰³

Los complejos descritos utilizando ligandos de tipo dipiridofenazina son mayoritariamente de rutenio, renio e iridio.⁸⁷ Solo existen tres ejemplos en la literatura de complejos de este tipo de ligandos con paladio, dos de ellos son complejos de Pd(II) con una unidad de dppz^{89,104-106} y uno de ellos contiene un Pd(II) coordinado a dos ligandos dppz.¹⁰⁶ Estos complejos se obtienen por intercambio de ligandos utilizando como sales de Pd(II) [Pd(cod)(CH₃)(Cl)] o Pd(OAc)₂ y se han investigado como catalizadores para la copolimerización de alquenos terminales con CO para dar lugar a policetonas^{104,106} o como potenciales citotóxicos.⁸⁹

1.5. REACCIONES DE CARBONILACIÓN OXIDATIVA CATALIZADAS POR PALADIO

Como se ha expuesto al principio de este trabajo, uno de los objetivos centrales de la química sostenible es el de desarrollar procesos catalíticos que den lugar a productos de interés en condiciones de reacción suaves y sin generar residuos.¹⁻⁴ Entre las clases de reacción más importantes en química fina se encuentran las reacciones de carbonilación.¹⁰⁷ En este tipo de reacciones una molécula de monóxido de carbono se adiciona a un sustrato orgánico, por sí sola o junto con otro reactivo. Dado que el monóxido de carbono es un gas accesible y barato, las carbonilaciones son procesos muy útiles para obtener

compuestos que contengan grupos funcionales tales como aldehídos, cetonas o derivados de ácidos carboxílicos. Por ejemplo, este tipo de reacciones se aplican a nivel industrial en procesos tan relevantes como la producción del ácido acético, conocido como proceso Monsanto, o la del anhídrido acético.¹⁰⁷

En los últimos años, las reacciones de carbonilación mediadas por catalizadores basados en paladio han adquirido una gran relevancia.^{104,108} En función de las condiciones de reacción empleadas, el tipo de sustrato y el mecanismo de reacción, las carbonilaciones catalizadas por paladio pueden clasificarse según si siguen un mecanismo con intermedios de tipo Pd-hidruro,¹⁰⁹ un mecanismo de acoplamiento cruzado clásico¹⁰⁴ o un mecanismo oxidativo.^{107,110-113} Las carbonilaciones oxidativas, que centrarán el interés de este trabajo, son procesos en los que el CO se inserta en un sustrato orgánico mediante la acción de un metal, el cual para catalizar este proceso sufre una reducción de su estado de oxidación, normalmente el Pd(II) pasa a Pd(0). De esta manera, para que estos procesos sean catalíticos, se debe dar una reoxidación del metal para que vuelva a su estado original, es decir, estos procesos necesitan de la presencia de un oxidante estequiométrico (figura 1.16).

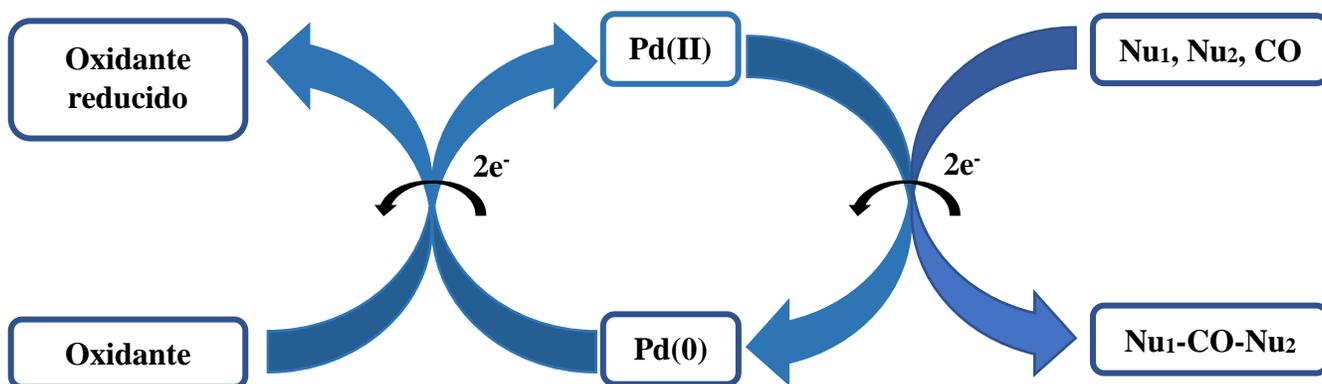


Figura 1.16. Esquema general de la reacción de carbonilación oxidativa catalizada por Pd.

Este tipo de procesos presentan ventajas respecto a los acoplamientos carbonilativos que siguen un mecanismo clásico, ya que se dan en condiciones más suaves debido a que parten de dos nucleófilos, por lo que no necesitan de un paso de adición oxidativa, mucho más difícil pero necesario cuando se usan electrófilos.¹¹¹ Además, el hecho de que los sustratos sean nucleófilos también es una ventaja ya que estos son mucho más accesibles que los electrófilos, normalmente aril o alquil haluros preparados a partir de un nucleófilo (areno, alqueno, alquino o alcano). Los oxidantes empleados en estas reacciones pueden ser tanto compuestos orgánicos, por ejemplo la benzoquinona, o sales inorgánicas, como CuCl_2 o sales

de plata.¹¹¹ También se han desarrollado sistemas que pueden utilizar como oxidante al oxígeno, generando únicamente agua como producto secundario.

La carbonilación oxidativa de alquinos terminales es un proceso muy interesante ya que supone una activación C-H del alquino para dar lugar a un derivado de ácido carboxílico insaturado.¹¹⁴ En estas reacciones se pueden formar dos tipos de productos en función de si se adiciona una unidad de monóxido de carbono o dos. En este trabajo se centrará la atención en las reacciones de monocarbonilación. Este tipo de reacción podrá dar lugar a 2-alquinoatos, si el nucleófilo que se hace reaccionar junto al alquino y CO es un alcohol, o 2-alquinamidas si es una amina, respectivamente (figura 1.17).

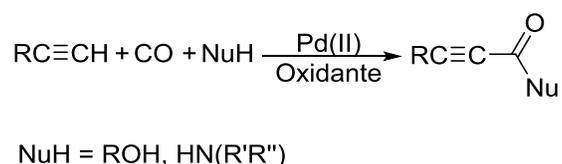
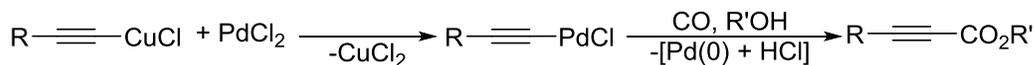


Figura 1.17. Reacción general de carbonilación oxidativa de alquinos terminales para dar lugar a 2-alquinoatos o 2-alquinamidas.

Además, estas reacciones pueden darse en condiciones básicas o ácidas y en función de esto se han propuesto dos mecanismos diferentes para estas transformaciones (figura 1.18 A y B).¹¹⁰ En condiciones básicas se ha propuesto la desprotonación del alquino para dar lugar a un intermedio de tipo alquínilpaladio (figura 1.18, A). En cambio, en condiciones ácidas se propone un intermedio alcóxicarbonilvinilpaladio en el que se da una β -H eliminación (figura 1.18, B).

A)



B)

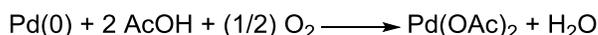
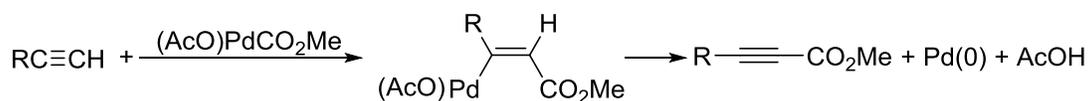


Figura 1.18. Mecanismos propuestos para la reacción de carbonilación oxidativa de alquinos con alcoholes: **A)** en condiciones básicas; **B)** en condiciones ácidas.

Los 2-alquinoatos son compuestos relevantes por ser intermedios valiosos en química orgánica para acceder a productos con actividad biológica.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Las primeras reacciones de carbonilación oxidativa de alquinos terminales se llevaron a cabo utilizando alcoholes como nucleófilos en gran exceso y en condiciones básicas. Los grupos de Tsuji¹¹⁸ y Bäckvall,¹¹⁹ publicaron en los años 80 del siglo pasado dos sistemas basados en sales de Pd(II) y CuCl₂ o un sistema de hidroquinona y porfirina de cobalto como oxidantes, respectivamente. En 1999, Ishii y colaboradores publicaron un sistema catalítico basado en Pd(OAc)₂ activo en condiciones ácidas y que utiliza como oxidante una combinación de clorohidroquinona, molibdovanadato fosfato amónico y oxígeno.¹²⁰ En 2004, Shimizu, Yamamoto y colaboradores reportaron el primer sistema basado en Pd(OAc)₂ y trifenilfosfina capaz de utilizar oxígeno como único oxidante.¹²¹ Dado el gran interés en conseguir sistemas catalíticos reusables, en 2013 Bhanage y colaboradores estudiaron un catalizador basado en Pd/C para llevar a cabo esta reacción utilizando alquinos y alcoholes en exceso, en presencia de CO y una combinación de TBAI (ioduro de tetrabutilamonio) y oxígeno como oxidante.¹²² El papel del TBAI en esta reacción es el de proporcionar ioduros en el medio que son capaces en presencia de oxígeno de oxidarse a I₂, siendo el I₂ el encargado de oxidar el Pd(0) a Pd(II) para que continúe el ciclo catalítico.¹¹¹

La gran desventaja de todos estos sistemas catalíticos es que necesitan de un gran exceso de alcohol para ser eficientes. En los últimos años, se ha estado trabajando en sistemas homogéneos de paladio capaces de llevar a cabo estas reacciones utilizando cantidades estequiométricas del alcohol, lo que puede aportar una mayor variedad estructural a los ésteres finales. Para ello se ha hecho un esfuerzo en el diseño de los ligandos adecuados para conseguir sistemas más eficientes. En esta dirección, en 2016 el grupo de Carfagna y Fini describió un complejo de Pd con un ligando de tipo diimina que usaba como oxidante benzoquinona y conseguía una buena generalización de la reacción, aunque usando excesos de alcohol.¹²³ Ese mismo año Muldoon y colaboradores llevaron a cabo un estudio extensivo del efecto de una serie de ligandos nitrogenados bidentados, como TMEDA y fenantrolina, en un sistema de Pd(OAc)₂ usando como oxidantes TBAI y oxígeno. En este trabajo se consiguió optimizar la primera carbonilación oxidativa de alquinos con cantidades estequiométricas de alcoholes para dar lugar a 2-alquinoatos en buenos rendimientos (figura 1.19, A).¹²⁴ Más recientemente, Wu y colaboradores optimizaron otro sistema basado en un complejo de paladio con una fosfina bidentada y benzoquinona (BQ) como oxidante que da lugar a la carbonilación oxidativa de alquinos para dar 2-alquinoatos en presencia de tan solo dos equivalentes de alcohol y usando por primera vez fenoles en esta transformación (figura 1.19, B).¹²⁵

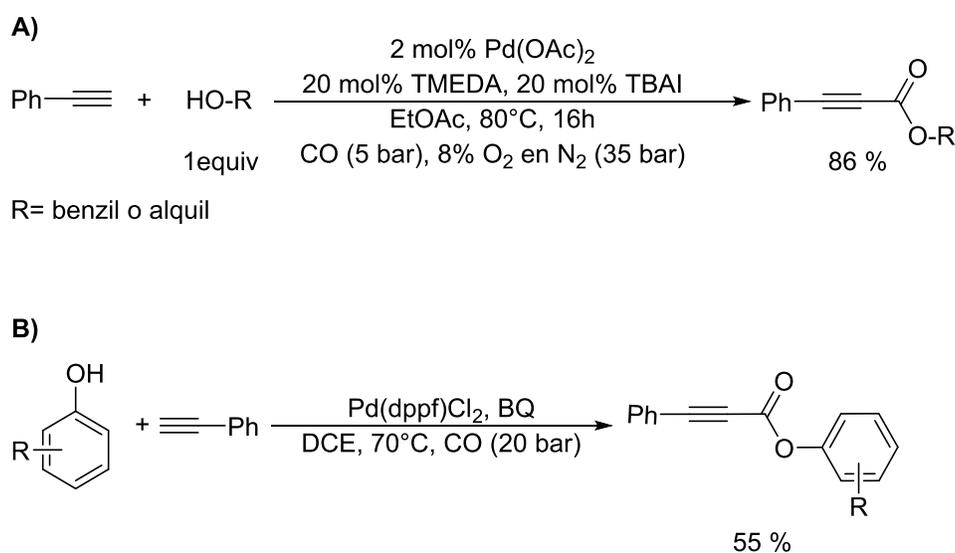


Figura 1.19. Reacción de carbonilación oxidativa de alquinos en presencia de alcoholes: **A)** catalizada por Pd(OAc)₂/TMEDA y utilizando alcoholes bencílicos o alquílicos; **B)** catalizada por Pd(dppf)Cl₂ y utilizando fenoles.

Las 2-alquinoamidas son intermedios de reacción para la obtención de heterociclos y compuestos de interés en química médica.^{126,127} Por ello, el desarrollo de metodologías tales como la carbonilación

oxidativa que permitan un fácil acceso a estas moléculas es un tópico relevante en catálisis y química orgánica. Las carbonilaciones oxidativas utilizando aminas como nucleófilos para dar lugar a 2-alquinamidas se han empezado a estudiar más recientemente, en comparación con los 2-alquinoatos. La mayoría de los sistemas publicados hasta el momento utilizan como oxidante oxígeno en combinación con una sal de iodo. Estas reacciones se han descrito únicamente para aminas alifáticas secundarias, utilizando normalmente ligeros excesos de estos sustratos.

El primer ejemplo de esta reacción lo publicaron Gabriele, Salerno y colaboradores en 2001 utilizando un sistema de PdI₂/KI/aire.¹²⁸ A continuación, el grupo de Yamamoto y Shimizu reportaron un ejemplo de esta reacción en condiciones análogas a las desarrolladas para los 2-alquinoatos, es decir usando PdCl₂/PPh₃ como catalizador y oxígeno como único oxidante.¹²¹ De manera análoga a su trabajo desarrollado en la carbonilación oxidativa en presencia de alcoholes, Bhanage y colaboradores, publicaron en 2012¹²⁹ y 2016¹³⁰ dos sistemas basados en Pd/C para llevar a cabo esta reacción con aminas. El segundo sistema que estudiaron se desarrolló para aminas terciarias alifáticas que pasaban por una primera etapa de N-dealquilación. En 2015, Liu, Xia y colaboradores describieron un complejo de paladio con un ligando de tipo carbeno N-heterocíclico capaz de catalizar la carbonilación oxidativa de alquinos y aminas secundarias alifáticas en condiciones básicas.¹³¹ Finalmente, el grupo de Muldoon publicó en 2017 un sistema basado en Pd(OAc)₂ para llevar a cabo esta reacción utilizando tan solo un 0.2 mol% de catalizador (figura 1.20).¹³²

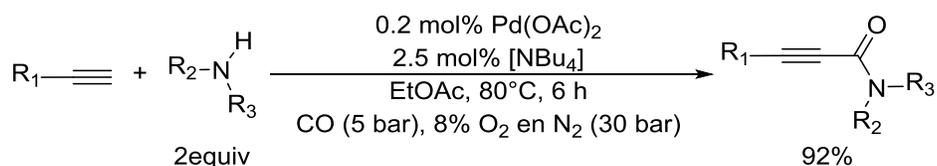


Figura 1.20. Reacción de carbonilación oxidativa de alquinos en presencia de aminas secundarias alifáticas.

Como se ha comentado, la síntesis de 2-alquinamidas mediante carbonilación oxidativa de alquinos y aminas no se ha descrito hasta el momento usando anilinas como sustratos. Los únicos ejemplos publicados de esta reacción entre alquinos y anilinas dan lugar a una segunda inserción de CO para formar maleimidias sustituidas en posición 3 (figura 1.21). Ambos ejemplos utilizaban PdCl₂ como catalizador, pero en condiciones de reacción diferentes, el sistema de Wu y colaboradores,¹³³ usaba un aditivo ácido

y $K_2S_2O_8$ como oxidante (figura 1.21, A), mientras que el sistema de Beller y colaboradores¹³⁴ simplemente necesitaba aire como oxidante (figura 1.21, B). Este último sistema catalítico demostró ser también activo para alquinos internos.

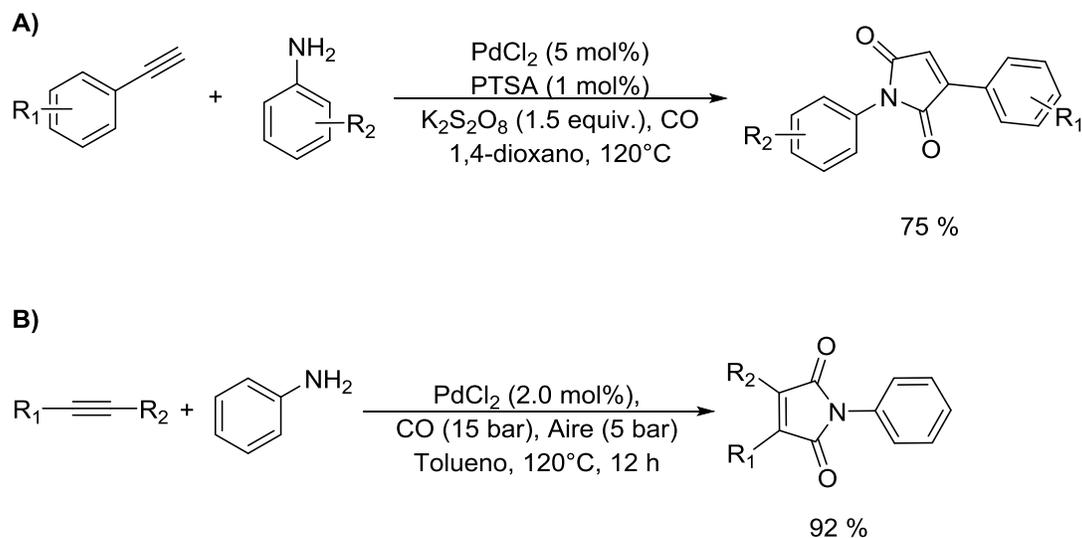


Figura 1.21. Carbonilación oxidativa de alquinos en presencia de anilinas para dar lugar a maleimidias sustituidas en posición 3: **A)** catalizada por $PdCl_2$ / PTSA/ $K_2S_2O_8$; **B)** catalizada $PdCl_2$ en presencia de aire.

Todos estos resultados constituyen el punto de partida del presente trabajo que plantea explorar la utilidad de un complejo organometálico de Pd(II) coordinado con un ligando de tipo fenantrolina como catalizador en la reacción de carbonilación oxidativa entre fenilacetileno (**3**) y alcohol bencílico (**4**) o *N*-metilanilina (**6**) para dar lugar al correspondiente 2-alkinoato (**5**) o 2-alkinoamida (**7**). Adicionalmente, se plantea estudiar el proceso de soporte de este complejo de Pd(II) sobre materiales de tipo grafeno con el fin de caracterizar este nuevo tipo de materiales y ser probados como catalizadores en las reacciones descritas anteriormente.

2. OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es el soporte de complejos organometálicos poliaromáticos de Pd(II) derivados de la fenantrolina sobre materiales grafénicos mediante interacciones no covalentes de tipo π - π -*stacking* o catión- π y estudiar su comportamiento como catalizadores heterogéneos en la reacción de carbonilación oxidativa. Los objetivos concretos del trabajo son los siguientes:

- Sintetizar y caracterizar los complejos organometálicos con Pd(II) de tipo fenantrolina y dipiropfenazina.
- Sintetizar y caracterizar los diferentes óxidos de grafeno reducidos (**OGr**).
- Inmovilizar y caracterizar el complejo organometálico de Pd(II) tipo benzodipiropfenazina sobre **OGr**.
- Estudiar el comportamiento catalítico de estos complejos organometálicos de Pd(II) en la reacción de carbonilación oxidativa entre fenilacetileno (**3**) y alcohol bencílico (**4**) o *N*-metilanilina (**6**) en presencia de CO y O₂.
- Evaluar los materiales soportados como catalizadores heterogéneos en la reacción de carbonilación oxidativa entre fenilacetileno (**3**) y alcohol bencílico (**4**) en presencia de CO y O₂.

3. MATERIAL Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. REACTIVOS

Todos los productos comerciales se utilizaron directamente sin purificar.

-1,10 Fenantrolina-5,6-diona 95% ($C_{12}H_6N_2O_2$), Fluorochem

- 2,3-Diaminonaftaleno ($C_{10}H_{10}N_2$), Alfa aesar

-Metanol (CH_3OH), Aldrich

-Éter dietílico ($(CH_3)_2O$), Aldrich

-Cloroformo-*d* 99.8% ($CDCl_3$), Aldrich

-Cloroformo 99% ($CHCl_3$), Aldrich

-Acetato de paladio (II) 99.9% ($Pd(OAc)_2$), Aldrich

-Etanol (CH_3CH_2OH), Scharlau

-Acetona (CH_3COCH_3), Aldrich

-1,10-Fenantrolina monohidratada ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$), Aldrich

-Grafito, Aldrich

-Óxido de grafeno comercial (**OG-B**), Aldrich

-Óxido de grafeno reducido comercial (**OGr-C**), Aldrich

-Permanganato de potasio ($KMnO_4$), Aldrich

-Ácido sulfúrico (H_2SO_4), Aldrich

-Ácido fosfórico (H_3PO_4), Aldrich

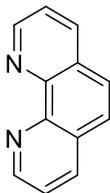
-Peróxido de hidrogeno 30% (H_2O_2), Aldrich

-Ácido clorhídrico 30% (HCl), Aldrich

- Hidracina monohidratada ($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Aldrich
- Acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$), Aldrich
- Fenilacetileno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CCH}$), Aldrich
- N*-metilanilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$), Aldrich
- Yoduro de tetrabutilamonio ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N(I)}$), Aldrich
- 1,4- Dioxano($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), Aldrich
- Tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), Aldrich
- Tetrahidrofurano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), Aldrich
- Acetonitrilo (CH_3CN), Aldrich
- Hexano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), Aldrich
- Yoduro de potasio (KI), Aldrich
- Yoduro de cobre (CuI), Aldrich
- Hexadecano ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$), Aldrich

3.2. SÍNTESIS DE LIGANDOS DE TIPO DIPIRIDOFENAZINA Y COMPLEJOS DE TIPO PALADIO FENANTROLINA Y PALADIO DIPIRIDOFENAZINA

3.2.1. Caracterización de 1,10-fenantrolina (Phen)



- C₁₂H₈N₂

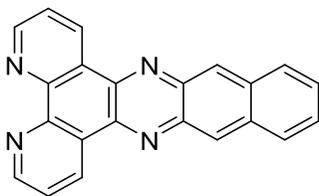
IR (KBr, cm⁻¹): 622, 735, 846, 1485, 1090, 1137, 1216, 1395, 1427, 1504, 1560, 1583, 1620, 1640, 3430.

RMN ¹H (300 MHz), δ(CDCl₃): 9.19 (dd, *J* = 4.3, 1.6 Hz, 2H), 8.24 (dd, *J* = 8.1, 1.6 Hz, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.63 (dd, *J* = 8.1, 4.3 Hz, 2H).

RMN ¹³C (75 MHz) δ(CDCl₃): 150.87, 146.81, 136.51, 129.18, 127.06, 123.61.

3.2.2. Síntesis de benzo[*i*]dipirido[3,2-*a*:2',3'-*c*]fenazina (L1)

La síntesis de benzo[*i*]dipirido[3,2-*a*:2',3'-*c*]fenazina (**L1**) se llevó a cabo mediante el método descrito en la literatura.¹³⁵ En un matraz de fondo redondo de 250 mL equipado con un imán agitador, se añadieron 1.2 g (5.8 mmol) de 1,10-fenantrolina-5,6-diona (**1**) y 200 mL de metanol. Sobre esta disolución se adicionaron 1.0 g (6.3 mmol) de 2,3-diaminonaftaleno (**2**) (relación inicial **1:2**, 1:1.1). La disolución marrón oscura resultante se calentó a reflujo a 75°C en agitación continua durante una hora. Tras dejar enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, la suspensión naranja se filtró a vacío y el sólido obtenido se lavó con 130 mL de agua destilada, metanol y éter dietílico en frío. Finalmente, el sólido naranja se secó a vacío obteniendo 1.9 g (5.7 mmol, 98.4 % de rendimiento) de dipirido[3,2-*a*:2',3'-*c*]fenazina (dppn) (**L1**) y se analizó mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) y espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C.



- $C_{22}H_{12}N_4$

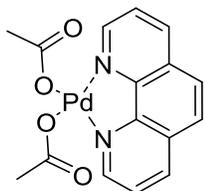
IR (KBr, cm^{-1}): 484, 634, 740, 814, 875, 1034, 1073, 1366, 1410, 1515, 1519, 1600, 1632, 3430.

RMN 1H (300 MHz), $\delta(CDCl_3)$: 9.56 (dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, 2H), 9.23 (dd, $J = 4.4, 1.7$ Hz, 2H), 8.87 (s, 2H), 8.16 (dd, $J = 6.5, 3.2$ Hz, 2H), 7.75 (dd, $J = 8.1, 4.5$ Hz, 2H), 7.60 (dd, $J = 6.6, 3.2$ Hz, 2H)

RMN ^{13}C (75 MHz) $\delta(CDCl_3)$: 152.88, 148.97, 142.26, 138.91, 134.54, 134.02, 128.69, 127.92, 127.22, 124.37.

3.2.3. Síntesis de $[Pd(1,10\text{-fenantrolina})(OAc)_2]$ (**Pd-Phen**)

Para la síntesis de este compuesto se siguió un procedimiento similar descrito en la literatura.¹³⁶ En un matraz de fondo redondo de 50 mL equipado con un imán agitador, se agregaron 0.2 g (1.0 mmol) de $Pd(OAc)_2$ y 20 mL de acetona, manteniendo en agitación la mezcla de reacción durante 30 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 0.2 g de 1,10-fenantrolina monohidratada (**Phen**) (1.2 mmol, relación inicial $Pd(OAc)_2$:**Phen**, 1:1.2) agitando la mezcla de reacción durante 30 minutos más a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, la suspensión resultante se filtró y el sólido remanente se lavó con acetona a $0^\circ C$ y se dejó secar a vacío obteniendo, finalmente, 0.3 g (0.7 mmol, 70% de rendimiento) de un sólido amarillo que se caracterizó como **Pd-Phen** mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) y espectroscopia de RMN de 1H y ^{13}C .



- $C_{16}H_{12}N_2O_4Pd$

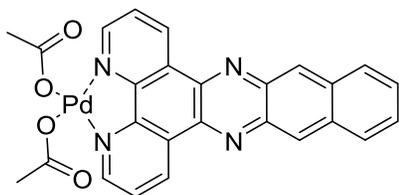
IR (KBr, cm^{-1}): 435, 650, 710, 770, 846, 1017, 1108, 1145, 1220, 1374, 1411, 1516, 1570, 1632, 3430.

RMN ^1H (300 MHz), $\delta(\text{CDCl}_3)$: 8.63 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 8.57 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.99 (s, 2H), 7.82 (dd, $J = 8.2, 5.2$ Hz, 2H), 2.20 (s, 6H).

RMN ^{13}C (75 MHz) $\delta(\text{CDCl}_3)$: 150.53, 138.46, 129.67, 127.06, 125.15, 23.24.

3.2.4. Síntesis de [Pd(benzo[*i*]dipirido[3,2-*a*:2',3'-*c*]fenazina)(OAc) $_2$] (C1)

La síntesis de [Pd(benzo[*i*]dipirido[3,2-*a*:2',3'-*c*]fenazina)(OAc) $_2$] (C1) se llevó a cabo siguiendo un procedimiento similar al descrito en la literatura para [Pd(1,10-fenantrolina)(OAc) $_2$].¹³⁶ En un matraz de fondo redondo de 50 mL equipado con un imán agitador, se adicionaron 285 mg (0.9 mmol) de **L1** y 30 mL de cloroformo manteniendo la mezcla de reacción en agitación a 30°C hasta obtener una disolución amarilla. En otro matraz de 100 mL equipado con un imán agitador, se adicionaron 162 mg (0.7 mmol) de Pd(OAc) $_2$ (relación inicial **L1**:Pd(OAc) $_2$ 1:0.8) y 15 mL de cloroformo manteniendo en agitación a 30°C durante 15 minutos hasta obtener una disolución roja. A continuación, la disolución de **L1** se añadió sobre la disolución de Pd(OAc) $_2$ y la mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante durante 15 minutos a 30°C y durante 15 minutos más a temperatura ambiente. La disolución resultante se evaporó a vacío hasta sequedad y sobre el sólido naranja obtenido se añadieron 10 mL de EtOH frío formándose una suspensión que se filtró a vacío. El sólido se lavó con EtOH frío y finalmente se dejó secar a vacío obteniendo 333 mg (0.6 mmol, 83% de rendimiento) de producto naranja que se caracterizó como **C1** mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) y espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C .



- $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$

IR (KBr, cm^{-1}): 435, 651, 721, 756, 893, 1050, 1073, 1147, 1317, 1420, 1602, 3430.

RMN ^1H (300 MHz), $\delta(\text{CDCl}_3)$: 9.82 – 9.66 (m, 2H), 9.03 (s, 2H), 8.72 (d, $J = 5.3$ Hz, 2H), 8.27 (dd, $J = 6.5, 3.3$ Hz, 2H), 7.98 (dd, $J = 8.2, 5.3$ Hz, 2H), 7.74 (dd, $J = 6.6, 3.1$ Hz, 2H), 2.23 (s, 6H).

RMN ^{13}C (101 MHz): δ 178.97, 152.07, 149.60, 145.91, 135.85, 133.15, 130.75, 127.38, 123.24, 121.75, 23.62, 21.88.

3.3.SÍNTESIS DE MATERIALES DE TIPO GRAFENO

3.3.1 Oxidación de grafito a óxido de grafeno (OG) mediante el método de Hummers mejorado

El óxido de grafeno se obtuvo siguiendo el método de Hummers mejorado.¹³⁷ En un vaso de precipitado equipado con un imán agitador y dispuesto dentro de un baño de hielo a 0°C, se introdujeron 180 mL de H₂SO₄ y 20 mL de H₃PO₄ (relación inicial H₂SO₄:H₃PO₄ 9:1 en volumen). A continuación, sobre esta mezcla de ácidos se añadieron poco a poco y a 0°C 1.5 g de grafito y 9.0 g de KMnO₄ (relación inicial en peso grafito : KMnO₄ 1:6). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 0°C durante 30 minutos obteniendo una suspensión verde oscura que, posteriormente, se mantuvo a 50°C en agitación durante 15 horas. Transcurrido este tiempo, la suspensión, que se había vuelto marrón oscura, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se vertió sobre una mezcla de agua con hielo. Una vez atemperada, sobre la mezcla de reacción se añadieron 1.5 mL de una disolución de H₂O₂ al 30 % observándose el cambio de color de la mezcla de reacción de marrón oscuro a naranja y la formación de efervescencia. La suspensión naranja se diluyó hasta 2 L con agua destilada y se filtró a vacío con un filtro de celulosa. Posteriormente, el sólido marrón obtenido se lavó a vacío con 100 mL de HCl al 30 %, con el fin de eliminar las sales de Mn que pudieran haber quedado en el OG. Este sólido marrón se lavó con abundante agua destilada hasta alcanzar un pH de 5. El sólido remanente se centrifugó tres veces con 100 mL de agua destilada a 13000 rpm durante 45 minutos y dos veces con 100 mL de EtOH bajo las mismas condiciones. Finalmente, el sólido se coaguló con 100 mL de éter dietílico y la suspensión resultante se filtró a vacío con un filtro de membrana de PTFE (0.45 µm), dejando secar el sólido obtenido a vacío durante 6 horas y posteriormente se secó en estufa a 60°C durante 72 horas, obteniendo finalmente 1.8 g de un sólido marrón que se caracterizó como **OG-A** mediante difracción de rayos X (DRX), análisis elemental, espectroscopía infrarroja y espectroscopía RAMAN.

3.3.2. Reducción de OG a OGr mediante reducción química con hidracina monohidratada.

El **OG-A** y el óxido de grafeno comercial (**OG-B**) se redujeron a **OGr-A** y **OGr-B**, respectivamente, mediante un procedimiento de reducción química empleando hidracina como agente reductor.²⁸ Para ello, en un matraz de fondo redondo de 500 mL, se añadieron 300 mg del **OG** correspondiente y 300 mL

de agua destilada. La suspensión de color negro se sonicó a temperatura ambiente durante 40 minutos. A continuación, se añadieron 3 mL de $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y la mezcla de reacción se calentó a reflujo a 120°C durante 24 horas. Posteriormente, la suspensión oscura se filtró a vacío, y el sólido se lavó con 1.5 L de agua destilada y 1.5 L de MeOH. Finalmente, el sólido negro obtenido se dejó secar a temperatura ambiente obteniendo 170 mg de **OGr** que se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX), análisis elemental, espectroscopía infrarroja y espectroscopía RAMAN.

3.3.3. Proceso de soporte del complejo C1 sobre los materiales de tipo óxido de grafeno reducido (OGr)

El proceso de soporte del complejo de paladio **C1** sobre el **OGr** se llevó a cabo siguiendo una metodología similar a la descrita por Peris, Mata y colaboradores.¹³⁸ En un matraz de fondo redondo de 50 mL equipado con un imán agitador, se agregaron 25 mg (0.04 mmol) de **C1** y 27 mL de cloroformo. Posteriormente, la mezcla de reacción se sonicó hasta obtener una disolución de color naranja intenso. A continuación, sobre esta disolución se adicionaron 90 mg de **OGr** y la suspensión resultante se sonicó a temperatura ambiente durante 40 minutos. Pasado este tiempo, la suspensión se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 16 horas. Una vez transcurrido este tiempo, la suspensión se filtró a vacío y se lavó con 30 mL de cloroformo frío. Las aguas de filtración se evaporaron a presión reducida hasta sequedad y el residuo resultante se pesó y se identificó como **C1** mediante espectroscopía de RMN- ^1H . El sólido filtrado se secó a vacío a 50°C durante 3 horas y se caracterizó mediante análisis elemental, DRX, espectroscopía Raman, UV-Vis y FTIR.

Siguiendo este mismo procedimiento, se soportó **L1** (25mg, 0.075 mmol) sobre **OGr-A** y **OGr-C**. Las cantidades de material grafénico recuperado y de residuo en las aguas de filtración, así como los detalles de caracterización se exponen en el apartado de resultados y discusión.

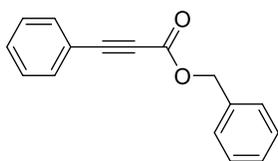
3.4 REACCIÓN DE CARBONILACIÓN OXIDATIVA DE FENILACETILENO CON NUCLEÓFILOS. PROCEDIMIENTO GENERAL.

En un vial de 8 mL equipado con un imán agitador se añadieron 1.7 mg (0.003 mmol) de **C1**, 9.2 mg de yoduro de tetrabutilamonio (TBAI) (0.025 mmol, relación molar inicial **C1**:TBAI 1:8), 25 μL (0.085 mmol) *n*-hexadecano como patrón interno, 13.7 μL (0.125 mmol, 0.16 M) de fenilacetileno (**3**), 25.7 μL

de alcohol bencílico (**4**), (0.25 mmol, 0.31 M, relación molar inicial **3:4** 1:2) y 0.8 mL de acetato de etilo. Posteriormente, el vial de reacción se cerró con un tapón conteniendo un septum perforado con una aguja y se dispuso en una plataforma de acero la cual se introdujo posteriormente dentro de un autoclave de 300 mL de acero inoxidable tipo Parr. Una vez cerrado, el autoclave se purgó con 10 bar de O₂ y se presurizó con 10 bar de este mismo gas, a continuación, se introdujeron 20 bar de CO llegando a una presión final de 30 bar (relación en volumen O₂:CO 1:2). El autoclave se introdujo dentro de un bloque de aluminio precalentado a 100°C manteniendo la mezcla de reacción a esta temperatura durante 16 horas. Una vez transcurrido este tiempo, el autoclave se enfrió en un baño de hielo y el gas remanente fue liberado cuidadosamente. Finalmente, la mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo, se centrifugó, se decantó para eliminar el catalizador y se analizó el sobrenadante mediante cromatografía de gases (CG).

Siguiendo este mismo procedimiento general, se llevó a cabo la reacción de carbonilación oxidativa entre fenilacetileno (**3**) y *N*-metilanilina (**6**), utilizando este último reactivo como sustituto del alcohol bencílico (**4**). Por otro lado, se variaron las condiciones generales de esta reacción de manera que no se añadió TBAI o se sustituyó este reactivo por NaI o CuI. Del mismo modo, se llevó a cabo esta reacción variando la cantidad de complejo **C1** añadido (1.0, 5.0, 7.5 y 10 mol%) y utilizando diferentes disolventes (tolueno, metanol, THF, acetonitrilo, *n*-hexano y dioxano). También se estudió como afectaba la variación de las concentraciones iniciales de los reactivos llevando a cabo las reacciones en las que la concentración inicial de (**3**) fue de 0.08, 0.31 y 0.63 M. Finalmente, esta reacción también se hizo a 50 y 75°C y a diferentes presiones de O₂ y CO (8/10 y 10/10 bar respectivamente).

3.4.1. 3-Fenilpropiolato de bencilo (**5**).



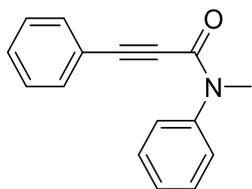
- C₁₆H₁₂O₂

RMN ¹H (300 MHz), δ(CDCl₃): 7.52 – 7.43 (m, 2H), 7.37 – 7.27 (m, 6H), 7.25 – 7.20 (m, 2H), 5.16 (s, 2H).

RMN ^{13}C (75MHz) $\delta(\text{CDCl}_3)$: 153.85, 135.00, 132.99, 130.70, 128.67, 128.59, 128.30, 119.56, 86.72, 80.62, 67.67.

CG-MS m/z (%): 236.2 (3.1), 218.2 (6.7), 191.2 (90.7), 165.2 (6.2), 129.2 (100), 102.2 (92.8), 75.2 (24.7), 51.2 (16.5), 27.3 (1.0).

3.4.2. *N*-metil-*N*, 3-difenilpropiolamida (7).



- $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}$

RMN ^1H (300 MHz), $\delta(\text{CDCl}_3)$: 7.51 – 7.36 (m, 6H), 7.30 (dd, $J = 7.5, 7.5$ Hz, 2H), 7.15 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.31 (s, 3H).

RMN ^{13}C (75MHz) $\delta(\text{CDCl}_3)$: 154.39, 144.21, 132.91, 131.16, 130.09, 129.58, 128.86, 128.38, 120.94, 90.59, 83.51, 36.48.

CG-MS m/z (%): 235.2 (44.3), 206.2 (5.2), 178.2 (6.7), 129.2 (100), 101.2 (6.2), 75.2 (10.3), 51.2 (6.2), 27.3 (1.0).

3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las principales técnicas instrumentales utilizadas en el presente trabajo fin de máster son:

3.5.1. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se basa en el análisis de la radiación difractada por un sólido sobre el cual incide un haz monocromático de rayos X con ángulo variable. El fenómeno de difracción está de acuerdo con la ecuación de Bragg,¹³⁹ teniendo en cuenta el ángulo de incidencia de la radiación relacionado con el espacio interplanar de cada línea de difracción. Esta técnica fundamentalmente permite determinar la cristalinidad del sólido.

$$\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta$$

Donde $d_{(hkl)}$ es la distancia interplanar de los planos cristalinos con índices de Miller (h,k,l) y λ y θ son la longitud de onda incidente y ángulo de incidencia del haz de rayos X, respectivamente.

Los patrones DRX se obtuvieron empleando un difractómetro Cubix PRO de PANALYTICAL. El equipo consta de una rendija variable con área iluminada de 5 mm y longitud del brazo del goniómetro de 200 mm. Se empleó una radiación de Cu-K α ($\lambda_1 = 1.54056\text{nm}$, $\lambda_2 = 1.4439\text{nm}$) a energía de excitación de 45kV y con una intensidad de 40mA. Los difractogramas se obtuvieron a temperatura ambiente en el rango de ángulo 2θ entre 2° y 90° , con un incremento de 0.02° por barrido. Las muestras sólidas se analizaron con un portamuestras de fondo cero con vaselina.

3.5.2. Resonancia magnética nuclear (RMN) de líquidos y sólidos

Esta técnica se utiliza normalmente para la caracterización de moléculas orgánicas e inorgánicas solubles en disolventes habituales deuterados o para materiales heterogéneos en el caso del RMN de sólidos. El RMN es una técnica espectroscópica de absorción, cuyo fundamento radica en la propiedad que poseen algunos núcleos de absorber energía cuando son sometidos a la acción de radiofrecuencias. Este tipo de radiación provoca el tránsito entre niveles de energía resultante de la interacción de un campo magnético externo con las distintas orientaciones del espín nuclear. En la actualidad, no se conoce una técnica más potente que el RMN en la dilucidación de estructuras moleculares en fase líquida. Se suelen utilizar núcleos de ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P , ^{27}Al y algunos otros, teniendo en cuenta que los isótopos de los elementos posean un espín nuclear diferente de cero.

En este proyecto, se han obtenido los espectros de RMN de líquidos de ^1H y ^{13}C fundamentalmente para la caracterización de ligandos y sus correspondientes complejos de paladio y de los productos obtenidos en la reacción de carbonilación oxidativa. Esto se llevó a cabo en el equipo Bruker Avance 300 MHz disolviendo las muestras en CDCl_3 y CD_3CN . Para el caso de RMN de sólidos se utilizó el equipo Bruker Ascend 400 WB y no se realizó ninguna preparación de muestra logrando recuperarse el material

3.5.3. Análisis elemental (AE)

Esta técnica informa del porcentaje de carbono, azufre, nitrógeno e hidrogeno contenido en una muestra problema. Su fundamento consiste en la oxidación térmica de los compuestos orgánicos por

microcombustión con oxígeno a alta temperatura de forma que se pueden analizar los productos de reacción (CO_2 , N_2 , H_2O , SO_2) en columnas cromatográficas.

El equipo que se ha empleado fue un analizador Euro EA 3000 Elemental analyzer CHNS-O de Fison Instruments.

3.5.4. Espectroscopía Raman

Esta técnica se basa en la energía de luz que incide sobre un material y la radiación dispersada a causa de los movimientos vibracionales de los átomos en las moléculas que lo conforman. Por lo tanto, esta radiación dispersada da lugar a bandas características que aportan información relativa a la composición y estructura del material analizado. Una de las principales ventajas de esta técnica es que el material puede ser recuperado debido a que no es necesario realizar ningún tipo de preparación previa sobre el material a analizar.

Esta técnica se llevó a cabo utilizando el equipo Renishaw in Via Raman Microscope a temperatura ambiente con un láser como fuente de excitación a 514 nm acoplado a un microscopio óptico Lyca que permite determinar la zona de la muestra expuesta al haz láser que posee una superficie de $1 \mu\text{m}^2$. En cada punto de la muestra se registraron los espectros en la región de desplazamiento Raman de 0 a 3500 cm^{-1} , con una resolución $<4 \text{ cm}^{-1}$, realizando 10 barridos en un tiempo total de acumulación de 100 s.

3.5.5. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS)

La espectroscopía UV-Vis se basa en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre los 160 y 780 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa la excitación de los electrones de enlace de las moléculas analizadas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto, siendo uno de los principales usos de esta técnica para la identificación de los grupos funcionales presentes en una determinada molécula.

L1 y **C1** se analizaron mediante esta técnica preparando disoluciones de concentración $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ en clororformo, para cada caso, que resultaron ser de color amarillo claro. En el caso de **Phen** y **Pd-Phen** se analizaron disoluciones de concentración $3.5 \cdot 10^{-5}$ y $2.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, respectivamente, en cloroformo que resultaron ser incoloras. Por otro lado, se prepararon suspensiones en cloroformo para los materiales de tipo **L1** o **C1/OGr** de concentración $2.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (calculada en función de la cantidad de ligando y de complejo soportado sobre el **OGr**) las cuales se sonicaron a temperatura ambiente durante cinco minutos,

obteniendo suspensiones homogéneas de color gris claro que se analizaron mediante esta técnica. Las medidas de UV-Vis en disolución se efectuaron en un espectrofotómetro Cary 50 de Varian, con lámpara de Xenon en el rango de 200-800 nm.

3.5.6. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La espectroscopía infrarroja es una técnica espectroscópica de absorción que se fundamenta en la absorción de radiación infrarroja por los compuestos analizados. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando la energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. La radiación absorbida origina cambios en los estados de vibración y de rotación de los grupos funcionales presentes en las moléculas del material. De este modo, un espectro de infrarrojo muestra unas bandas específicas, con una intensidad y rango de frecuencia determinado, correspondientes a vibraciones características de tensión o flexión para cada grupo funcional.

Los espectros de infrarrojo se han obtenido a temperatura ambiente en un espectrofotómetro Nicolet 8700 Thermo utilizando como pastilla una mezcla del material a analizar y KBr prensado al vacío.

3.5.7. Cromatografía de gases (CG) y cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (CG-MS)

La cromatografía de gases (CG) es una técnica analítica que permite separar los componentes de una mezcla gaseosa o líquida que se volatiliza de manera rápida y selectiva. El proceso de medida implica la inyección de una pequeña cantidad de muestra que es arrastrada por una corriente de un gas inerte, denominado fase móvil, que circula a través de una columna cromatográfica, denominada fase estacionaria. Esta columna es capaz de separar los diferentes componentes de la mezcla problema, de tal manera que dichos componentes van pasando de forma sucesiva a un sistema de detección. La separación de los componentes de la mezcla a analizar viene determinada por diversos factores tales como la naturaleza de la fase móvil y la fase estacionaria, de las propiedades intrínsecas del cromatógrafo de gases y de las propiedades fisicoquímicas de los componentes de la mezcla a analizar, como son el punto de ebullición y la polaridad de estos componentes que determinan el tiempo de retención de cada uno de ellos en la fase estacionaria. Los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases Bruker 430.

De manera complementaria a la cromatografía de gases, se utilizó la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas. Esta consiste en acoplar al cromatógrafo de gases un espectrómetro de masas, el cual analiza cada uno de los compuestos químicos separados previamente por el cromatógrafo de

gases. En un espectrómetro de masas los compuestos se bombardean con un haz de electrones, se ionizan y se fragmentan en iones característicos de cada molécula, permitiendo así la identificación de esta. Este tipo de análisis se llevó a cabo empleando un espectrómetro de masas Agilent 6890N.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS DE TIPO FENANTROLINA Y DIPIRIDOFENAZINA Y DE SUS CORRESPONDIENTES COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS DE Pd(II)

La obtención del ligando **L1** se llevó a cabo mediante la reacción de condensación entre 1,10-fenantrolina-5,6-diona (**1**) y 2,3-diaminonaftaleno (**2**) en metanol a reflujo durante una hora (figura 4.1).¹³⁵ Esta reacción sigue un mecanismo de adición-eliminación, produciendo como único subproducto agua y dando lugar a **L1** en rendimientos altos (87%). El sólido naranja se caracterizó por RMN ¹H y ¹³C y se identificó como **L1** (figura 4.2).

Una vez obtenido y caracterizado **L1**, se llevó a cabo la obtención de **C1** mediante la reacción entre el ligando **L1** y acetato de paladio en cloroformo a 30°C durante media hora (figura 4.1).¹³⁶ A través de esta reacción de complejación se obtuvo **C1** en altos rendimientos (83%) como un sólido naranja que se caracterizó mediante RMN ¹H y ¹³C (figura 4.2).

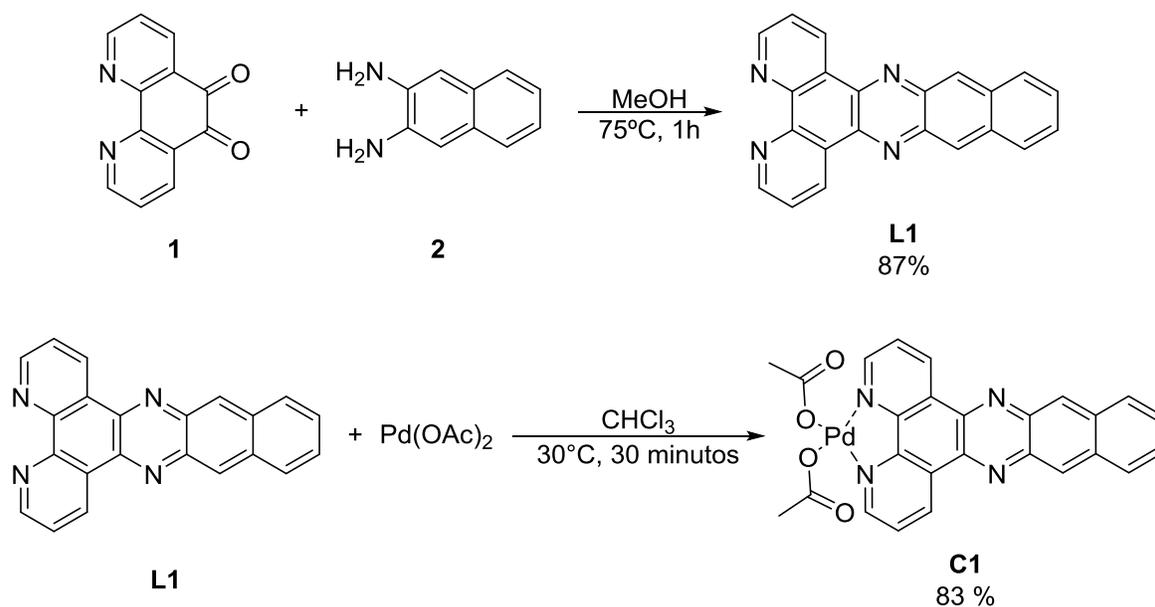


Figura 4.1. Síntesis de **L1** y **C1**.

Como se puede observar en la figura 4.2, al comparar los espectros de RMN ^1H de **L1** y **C1** se observan importantes diferencias en el desplazamiento químico de las señales de estas dos moléculas, siendo la más significativa el apantallamiento que sufre del doble doblete que aparece a 9.23 ppm en el caso del ligando **L1** y que se desplaza hasta 8.72 ppm en el caso de **C1**. Estas señales corresponden a los hidrógenos unidos a los carbonos de las posiciones 2 y 9 del anillo de fenantrolina que son los que más influenciados se ven por la coordinación del Pd a los nitrógenos de las posiciones 1 y 10 de la fenantrolina. Estas variaciones en los desplazamientos químicos de las señales de los espectros de RMN ^1H indican la formación del complejo **C1** y se explican por un efecto de retrodonación electrónica desde el Pd(II) al ligando que se ha observado previamente para complejos similares.¹⁴⁰

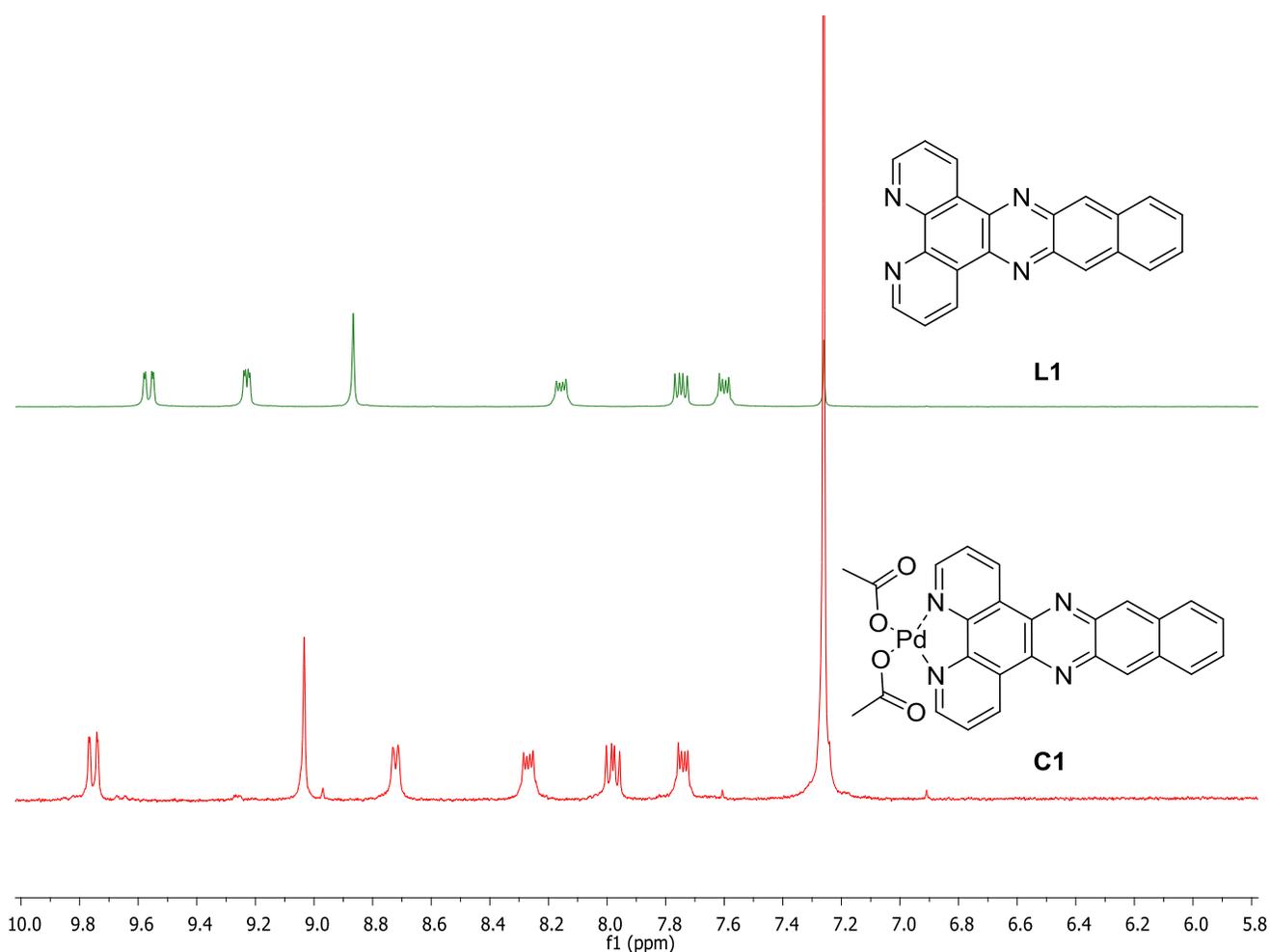


Figura 4.2. Espectros de RMN ^1H en cloroformo-*d* de **L1** y **C1**.

Por otro lado, la síntesis del complejo **Pd-Phen** (figura 4.3) se llevó a cabo mediante la reacción entre $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y 1,10-fenantrolina (**Phen**) en acetona a temperatura ambiente. Esta reacción de complejación dio lugar a un sólido amarillo identificado mediante RMN ^1H y ^{13}C como **Pd-Phen**, obtenido en buenos rendimientos (70%) (figura 4.4).

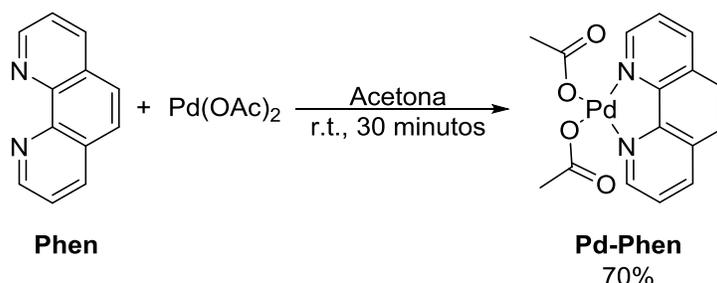


Figura 4.3. Síntesis de **Pd-Phen**.

Del mismo modo que para **L1** y **C1**, como se puede observar en la figura 4.4, se observan importantes diferencias en el desplazamiento químico entre las señales del ligando **Phen** y el complejo **Pd-Phen**, siendo la más significativa el apantallamiento que sufre el doble doblete que aparece a 9.19 ppm en el caso de la **Phen** y que se desplaza hasta 8.63 ppm en el caso de **Pd-Phen**. Como ocurría en el caso de **L1** y **C1**, estas señales corresponden a los hidrógenos unidos a los carbonos de las posiciones 2 y 9 del anillo fenantrólico que son las que se ven más afectados por la coordinación del Pd a los nitrógenos de las posiciones 1 y 10 del anillo de fenantrolina y su consecuente efecto de retrodonación electrónica.¹⁴⁰ Estas variaciones en los desplazamientos químicos de las señales son indicativas de la formación del complejo **Pd-Phen**.

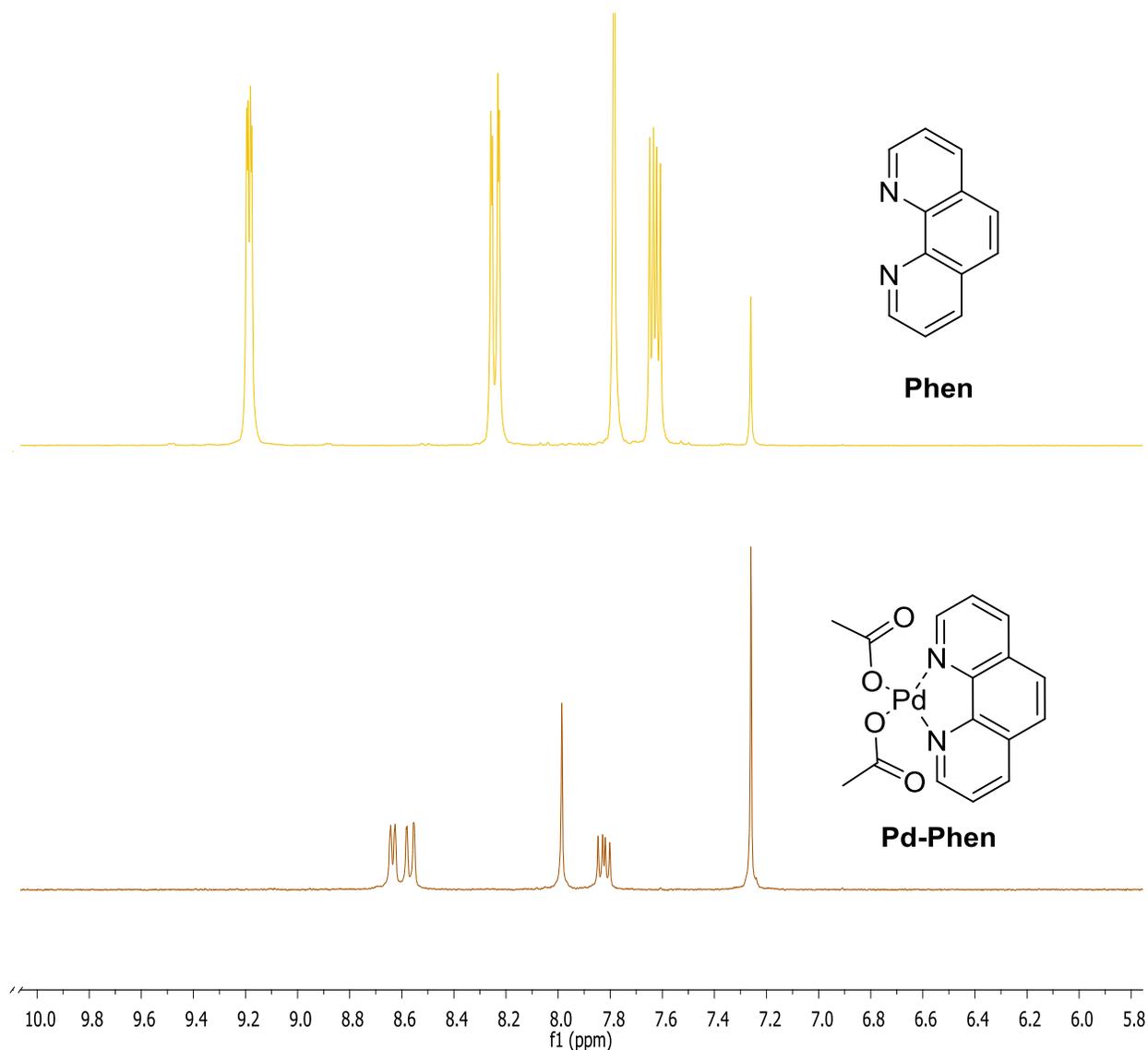


Figura 4.4. Espectros de RMN ¹H en cloroformo-*d* de **Phen** y **Pd-Phen**.

Por otra parte, tanto los ligandos **L1** y **Phen** así como los complejos **C1** y **Pd-Phen** se caracterizaron mediante espectroscopía RAMAN (excepto el ligando **Phen**), FTIR y UV-Vis. En la figura 4.5 se pueden observar los espectros Raman de **L1**, **C1** y **Pd-Phen**. El ligando **Phen** no se pudo analizar mediante esta técnica debido a que los detectores empleados en las condiciones de medida se saturaban y, a causa de la falta de tiempo por el estado de alarma, no se pudieron ensayar otras condiciones de medida que resultaran más idóneas y que permitieran obtener el espectro Raman de esta molécula. Está descrito en la bibliografía que el ligando **Phen** tiene como característica la banda en espectroscopía Raman a 710 cm^{-1} y dos dobletes a 1405 y 1445 cm^{-1} .^{141,142} Como se puede observar en el espectro Raman (figura 4.5)

del complejo **Pd-Phen** aparecen señales a 740, 1420 y 1460 cm^{-1} lo que, en principio, confirma la formación del complejo. En el caso de **L1** y **C1** no se observan grandes diferencias en cuanto al desplazamiento de las señales entre ambos compuestos sin embargo, sí se observan cambios en cuanto a la forma e intensidad de las señales, siendo el ejemplo más evidente el pico que aparece en el caso del espectro de **L1** a 1271 cm^{-1} y que se desdobra en dos picos en el caso de **C1**.^{143,144}

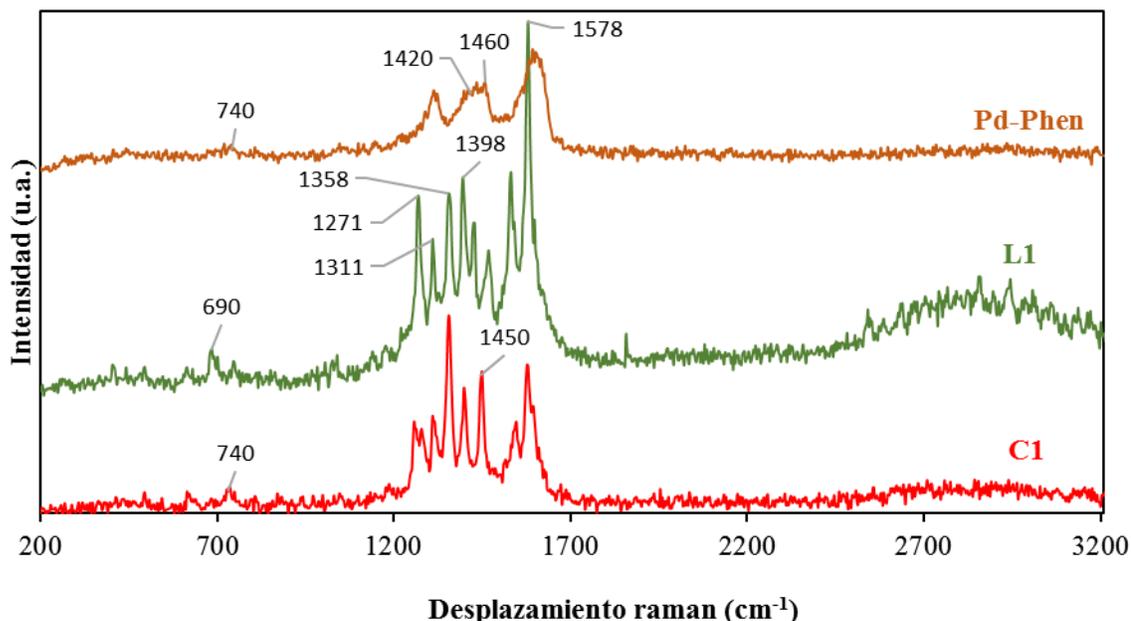


Figura 4.5. Espectros Raman de **Pd-Phen**, **L1** y **C1**.

En la figura 4.6 se muestran los espectros de infrarrojo de los ligandos **Phen** y **L1** y de los complejos **Pd-Phen** y **C1**. La principal diferencia observada entre los espectros de los ligandos y de sus respectivos complejos organometálicos de Pd(II) es el cambio en la posición de las señales de los complejos respecto las señales de los ligandos.^{145,146} Por otra parte, en el caso de los complejos **Pd-Phen** y **C1** se observa una señal a 435 cm^{-1} que es característica del enlace Pd-N.¹⁴⁷ Otras señales características de los complejos son las correspondiente al ligando de acetato alrededor de 1500-1600 cm^{-1} , claramente identificada como una señal muy intensa en el caso de **Pd-Phen** a 1570 cm^{-1} y a 1607 cm^{-1} en el caso de **C1**. Estas señales tan intensas se encuentran ausentes en los ligandos.¹⁴⁸

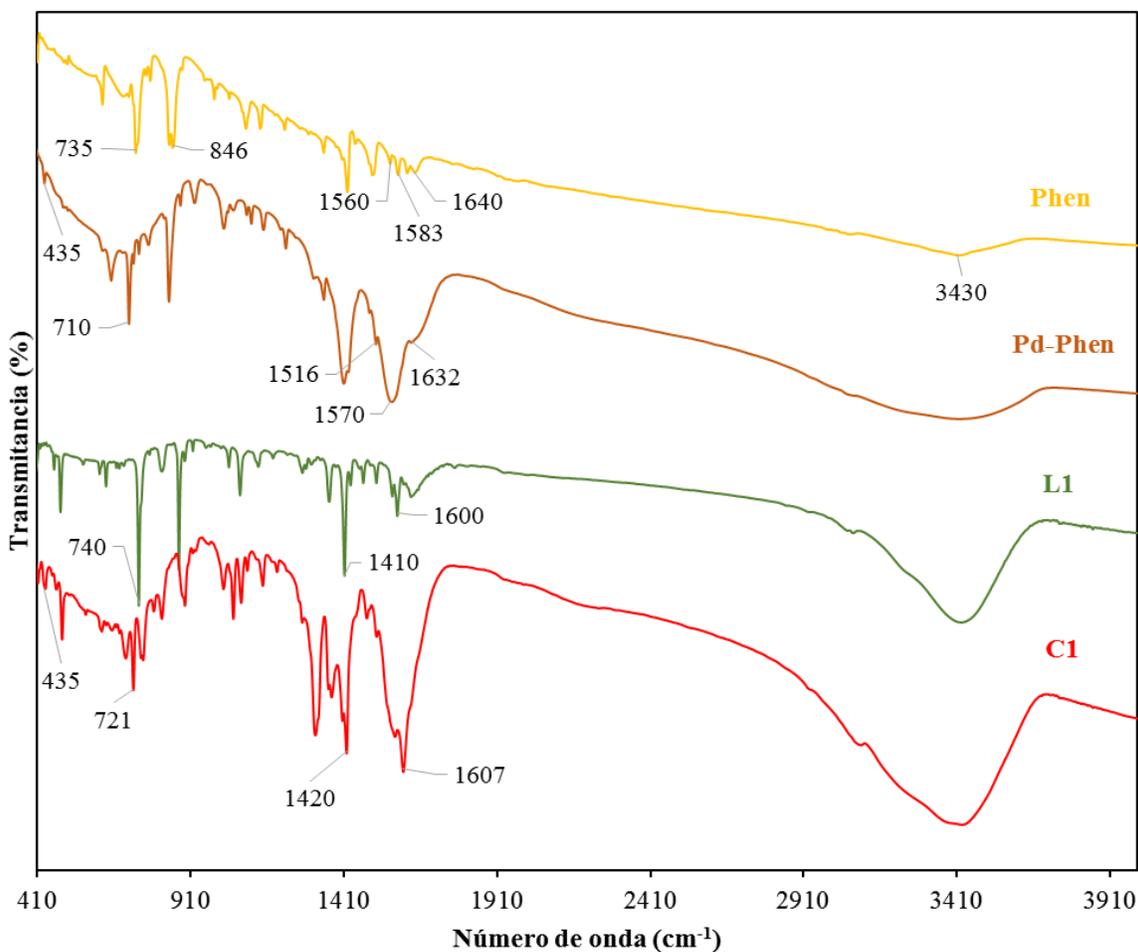


Figura 4.6. Espectros FTIR de **Phen**, **Pd-Phen**, **L1** y **C1**.

En la figura 4.7 se muestran los espectros UV-Vis de los ligandos y de sus correspondientes complejos de Pd. Las señales de **Phen** y de **Pd-Phen** aparecen a menor longitud de onda que en el caso del **L1** y **C1** debido a que estos últimos tienen en su estructura un mayor número de anillos aromáticos y por lo tanto presentan una mayor conjugación del sistema, haciendo que sus señales aparezcan a mayor longitud de onda.^{149,150} Por otra parte, las bandas características de los ligandos se pueden diferenciar claramente de las de sus correspondientes complejos ya que las señales de estos complejos de Pd aparecen a mayor longitud de onda que las de sus respectivos ligandos debido a la coordinación del ligando con el Pd.^{151,152} Sin embargo, dado que no aparecen bandas adicionales las señales UV-Visible en los complejos se asignan a transiciones ligando-ligando y no pueden ser atribuidas a bandas de transferencia de carga (metal-ligando o ligando-metal).

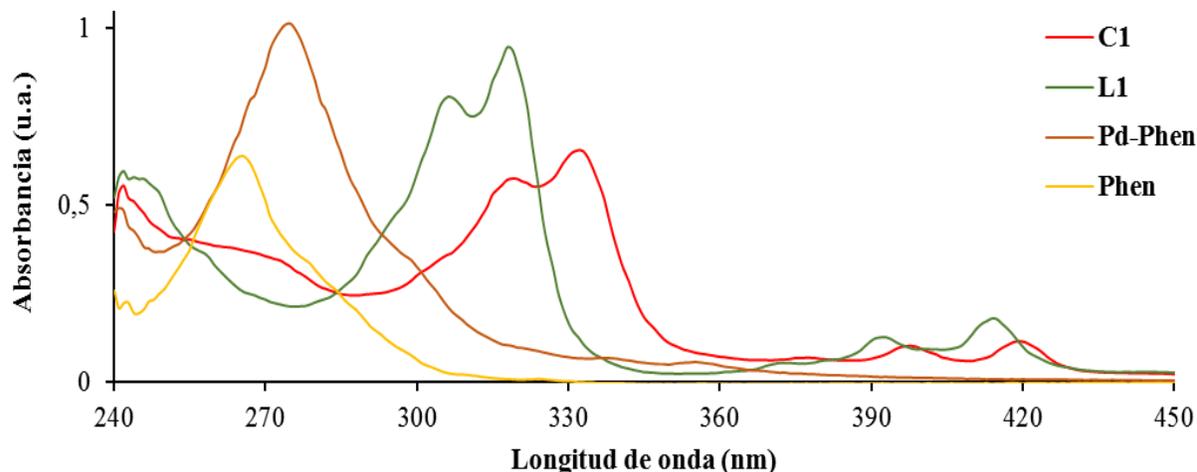


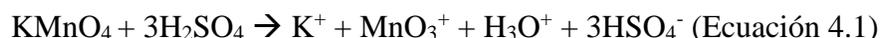
Figura 4.7. Espectros UV-Vis de **Phen**, **Pd-Phen**, **L1** y **C1**

4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE TIPO GRAFENO

La síntesis del **OG-A** se llevó a cabo siguiendo el método de Hummers mejorado¹³⁷ dando lugar a un sólido negro que se caracterizó como **OG-A** mediante análisis elemental (tabla 4.1) y difracción de rayos X (figura 4.8). El método de Hummers modificado¹³⁷ presenta importantes ventajas respecto al método de Hummers tradicional,²⁶ como por ejemplo la mayor simplicidad del proceso, la obtención de una mayor cantidad de producto, la obtención de un material con un mayor grado de oxidación y la presencia de un menor número de defectos en el plano basal del **OG**. Por otra parte, el método de Hummers modificado reemplaza el uso de NaNO_3 usado en el método de Hummers por una mezcla de H_2SO_4 y H_3PO_4 , eliminando así la generación de gases tóxicos como NO_2 o N_2O_4 .

Durante el proceso de oxidación de grafito a **OG** utilizando el método de Hummers modificado, el H_2SO_4 tiene un importante papel intercalándose entre las láminas del grafito mientras que el KMnO_4 es el agente oxidante que finalmente se reduce a especies tales como MnO_3^+ (de color verde, observado en una de las etapas del proceso) o MnO (de color marrón, observado en la etapa final).¹⁵³ Se ha postulado que el heptaóxido de dimanganeso (Mn_2O_7),¹⁵⁴ en el que el Mn se encuentra en el mismo estado de oxidación que en el KMnO_4 (+7), es la especie responsable de la oxidación del grafito a **OG**. Esta especie se formaría mediante las reacciones expuestas en las ecuaciones 4.1 y 4.2. Por otro lado, con la adición de agua y H_2O_2 se logran solubilizar las diferentes especies de manganeso que se forman en el proceso de

oxidación, con el fin de eliminarlas posteriormente durante la filtración de la mezcla de reacción. El HCl se adiciona con el fin de solubilizar los iones metálicos presentes en el medio de reacción, como por ejemplo los cationes K^+ y Mn^{2+} . Finalmente, durante el proceso de centrifugación se logra lavar el **OG** y de esta manera se eliminan las sales inorgánicas presentes en el medio. Además, se consigue su deslaminación obteniendo un material con una mayor separación entre las diferentes láminas de **OG**.



La presencia de los diferentes grupos funcionales oxigenados en el **OG** le proporciona a este material cierta hidrofiliya en comparación con el grafito, haciendo más sencilla la separación entre las diferentes láminas que conforman el **OG** mediante un proceso de exfoliación por ultrasonidos en agua.

Una vez obtenido y caracterizado el **OG-A**, se procedió a llevar a cabo su reducción con el fin de obtener óxido de grafeno reducido (**OGr-A**) empleando para ello hidracina como agente reductor y llevando a cabo otra etapa previa de exfoliación del material. Así se obtuvieron 170 mg de un sólido negro que se caracterizó como **OGr-A** mediante análisis elemental (tabla 4.1) y difracción de rayos X (figura 4.8).

Tabla 4.1. Análisis elemental de grafito, **OG-A** y **OGr-A**

Materiales	%C	%N	%H	%S	%O*
Grafito	100	0.0	0.0	0.0	0.0
OG-A	42.3	0.0	2.5	1.3	53.9
OGr-A	61.2	5.3	1.2	0.0	32.3

*Valor calculado por diferencia respecto al porcentaje de C, N, H y S.

Como se puede observar en la tabla 4.1, el porcentaje de carbono en el grafito es del 100 % debido a la ausencia de otros grupos funcionales en este material. La presencia de grupos funcionales oxigenados en el **OG-A** hace que el porcentaje de carbono en este material se reduzca hasta el 42.3 % y que el del hidrógeno aumente al 2.5 %. El contenido de oxígeno puede calcularse por diferencia, asumiendo que no hay ninguna impureza, y resulta del 53.9 %, confirmando de esta manera que se ha logrado oxidar adecuadamente el grafito a **OG-A**. Por otra parte, el porcentaje de carbono del **OGr-A** aumenta hasta el 61.2 % y el del oxígeno se reduce hasta el 32.4 % debido que durante el proceso de reducción del **OG-A** se eliminan una parte de los grupos funcionales oxigenados presentes en este material. También se observa la presencia de nitrógeno en el **OGr-A** debido a que durante el proceso de reducción del **OG-A**

con hidracina, el nitrógeno procedente de este agente reductor se incorpora a la estructura del material. Estos resultados confirman que se ha logrado reducir el **OG-A** a **OGr-A**.

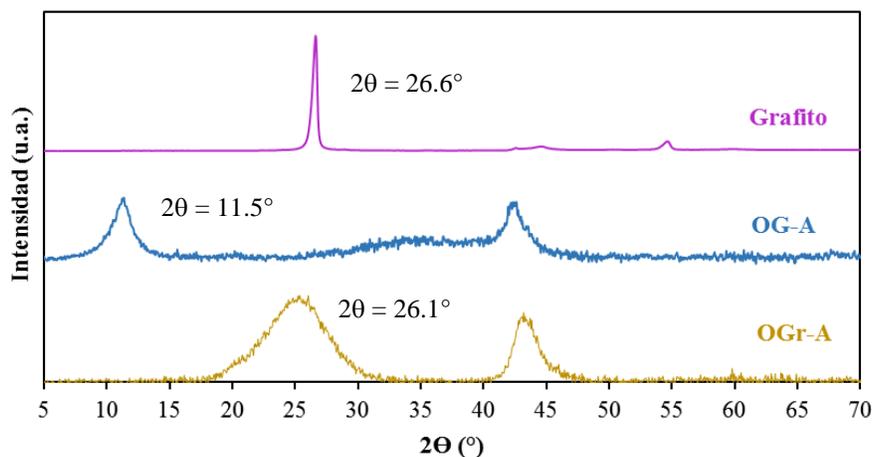


Figura 4.8. Diffractogramas de rayos X de grafito, **OG-A** y **OGr-A**.

El difractograma de rayos X del grafito (figura 4.8) muestra un pico bien definido a $2\theta = 26.6^\circ$ que se asigna al plano con orientación (002) del grafito y que es indicativo del alto grado de organización de las diferentes láminas que conforman este material.³³ Por otro lado, en el difractograma del **OG-A** (figura 4.8) se observa un pico ancho a $2\theta = 11.5^\circ$ que se asigna al plano (001) de este material.^{33,35} Como ya se ha comentado anteriormente, durante el proceso de oxidación del grafito a **OG** se incorporan un elevado número de grupos funcionales oxigenados a la estructura del **OG**, haciendo que la distancia entre las diferentes láminas grafénicas sea mayor y que por lo tanto estén más separadas unas de otras. Cuanto mayor grado de oxidación presenta el **OG** mayor es la separación entre las láminas que componen este material y mayor es la anchura de este pico. Por otro lado, al aumentar la separación entre las láminas grafénicas en el **OG**, el alto grado de orden existente en el grafito se pierde, haciendo que desaparezca el pico a $2\theta = 26.6^\circ$, siendo esto indicativo de que el proceso de oxidación del grafito a **OG** se ha llevado a cabo satisfactoriamente. En cambio, en el difractograma del **OGr-A** (figura 4.8) el pico a $2\theta = 11.5^\circ$ característico del **OG-A** desaparece, siendo indicativo de la reducción de este material. Por otra parte, aparece una banda ancha alrededor de $2\theta = 26.1^\circ$ la cual indica que las láminas que conforman el **OGr** se encuentran más cerca unas de otras y que se ha recuperado cierto orden en la estructura del material, aunque no tanto como en el caso del grafito, debido a que en estas láminas continúan estando presentes algunos grupos funcionales oxigenados que impiden que se puedan volver a apilar de la misma manera que en el caso del grafito.

Una vez sintetizado y caracterizado el **OGr-A** obtenido a partir del **OG-A** y con el fin de comparar el comportamiento de materiales distintos frente al posterior soporte del complejo **C1**, se planteó la obtención de otro tipo de óxido de grafeno reducido a partir de un óxido de grafeno comercial (**OG-B**). Para ello se planteó la reducción de **OG-B** utilizando hidracina como agente reductor empleando las mismas condiciones que en el caso de la reducción de **OG-A** (entrada 1, tabla 4.2). De esta forma se obtuvo **OGr-B1** que se caracterizó mediante análisis elemental (tabla 4.3) y DRX (figura 4.9).

Tabla 4.2. Variación de las condiciones de reacción en la reducción del **OG-B**.

Entrada	Material	Tiempo de reacción (horas)	Volumen de hidracina (mL)
1	OGr-B1	24	3
2	OGr-B2	24	1.5
3	OGr-B3	12	1.5

Tabla 4.3. Análisis elemental de grafito, **OG-B** y de los diferentes **OGr-B**.

Materiales	%C	%N	%H	%S	%O*
Grafito	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
OG-B	47.0	0.3	2.0	2.2	48.5
OGr-B1	75.9	3.9	1.4	0.0	18.8
OGr-B2	79.2	4.0	0.7	0.0	16.1
OGr-B3	77.7	4.0	0.7	0.0	17.6

*Valor calculado por diferencia respecto al porcentaje de C, N, H y S.

El análisis elemental del **OG-B** de partida (Tabla 4.3) muestra que este material tiene un menor grado de oxidación en comparación con el **OG-A** ya que el porcentaje de carbono es mayor y el del oxígeno es menor respecto al **OG-A** (Tabla 4.1). Por otro lado, el análisis elemental del **OGr-B1** muestra que este material está mucho más reducido que el **OGr-A** ya que el porcentaje de carbono es más elevado y el del oxígeno es mucho menor en el caso del **OGr-A**. En el caso de la incorporación de nitrógeno a **OGr-B1**, esta es similar a la correspondiente a **OGr-A** aunque ligeramente inferior.

Con el fin de estudiar cómo afecta la variación de las condiciones de reacción, tales como el volumen de hidracina utilizado y el tiempo de reacción, al proceso de reducción y a las características del **OGr** obtenido, se decidió estudiar el efecto de la modificación de estas dos variables en el proceso de reducción del **OG-B**. De esta manera, se obtuvieron los materiales **OGr-B2** y **OGr-B3** al reducir el volumen de

hidracina a la mitad (1.5 mL, entrada 2, tabla 4.2) y llevar a cabo la reducción con la mitad de hidracina durante la mitad de tiempo (12 horas) (entrada 3, tabla 4.2), respectivamente. Ambos materiales, **OGr-B2** y **OGr-B3**, se caracterizaron mediante análisis elemental (tabla 4.3) y DRX (figura 4.9). Como se puede observar en la tabla 4.3, no se observan diferencias significativas en el análisis elemental de **OGr-B2** y **OGr-B3** respecto al **OGr-B1**.

El difractograma de rayos X del **OG-B** no muestra diferencias significativas en comparación con el del **OG-A** (figura 4.9). Sin embargo, a diferencia de lo que ocurría para **OGr-A**, en el caso del difractograma del **OGr-B1** se observa que sigue estando presente la banda a $2\theta = 11.7^\circ$ característica del **OG-B** y la presencia de la banda a $2\theta = 24.9^\circ$, característica de la recuperación parcial por parte de **OGr** de la estructura ordenada del grafito, solo se observa muy sutilmente. Esto puede interpretarse como que el material **OGr-B1** se encuentra más exfoliado que **OGr-A**. En el caso del difractograma de **OGr-B2** se observa una situación muy parecida respecto a las bandas a $2\theta = 11.7^\circ$ y $2\theta = 24.9^\circ$, lo cual indica que no hay grandes diferencias entre ambos materiales. Es de destacar la banda que aparece a $2\theta = 28^\circ$ con gran intensidad en el caso del **OGr-B1**, pero que también puede observarse en los casos de **OG-B** y **OGr-B2**. Esta banda no coincide con ninguna de las descritas en la literatura para este tipo de materiales y en principio, a falta de confirmación, se puede atribuir a un artefacto experimental. Finalmente, en el caso del difractograma del **OGr-B3** se observa tanto la banda característica del **OGr** a $2\theta = 26.1^\circ$, así como la característica del **OG** a $2\theta = 11.7^\circ$. De esta manera, **OGr-B3** presentaría una mayor recuperación de la estructura ordenada del grafito que **OG-B1** y **OGr-B2**, siendo el material más diferente de esta serie. Todo esto indica que, en el caso de la reducción química del **OG-B** con hidracina, se obtienen **OGr** muy similares entre sí en cuanto al análisis elemental, independientemente de la cantidad del agente reductor utilizada y del tiempo de reacción. Además, estos materiales presentan un mayor grado de reducción que el alcanzado en el caso del **OGr-A** (Tabla 4.1). Sin embargo, atendiendo al grado de exfoliación, los resultados sí sugieren sutiles diferencias por las cuales el material sometido a menor tiempo de reducción, **OGr-B3**, daría lugar a una estructura menos exfoliada y más semejante a **OGr-A**.

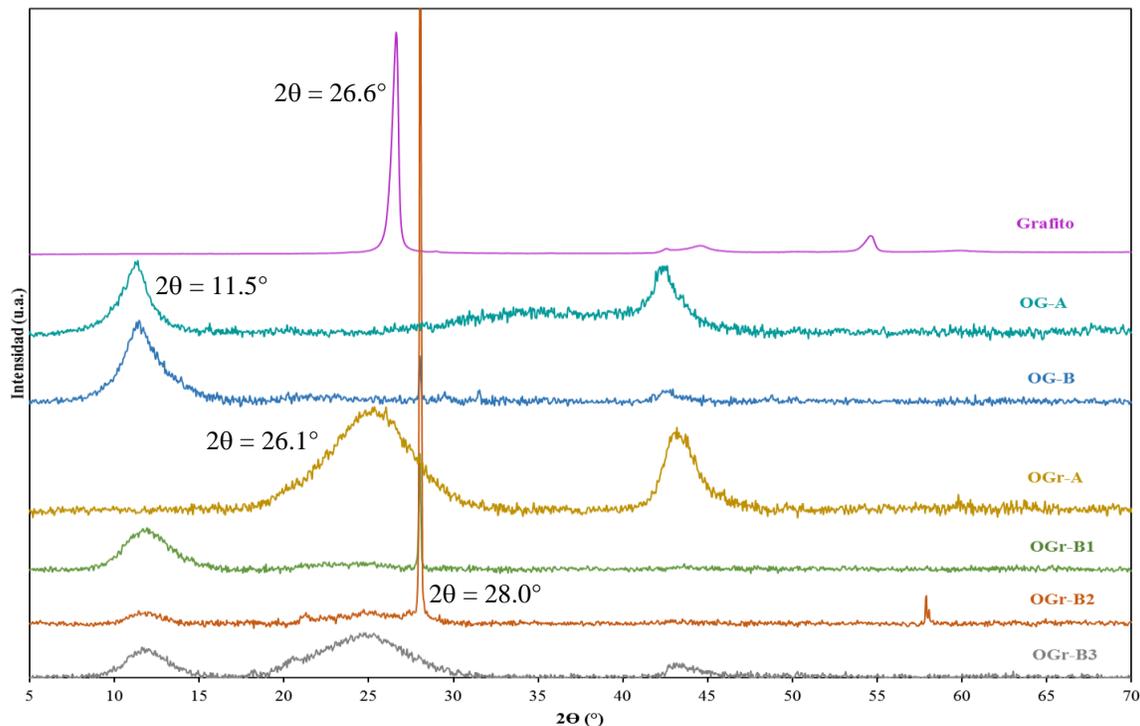


Figura 4.9. Difractogramas de rayos X de grafito, **OG-B**, **OGr-B1**, **OGr-B2** y **OGr-B3** en comparación con Grafito, **OG-A** y **OGr-A**.

Finalmente, se decidió comparar los resultados obtenidos mediante análisis elemental y difracción de rayos X para los **OGr** sintetizados con los obtenidos para el óxido de grafeno reducido comercial (**OGr-C**). Como se puede observar en los valores de análisis elemental del **OGr-C** reflejados en la tabla 4.4, el porcentaje de carbono es del 81.4 % y del oxígeno del 14.3%, siendo, por lo tanto, este material el que mayor grado de reducción presenta en comparación con los demás **OGr** sintetizados. El grado de incorporación de nitrógeno en este material, también obtenido mediante reducción con hidracina, es ligeramente inferior (3.6 %) en comparación con los materiales reducidos en el laboratorio. En cuanto a la DRX, en el difractograma de **OGr-C** (figura 4.10), se observa la banda a $2\theta = 26.1^\circ$ característica del **OGr** así como la banda a $2\theta = 11.7^\circ$ correspondiente al **OG**, de forma similar a lo que ocurría para el material **OGr-B3**. También es de destacar que aparece, aunque en menor intensidad, la banda a $2\theta = 28^\circ$.

Tabla 4.4. Análisis elemental de Grafito y OGr-C

Materiales	%C	%N	%H	%S	%O*
Grafito	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
OGr-C	81.4	3.6	0.7	0.0	14.3

*Valor calculado por diferencia respecto al porcentaje de C, N, H y S.

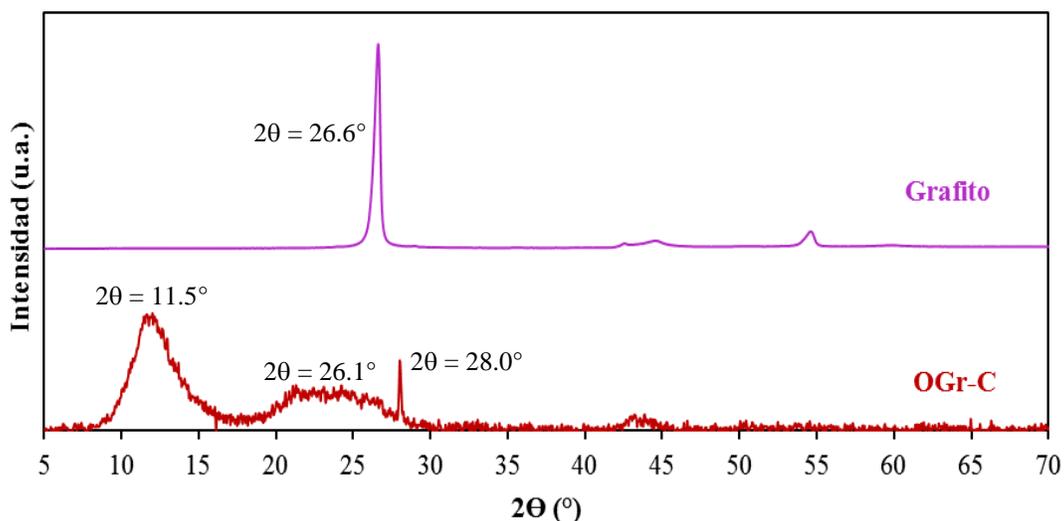


Figura 4.10. Difractograma de rayos X de grafito y OGr-C.

Con el fin de continuar caracterizando los materiales de tipo grafeno estudiados en el presente trabajo, se decidió analizarlos mediante espectroscopía Raman. Los materiales de tipo grafeno en espectroscopía Raman presentan dos picos de primer orden denominados banda D y banda G y el sobretono del pico D denominado banda 2D.¹⁵⁵ La banda D se localiza típicamente alrededor de 1350 cm^{-1} , mientras que la banda G aparece aproximadamente a 1584 cm^{-1} , y los cambios en los desplazamientos de estas bandas significan amorficidad del material.^{16,21,37} La banda D está relacionada con el grado de desorden en la estructura del material, apareciendo únicamente en el espectro de materiales tipo grafeno con defectos en su estructura. Por ejemplo, en el caso del grafito la banda D es generalmente muy débil o no aparece debido a la ausencia de defectos en este material. Por otro lado, la banda G se corresponde con la vibración de los átomos de carbono con hibridación sp^2 presentes en este tipo de materiales. La banda 2D, en cambio, está asociada con el número de capas que posee el material analizado, observándose cambios significativos dependiendo si se está analizando un material monocapa o multicapa.^{33,156}

En el espectro Raman del grafeno perfecto, sin defectos en su estructura, la banda G aparecería alrededor de 1580 cm^{-1} , la banda 2D aparecería aproximadamente a 2700 cm^{-1} mientras que la banda D no

aparecería debido a que esta solo aparece en materiales de tipo grafeno con defectos en su estructura. En la figura 4.11 se muestran los espectros Raman de los diferentes **OGr** estudiados en el presente trabajo, observándose la presencia de la banda D a 1412 cm^{-1} , de la banda G a 1585 cm^{-1} y de la 2D a 2962 cm^{-1} . La presencia de la banda D es indicativa de que todos los **OGr** analizados presentan defectos en su estructura, los cuales son incorporados durante el procedimiento de síntesis de los diferentes materiales.^{155,157} El mayor desplazamiento de la banda 2D también corrobora la existencia de estos defectos en la estructura de los **OGr**.^{16,37} La presencia de vibraciones de baja intensidad en esta región se asocia al desorden estructural de los materiales y la anchura de estas bandas es debida a la presencia de varias capas en los materiales analizados.¹⁵⁵ El valor en el que aparece la banda G en estos materiales, muy similar a la del grafeno perfecto, confirma la presencia de la estructura sp^2 en estos materiales.

Por otro lado, la relación entre la intensidad de la banda D y la G indica el grado de desorden en el material analizado, de esta manera en la tabla 4.5 se puede observar cómo dicha relación es prácticamente la misma para todos los **OGr** estudiados, aunque ligeramente superior en los casos de **OGr-A** y **OGr-B3**, sugiriendo que, posiblemente, el grado de desorden alcanzado en la estructura de estos dos materiales es ligeramente superior. Cabe destacar que debido a la situación actual de pandemia y al largo confinamiento al que todo el mundo fue sometido, no se pudo llevar a cabo el estudio por espectroscopía Raman del **OGr-B2**.

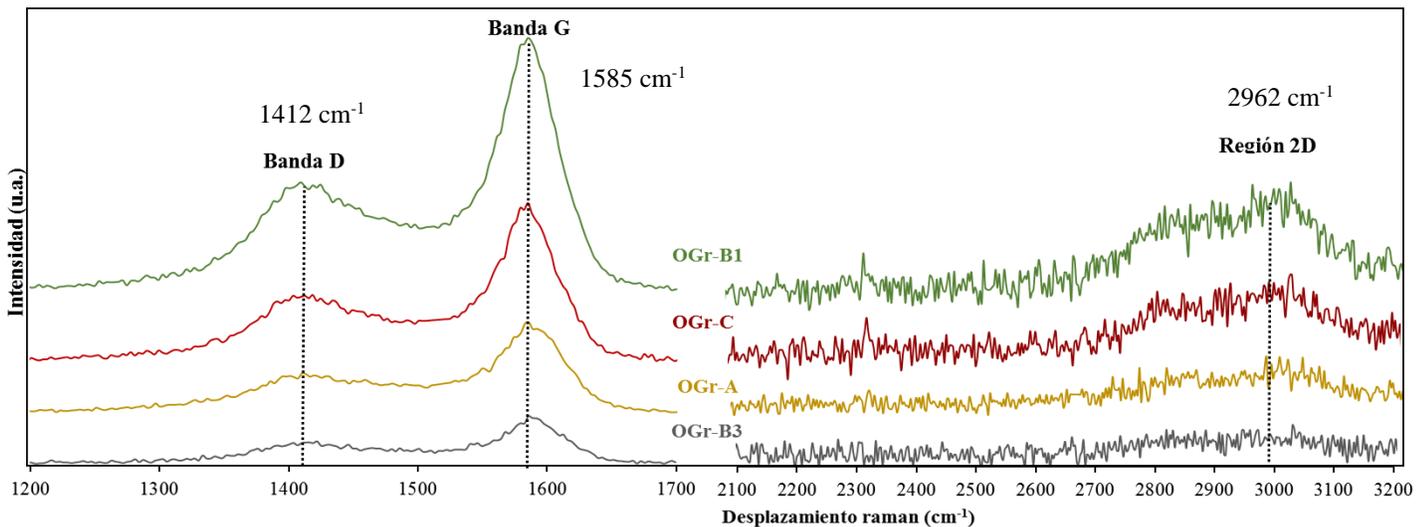


Figura 4.11. Espectro Raman de **OGr-A**, **OGr-B1**, **OGr-B3** y **OGr-C**.

Tabla 4.5. Relación de la intensidad de las bandas D y G del espectro Raman de los materiales reducidos.

Materiales	Intensidad banda D	Intensidad banda G	I_D/I_G
OGr-A	341.11	721.63	0.47
OGr-B1	923.23	2055.33	0.46
OGr-B3	181.37	372.02	0.49
OGr-C	1267.13	1267.13	0.46

Otra técnica que se utilizó para la caracterización de los materiales de tipo grafeno estudiados en el presente trabajo, fue la espectroscopía infrarroja (figura 4.12). En los espectros de infrarrojo de los diferentes **OGr** se observa la presencia de bandas pequeñas y poco definidas que se corresponden con la presencia de grupos funcionales oxigenados remanentes en la estructura de los **OGr** tras el proceso de reducción.^{158,159} De esta manera, como se puede observar en la figura 4.12, en todos los materiales se observa la presencia de tres bandas a 1200, 1570 y 3440 cm^{-1} que pueden asignarse tentativamente a las estructuras grupo epoxi, C=C de los anillos aromáticos y grupo hidroxilo respectivamente. En el caso del **OGr-A** se observa una banda a 1090 cm^{-1} que puede asignarse al grupo alcoxi, mientras que la banda a 830 cm^{-1} presente en el **OGr-B1** puede deberse a la presencia de enlaces =C-H en la estructura del material.

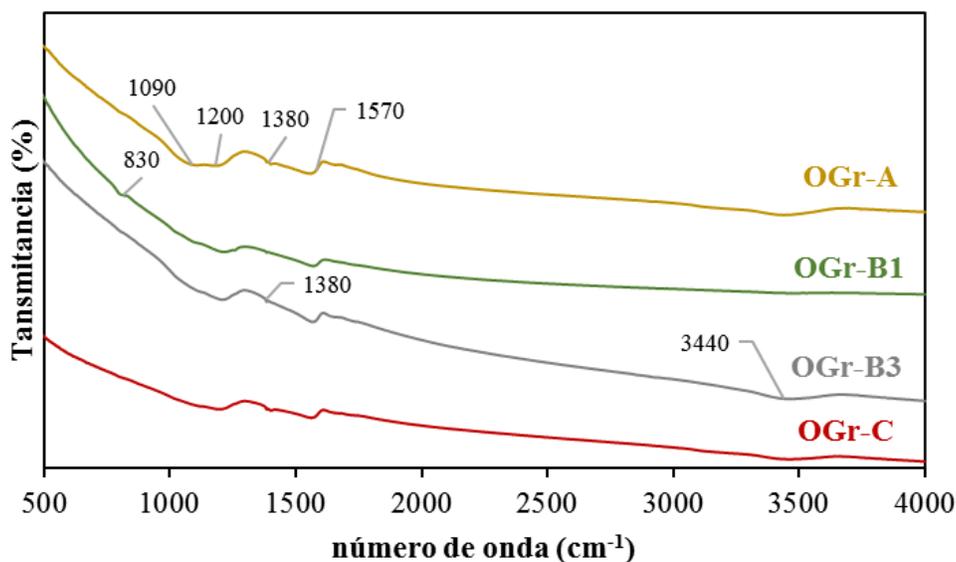


Figura 4.12. Espectro FTIR de **OGr-A**, **OGr-B1**, **OGr-B3** y **OGr-C**.

Dada la situación de estado de alarma no se pudo completar esta caracterización con más técnicas como XPS, RMN de sólidos, termogravimetría o espectroscopía AFM cuya realización hubiera sido deseable.

4.3. FUNCIONALIZACIÓN NO COVALENTE DE OGr CON EL COMPLEJO ORGANOMETÁLICO DE PALADIO C1

Una vez sintetizados y caracterizados el ligando **L1**, el complejo **C1** y los diferentes **OGr** se procedió a soportar el complejo **C1** en los **OGr** siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental de este trabajo. Así se obtuvo para cada uno de los materiales un sólido negro que se caracterizó mediante DRX, análisis elemental, espectroscopía Raman, FTIR y espectroscopía UV-Vis.

La cantidad de **C1** soportado en los diferentes **OGr** se calculó mediante la diferencia entre la cantidad de complejo presente en la disolución a soportar y la cantidad de **C1** recuperada de las aguas de filtración después de ser evaporadas a vacío, cuya identidad se confirmó mediante RMN de ¹H. En la tabla 4.6 se resumen los resultados obtenidos tras el proceso de soporte de **C1** sobre los diferentes **OGr**. El material **C1/OGr-A** que proviene de soportar de **C1** sobre el **OGr-A** resultó tener un contenido de complejo del 5 %. En el caso de los materiales resultantes de soportar **C1** sobre **OGr-B1**, **OGr-B2** y **OGr-B3** se observa el aumento del porcentaje de **C1** soportado al ir disminuyendo la cantidad de hidracina empleada y el tiempo que duró la reacción de reducción del **OGr-B**. Por otro lado, el porcentaje de **C1** soportado sobre **OGr-C** fue solamente del 1%.

Tabla 4.6. Cantidad y porcentaje de **C1** soportado sobre los diferentes **OGr**

Materiales	Material obtenido después del proceso de soporte (mg)	C1 soportado (mg)	C1 soportado (%)
C1/OGr-A	83.8	4.0	5.0
C1/OGr-B1	84.2	1.2	1.4
C1/OGr-B2	93.1	3.0	3.2
C1/OGr-B3	97.2	11.2	11.5
C1/OGr-C	75.8	0.8	1.1

Por otro lado, se intentó soportar **L1** sobre **OGr-A** y **OGr-C** siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente para soportar **C1** sobre **OGr**. Como se puede observar en la tabla 4.7 donde se resumen

los resultados obtenidos tras llevar a cabo el proceso de soporte de **L1**, el material **L1/OGr-A** resultó tener un contenido de ligando del 9.8 %, mientras que sobre **OGr-C** no se logró soportar **L1**.

Tabla 4.7. Cantidad de **L1** soportados los materiales de **OGr**

Materiales	Material obtenido después del proceso de soporte (mg)	L1 soportado (mg)	L1 soportado (%)
L1/OGr-A	78.4	7.7	9.8
L1/OGr-C	90.0	0.0	0.0

La espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es una técnica analítica que permite cuantificar un gran número de elementos químicos incluyendo el Pd. Sin embargo, esta técnica no pudo ser utilizada para cuantificar la cantidad de Pd presente en los materiales en los que se soportó **C1** debido a que dichos materiales no pudieron ser disgregados en diferentes mezclas de ácidos tales como HNO₃:HCl (1:3) o HF:HNO₃:HCl (1:1:1). Debido a la situación de estado de alarma la disgregación con otras mezclas o utilizando condiciones más drásticas no se pudo seguir intentando. No obstante, el porcentaje de Pd soportado en los materiales en los que se soportó **C1** se determinó teniendo en cuenta tanto la cantidad de complejo **C1** puesta inicialmente a soportar, la cantidad de **C1** recuperada tras evaporar las aguas de filtración (**C1** no soportado) y la cantidad de material obtenido después del proceso de soporte. El porcentaje calculado de Pd que se logró soportar en cada material, así como el análisis elemental de cada uno de ellos se muestran en la tabla 4.8.

Tabla 4.8. Análisis elemental y porcentaje de Pd de los materiales **L1/OGr** y **C1/OGr**.

Materiales	%C	%N	%H	%Pd	%O*
C1/OGr-A	62.9	6.5	1.6	0.9	28.1
L1/OGr-A	70.9	7.2	1.2	0.0	20.7
C1/OGr-B1	76.7	5.1	0.9	0.3	17.0
C1/OGr-B2	78.0	4.6	0.8	0.6	16.0
C1/OGr-B3	74.7	4.8	1.0	2.2	17.3
C1/OGr-C	79.9	3.7	0.7	0.20	15.5
L1/OGr-C	80.4	3.8	0.8	0.0	15.0

*Valor calculado por diferencia respecto al porcentaje de C, N, H, S y Pd.

Cada uno de los materiales resultantes después de soportar **L1** o **C1** sobre los diferentes materiales de tipo grafeno se analizaron mediante espectroscopía Raman, UV-Vis, FTIR y DRX y los resultados se comentarán a continuación.

El espectro Raman del material **C1/OGr-A** (figura 4.13) en el que se soportaron 4 mg de **C1** (0.9 % de Pd) muestra que las señales correspondientes a **C1** se superponen con las señales correspondientes a la banda D y G del **OGr-A**. Sin embargo se puede observar claramente como las señales características de **C1** aparecen también en el espectro Raman de **C1/OGr-A**, si bien un poco desplazadas debido probablemente a la interacción entre **C1** con el **OGr-A**, indicando por lo tanto que el proceso de soporte se llevó a cabo satisfactoriamente.¹⁵⁵

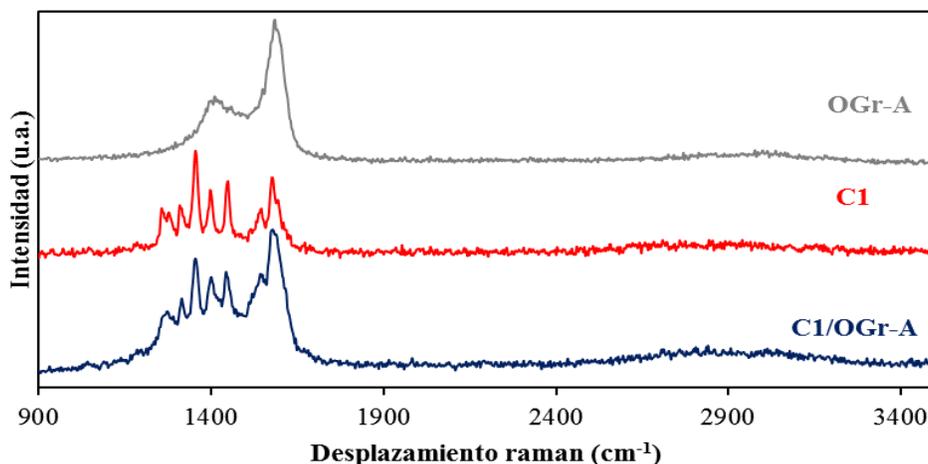


Figura 4.13. Espectro Raman de **OGr-A**, **C1** y **C1/OGr-A**.

En el caso del espectro Raman (figura 4.14) del material **L1/OGr-A** (9 % de **L1**) se puede observar como también aparecen las señales características de **L1** en el material soportado indicando que en este caso también se logró soportar adecuadamente **L1** sobre el **OGr-A**.

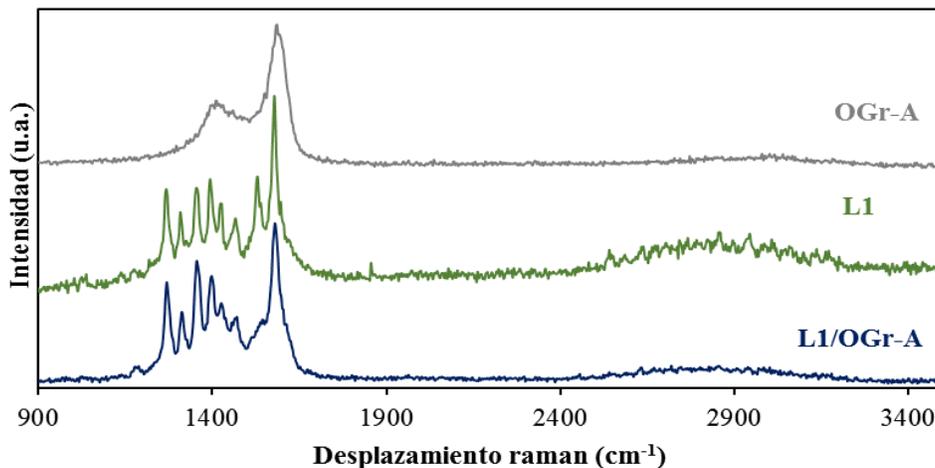


Figura 4.14. Espectro Raman de **OGr-A**, **L1** y **L1/OGr-A**.

En la figura 4.15 se muestran los espectros UV-Vis de **C1/OGr-A** y de **L1/OGr-A**. El **OGr** tiene una única banda característica a 271 nm que se corresponde con la conjugación de los dobles enlaces C=C a lo largo de la estructura de este material.¹⁶⁰ Por otra parte, se observa como en los espectros de **C1/OGr-A** y **L1/OGr-A** aparecen las señales correspondientes a **C1** y a **L1** respectivamente, indicando de que tanto el complejo como el ligando se han soportado adecuadamente en el **OGr-A**.

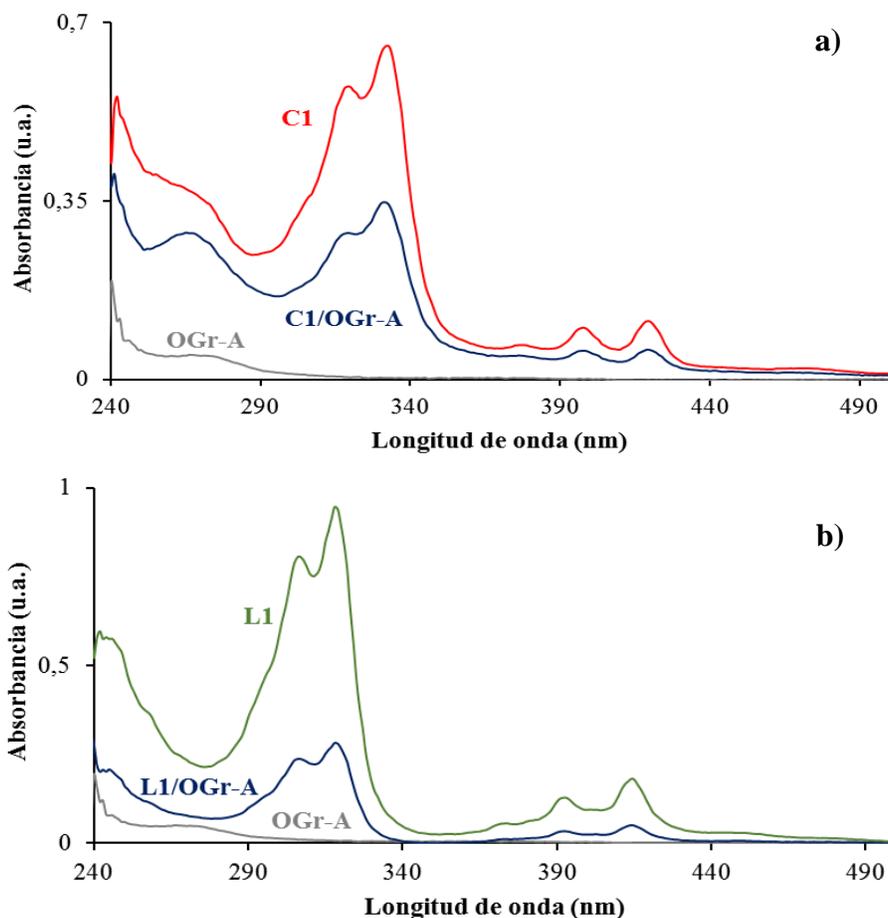


Figura 4.15. Espectro UV-Vis de a) **C1**, **C1/OGr-A** y **OGr-A**; y b) **L1**, **L1/OGr-A** y **OGr-A**.

En la figura 4.16 se muestran los espectros de infrarrojo de los materiales soportados **C1/OGr-A** y **L1/OGr-A**. Como se puede observar en ambos casos, a diferencia de lo que ocurriría en los espectros Raman y UV-visible, las señales correspondientes a **C1** y **L1** no se observan en los espectros de los materiales soportados, posiblemente debido a la propia naturaleza del material que no lo hace adecuado para ser analizado mediante esta técnica.¹⁶¹

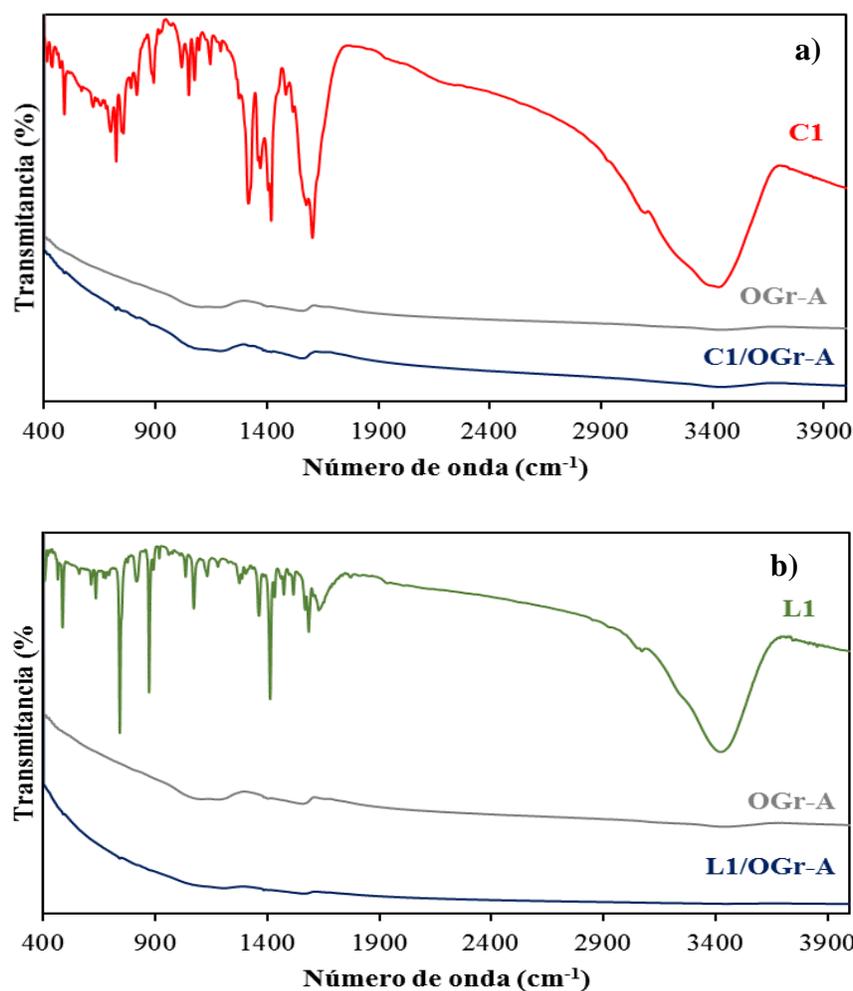


Figura 4.16. Espectro FTIR de a) C1, OGr-A y C1/OGr-A; y b) L1, OGr-A y L1/OGr-A.

En la figura 4.17 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a los materiales C1/OGr-A y L1/OGr-A en comparación con las del material de partida OGr-A. Como se puede observar, en ambos casos se mantiene la estructura del soporte ya que no se observan cambios significativos en cuanto a desplazamiento de las señales o en cuanto a la aparición o desaparición las mismas. Cabe destacar que en el caso del difractograma de L1/OGr-A aparece una banda a $2\theta = 11^\circ$ que no está presente en el soporte OGr-A y que es característica del OG al atribuirse a una mayor separación entre las láminas que conforman el material. Esto puede indicar que la presencia del ligando en la superficie del OGr-A contribuye a una mejor exfoliación de este material.

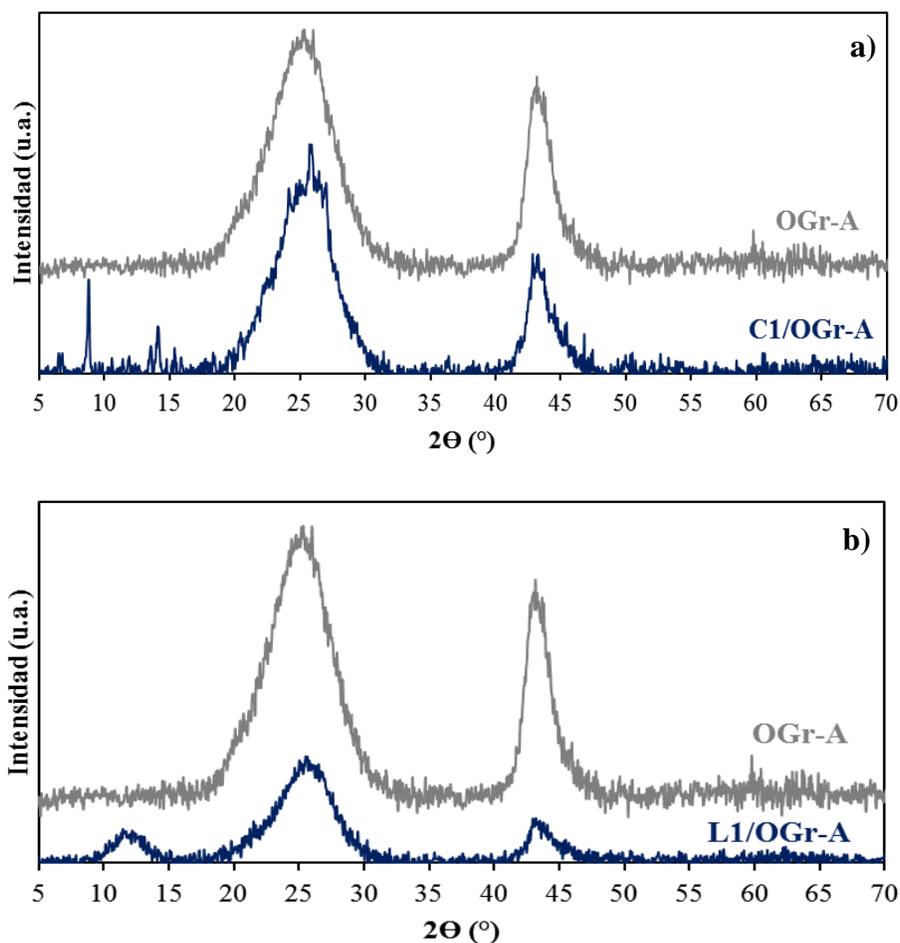


Figura 4.17 DRX de a) **OGr-A** y **C1/OGr-A**; y b) **OGr-A** y **L1/OGr-A**.

En cuanto a los materiales obtenidos al soportar **C1** sobre los diferentes **OGr-B**, en la figura 4.18 se representan los espectros Raman para estos materiales. Como se puede observar en los espectros de los materiales soportados aparecen las señales características de **C1** indicando que el complejo se ha logrado soportar adecuadamente sobre los distintos **OGr-B**. Cabe destacar que la intensidad de las señales es menor para el caso de **C1/OGr-B1** en el cual se logró soportar solamente un 1.4 % de **C1** mientras que para los materiales **C1/OGr-B2** y **C1/OGr-B3** sobre los cuales se lograron soportar un 3.2 y un 11.5 % de **C1** la intensidad y la definición de las señales aumenta proporcionalmente.

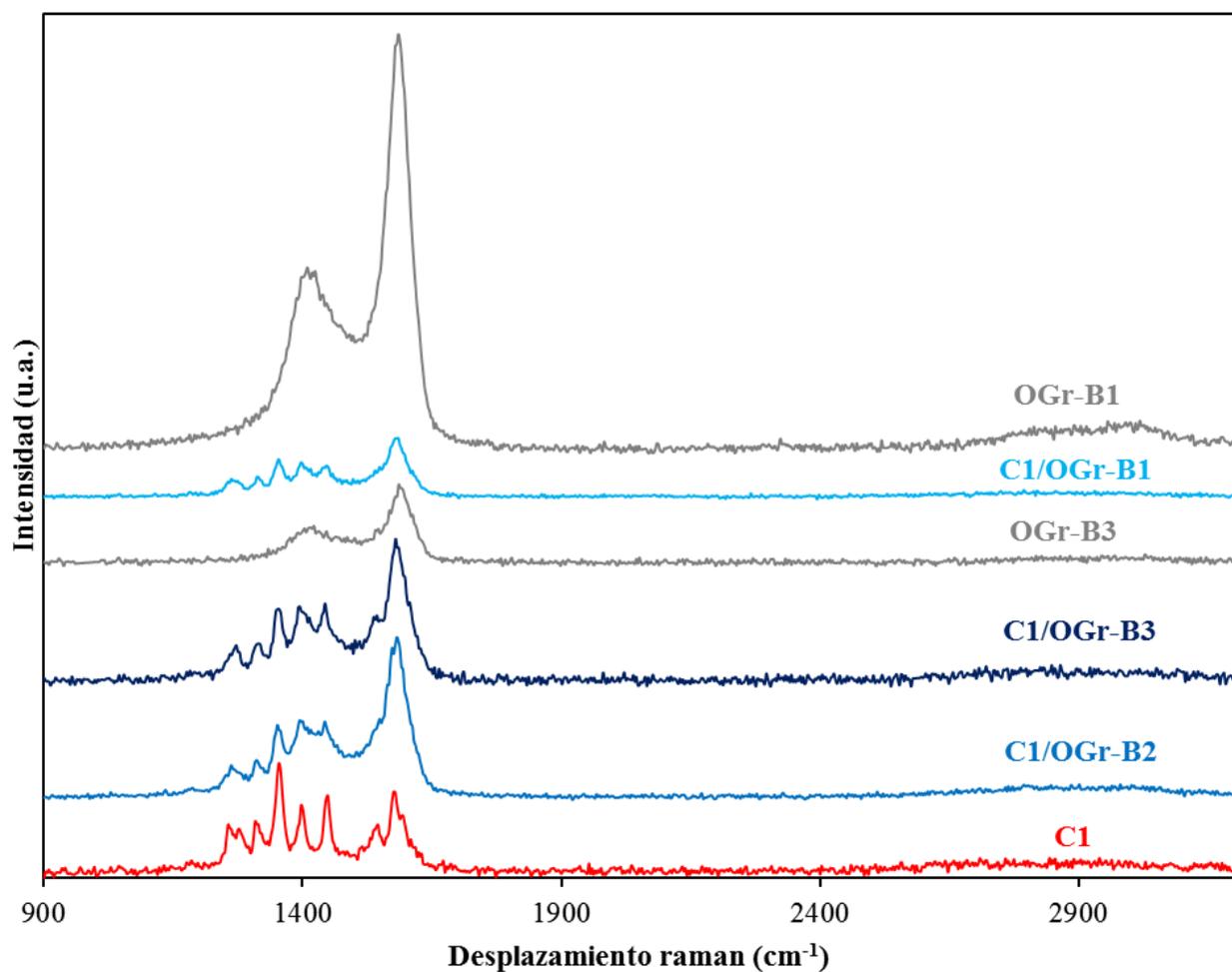


Figura 4.18. Espectro Raman de **C1/OGr-B1**, **C1/OGr-B2**, **C1/OGr-B3** y **C1**.

Los espectros UV-Vis de **C1/OGr-B1**, **C1/OGr-B2** y **C1/OGr-B3** (figura 4.19) muestran que en todos los casos se observan las señales características de **C1** en los espectros de los materiales soportados, si bien la intensidad y definición de estas señales mejora conforme aumenta la cantidad de complejo **C1** que se logró soportar en cada material. De esta manera se ve como en el caso de **C1/OGr-B1** las señales son muy poco intensas y definidas llegando a incluso desaparecer las señales características de **C1** que aparecen entre 390 y 440 nm, mientras que en el caso de **C1/OGr-B2** y **C1/OGr-B3** las señales correspondientes a **C1** se observan claramente.

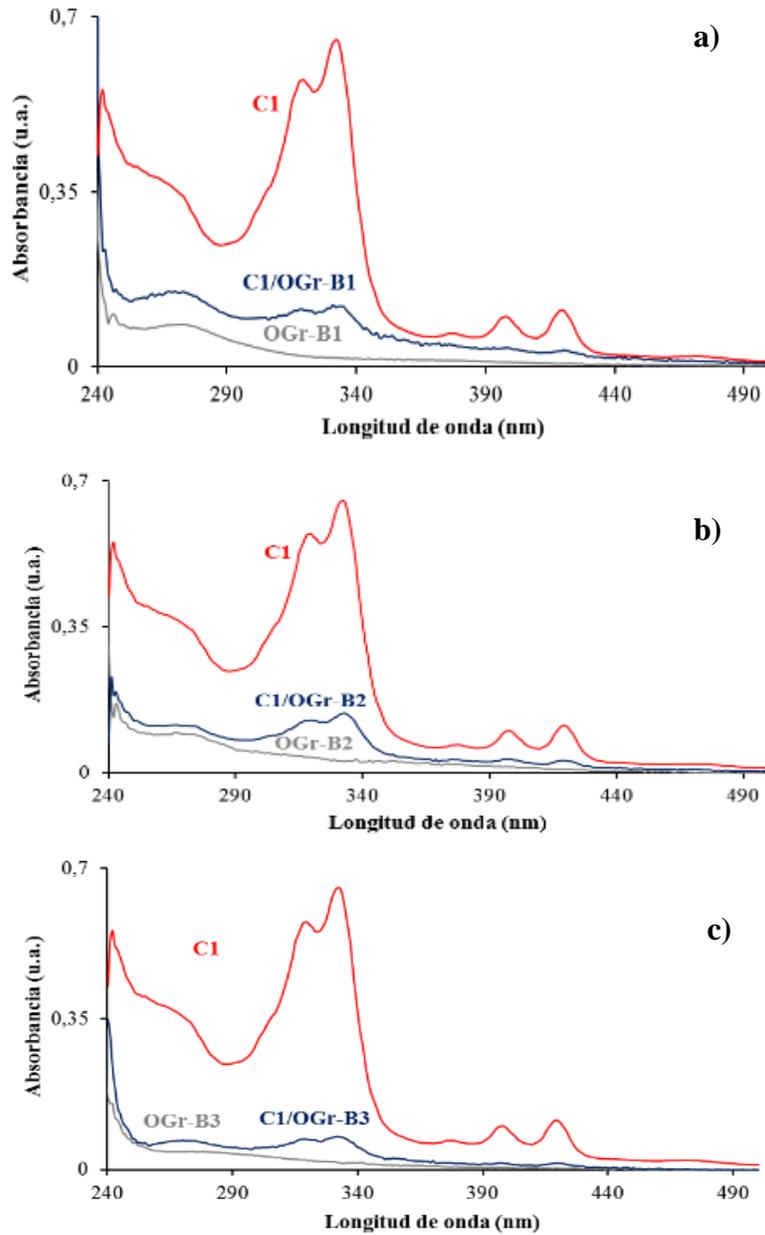


Figura 4.19. Espectro de UV-Vis a) C1 y C1/OGr-B1; b) C1 y C1/OGr-B2; y c) C1 y C1/OGr-B3.

Como ya se comentó en el caso de los espectros de infrarrojos de C1 y L1 soportados sobre OGr-A (figura 4.16), en el caso de los espectros de infrarrojos de los materiales C1/OGr-B1, C1/OGr-B2 y C1/OGr-B3 (figura 4.20) tampoco se observan las señales características de C1 en los espectros de los materiales soportados, corroborando que esta técnica no es la más adecuada para el análisis de este tipo de materiales soportados.¹⁶¹

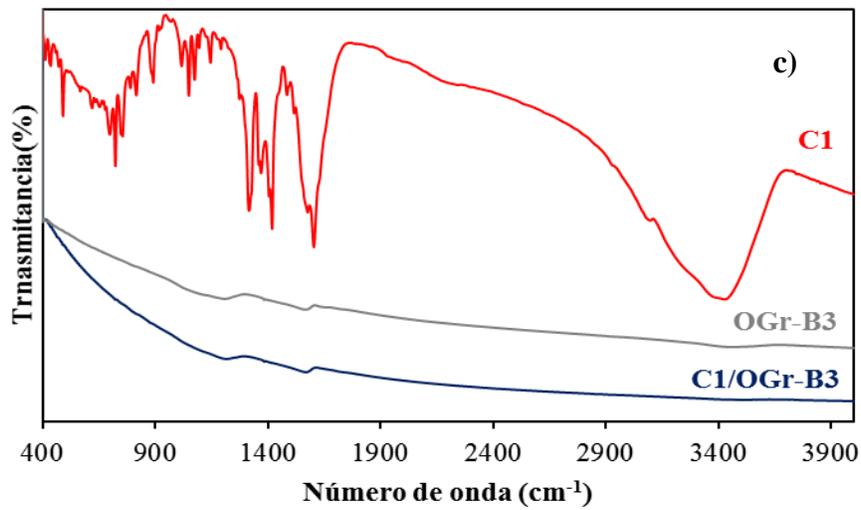
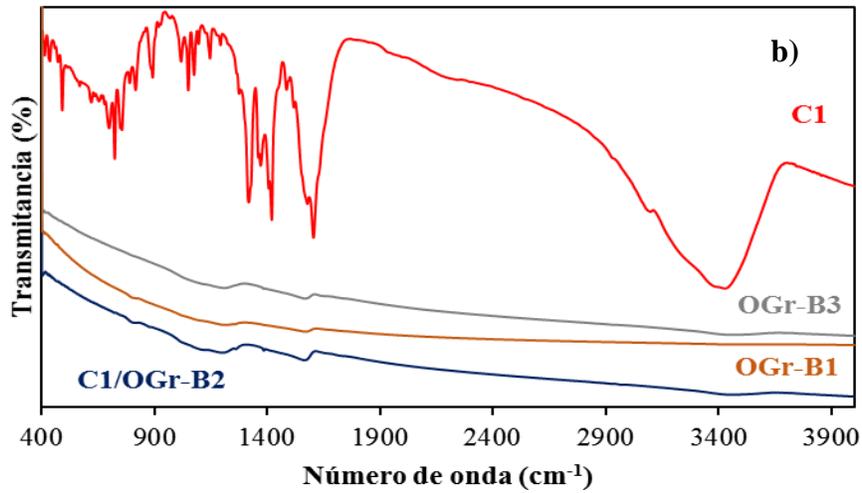
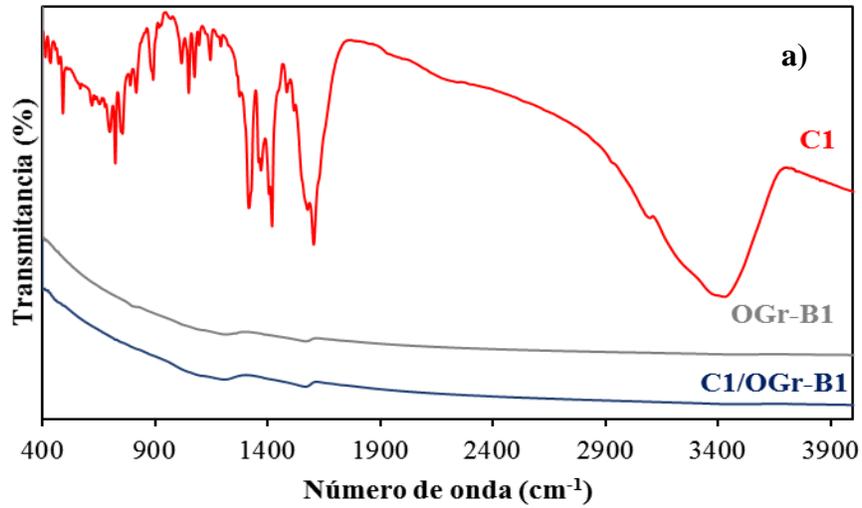


Figura 4.20. Espectros FTIR de a) C1, OGr-B1 y C1/OGr-B1; b) C1, OGr-B2 y C1/OGr-B2; y c) C1, OGr-B3 y C1/OGr-B3.

Como se puede observar en los difractogramas de rayos X (figura 4.21) de los materiales **OGr-B1**, **OGr-B1** y **OGr-B3** los materiales soportados continúan presentando la misma estructura cristalina que su correspondiente soporte. Por otra parte, no se observan grandes diferencias respecto al desplazamiento de las señales o a la aparición o desaparición de estas.

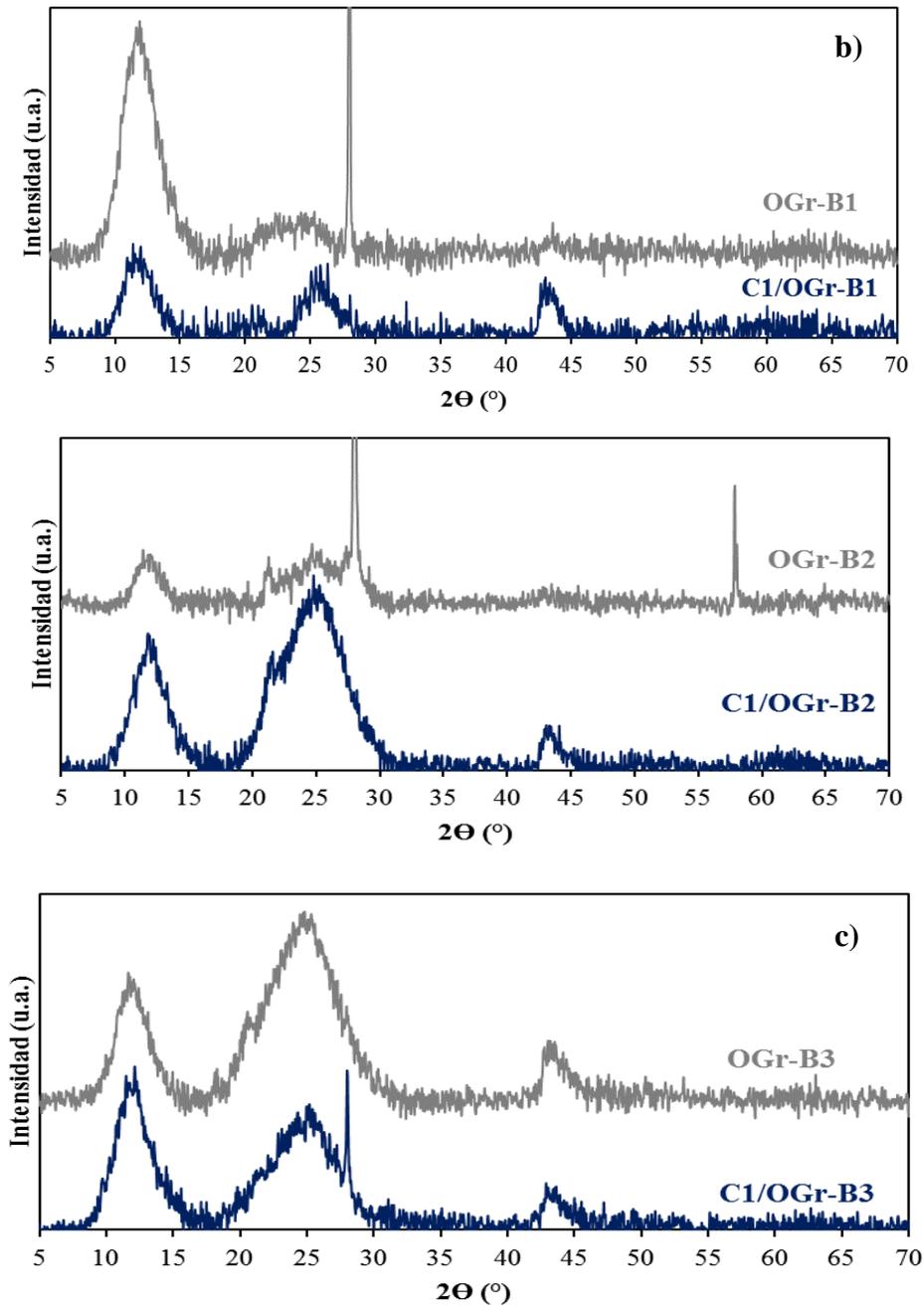


Figura 4.21. DRX de a) **OGr-B1** y **C1/OGr-B1**; b) **OGr-B2** y **C1/OGr-B2**; y c) **OGr-B3** y **C1/OGr-B3**.

Por otra parte, en los espectros Raman (figura 4.22) de los materiales **C1/OGr-C** y **L1/OGr-C** (cargados al 1.1 % de **C1** y al 0 % de **L1** respectivamente) se observa la presencia de las señales correspondientes a **C1** y a **L1** muy poco definidas e intensas debido a escasa cantidad de **C1** presente en **C1/OGr-C** y a las trazas de **L1** presentes **L1/OGr-C**. En estos dos casos aparece bastante bien definida la banda G característica del **OGr** debido a la poca intensidad de las señales correspondientes a **C1** y a **L1**.

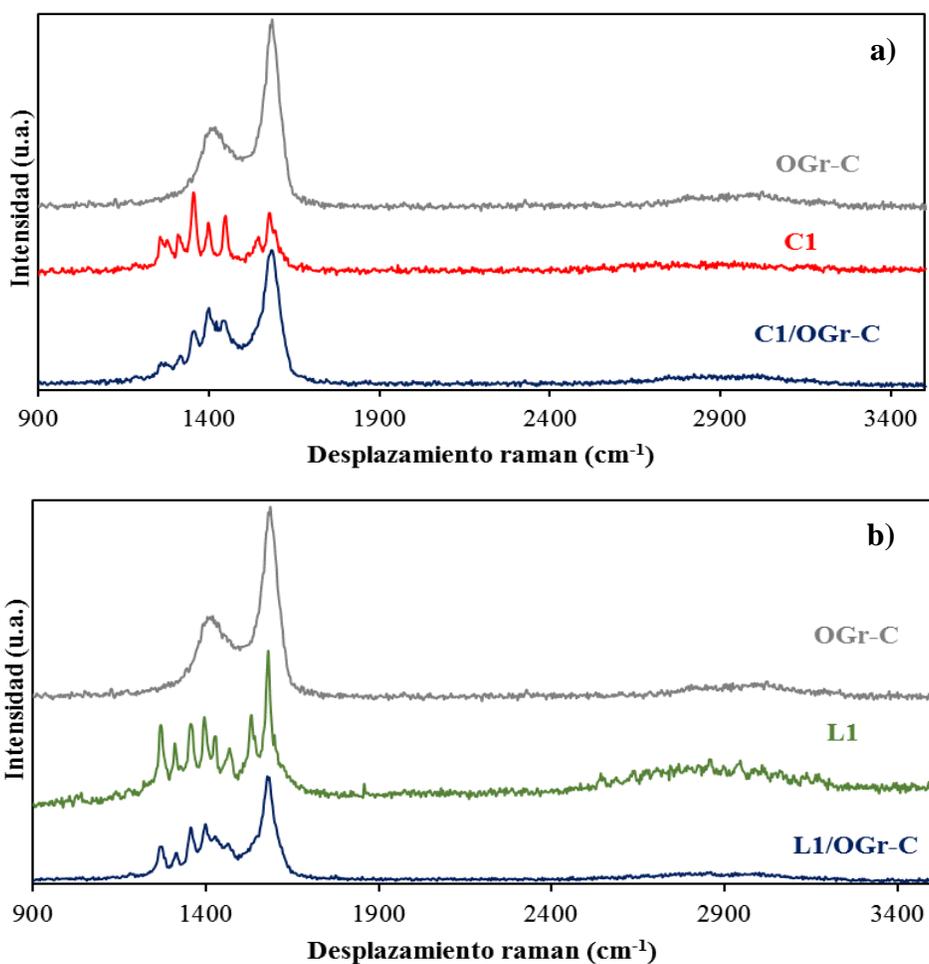


Figura 4.22. Espectro Raman de a) **OGr-C**, **C1** y **C1/OGr-C**; y b) **OGr-C**, **L1** y **L1/OGr-C**

En el espectro UV-Vis de **C1/OGr-C** (figura 4.23a) se muestra como las señales características de **C1** son muy poco intensas y poco definidas debido a la escasa cantidad de **C1** presente en este material. Por otra parte, en el caso del espectro UV-Vis de **L1/OGr-C** (figura 4.23b) se observa que no aparecen las señales correspondientes a **L1**.

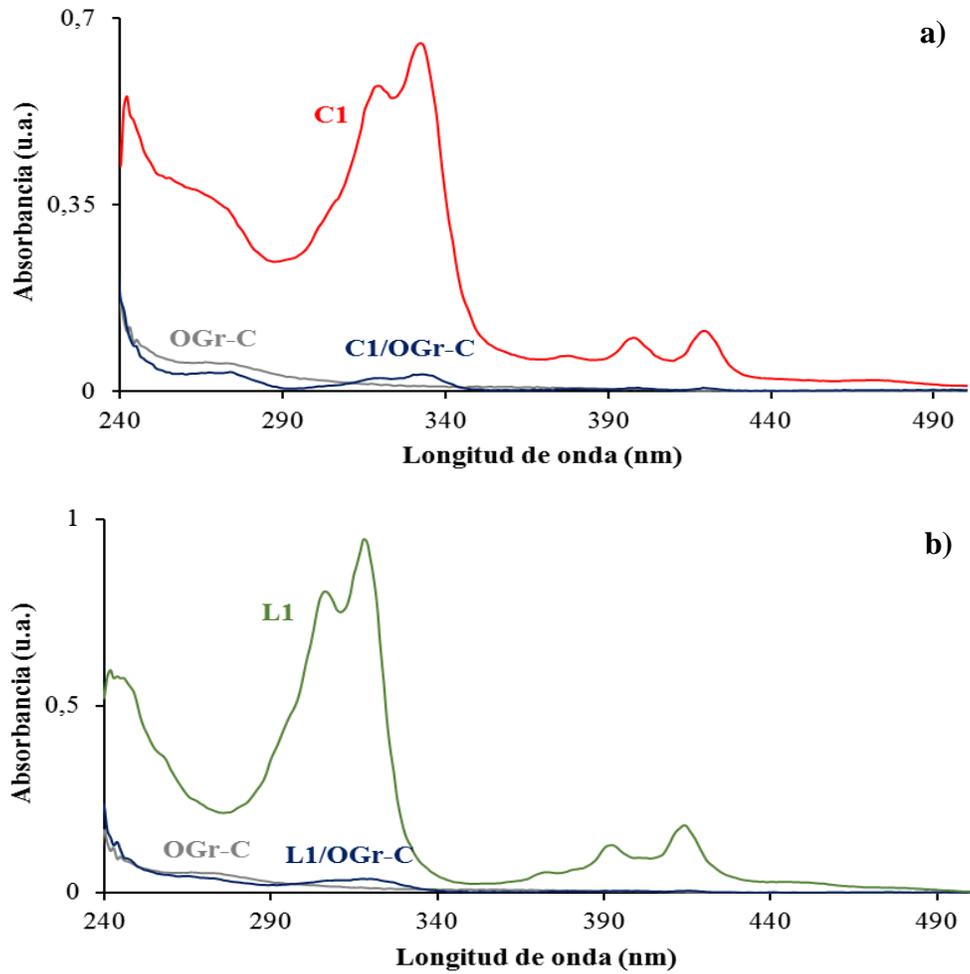


Figura 4.23. Espectro de UV-Vis de a) **C1**, **OGr-C** y **C1/OGr-C**; y b) **L1**, **OGr-C** y **L1/OGr-C**

De la misma manera que se ha comentado en los casos anteriores, los espectros de infrarrojo de **C1/OGr-C** y de **L1/OGr-C** (figura 4.24) no proporcionan información concluyente para este tipo de materiales soportados ya que no se observan en los espectros de éstos las señales características de **L1** y **C1**.

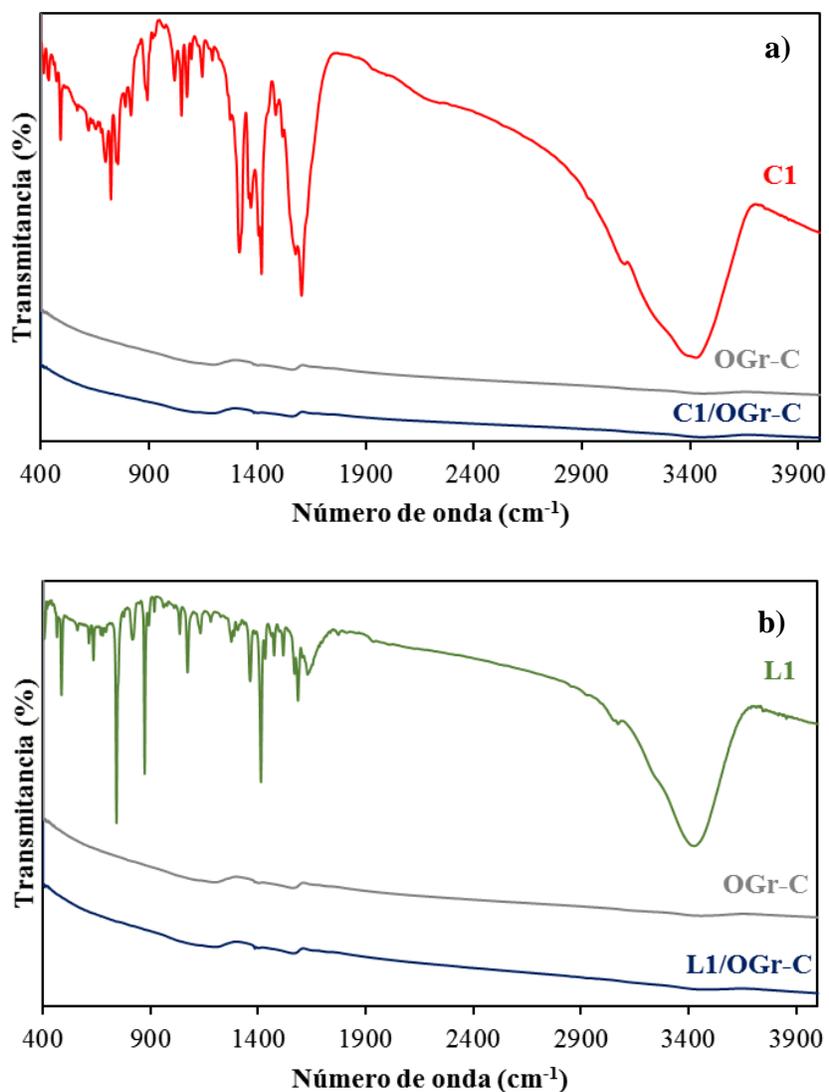


Figura 4.24. Espectro FTIR de a) **C1**, **OGr-C** y **C1/OGr-C**; y b) **L1**, **OGr-C** y **L1/OGr-C**.

Finalmente, en los difractogramas de rayos X de **C1/OGr-C** y **L1/OGr-C** (figura 4.25) no se observan cambios en la estructura cristalina del material soportado respecto al soporte, además tampoco se observan diferencias significativas respecto al desplazamiento y a la aparición o desaparición de señales de los materiales soportados respecto a los soportes.

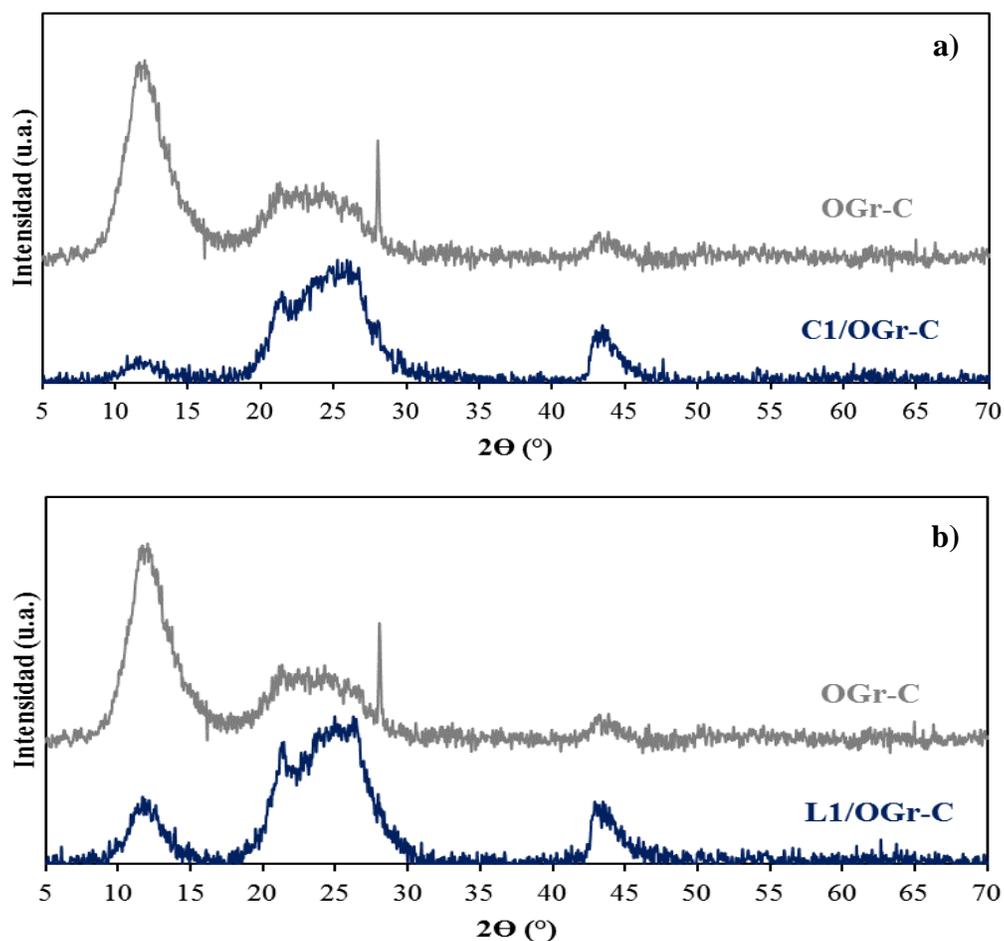


Figura 4.25. DRX de a) **OGr-C** y **C1/OGr-C**; y b) **OGr-C** y **L1/OGr-C**.

Estos resultados revelan que la hipótesis planteada centrada en soportar complejos de tipo paladio-dipiridofenzina sobre la superficie de materiales grafénicos, tipo **OGr**, es factible, ya que para muchos de los materiales se ha comprobado el soporte de estos complejos. El establecimiento de una relación entre la estructura del **OGr** y el porcentaje de complejo soportado, sin embargo, resulta más complicado. Los resultados obtenidos indican que la cantidad de **C1** o de **L1** que se logra soportar sobre cada uno de los **OGr** no depende tanto del grado de reducción del soporte, ya que los dos materiales de **OGr** (**OGr-A** y **OGr-B3**) capaces de soportar cantidades mayores de **C1** presentan diferentes grados de oxidación. Además, los materiales **OGr-B1**, **OGr-B2** y **OGr-B3** presentan un análisis elemental casi idéntico, pero tienen un comportamiento muy diferente a la hora de actuar como soportes de **C1**. El hecho de que el grado de soporte sobre **OGr-C** sea muy bajo sí puede indicar que es necesario un grado de oxidación mayor, así como un porcentaje de nitrógeno de al menos un 4 % para que este proceso se dé con eficiencia, ya que **OGr-C** es el material más reducido, con menos cantidad de nitrógeno y el que menos

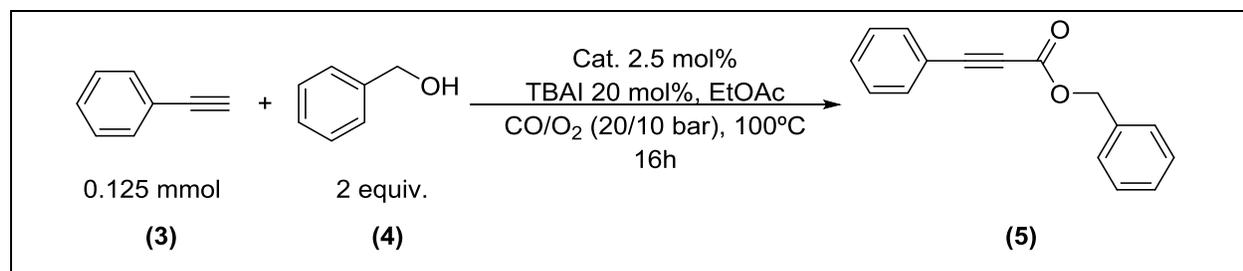
cantidad de **C1** es capaz de soportar. También es de destacar que a los materiales **OGr-A** y **OGr-B3** se les ha atribuido un mayor grado de desorden mediante la relación I_D/I_G de las bandas características de estos materiales en espectroscopía Raman, característica que podría ser importante a la hora de actuar como soportes. Teniendo en cuenta todos estos datos, se puede plantear que para obtener una imagen más completa del proceso de soporte de **C1** sobre los diferentes **OGr** y entender qué factores influyen en este sería fundamental comprender qué tipo de grupos funcionales están presentes en cada uno de los **OGr**. Debido a la situación de pandemia actual no se han podido llevar a cabo estudios que arrojarían luz en esta dirección. Estos estudios serían la valoración de Boehm de materiales carbonáceos, que es un tipo de valoración ácido-base que permite identificar los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie de los materiales de tipo grafeno tales como ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles.^{162,163} Por otra parte, también se podrían utilizar técnicas como el análisis termogravimétrico, que permite caracterizar los grupos funcionales según su estabilidad térmica, y la espectroscopia de fotoelectrónica de rayos X (XPS) para determinar la composición de la estructura de los **OGr**.

4.4. ESTUDIO DE LA CARBONILACIÓN OXIDATIVA DE LOS COMPLEJO C1, Pd-Phen Y LOS MATERIALES GRAFÉNICOS CON COMPLEJOS C1 SOPORTADOS.

La reacción de carbonilación oxidativa entre fenilacetileno (**3**) y el alcohol bencílico (**4**) para dar lugar al 2-alquinoato (**5**) se llevó a cabo siguiendo un procedimiento similar al descrito previamente por Muldoon y colaboradores en el que se utilizaba una combinación de O_2 y TBAI.¹²⁴ En nuestro caso se utilizaron las condiciones descritas en el esquema de la tabla 4.9 para comparar el comportamiento como catalizadores de los complejos **C1** y **Pd-Phen**. Como se puede observar en la tabla 4.9, al utilizar **C1** (entrada 1) como catalizador se obtuvo un 89 % de rendimiento del 2-alquinoato (**5**), mientras que al emplear como catalizador el complejo **Pd-Phen** (entrada 2) se obtuvo un 85 % de rendimiento de este producto. Al emplear únicamente los ligandos **L1** y **Phen** (entrada 3 y 4) como catalizadores no se observó la formación del compuesto (**5**) en ninguno de los dos casos, confirmando la necesaria presencia del metal. Por otro lado, al utilizar como catalizadores los ligandos **L1** y **Phen** en presencia de $Pd(OAc)_2$ (entradas 5 y 6) se observó la formación del compuesto (**5**) pero con unos rendimientos muy inferiores, del 5 y 8 % respectivamente. Esto indica que en las condiciones de reacción no se da una formación del

complejo in situ por lo que es mucho más conveniente utilizar como catalizadores los complejos **C1** y **Pd-Phen** preformados.

Tabla 4.9. Reacción de carbonilación oxidativa entre fenilacetileno (**3**) y alcohol bencílico (**4**) empleando diferentes catalizadores.

			
Entrada	Catalizador	Conversión (%) ^a	(5) (%) ^a
1	C1	90	89
2	Pd-phen	97	85
3	L1	11	0
4	Phen	4	0
5 ^b	L1 + Pd(OAc)₂	24	5
6	Phen + Pd(OAc)₂	31	8

Condiciones de reacción: Fenilacetileno (0.125 mmol, 25.53 mg), Alcohol bencílico (0.25 mmol, 27.03 mg), EtOAc (0.8 mL)

^a Conversión y rendimiento determinado por CG utilizando *n*-hexadecano como patrón interno.

^b Fenilacetileno (0.25 mmol, 51.06 mg), acetato de etilo (0.8 mL).

Con el fin de evaluar el comportamiento catalítico de los diferentes materiales **C1/OGr** en la reacción de carbonilación oxidativa entre los compuestos (**3**) y (**4**), se llevó a cabo esta reacción siguiendo el método general descrito anteriormente, pero empleando como catalizadores los materiales **C1/OGr-A** y **C1/OGr-B3**, utilizando en ambos casos la cantidad de material correspondiente a un 2.5 mol% de paladio (Tabla 4.10.). Cuando se utilizó como catalizador el material **C1/OGr-A** el cual contenía un 5 % de **C1** soportado (0.9 % de Pd) se obtuvo el producto (**5**) con un rendimiento del 22 %, mientras que al utilizar como catalizar el material **C1/OGr-B3** el cual contenía un 11.5 % de **C1** soportado (2.2 % de Pd) se obtuvo el compuesto (**5**) con un 62 % de rendimiento. Este resultado es muy interesante ya que por un

lado confirma la presencia del complejo **C1** en estos materiales y por otro sugiere una gran diferencia entre los dos materiales en cuanto a su comportamiento en catálisis. Esta diferencia puede deberse a que ambos materiales presenten funcionalidades distintas en su superficie, a su diferente grado de oxidación o a la diferente estabilidad del complejo **C1** en su superficie. El estudio de estos factores que implicaría una mejor caracterización de estos materiales no se ha podido completar. El resto de los materiales de tipo **C1/OGr** no pudieron ser probados como catalizadores en esta reacción debido a la falta de tiempo ocasionada por la situación de pandemia actual.

Tabla 4.10. Reacción de carbonilación oxidativa entre fenilacetileno (**3**) y alcohol bencílico (**4**) empleando como catalizadores los materiales **C1/OGr**.

Entrada	Catalizador	(5) (%) ^a
1	C1/OGr-A	22
2	C1/OGr-B3	62

Condiciones de reacción: Fenilacetileno (0.125 mmol, 25.53mg), Alcohol bencílico (0.25 mmol, 27.03 mg), catalizador (2.5 mol%), TBAI (20 mol%), EtOAc (0.8 mL), CO/O₂ = 2:1 (30 bar), 100°C, 16h

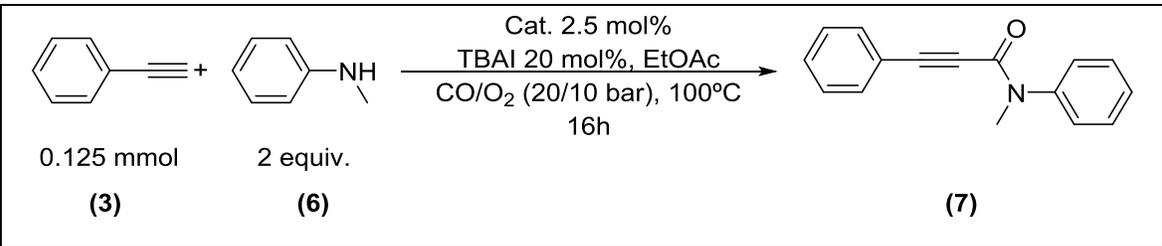
^a Rendimiento determinado por CG utilizando *n*-hexadecano como patrón interno.

Dado los buenos resultados obtenidos con respecto a la formación del 2-alquinoato (**5**) al emplear como catalizadores los complejos de Pd(II) **C1** y **Pd-Phen** y los materiales de tipo **C1/OGr**, se decidió estudiar el comportamiento catalítico de éstos en la reacción de carbonilación oxidativa entre fenilacetileno (**3**) y aminas aromáticas, más concretamente con *N*-metilanilina (**6**). La reacción de carbonilación oxidativa entre alquinos y aminas alifáticas para dar 2-alquinoamidas como productos se ha descrito en la bibliografía con buenos rendimientos.^{121,129-132} Sin embargo, no está descrita esta reacción empleando aminas aromáticas como reactivo debido a que en este caso se observa la formación de maleimidias como productos y no la de 2-alquinoamidas tal y como se explicó en la introducción.^{133,134} Por ello, la investigación de esta metodología es de interés.

Así, se llevó a cabo la reacción de carbonilación oxidativa de fenilacetileno (**3**) y *N*-metilanilina (**6**) en las mismas condiciones que las utilizadas en el caso del alcohol bencílico (**4**). En la tabla 4.11 se muestran los resultados obtenidos al llevar a cabo esta reacción empleando diferentes catalizadores. Al utilizar como catalizador el complejo de Pd(II) **C1** (entrada 1) se obtuvo la 2-alquinoamida (**7**) con un rendimiento del 63 %, mientras que al utilizar como catalizador el complejo **Pd-Phen** (entrada 2) se

obtuvo este compuesto con un rendimiento muy inferior, del 38 %. Al emplear como catalizadores los ligandos **L1** y **Phen** (entradas 3 y 4) no se observó la formación del producto **7**, mientras que al utilizar como catalizadores los ligandos **L1** y **Phen** en presencia de Pd(OAc)₂ (entradas 5 y 6) se obtuvo el producto (**7**) con un 55 y un 61 % de rendimiento, respectivamente. Esto indica que en estas condiciones de reacción la formación del complejo entre Pd(OAc)₂ y fenantrolina da lugar a un complejo más activo que **Pd-Phen**. Es de destacar que de todos los catalizadores ensayados **C1** resultó el más activo.

Tabla 4.11. Reacción de carbonilación oxidativa entre fenilacetileno (**3**) y *N*-metilanilina (**6**) empleando diferentes catalizadores.

			
Entrada	Catalizador	Conversión (%) ^a	(7) (%) ^a
1	C1	71	63
2	Pd-Phen	67	38
3	L1	7	0
4	Phen	2	0
5	L1 + Pd(OAc)₂	60	55
6	Phen + Pd(OAc)₂	77	61

Condiciones de reacción: Fenilacetileno (0.125 mmol, 25.53 mg), *N*-metilanilina (0.25 mmol, 26.79 mg), EtOAc (0.8 mL)

^a Conversión y rendimiento determinado por CG utilizando *n*-hexadecano como patrón interno

Con el fin de optimizar las condiciones de esta reacción, se inició este estudio variando el tiempo, la presión y la temperatura de la reacción. Como se puede observar en la figura 4.26, al aumentar el tiempo de reacción aumenta la cantidad de producto que se forma, llegando a un 55 % de rendimiento de (**7**) a las 8 horas de reacción, a un 63 % a las 16 horas y a un 75 % a las 24 horas de reacción. Por otra parte, se puede observar que al disminuir la presión inicial a la cual se llevó a cabo la reacción, disminuye la

cantidad de 2-alquinoamida (**7**) formada. De esta manera, cuando se hizo la reacción con 10 bar de CO y 5 bar de O₂ (presión final 15 bar y relación inicial CO:O₂ 2:1) el producto (**7**) se formó con un 35 % de rendimiento, mientras que cuando se llevó a cabo con 10 bar de CO y 10 bar de O₂ (presión final 20 bar y relación inicial CO:O₂ 1:1) el compuesto (**7**) se formó con un 57 % de rendimiento. Cuando la reacción se hizo con 20 bar de CO y 10 bar O₂ (presión final 30 bar y relación CO:O₂ 2:1) se obtuvo la 2-alquinoamida (**7**) con un 63 % de rendimiento. Finalmente, se observó que al aumentar la temperatura de la reacción aumentaba la cantidad de producto (**7**) formada, obteniéndose un 21, 47 y 63 % de rendimiento de (**7**) cuando la reacción se llevó a cabo a 50, 75 y 100°C respectivamente.

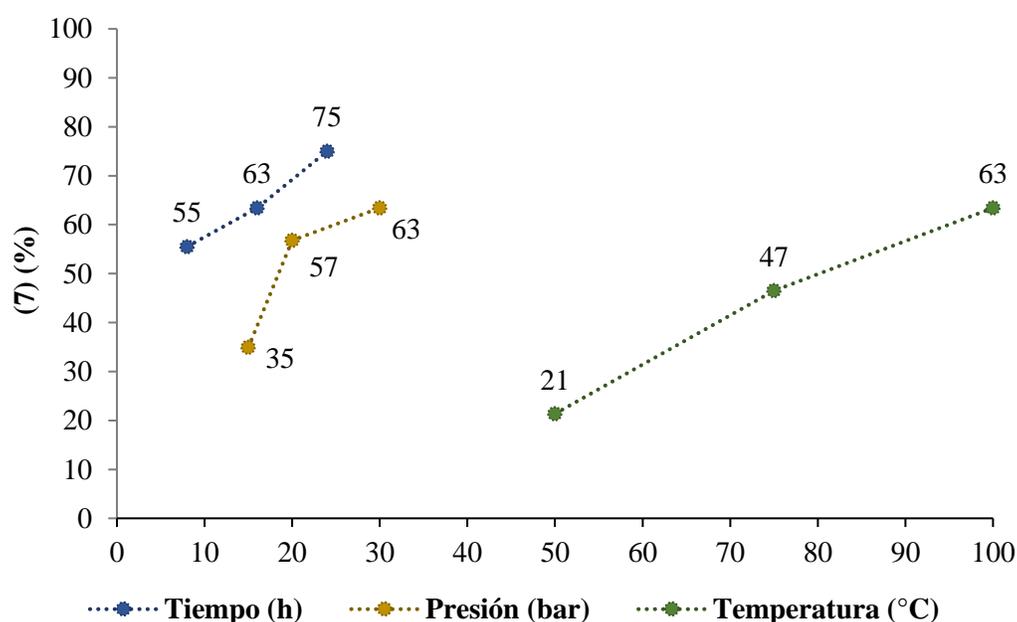


Figura 4.26. Efecto de la variación del tiempo, presión y temperatura en la reacción de carbonilación oxidativa entre fenilacetileno (**3**) y *N*-metilanilina (**6**).

Como se ha expuesto anteriormente, el TBAI en esta reacción es el encargado de proporcionar ioduros al medio que se oxidan a I₂ en presencia del O₂, siendo el I₂ el responsable de oxidar el Pd(0) generado después de la eliminación reductiva a Pd(II), que puede continuar con el ciclo catalítico^{111,122}. Con el fin de evaluar el efecto que tienen diferentes especies capaces de proporcionar ioduros al medio de reacción, se sustituyó el TBAI por otras sales de iodo. Como se puede ver en la figura 4.27, la presencia de una fuente de ioduros en el medio es fundamental para que tenga lugar la reacción ya que en el caso en el que no se adicionó ningún precursor de estas especies la reacción no tuvo lugar. Al sustituir el TBAI por KI

se obtuvo un rendimiento de (7) del 15 %, mientras que cuando se utilizó CuI se obtuvo este compuesto con un 10 % de rendimiento. Estos resultados indican que TBAI es el agente oxidante más adecuado para esta reacción.

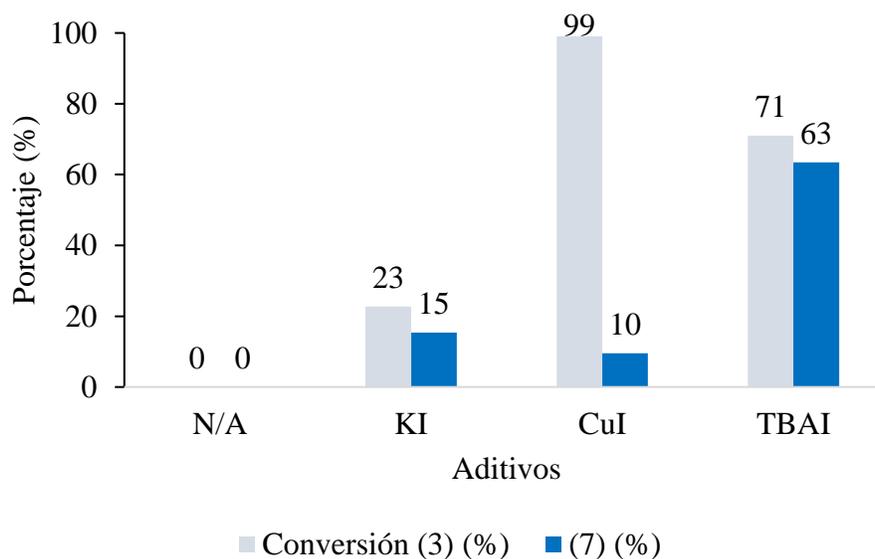


Figura 4.27. Efecto de la variación de la fuente de ioduro en la reacción de carbonilación oxidativa entre fenilacetileno (3) y *N*-metilanilina (6).

Por otra parte, se evaluó el efecto que tiene el disolvente en esta reacción. De esta manera se llevó a cabo la reacción utilizando como disolventes: tolueno, tetrahidrofurano (THF), metanol (MeOH), acetonitrilo (ACN), *n*-hexano y 1,4-dioxano y acetato de etilo (AcOEt). En general se obtuvieron mejores resultados con los disolventes polares apróticos, como THF, acetonitrilo y acetato de etilo, siendo el acetato de etilo el disolvente de elección por dar los mayores rendimientos (figura 4.28). Los disolventes apolares (tolueno y hexano) o polares próticos (metanol) dieron peores resultados (figura 4.28).

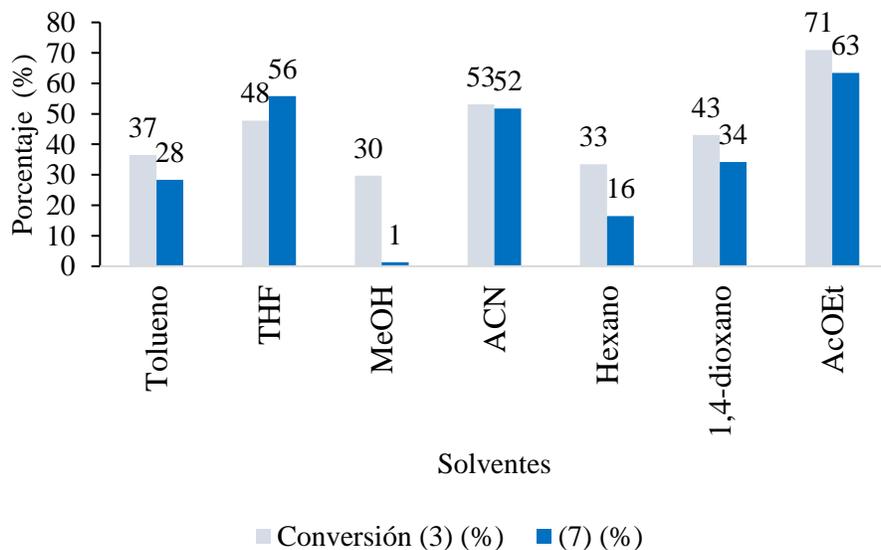


Figura 4.28. Efecto de la variación de disolventes en la reacción de carbonilación oxidativa entre fenilacetileno (**3**) y *N*-metilanilina (**6**).

Otro factor que se estudió fue la cantidad de catalizador empleada. Para ello, se llevó a cabo la reacción de carbonilación oxidativa entre fenilacetileno (**3**) y *N*-metilanilina (**6**) empleado diferentes cantidades de **C1** como catalizador. Como se puede observar en la figura 4.29, al aumentar el mol % de **C1** aumentó la cantidad de 2-alquinoamida (**7**) obtenida, alcanzando valores de rendimiento superiores al 90 % cuando se utilizó más de un 5 mol% de **C1**.

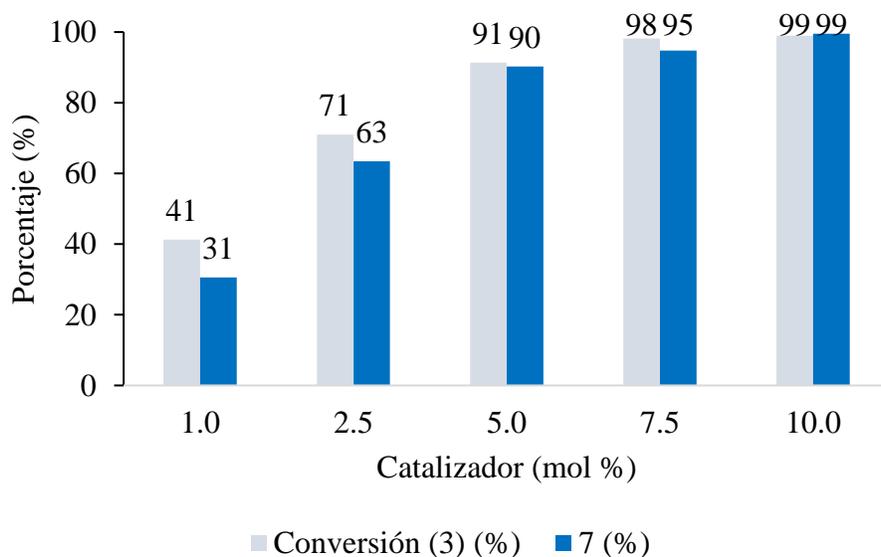


Figura 4.29. Efecto de la cantidad de catalizador **C1** utilizada en la reacción de carbonilación oxidativa entre fenilacetileno (**3**) y *N*-metilanilina (**6**).

Para finalizar la optimización de esta reacción se decidió estudiar el efecto de la concentración inicial del fenilacetileno (**3**) y *N*-metilanilina (**6**) en el rendimiento obtenido de producto de carbonilación oxidativa. Como se puede observar en la figura 4.30, al aumentar la concentración inicial de fenilacetileno (**3**) aumenta la cantidad de producto (**7**) obtenida, alcanzando un rendimiento del 92 % con una concentración inicial de fenilacetileno (**3**) del 0.63 M, mostrando así la importancia de este factor en la reacción.

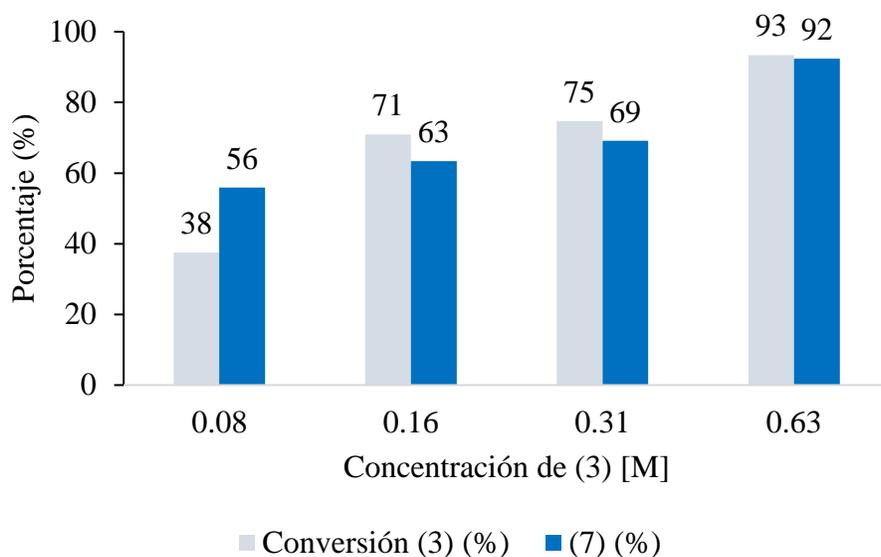


Figura 4.30. Efecto de la concentración inicial de fenilacetileno (**3**) en la reacción de carbonilación oxidativa.

Dado el escaso tiempo que se le pudo dedicar al trabajo experimental la reacción de carbonilación oxidativa entre fenilacetileno (**3**) y *N*-metilanilina (**5**) no se pudo llevar a cabo utilizando los correspondientes materiales **C1/rGO** como catalizadores.

5. CONCLUSIONES

1. Se ha llevado a cabo la síntesis con éxito del ligando **L1** y de los complejos organometálicos de Pd(II) **C1** y **Pd-Phen**.
2. Los ligandos **Phen** y **L1** y los complejos **C1** y **Pd-Phen** obtenidos se han podido caracterizar mediante espectroscopia Raman, espectroscopía UV-Vis, espectroscopía infrarroja y RMN ^1H y ^{13}C .
3. Se ha llevado a cabo la obtención de **OG-A** a partir de grafito empleando para ello el método de Hummers modificado. Por otra parte, el **OG-A** y el **OG-B** se han reducido a **OGr-A** y **OGr-B** utilizando hidracina como agente reductor y se han caracterizado todos estos materiales mediante espectroscopia Raman, espectroscopía UV-Vis, espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X.
4. Se han obtenido diferentes **OGr-B** modificando las condiciones de reducción de **OG-B** con hidracina, y estos materiales se han caracterizado mediante espectroscopia Raman, espectroscopía UV-Vis, espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X, comparando sus características.
5. El complejo **C1** se ha logrado soportar en diferentes proporciones sobre el **OGr-A**, en los **OGr-B** y en el **OGr-C**. Estos nuevos materiales se han caracterizado mediante espectroscopía Raman, espectroscopía UV-Vis, espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X. Se han intentado racionalizar las diferencias en el soporte de **C1** en los diversos materiales, concluyendo que una más profunda elucidación de los grupos funcionales presentes en cada material es necesaria para establecer relaciones estructurales claras.
6. Se ha llevado a cabo la reacción de carbonilación oxidativa entre fenilacetileno (**3**) y alcohol bencílico (**4**) o *N*-metilanilina (**6**) empleando como catalizadores los complejos **C1** y **Pd-Phen**. Las condiciones de la reacción de carbonilación oxidativa con la amina secundaria (**6**) se han optimizado. Se ha descrito así por primera vez una metodología catalítica para llevar a cabo la carbonilación oxidativa de fenilacetileno (**3**) con anilinas para sintetizar 2-alquinamidas.
7. Se han probado los materiales de tipo **C1/OGr** como catalizadores en la reacción de carbonilación oxidativa entre fenilacetileno (**3**) y alcohol bencílico (**4**) obteniendo resultados prometedores, que sirven como base para continuar estudiando estas reacciones, empleando este tipo de catalizadores heterogéneos sintetizados y caracterizados en el presente trabajo final de máster.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Anastas, P. T. & Warner, J. C. *Green Chemistry : Theory and Practice*. (Oxford University Press, New York, 1998).
2. Anastas, P. T. & Kirchoff, M. M. Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Acc. Chem. Res.* **35**, 686–694 (2002).
3. Cornils, B. & Herrmann, W. A. Concepts in homogeneous catalysis: The industrial view. *J. Catal.* **216**, 23–31 (2003).
4. Unnikrishnan, P. & Srinivas, D. *Heterogeneous Catalysis. Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals* (Elsevier Inc., 2016). doi:10.1016/B978-0-12-801457-8.00003-3
5. Martín, N. Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos. *Arbor* **187**, 115–131 (2011).
6. Bianco, A. *et al.* All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon N. Y.* **65**, 1–6 (2013).
7. Georgakilas, V. *et al.* Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. *Chem. Rev.* **116**, 5464–5519 (2016).
8. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Mater.* **6**, 183–191 (2007).
9. Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S. & Govindaraj, A. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. *Angew. Chemie Int. Ed.* **48**, 7752–7777 (2009).
10. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. G. and A. A. F. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science.* **306**, 666–669 (2004).
11. Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197–200 (2005).
12. Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102**, 10451–10453 (2005).
13. Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009).
14. Park, S. & Ruoff, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 217–224 (2009).
15. Bhuyan, M. S. A., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A. & Hossain, S. S. Synthesis of graphene. *Int. Nano Lett.* **6**, 65–83 (2016).
16. Soldano, C., Mahmood, A. & Dujardin, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon N. Y.* **48**, 2127–2150 (2010).
17. Zhang, Y., Zhang, L. & Zhou, C. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Acc. Chem. Res.* **46**, 2329–2339 (2013).
18. Mishra, N., Boeckl, J., Motta, N. & Iacopi, F. Graphene growth on silicon carbide: A review.

- Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **213**, 2277–2289 (2016).
19. Berger, C. *et al.* Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *J. Phys. Chem. B* **108**, 19912–19916 (2004).
 20. Ciesielski, A. & Samorì, P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 381–398 (2014).
 21. Navalon, S., Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M. & Garcia, H. Carbocatalysis by graphene-based materials. *Chem. Rev.* **114**, 6179–6212 (2014).
 22. Poh, H. L. *et al.* Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale* **4**, 3515–3522 (2012).
 23. Brodie, B. C. On the Atomic Weight of Graphit. *R. Soc. London* **149**, 423–429 (1858).
 24. Staudenmaier, L. Method for the preparation of the graphite acid. *Eur. J. Inorg. Chem.* **31**, 1481–1487 (1898).
 25. Hofmann, U. & König, E. Untersuchungen über Graphitoxyd. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **234**, 311–336 (1937).
 26. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
 27. Haag, D. & Kung, H. H. Metal free graphene based catalysts: A review. *Top. Catal.* **57**, 762–773 (2014).
 28. Stankovich, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*. **45**, 1558–1565 (2007).
 29. Krishnan, D. *et al.* Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities. *Nano Today* **7**, 137–152 (2012).
 30. Gerber, I. C. & Serp, P. A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts. *Chem. Rev.* **120**, 1250–1349 (2020).
 31. Machado, B. F. & Serp, P. Graphene-based materials for catalysis. *Catal. Sci. Technol.* **2**, 54–75 (2012).
 32. Navalon, S., Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Antonietti, M. & García, H. Active sites on graphene-based materials as metal-free catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 4501–4529 (2017).
 33. Navalón, S., Herance, J. R., Álvaro, M. & García, H. General aspects in the use of graphenes in catalysis. *Mater. Horizons* **5**, 363–378 (2018).
 34. Dreyer, D. R. & Bielawski, C. W. Carbocatalysis: Heterogeneous carbons finding utility in synthetic chemistry. *Chem. Sci.* **2**, 1233–1240 (2011).
 35. Duan, X., Indrawirawan, S., Sun, H. & Wang, S. Effects of nitrogen-, boron-, and phosphorus-doping or codoping on metal-free graphene catalysis. *Catal. Today* **249**, 184–191 (2015).
 36. Cheng, Y., Fan, Y., Pei, Y. & Qiao, M. Graphene-supported metal/metal oxide nanohybrids:

- synthesis and applications in heterogeneous catalysis. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 3903–3916 (2015).
37. Albero, J. & Garcia, H. Doped graphenes in catalysis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **408**, 296–309 (2014).
 38. Jr, K. J. B., Khanrnamedova, A. K., Dixon, K. M. & Bedioui, F. Oxidations catalyzed by zeolite ship-in-a-bottle complexes. *Appl. Catal. A Gen.* **143**, 159–173 (2015).
 39. Bedioui, F. Zeolite-encapsulated and clay-intercalated metal porphyrin, phthalocyanine and Schiff-base complexes as models for biomimetic oxidation catalysts: an overview. *Coord. Chem. Rev.* **144**, 39–68 (1995).
 40. Tan, H. Z. *et al.* Synthesis of High-Performance and High-Stability Pd(II)/NaY Catalyst for CO Direct Selective Conversion to Dimethyl Carbonate by Rational Design. *ACS Catal.* **9**, 3595–3603 (2019).
 41. Farrusseng, D. & Tuel, A. *Zeolite-Encapsulated Catalysts: Challenges and Prospects. Encapsulated Catalysts* (Elsevier Inc., 2017). doi:10.1016/B978-0-12-803836-9.00011-0
 42. Kharisov, B. I., Kharissova, O. V., Vázquez Dimas, A., Gómez De La Fuente, I. & Peña Méndez, Y. Review: Graphene-supported coordination complexes and organometallics: Properties and applications. *J. Coord. Chem.* **69**, 1125–1151 (2016).
 43. Navalón, S., Herance, J. R., Álvaro, M. & García, H. Covalently Modified Graphenes in Catalysis, Electrocatalysis and Photoresponsive Materials. *Chem. Eur. J.* **23**, 15244–15275 (2017).
 44. Georgakilas, V. *et al.* Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chem. Rev.* **112**, 6156–6214 (2012).
 45. Parvulescu, V. I. & García, H. Heterogeneous catalysis based on supramolecular association. *Catal. Sci. Technol.* **8**, 4834–4857 (2018).
 46. Peris, E. Polyaromatic N-heterocyclic carbene ligands and π -stacking. Catalytic consequences. *Chem. Commun.* **52**, 5777–5787 (2016).
 47. Mahyari, M. & Shaabani, A. Graphene oxide-iron phthalocyanine catalyzed aerobic oxidation of alcohols. *Appl. Catal. A Gen.* **469**, 524–531 (2014).
 48. Fernández-García, L. *et al.* Graphene anchored palladium complex as efficient and recyclable catalyst in the Heck cross-coupling reaction. *J. Mol. Catal. A Chem.* **416**, 140–146 (2016).
 49. Steed, J. W., Atwood, J. L. & Gale, P. A. Definition and Emergence of Supramolecular Chemistry. *Supramol. Chem.* 1–5 (2012). doi:10.1002/9780470661345.smc002
 50. Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry-Concepts and Chemistry. VCH Wiley Weinheim* (1995).
 51. Yang, K., Zhu, L. & Xing, B. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 1855–1861 (2006).
 52. Chefetz, B., Deshmukh, A. P., Hatcher, P. G. & Guthrie, E. A. Pyrene sorption by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2925–2930 (2000).
 53. Pan, B. O. & Xing, B. Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals On Carbon Nanotubes.

- Environ. Sci. Technol* **42**, 9005–9013 (2008).
54. Park, J. *et al.* Single-gate bandgap opening of bilayer graphene by dual molecular doping. *Adv. Mater.* **24**, 407–411 (2012).
 55. Organic, S. M. H. *et al.* Work-Function Engineering of Graphene Electrodes by Self-Assembled Monolayers for High-Performance Organic Field-Effect Transistors. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 841–845 (2011).
 56. Myung, S. *et al.* Graphene-encapsulated nanoparticle-based biosensor for the selective detection of cancer biomarkers. *Adv. Mater.* **23**, 2221–2225 (2011).
 57. Min, S. K., Kim, W. Y., Cho, Y. & Kim, K. S. Fast DNA sequencing with a graphene-based nanochannel device. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 162–165 (2011).
 58. Hunter, C. A. & Sanders, J. K. M. The Nature of π - π Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5525–5534 (1990).
 59. Pérez, E. M. & Martín, N. π - π Interactions in carbon nanostructures. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 6425–6433 (2015).
 60. Wang, W. & Hobza, P. Theoretical study on the complexes of benzene with isoelectronic nitrogen-containing heterocycles. *ChemPhysChem* **9**, 1003–1009 (2008).
 61. Geronimo, I., Lee, E. C., Singh, N. J. & Kim, K. S. How different are electron-rich and electron-deficient π interactions? *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 1931–1934 (2010).
 62. Ventura-Espinosa, D., Vicent, C., Baya, M. & Mata, J. A. Ruthenium molecular complexes immobilized on graphene as active catalysts for the synthesis of carboxylic acids from alcohol dehydrogenation. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 8024–8035 (2016).
 63. Chen, J., Chen, W. & Zhu, D. Adsorption of nonionic aromatic compounds to single-walled carbon nanotubes: Effects of aqueous solution chemistry. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 7225–7230 (2008).
 64. Poyatos, M., Mata, J. A. & Peris, E. Complexes with poly(N-heterocyclic carbene) ligands: Structural features and catalytic applications. *Chem. Rev.* **109**, 3677–3707 (2009).
 65. Peris, E. & Crabtree, R. H. Recent homogeneous catalytic applications of chelate and pincer N-heterocyclic carbenes. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 2239–2246 (2004).
 66. Hopkinson, M. N., Richter, C., Schedler, M. & Glorius, F. An overview of N-heterocyclic carbenes. *Nature* **510**, 485–496 (2014).
 67. Sabater, S., Mata, J. A. & Peris, E. Catalyst Enhancement and Recyclability by Immobilization of Metal Complexes onto Graphene Surface by Noncovalent Interactions. *ACS Catal.* **4**, 2038–2047 (2014).
 68. Karami, K., Ramezanpour, A., Zakariazadeh, M. & Silvestru, C. Catalytic activity and facile recovery of a cyclometalated N-heterocyclic carbene palladium(II) complex immobilized by non-covalent interactions on reduced graphene oxide. *Appl. Organomet. Chem.* **33**, e4907 (2019).

69. Ruiz-Botella, S. & Peris, E. Immobilization of Pyrene-Adorned N-Heterocyclic Carbene Complexes of Rhodium(I) on Reduced Graphene Oxide and Study of their Catalytic Activity. *ChemCatChem* **10**, 1874–1881 (2018).
70. Ballestin, P. *et al.* Improving Catalyst Activity in Hydrocarbon Functionalization by Remote Pyrene–Graphene Stacking. *Chem. Eur. J.* **25**, 9534–9539 (2019).
71. Rodríguez-Pérez, L., Herranz, Á. & Martín, N. The chemistry of pristine graphene. *Chem. Commun.* **49**, 3721–3735 (2013).
72. Ruiz-Botella, S. & Peris, E. Unveiling the Importance of π -Stacking in Borrowing-Hydrogen Processes Catalysed by Iridium Complexes with Pyrene Tags. *Chem. Eur. J.* **21**, 15263–15271 (2015).
73. Kadish, K. M., Smith, K. M. & Guilard, R. The porphyrin handbook. (2003).
74. Claessens, C. G., Hahn, U. & Torres, T. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. *Chem. Rec.* **8**, 75–97 (2008).
75. Mahyari, M., Hooshmand, S., Sepahvand, H., Gavgani, J. & Hosseini, S. Biomimetic complexes-graphene composites for redox processes. *Appl. Organomet. Chem.* **34**, 1–18 (2020).
76. Jiang, Y. *et al.* Enhanced catalytic performance of Pt-free iron phthalocyanine by graphene support for efficient oxygen reduction reaction. *ACS Catal.* **3**, 1263–1271 (2013).
77. Sakthinathan, S. *et al.* Metallated porphyrin noncovalent interaction with reduced graphene oxide-modified electrode for amperometric detection of environmental pollutant hydrazine. *Appl. Organomet. Chem.* **31**, e3703 (2017).
78. Pereira, M. M., Dias, L. D. & Calvete, M. J. F. Metalloporphyrins: Bioinspired Oxidation Catalysts. *ACS Catal.* **8**, 10784–10808 (2018).
79. Xue, T. *et al.* Graphene-supported hemin as a highly active biomimetic oxidation catalyst. *Angew. Chemie Int. Ed.* **51**, 3822–3825 (2012).
80. Chandra Bikram, K. C., Das, S. K., Ohkubo, K., Fukuzumi, S. & D'souza, F. Ultrafast charge separation in supramolecular tetrapyrrole–graphene hybrids. *Chem. Commun.* **48**, 11859–11861 (2012).
81. Summers, L. A. The Phenanthrolines. *Adv. Heterocycl. Chem.* **22**, 1–69 (1978).
82. Lee, J. S., Lee, S. H., Kim, J. & Park, C. B. Graphene-Rh-complex hydrogels for boosting redox biocatalysis. *J. Mater. Chem. A* **1**, 1040–1044 (2013).
83. Ren, C. *et al.* Electrocatalytic study of a 1,10-phenanthroline-cobalt(ii) metal complex catalyst supported on reduced graphene oxide towards oxygen reduction reaction. *RSC Adv.* **6**, 33302–33307 (2016).
84. Yahioğlu, G. & Studies, S. 1,10-Phenanthroline: A Versatile Ligand. *Chem. Soc. Rev.* **23**, 327 (1994).
85. Salm, H. Van Der, Elliott, A. B. S. & Gordon, K. C. Substituent effects on the electronic properties of complexes with dipyrrophenazine and triazole ligands : Electronically connected

and disconnected ligands. *Coord. Chem. Rev.* **282–283**, 33–49 (2015).

86. Troian-gautier, L. & Moucheron, C. Ruthenium II Complexes bearing Fused Polycyclic Ligands: From Fundamental Aspects to Potential Applications. *Molecules* **19**, 5028–5087 (2014).
87. Sadimenko, A. P. & Okoh, O. O. Organometallic Complexes of Polyazines. in *Adv. Heterocycl. Chem.* (ed. Academic Press Inc.) 315–390 (Elsevier Inc., 2019). doi:10.1016/bs.aihch.2018.06.001
88. Hartshorn, R. M. & Barton, J. K. Novel Dipyridophenazine Complexes of Ruthenium(II): Exploring Luminescent Reporters of DNA. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5919–5925 (1992).
89. Butsch, K., Gust, R., Klein, A., Ott, I. & Romanski, M. Tuning the electronic properties of dppz-ligands and their palladium(ii) complexes. *Dalton. Trans.* **39**, 4331–4340 (2010).
90. Yam, V. W. W., Lo, K. K. W., Cheung, K. K. & Kong, R. Y. C. Synthesis, photophysical properties and DNA binding studies of novel luminescent rhenium(I) complexes. X-ray crystal structure of [Re(dppn)(CO)₃(py)](OTf). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **937**, 1191–1193 (1995).
91. Da Silva, C. F. N. *et al.* Syntheses and electronic, electrochemical, and theoretical studies of a series of μ -oxo-triruthenium carboxylates bearing orthometalated phenazines. *Dalton. Trans.* **49**, 1688–1698 (2020).
92. Adrian, R. A., Broker, G. A., Tiekink, E. R. T. & Walmsley, J. A. Palladium(II) complexes of 1,10-phenanthroline : Synthesis and X-ray crystal structure determination. *Inorg. Chim. Acta.* **361**, 1261–1266 (2008).
93. Gao, F. *et al.* In Vitro Transcription Inhibition by Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes with Electropositive Ancillary Ligands. *Inorg. Chem.* **48**, 5599–5601 (2009).
94. Yamada, M., Tanaka, Y., Yoshimoto, Y., Kuroda, S. & Shima, I. Synthesis and Properties of Diamino-Substituted Dipyrido [3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65**, 1006–1011 (1992).
95. Mcconnell, A. J. *et al.* Luminescent Properties of Ruthenium(II) Complexes with Sterically Expansive Ligands Bound to DNA Defects. *Inorg. Chem.* **51**, 12511–12520 (2012).
96. Bodige, S. & MacDonnell, F. M. Synthesis of free and ruthenium coordinated 5,6-diamino-1,10-phenanthroline. *Tetrahedron Lett.* **38**, 8159–8160 (1997).
97. Calderazzo, F., Marchetti, F. & Passarelli, V. Co-ordination properties of 1,10-phenanthroline-5,6-dione towards group 4 and 5 metals in low and high oxidation states. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 4389–4396 (1999).
98. Je Dickeson, L. A. S. Derivatives of 1,10-Phenanthroline-5,6-quinone. *Aust. J. Chem.* **23**, 1023 (1970).
99. Smith, G. F. & Cagle, F. W. The improved synthesis of 5-nitro-1,10-phenanthroline. *J. Org. Chem.* **12**, 781–784 (1947).
100. Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E. & Launay, J. P. Mononuclear and Binuclear Tetrapyrrodo[3,2-*a*:2',3'-*c*:3'',2''-*A*:2''',3'''-*j*] phenazine (tpphz) Ruthenium and Osmium Complexes. *Inorg. Chem.*

- 35**, 2937–2944 (1996).
101. McKeon, J. E. & Fitton, P. The palladium (II) catalyzed vinyl interchange reaction-II. *Tetrahedron* **28**, 233–238 (1972).
 102. Milani, B. *et al.* Bis-Chelated Palladium (II) Complexes with Nitrogen-Donor Chelating Ligands Are Efficient Catalyst Precursors for the CO / Styrene Copolymerization Reaction. *Organometallics* **16**, 5064–5075 (1997).
 103. Ying, C. H., Yan, S. B. & Duan, W. L. 2-Hydroxy-1,10-phenanthroline vs 1,10-Phenanthroline: Significant ligand acceleration effects in the Palladium-Catalyzed Oxidative Heck reaction of arenes. *Org. Lett.* **16**, 500–503 (2014).
 104. Barnard, C. F. J. Palladium-Catalyzed Carbonylation s A Reaction Come of Age. *Organometallics* **27**, 5402–5422 (2008).
 105. Villagra, D., López, R., Moya, S. A., Claver, C. & Bastero, A. Dipyridophenazine as Electronic Tunable Ligands for the Palladium-Catalyzed Synthesis of Polyketones. *Organometallics* **27**, 1019–1021 (2008).
 106. Bergman, S. D. *et al.* Palladium Complexes Containing Large Fused Aromatic N - N Ligands as Efficient Catalysts for the CO / Styrene Copolymerization. *Organometallics* **25**, 6014–6018 (2006).
 107. Beller, M., Wu, X., Activation, C. & Bonds, C. *Transition Metal Catalyzed Carbonylation Reactions*. (Springer, Berlin, Heidelberg, 2013). doi:<https://doi.org/10.1007/978-3-642-39016-6>
 108. Gadge, S. T. & Bhanage, B. M. Recent developments in palladium catalysed carbonylation reactions. *RSC Adv.* **4**, 10367–10389 (2014).
 109. Wu, X. *et al.* Transition-Metal-Catalyzed Carbonylation Reactions of Olefins and Alkynes: A Personal Account. *Acc. Chem. Res.* **47**, 1041–1053 (2014).
 110. Gabriele, B., Salerno, G. & Costa, M. *Oxidative Carbonylations*. **18**, (2006).
 111. Liu, Q., Zhang, H. & Lei, A. Oxidative carbonylation reactions: Organometallic compounds (R-M) or hydrocarbons (R-H) as nucleophiles. *Angew. Chemie Int. Ed.* **50**, 10788–10799 (2011).
 112. Wu, X., Neumann, H. & Beller, M. Palladium-Catalyzed Oxidative Carbonylation Reactions. *ChemSusChem* **6**, 229–241 (2013).
 113. Beller, M., Wu, X.-F., Beller, M. & Wu, X.-F. Oxidative Carbonylation Reactions. in *Transition Metal Catalyzed Carbonylation Reactions* 147–166 (2013). doi:10.1007/978-3-642-39016-6
 114. Quintero-Duque, S., Dyballa, K. M. & Fleischer, I. Metal-catalyzed carbonylation of alkynes: Key aspects and recent development. *Tetrahedron Lett.* **56**, 2634–2650 (2015).
 115. Arcadi, A. *et al.* The palladium-tributylammonium formate reagent in the stereoselective hydrogenation, and stereo- and regioselective hydroarylation Cl= alkyl 4-hydroxy-Z-alkynoates: A route to substituted butenolide. *Tetrahedron* **44**, 481–490 (1988).
 116. Chung, Y. K. & Fu, G. C. Phosphine-Catalyzed Enantioselective Synthesis of Oxygen Heterocycles. *Angew. Chemie Int. Ed.* **48**, 2225–2227 (2009).

117. Yasuhara, Y., Nishimura, T. & Hayashi, T. Rhodium-catalyzed aryl- and alkylation – oligomerization of alkynoates with organoboron reagents giving salicylates w. *Chem. Commun* **46**, 2130–2132 (2010).
118. Tsuji, J., Takahashi, M. & Takahashi, T. Facile synthesis of acetylenecarboxylates by the oxidative carbonylation of terminal acetylenes catalyzed by PdCl₂ under mild conditions. *Tetrahedron Lett.* **21**, 849–850 (1980).
119. J. E. Baeckvall, A. K. Awasthi, and Z. D. R. Biomimetic Aerobic 1,4-Oxidation of 1,3-Dienes Catalyzed by Cobalt Tetraphenylporphyrin-Hydroquinone-Palladium (II). An Example of Triple Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 4750–4752 (1987).
120. Sakurai, Y., Sakaguchi, S. & Ishii, Y. Carbonylation of terminal alkynes using a multicatalytic system, Pd(II)/chlorohydroquinone/NPMoV, under carbon monoxide and dioxygen. *Tetrahedron Lett.* **40**, 1701–1704 (1999).
121. Izawa, Y., Shimizu, I. & Yamamoto, A. Palladium-catalyzed oxidative carbonylation of 1-alkynes into 2-alkynoates with molecular oxygen as oxidant. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 2033–2045 (2004).
122. Gadge, S. T. & Bhanage, B. M. Synthesis of α,β -alkynyl esters and unsymmetrical maleate esters catalyzed by Pd/C; An efficient phosphine-free catalytic system for oxidative alkoxy carbonylation of terminal alkynes. *Synlett.* **24**, 981–986 (2013).
123. Beltrani, M. *et al.* Oxidative Alkoxy carbonylation of Alkynes by Means of Aryl α -Diimine Palladium (II) Complexes as Catalysts. *Adv. Synth. Catal.* **358**, 3244–3253 (2016).
124. Cao, Q., Hughes, N. L. & Muldoon, M. J. Synthesis of 2-Alkynoates by Palladium(II)-Catalyzed Oxidative Carbonylation of Terminal Alkynes and Alcohols. *Chem. Eur. J.* **22**, 11982–11985 (2016).
125. Zhu, F. & Wu, X. F. Selectivity Controlled Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Propiolates and Chromenones from Phenols and Alkynes. *Org. Lett.* **20**, 3422–3425 (2018).
126. McDonald, I. M. *et al.* Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters Discovery of a novel series of quinolone $\alpha 7$ nicotinic acetylcholine receptor agonists. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **23**, 1684–1688 (2013).
127. Peng, H. & Liu, G. Palladium-Catalyzed Tandem Fluorination and Cyclization of Enynes. *Org. Lett.* **13**, 772–775 (2011).
128. Gabriele, B., Salerno, G., Veltri, L. & Costa, M. Synthesis of 2-ynamides by direct palladium-catalyzed oxidative aminocarbonylation of alk-1-yne. *J. Organomet. Chem.* **622**, 84–88 (2001).
129. Gadge, S. T., Khedkar, M. V., Satish R. Lanke & Bhanage, B. M. Oxidative Aminocarbonylation of Terminal Alkynes for the Synthesis of Alk-2-ynamides by Using Palladium-on-Carbon as Catalyst. *Adv. Synth. Catal.* **354**, 2049–2056 (2012).
130. Mane, R. S. & Bhanage, B. M. Palladium-Catalyzed Oxidative N - Dealkylation/Carbonylation of Tertiary Amines with Alkynes to α,β -Alkynylamides. *J. Org. Chem.* **81**, 4974–4980 (2016).
131. Zhang, C., Liu, J. & Xia, C. Palladium–N-heterocyclic carbene (NHC)- catalyzed synthesis of 2-

- ynamides via oxidative aminocarbonylation of alkynes with amines. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 4750–4754 (2015).
132. Hughes, N. L., Brown, C. L., Irwin, A. A., Cao, Q. & Muldoon, M. J. Palladium (II)-Catalysed Aminocarbonylation of Terminal Alkynes for the Synthesis of 2-Ynamides : Addressing the Challenges of Solvents and Gas Mixtures. *ChemSusChem* **10**, 675–680 (2017).
 133. Xu, J. & Wu, X. Palladium-Catalyzed Carbonylative Cyclization of Terminal Alkynes and Anilines to 3-Substituted Maleimides. *Adv. Synth. Catal.* **360**, 3376–3380 (2018).
 134. Yang, J., Liu, J., Jackstell, R. & Beller, M. Palladium-catalyzed aerobic oxidative carbonylation of alkynes with amines: a general access to substituted maleimides. *Chem. Commun.* **54**, 10710–10713 (2018).
 135. Foxon, S. P. *et al.* Synthesis, characterization, and DNA binding properties of ruthenium(II) complexes containing the redox active ligand benzo[*i*]dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine-11,16-quinone. *Inorg. Chem.* **51**, 463–471 (2012).
 136. Milani, B. *et al.* Synthesis and characterization of monochelated carboxylatopalladium(II) complexes with nitrogen-donor chelating ligands. Crystal structures of diacetato(1,10-phenanthroline)- and diacetato(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)-palladium(II). *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 1903–1911 (1994). doi:10.1039/DT9940001903
 137. Marcano, D. C. *et al.* Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* **4**, 4806–4814 (2010).
 138. Sabater, S., Mata, J. A. & Peris, E. Catalyst enhancement and recyclability by immobilization of metal complexes onto graphene surface by noncovalent interactions. *ACS Catal.* **4**, 2038–2047 (2014).
 139. Lifshin, E. *X-ray Characterization of Materials*. (Wiley, 2008).
 140. Selbin, J. & Gutierrez, M. A. Cyclometallation. II. ¹H NMR studies of palladium(II) and rhodium(III) mixed ligand complexes. *J. Organomet. Chem.* **214**, 253–259 (1981).
 141. Peng, Y., Niu, Z., Huang, W., Chen, S. & Li, Z. Surface-enhanced Raman scattering studies of 1,10-phenanthroline adsorption and its surface complexes on a gold electrode. *J. Phys. Chem. B* **109**, 10880–10885 (2005).
 142. Muniz-Miranda, M., Pergolese, B., Muniz-Miranda, F. & Caporali, S. SERS effect from Pd surfaces coated with thin films of Ag colloidal nanoparticles. *J. Alloys Compd.* **615**, S357–S360 (2015).
 143. Chen, W., Turro, C., Friedman, L. A., Barton, J. K. & Turro, N. J. Resonance Raman investigation of Ru(phen)₂(dppz)²⁺ and related complexes in water and in the presence of DNA. *J. Phys. Chem. B* **101**, 6995–7000 (1997).
 144. Kessler, R. J., Fisher, M. R. & Tripathi, G. N. R. Triplet state (T1) resonance Raman spectroscopy of phenazine and acridine. *Chem. Phys. Lett.* **112**, 575–579 (1984).
 145. Aguirre, P. *et al.* Synthesis of ruthenium complexes with carbonyl and polypyridyl ligands derived from dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine: Application to the water gas shift reaction. *Appl. Organomet. Chem.* **17**, 36–41 (2003).

146. Krishnan, K. & Plane, R. A. Raman and infrared spectra of o-phenanthroline and its complexes with Zn(II) and Hg(II). *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **25**, 831–837 (1969).
147. Durig, J. R., Layton, R., Sink, D. W. & Mitchell, B. R. Far infrared spectra of palladium compounds-I. The influence of ligands upon the palladium chloride stretching frequency. *Spectrochim. Acta* **21**, 1367–1378 (1965).
148. Soptrajanova, L. & Soptrajanov, B. Vibrational studies of palladium(II) acetate compounds ii. infrared spectra of the diethylamine adduct of palladium(II) acetate. *Spectrosc. Lett.* **25**, 1141–1151 (1992).
149. Funston, A. M. *et al.* Dipyrrophenazine complexes of cobalt(III): DNA photocleavage and photobiology. *Aust. J. Chem.* **58**, 206–212 (2005).
150. Foxon, S. P. *et al.* Photophysical properties and singlet oxygen production by ruthenium(ii) complexes of benzo[i]dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine: spectroscopic and TD-DFT study. *J. Phys. Chem. A* **113**, 12754–12762 (2009).
151. Waterland, M. R. & Gordon, K. C. Electronic absorption, resonance Raman and excited-state resonance Raman spectroscopy of rhenium(I) and copper(I) complexes, with substituted dipyrro[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine ligands, and their electron reduced products. *J. Raman Spectrosc.* **31**, 243–253 (2000).
152. Stoeffler, H. D., Thorntor, N. B., Temkin, S. L. & Schanze, K. S. Unusual Photophysics of a Rhenium(I) Dipyrrophenazine Complex in Homogenous Solution and Bound to DNA. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 7119–7128 (1995).
153. Dimiev, A. M. & Tour, J. M. Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano* **8**, 3060–3068 (2014).
154. Koch, K. R. & Krause, P. F. Oxidation by Mn₂O₇: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide. *J. Chem. Educ.* **59**, 973–974 (1982).
155. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **473**, 51–87 (2009).
156. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **143**, 47–57 (2007).
157. Pham, V. H. *et al.* One-step synthesis of superior dispersion of chemically converted graphene in organic solvents. *Chem. Commun.* **46**, 4375–4377 (2010).
158. Mathkar, A. *et al.* Controlled, stepwise reduction and band gap manipulation of graphene oxide. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 986–991 (2012).
159. Al-Gaashani, R., Najjar, A., Zakaria, Y., Mansour, S. & Atieh, M. A. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceram. Int.* **45**, 14439–14448 (2019).
160. Çiplak, Z., Yildiz, N. & Çalimli, A. Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods. *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures* **23**, 361–370 (2015).

161. Basiuk, E. V. *et al.* Noncovalent functionalization of graphene with a Ni(II) tetraaza[14]annulene complex. *Dalton. Trans.* **43**, 7413–7428 (2014).
162. Salame, I. I. & Badosz, T. J. Surface chemistry of activated carbons: Combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations. *J. Colloid Interface Sci.* **240**, 252–258 (2001).
163. Ren, H. *et al.* Surface functionality analysis by Boehm titration of graphene nanoplatelets functionalized: Via a solvent-free cycloaddition reaction. *Nanoscale Adv.* **1**, 1432–1441 (2019).