



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

NUEVOS MATERIALES MOLECULARES CON BASE EN  
FULERENOS: SINTESIS Y ESTUDIO DE SUS  
PROPIEDADES ELECTRONICAS Y MAGNETICAS.

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS  
QUIMICA INORGANICA  
P R E S E N T A  
JOSE ANTONIO AZAMAR BARRIOS



FACULTAD DE QUIMICA MEXICO, D. F.

OCTUBRE 2000

283327



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## Agradecimientos

Deseo agradecer ampliamente a mis directores de tesis el Dr. Alain Pénicaud Marsaut del Departamento de Materiales y Mesofases del Centro de Investigación Paul Pascal del CNRS, Universidad de Bordeaux Francia, por su muy valioso apoyo en la dirección y discusión de resultados, y al Dr. Roberto Escudero Derat del Departamento de Estado Sólido y Criogenia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por su motivación y apoyo en la dirección y discusión de resultados, sobre todo en el estudio de propiedades magnéticas de los materiales obtenidos y por facilitarnos el potenciostato-galvanostato que nos permitió desarrollar el capítulo 2.

Así también agradezco al Profesor Hisanori Shinohara y al Dr. T. John S. Dennis del Departamento de Química de la Universidad de Nagoya, Japón, por la aportación de seis isómeros purificados de  $C_{84}$  y del Fulereo  $C_{86}$  que nos llevó a desarrollar el capítulo 3, y por la discusión de algunos resultados.

Agradezco también al Profesor Gustavo E. Scuseria y a Shaumo Sadhukan del Departamento de Química e Instituto de Cuántica Rice, Universidad Rice, Houston, TX, USA, por los cálculos teóricos (DFT) y discusión de algunos resultados que nos indujeron a probar de manera importante el método de identificación de fulerenos superiores estudiados en el capítulo 3.

Al Dr. *Eduardo Muñoz Picone* del Departamento de Estado Sólido del Instituto de Física de la UNAM, por su valiosa colaboración en el análisis de fulerenos por RPE y discusión de algunos resultados en el capítulo 2.

Al Profesor Claud Coulon del Departamento de Materiales y Mesofases del Centro de Investigación Paul Pascal del CNRS, Universidad de Bordeaux, Francia, por su valiosa colaboración y

discusión de algunos resultados del capítulo 1 y 3.

Al Dr. Juan Luis Peña Chapa del Departamento de Física aplicada del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Unidad Mérida, por haberme invitado a recorrer esta fascinante aventura, y por su apoyo incondicional en el programa de cooperación Franco-Mexicana para llevar a cabo el desarrollo del capítulo 3 y concluir el capítulo 1 en el Centro de Investigación Paul Pascal del CNRS, Universidad de Bordeaux, Francia.

Al Dr. Omar Solorza del Departamento de Química del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, por su valioso apoyo y colaboración en el desarrollo del capítulo 1 y capítulo 2, así como por sus numerosas discusiones.

Debo agradecer también al Sr. David Andrés Pérez técnico del taller de soplado de vidrio del Departamento de Química del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, por su valioso apoyo en la construcción de 8 prototipos de la microcelda electroquímica usada en los capítulos 2 y 3.

Al CONACYT por el apoyo económico otorgado a través del Proyecto de Investigación No. 211085-5-3495E.

Así también agradezco a la ANUIES-SEP-CONACYT y al Ministerio de Asuntos Extranjeros de la República Francesa, el apoyo otorgado a través del Programa de Cooperación Franco-Mexicana, para llevar a cabo el proyecto relativo a la formación y capacitación para la investigación científica y tecnológica, Ref.: M96E01.

## Resumen

En el presente trabajo se muestra un estudio estructural por rayos-X, de resonancia paramagnética electrónica (RPE) y susceptibilidad magnética de monocristales de sales de  $C_{60}$ . Los monocristales obtenidos por métodos electroquímicos y su análisis químico permitió conocer la estequiometría real de las sales de fórmula general representada por:  $[(C_6H_5)_4P]_2[Ful][X]_x[Cl]_{1-x}$  donde Ful =  $C_{60}$  o  $C_{70}$  y X = Cl, Br o I.

Se discute un método para determinar el modelo estructural de estas sales de fullerenos. El interés particular es mostrar que el fullereno  $C_{70}$  presenta un ángulo de orientación de  $30^\circ$  respecto al eje C de la celda unitaria, los tensores principales de valores correspondientes son  $g_{//} = 2.0162$  y  $g_{\perp} = 2.0008$ .

Se describe el diseño y la caracterización experimental de una microcelda electroquímica para generar radicales libres en atmósfera inerte. Se muestra un estudio electroquímico y de propiedades electrónicas y magnéticas de los fullerenos superiores  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  y  $C_{84}$ .

Se presenta finalmente un estudio sinérgico de seis isómeros de  $C_{84}$ , mostrando una buena concordancia entre las energías obtenidas experimentalmente (electroquímica) y las obtenidas por la teoría de funcionales de densidad (DFT). También se describen los estudios preliminares electroquímicos y de RPE de  $C_{86}$ .

## Abstract

In the present work we show structural study by X-Ray, electronic paramagnetic resonance (EPR) and magnetic susceptibility of  $C_{60}^-$  salt single crystals. The single crystals were obtained by an electrochemical method and its chemical analysis allowed us to determine the real stoichiometry of the salts with a general formula represented by:  $[(C_6H_5)_4P]_2[Full][X]_x[Cl]_{1-x}$  where Ful =  $C_{60}$  or  $C_{70}$  and X = Cl, Br or I.

We also discuss a method to determine the structural model of the fullerenes salts. Of particular interest is to show that fullerene  $C_{70}$  shows an orientation with respect to the C axis of an unitary cell, with its principal values of the corresponding tensors are  $g_{//} = 2.0162$  and  $g_{\perp} = 2.0008$ .

An electrochemical microcell was designed and experimentally characterized to generate free radicals in an inert atmosphere, will be also described. Electrochemical, electronic and magnetic properties of the high-fullerene  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{84}$  and  $C_{86}$  will be shown.

Finally, a synergistic study of six isomers of  $C_{84}$  showed a good concordance in the energy obtained with both experimental (electrochemical) and the theoretical (DFT) data calculated. Preliminary studies of electrochemical and EPR of  $C_{86}$  will be also described.

## Contenido

Agradecimientos	1
Resumen	3
Abstract	4
Antecedentes	9
Capítulo 1. Sales Fulerénicas de Tetrafenilfosfonio	17
1.1. Introducción	17
1.2. Electrocrystalización de las sales $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]_{0.53}[Cl]_{0.47}$ , $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}][I]_{0.8}[Cl]_{0.2}$	20
1.2.1. Electrocrystalización	20
1.3. Composición y estequiometría	24
1.4. Análisis por Rayos-X	26
1.4.1. Análisis estructural	28
1.5. Susceptibilidad magnética de la sal $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]_{0.53}[Cl]_{0.47}$	31
1.5.1. Comportamiento magnético	41
1.5.2. Constante de Curie y sensibilidad al aire	42
1.6. Análisis de la sal $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}][I]_{0.8}[Cl]_{0.2}$ por RPE	44
1.6.1. Análisis de las figuras de rotación	51
1.7. Conclusiones	52

## Capítulo 2. Fullerenos Superiores en Microescala: C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub> y C<sub>84</sub>:

<b>Caracterización Electroquímica y por RPE.</b>	54
2.1. Introducción	54
2.2. Diseño de una microcelda electroquímica para generar radicales libres a partir de microcantidades (< 100 µg) de fullerenos en ausencia de humedad y oxígeno	61
2.2.1. Microcelda electroquímica	61
2.2.2. Electroodos	62
2.3. Propiedades redox de las primeras etapas de reducción de C <sub>60</sub> y C <sub>84</sub>	63
2.4. Generación electroquímica de radicales monoaniónicos C <sub>76</sub> <sup>-</sup> , C <sub>78</sub> <sup>-</sup> y C <sub>84</sub> <sup>-</sup> en los sistemas electrolitos PPnCl-TCE y Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	71
2.5. Resultados y discusión	74
2.6. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) de radicales monoaniónicos C <sub>76</sub> <sup>-</sup> , C <sub>78</sub> <sup>-</sup> y C <sub>84</sub> <sup>-</sup> , en los sistemas electrolitos PPnCl-TCE y Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	76
2.7. Conclusiones	78

### Capítulo 3. Radicales Monoaniónicos de Isómeros de C<sub>84</sub>: D<sub>2</sub>(IV),

D <sub>2d</sub> (II), C <sub>2</sub> (IV), D <sub>2d</sub> (I), Cs(V), D <sub>2</sub> (II). -----	80
3.1. Introducción -----	80
3.2.- Determinación de propiedades redox y generación electroquímica de radicales monoaniónicos de C <sub>84</sub> : D <sub>2</sub> (IV), D <sub>2d</sub> (II), C <sub>2</sub> (IV), D <sub>2d</sub> (I), Cs(V) y D <sub>2</sub> (II), en los sistemas electrolíticos PPNCl-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN y Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> -TCE -----	84
3.2.1. Diseño experimental -----	84
3.2.2. Resultados y discusión -----	89
3.3. Correlación entre el estudio electroquímico y cálculos de energía de orbitales moleculares (OM) por la teoría de funcionales de la densidad DFT de C <sub>84</sub> : D <sub>2</sub> (IV), D <sub>2d</sub> (II), C <sub>2</sub> (IV), D <sub>2d</sub> (I), Cs(V), y D <sub>2</sub> (II) -----	99
3.3.1. Resultados y discusión -----	100
3.4.- Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) de radicales monoaniónicos de C <sub>84</sub> : D <sub>2</sub> (IV), D <sub>2d</sub> (II), C <sub>2</sub> (IV), D <sub>2d</sub> (I), Cs(V) y D <sub>2</sub> (II); en el sistema electrolítico PPNCl-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN -----	107
3.4.1. Resultados y discusión -----	107
3.4.2. Conclusiones -----	127
3.5. Estudios preliminares de C <sub>86</sub> -----	128
3.5.1. Introducción -----	128
3.5.2. Generación de radicales C <sub>86</sub> <sup>-</sup> -----	128
3.5.3. Resultados y discusión -----	129
3.5.4. Estudios de RPE de C <sub>86</sub> <sup>-</sup> -----	129
3.5.5. Conclusiones -----	135

<b>Capítulo 4. Conclusión General y Perspectivas</b>	-----	136
<b>Referencias</b>	-----	138
<b>Anexos</b>	-----	150
Anexo 1. Cálculos electroquímicos	-----	150
Anexo 2. Tabla 1. Isómeros de fulerenos de pentágonos aislados de $C_{60}$ , $C_{70}$ , $C_{76}$ y $C_{78}$		153
Anexo 3. Tabla 2. Isómeros de fulerenos de pentágonos aislados de $C_{84}$	-----	154
Anexo 4. Tabla 3 Parámetros de difracción de Rayos-X de $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]$	-----	156
Anexo 5. Tabla 4 Parámetros de difracción de Rayos-X de $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}][I]$	-----	159
Anexo 6. Tabla 5. Energías de orbitales moleculares	-----	166
Anexo 7. Trabajos publicados en el marco de la tesis	-----	168
7.1. Artículos en revistas internacionales	-----	168
7.2. Presentaciones en congresos nacionales e internacionales	-----	169
7.3. Artículos en preparación	-----	171
Anexo 8. Copias de los trabajos publicados	-----	172

## Antecedentes

El  $C_{60}$  o Bückminsterfulereno, la tercera forma alotrópica del carbono, fue descubierto en 1985[1] cuando un flujo de helio barrió un plasma creado por un láser enfocado sobre una superficie de grafito. El experimento fue diseñado para tratar de entender la química del carbono en estrellas gigantes rojas, sin embargo dio lugar al descubrimiento, en la tierra de los llamados Fullerenos. Esta es una forma nueva alotrópica de la familia de moléculas del carbono puro; con apariencia de estructuras huecas casi esféricas. El Fullereno presenta una elegante simetría. Sus cualidades, tanto físicas como químicas, llaman mucho la atención. Su forma, la de un icosaedro truncado cuya estructura molecular es el patrón básico de los domos geodésicos diseñados por Buckminster Fuller, es la estructura más grande, la más fuerte, la más ligera, la que abarca más espacio interior; y forma el mismo patrón geométrico que el de un balón de futbol "soccer", con 12 pentágonos, 20 hexágonos y 60 vértices.

El hombre ha tenido al grafito y al diamante desde tiempos inmemoriales y ahora al final del siglo XX se ha descubierto una tercera forma del carbono. Asombrosamente, ésta ha estado frente a nosotros todo el tiempo; en el hollín de una flama[2,3], en procesos de combustión, etc. Cómo se forma esta molécula, aún no se sabe mucho todavía. Así, casi todos hemos hecho esta molécula incluyendo a nuestros ancestros y hemos estado junto a ella durante muchas décadas de estudio en procesos de combustión, en la formación de hollín y partículas relacionadas, pero nadie había sido capaz de identificarla hasta que sucedió en 1985 cuando H.W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R.F. Curl y R.E. Smalley, tuvieron la capacidad de visualizarla en una señal de 720 u.a. como la de una estructura con 60 vértices en los cuales ubicarían un átomo de carbono en cada uno de ellos.

El descubrimiento tuvo sus orígenes en la investigación básica en química sintética y dinámica

molecular el cual ha permitido el descubrimiento de moléculas de cadenas muy largas de carbono en el espacio interestelar. Estos trabajos permitieron naturalmente unir estudios con la química de alta temperatura en estrellas, en los cuales no se contemplaba la existencia de  $C_{60}$ .

En 1990 se desarrolló un método para producir grandes cantidades (del orden de 1 gramo) de fulereno por evaporación de grafito en un horno de arco eléctrico en atmósfera de helio<sup>[4]</sup>, el hollín resultante y removido de la cámara fue disuelto en benceno o tolueno y por repetida cromatografía de columna lograron separar primeramente  $C_{60}$  acompañado de  $C_{70}$  (Fig. 1) y otras impurezas.

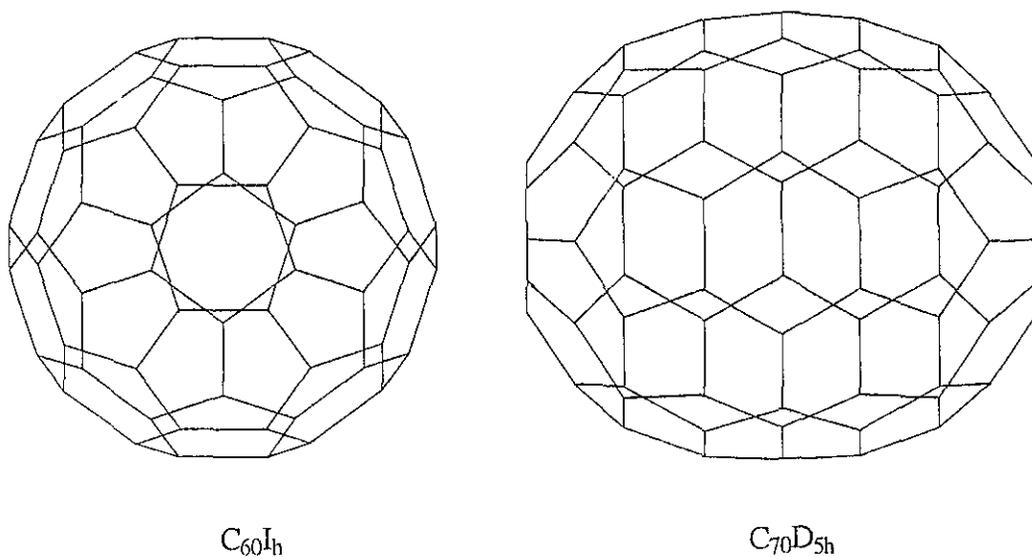


Figura 1.1. Buckminsterfulereno o  $C_{60}$  y  $C_{70}$ .

Posteriormente por separación cromatográfica de las impurezas, se obtuvieron moléculas más grandes como  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  y  $C_{84}$  <sup>[5,6]</sup> (Cap.2) que motivaron a nuevos estudios básicos y permitió el desarrollo de nuevos métodos de separación, fue así como se logró separar a los isómeros puros

de  $C_{78}$ :  $C_{2v}(I)$ ,  $C_{2v}(II)$  y  $D_3$  [7]; los isómeros mayoritarios de  $C_{84}$ :  $D_2(IV)$  y  $D_{2d}(II)$  [8] y los minoritarios  $C_{84}$ :  $D_{2d}(I)$ ,  $D_2(II)$ ,  $C_2(IV)$  y  $C_s(V)$  [9].

Otros de los descubrimientos<sup>[10]</sup> también muy interesantes encontrados en las cenizas sobre los electrodos de grafito desechados de la producción de fulerenos, son las agujas de carbón, compuestos de tubos enredados muy delgados. Dentro de cada capa enrollada, las moléculas de carbono están arregladas en estructura helicoidal. Estos tubos de fullereno pueden poseer una asombrosa mezcla de propiedades incluyendo una gran resistencia, que va más allá de la dureza de la fibra de carbono que es la más fuerte conocida.

Ahora se cuenta con un material que por sus implicaciones en química, física y en ciencia de materiales, promete aplicaciones interesantes; experimenta numerosas reacciones sintéticas características y acepta y dona electrones sugiriendo aplicaciones en baterías [11], muestra derivados que prometen actividad farmacológica como la inhibición del virus HIV [12], forma compuestos superconductores [13], muestra comportamiento óptico novedoso [14], y algunos complejos muestran propiedades ferromagnéticas [15]. Los desarrollos de materiales han permitido nuevos tipos de fibras de carbono de 100 a 1000 veces más pequeñas y significativamente más fuertes que las usadas en este momento. El descubrimiento ha revolucionado completamente nuestro conocimiento en la misma ciencia de materiales del carbono y aparentemente estamos a la mesa de una tecnología de ingeniería de nanoescala la cual puede crear una arquitectura usando unidades atómicas que permitan desarrollar dispositivos a escala molecular.

Se sabe desde los orígenes de los fulerenos que estas moléculas tienen una gran afinidad electrónica y capacidad de aceptar electrones en estado gaseoso [16], el  $C_{60}$  y  $C_{70}$  están entre las pocas moléculas que pueden enlazar dos electrones en fase gaseosa [17].

Un gran número de investigadores [18-23] se interesaron en estudiar los fulerenos en estado líquido, para conocer sus propiedades electroquímicas, así Echegoyen y colaboradores en 1992 [24] determinaron experimentalmente la presencia de seis ondas de reducción reversibles (Fig. 1.2) comprobando las predicciones teóricas[25-28] de que el LUMO de  $C_{60}$  debería ser capaz de aceptar al menos seis electrones, los potenciales  $E_{1/2}$  obtenidos a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  relativo a  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  son  $-0.97$ ,  $-1.34$ ,  $-1.78$ ,  $-2.21$ ,  $-2.70$  y  $-3.07$  V. En el diagrama de orbitales moleculares (MO) del  $C_{60}$ , el nivel de reducción  $C_{60}^{6-}$  corresponde al llenado completo del nivel  $t_{1u} 6^{-}$  (Fig. 1.3). En otro experimento usando intercalación de litio dentro de  $C_{60}$ , encontraron evidencias de especies más altamente reducidas, lo cual implicaría al siguiente conjunto de niveles triplemente degenerados en el diagrama MO nivel  $t_{1g}$  [29], abriendo las puertas para la preparación de nuevos materiales.

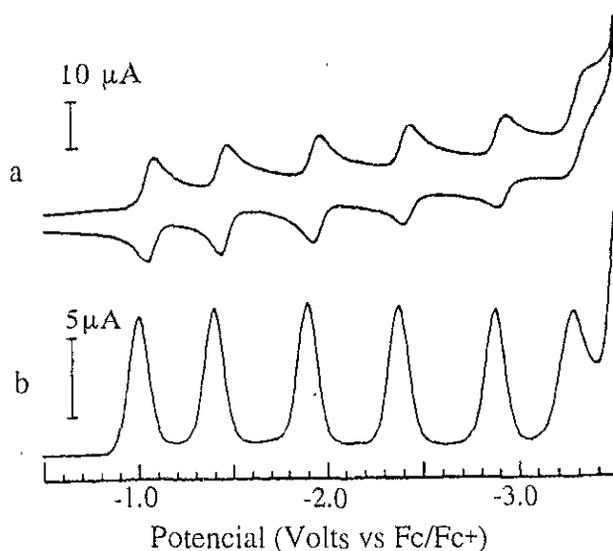


Figura 1.2. Reducción reversible de  $C_{60}$  por (a) voltamperometría cíclica y (b) diferencial de pulso[24].

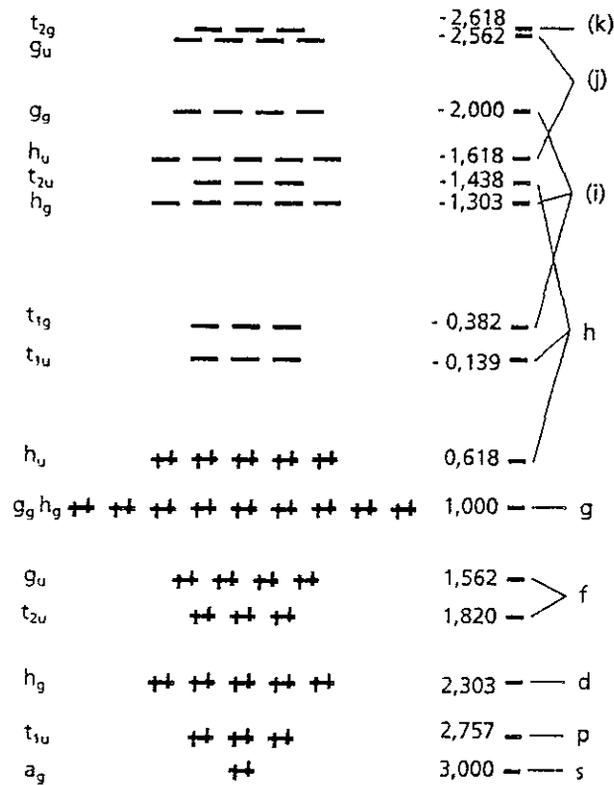


Figura 1.3. Niveles de energía de orbitales moleculares de Hückel de  $C_{60}$ <sup>[30]</sup>.

En el estado sólido la intercalación en películas, en polvos y cristales con dopantes metálicos alcalinos (A) han inducido la formación de nuevas fases, las cuales pueden ser aislantes, conductores y superconductores dependiendo del llenado del nivel  $t_{1u}$  y el tamaño del dopante [25-35]. Por ejemplo, las fases  $A_3C_{60}$  con  $A = K, Rb, Ce$  son superconductoras mientras que los compuestos  $A_6C_{60}$  son aislantes. Así, cuando los niveles  $t_{1u}$  están semi-llenos ( $C_{60}^{3-}$ ), los compuestos son metales tridimensionales, pero tienden a ser aislantes cuando este nivel se llena completamente ( $C_{60}^{6-}$ ). Fischer en 1992 [38] mostró que los metales alcalinos pequeños son capaces de producir fases  $A_xC_{60}$  con  $x > 6$ .

El  $C_{60}$  sólido, en experimentos de impurificación controlada con metales alcalinos térreos (At) [41-43] y el  $Ca_5C_{60}$  mostraron ser superconductores [43]. La naturaleza de la impurificación con alcalinos térreos no es tan clara como para los metales alcalinos. Los compuestos de metales alcalinos aparentemente pueden transferir la carga completamente al menos hasta el estado de reducción  $C_{60}^{6-}$  ( $A_6C_{60}$ ) y existir como fases discretas. Sin embargo, los alcalinos térreos forman soluciones sólidas y el grado de transferencia de carga es menos segura. Estudios teóricos[38], de fotoemisión [41, 42] y de transporte[41] en compuestos con mayor estado de reducción que  $At_3C_{60}$ , (At = Alcalino térreo) mostraron un alto grado de transferencia electrónica. Estas fases correspondieron bastante bien a  $C_{60}^{6-}$ . Después de este nivel, el “dopamiento” posterior, aparentemente ocupa el nivel  $t_{1g}$ , pero el grado de transferencia de carga es incierto para composiciones en este intervalo. Para  $At_xC_{60}$  en composiciones con  $x > 3$ , los estudios de fotoemisión mostraron hibridación entre la valencia de niveles-s del alcalino térreo y los niveles  $t_{1g}$  del  $C_{60}$ .

Wudl y colaboradores [43] han reportado la preparación y caracterización de un compuesto sólido molecular orgánico de fórmula  $C_{60}TDAE$  (TDAE = Tetrakis(dimetilamino)etileno); este compuesto mostró ser un ferromán orgánico con una temperatura de Curie del orden de 16 K; bastante mas alta que cualquier otro ferromagneto molecular reportado, basado estrictamente en los elementos de la primera fila de la tabla periódica. Sin embargo,  $C_{70}TDAE$  no muestra ninguna transición hacia un estado ferromagnético.

También se ha obtenido la sal  $Na_xC_{60}(THF)_y$  (THF = Tetrahidrofurano) con comportamiento metálico entre los nuevos materiales sintetizados por métodos electroquímicos, la cual es inestable en la atmósfera y se examinaron fotografías de Rayos-X de monocristales en tubo capilar de vidrio

sellado mostrando una celda unitaria hexagonal. Las constantes de red determinadas en un difractor de cuatro círculos son:  $a = 15.331(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.965(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 2028(1) \text{ \AA}^3$ [44].

A pesar de la obtención de muchos materiales nuevos con propiedades interesantes, había hasta el inicio de este trabajo y sigue habiendo, muy pocos reportes de síntesis de sales monocristalinas. Sin embargo, existe un interés muy grande en la preparación de monocristales, dado que permiten la obtención de su estructura a nivel atómico y por supuesto son útiles para un estudio más detallado de sus propiedades físicas, como la conductividad eléctrica, magnetismo, óptica no lineal, etc.

Por la información obtenida hasta este momento, nos damos cuenta que contamos con una materia prima. el  $C_{60}$  y su familia; los fulerenos superiores incluyendo sus isómeros, con gran potencial tanto en propiedades físicas como químicas. Al respecto se ha experimentado todavía muy poco y existe un campo muy amplio para la investigación de estos nuevos materiales y además contamos con las herramientas para su identificación y caracterización. Así que, podemos preparar algunos materiales con propiedades físicas y químicas con posibilidad de aplicaciones y estudiar nuevos procesos fisico-químico que puedan surgir.

Desde el nacimiento de los fulerenos, las separaciones han sido por cromatografía de columna y cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC)[5,7]. Se han identificado con métodos espectrométricos y principalmente con resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN) [6, 45]. Últimamente por RMN de  $^3\text{He}$ [46], en soluciones del orden de  $10^{-2}$  M.

Así mismo, hemos iniciado el estudio de los fulerenos  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  y  $C_{84}$ , particularmente, sus propiedades de oxidoreducción-RPE. Lo cual nos ha llevado a desarrollar un método de

preparación e identificación de fulerenos superiores, con requerimientos de pequeñísimas cantidades de material del orden de 20 a 40  $\mu\text{g}$  disuelto en 0.2 ml de disolvente ( $1$  a  $2 \times 10^{-4}$  M) que comprende la generación de radicales y su análisis por resonancia paramagnética electrónica (RPE). Esto ha sentado las bases para el estudio y conocimiento de las propiedades electroquímicas y electrónicas de seis isómeros del fulereno  $\text{C}_{84}$ .

El presente trabajo de investigación está contenido en tres capítulos: en el primero se describe la preparación de las sales  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{C}_{60}][\text{Br}]_{0.53}[\text{Cl}]_{0.47}$  y  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{C}_{70}][\text{I}]_{0.8}[\text{Cl}]_{0.2}$ , la caracterización por Rayos-X, por Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) y para la sal de tetrafenil fosfonio bromuro- $\text{C}_{60}$ , también hemos realizado el estudio de las propiedades magnéticas. En el segundo capítulo se describe el diseño y caracterización de una microcelda electroquímica, el estudio electroquímico de oxidoreducción y de generación de radicales en microcantidades de  $\text{C}_{76}$ ,  $\text{C}_{78}$  y  $\text{C}_{84}$ , particularmente en los sistemas electrolíticos  $\text{PPNCl}/\text{C}_6\text{H}_5\text{-CN}$  y  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6\text{-TCE}$ , para un estudio de RPE. En el tercer capítulo se describe el estudio electroquímico de oxidoreducción y de generación de radicales en microcantidades de los isómeros de  $\text{C}_{84}$ :  $\text{D}_{2d}(\text{I})$ ,  $\text{D}_2(\text{II})$ ,  $\text{C}_2(\text{IV})$ ,  $\text{C}_s(\text{V})$ ,  $\text{D}_2(\text{IV})$ ,  $\text{D}_{2d}(\text{II})$ , en particular, en los sistemas electrolíticos  $\text{PPNCl}/\text{C}_6\text{H}_5\text{-CN}$  y  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6\text{-TCE}$ . También hemos estudiado su RPE y realizado estudios teóricos que nos han permitido establecer un método de identificación. Al final, en el Capítulo Cuarto se presentan las conclusiones de este estudio y las posibilidades futuras en esta interesante nueva rama de la fisicoquímica de los fulerenos.

## Capítulo 1. Sales Fullerénicas de Tetrafenilfosfonio

### 1.1. Introducción

La técnica de electrocristalización es una herramienta ampliamente desarrollada; versátil para ensamble de iones moleculares dentro de monocristales de alta calidad, que puede proporcionar materiales con propiedades físicas como magnética, conductividad o superconductividad. Hemos seleccionado esta técnica para la preparación de compuestos moleculares ordenados por compatibilidad electroquímica de radicales aniónicos de fulerenos con radicales catiónicos.

El primer sólido molecular cristalino obtenido por experimentos electroquímicos, se realizó en 1971 [47]. Se reportó que la oxidación galvanostática de arenos como perileno, pireno o azuleno en solución de THF conteniendo como electrolito de soporte perclorato de tetrabutil amonio ( $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NClO}_4$  ó  $n\text{-Bu}_4\text{-NClO}_4$ ), produciendo monocristales negros en el ánodo, mostrando ser, por análisis elemental y determinación estructural por Rayos-X, una sal de  $(\text{Ar})_2\text{ClO}_4$  2:1. Estas fueron las bases para el desarrollo futuro de esta técnica. Posteriormente, a partir de reacciones químicas redox en tetrathiafulvaleno (TTF), la cual es “una olefina rica en electrones” [50,51], con el aceptor de electrones tetracianoquinodimetano (TCNQ) [52,53] dió lugar a la obtención de la sal de transferencia de carga TTF-TCNQ mostrando conductividad tipo metálica [48,49]. Esto produjo un nuevo impulso en el campo de los conductores orgánicos y condujo a la síntesis de un gran número de nuevas moléculas donadoras basadas en tetrathiafulvaleno [54,55].

La electrocristalización de tetrametiltetraselenofulvaleno (TMTSF) en presencia de  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  o  $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$  ha producido cristales de algunos centímetros de largo de las sales de Bechgaard. Un ejemplo típico es la serie prototípica de metales orgánicos y superconductores  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  de

cadena simple unidimensional<sup>[56,57]</sup>. Estos cristales han proporcionado una física rica de baja dimensionalidad, en donde las interacciones electrónicas son relativamente débiles entre los radicales catiónicos moleculares. En el estado sólido conducen a excitaciones de baja energía colectiva, proporcionando un estado electrónico llamado un líquido Luttinger, el cual es un tema de interés actual<sup>[58]</sup>.

En la búsqueda de nuevos materiales a base de fulerenos, Wudl y colaboradores <sup>[59]</sup> lograron sintetizar por métodos electroquímicos la primera sal microcristalina con propiedades semiconductoras. No se tenía una seguridad en la estequiometría de esta sal ya que sus datos experimentales de magnetismo no concordaron con los resultados de análisis elemental. Ellos encontraron un valor de la constante de Curie  $C = 0.5 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , lo que indica un exceso de espines, físicamente no explicable.

Posteriormente, también por electrocristalización se obtuvieron monocristales de este compuesto, con yodo ( $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_4]_2[\text{C}_{60}][\text{I}]_x$  ( $0 < x < 1$ )). Los estudios de susceptibilidad magnética no mostraron un comportamiento tipo Curie-Weiss, a pesar de los radicales de  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  completamente aislados en la estructura cristalográfica. La estructura analizada por Rayos-X, y análisis elemental mostraron una deficiencia de yodo ( $x = 0.15$ )<sup>[60]</sup>.

En los trabajos de Penicaud y colaboradores<sup>[60,62]</sup> se estudiaron la serie de sales  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_4]_2[\text{ful}][\text{X}]$ , (ful =  $\text{C}_{60}$  o  $\text{C}_{70}$  X = Cl, Br o I). La razón de estos estudios es que pueden servir como excelentes modelos para estudiar la dinámica de espines como interacciones de acoplamiento en el cristal, la definición de los estados de espín y la dinámica molecular de aniones monoradicales fullerénicos en estado sólido. Lo anterior es debido al hecho de que en su estructura

crystalina, los radicales fullerénicos quedan aislados uno del otro según puede observarse en la figura 1.7, se puede ver también que la distancia aproximada de centro a centro entre moléculas de fullereno es del orden de 12 Å (parámetro  $a$ ) a temperatura ambiente, se pueden estudiar también sus propiedades físicas y conocer su estructura electrónica. Las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable en éstos sistemas magnéticamente diluidos con  $S = 1/2$  tienen un comportamiento de tipo Curie-Weiss.

Algunas de las motivaciones que nos llevaron a continuar el estudio de las sales del tipo  $[(C_6H_5P)_4]_2[Ful][X]$  Ful =  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  X = I, Br, Cl, fue que a pesar de varios trabajos que ya se habían publicado sobre este tema<sup>[60-63]</sup>, quedaban dudas en el entendimiento de sus propiedades físicas. En particular, era necesario conocer con exactitud:

- i). La estequiometría de las sales,
- ii). La respuesta a la susceptibilidad magnética
- iii). Las propiedades de RPE en un monocristal en función de la temperatura.

Por estas razones, decidimos preparar sales de  $[Ful][(C_6H_5)_4P]_2[X]$  (Ful =  $C_{60}$  y  $C_{70}$ , X = Cl, Br, I) y estudiar sus propiedades físicas. Las combinaciones químicas que dieron los mejores cristales fueron:  $C_{60}/Br^-$  y  $C_{70}/I^-$ , por lo que se presenta a continuación el estudio de las dos sales  $[C_{60}][(C_6H_5)_4P]_2[Br]$ ,  $[C_{70}][(C_6H_5)_4P]_2[I]$ .

Se puede decir hoy en día que, con el trabajo presentado en este capítulo, en relación al análisis total de las sales  $[(C_6H_5P)_4]_2[C_{60}][I,Br,Cl]$ ,  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}][I]$ , se mostró que todas ellas tienen la misma estequiometría con la presencia de cloro y son isoestructurales; los estudios de susceptibilidad magnética en polvo de diferentes tiempos de preparación, proporcionaron

diferentes constantes de Curie (más bajo que el esperado) en comparación con los análisis de cristales, por Rayos-X y RPE que permanecieron sin cambio.

Los estudios de las propiedades físicas y la estequiometría de estas sales proporcionaron resultados satisfactorios que respondieron las dudas mostradas por estas sales.

## 1.2. Electrocrystalización de las sales $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]_{0.53}[Cl]_{0.47}$ , $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}][I]_{0.8}[Cl]_{0.2}$ .

### 1.2.1. Electrocrystalización

La electrocrystalización es la técnica fundamental para la preparación de los monocristales usados en estos estudios, considero conveniente hacer una breve introducción al tema mostrando las ideas básicas asociadas con el experimento.

El método de electrocrystalización requiere una especie electroactiva neutra o cargada, cuya electrooxidación (o reducción) permita la formación de un radical estable. Si el radical generado es soluble puede difundir en la solución. Bajo condiciones favorable de concentración, solvente, temperatura y densidad de corriente, éste precipitará (cristalizará) sobre el electrodo, algunas veces asociado con moléculas neutras y/o contraiones. El uso de una fuente de corriente directa constante y estable permite entregar un número determinado de electrones controlando así la concentración local de especies electroactivas y por lo tanto la velocidad de crecimiento del cristal. Los otros tres parámetros mencionados anteriormente (concentración, solvente y temperatura), esencialmente controlan la solubilidad de la fase cristalina. La combinación apropiada de estos factores, junto con el uso de materiales reaccionantes de alta pureza, determina el curso del experimento de

electrocristalización [64] y la calidad de los cristales obtenidos.

La síntesis de cada una de las dos sales se llevó a cabo por electrocristalización, en una celda-H con llave lateral, con compartimientos anódico y catódico separados por un filtro de vidrio poroso No.4, con dos electrodos de alambre de platino de 2 cm de largo por 1 mm de diámetro, sellado en el extremo de un tubo de vidrio y conectados a una fuente de corriente a través de un alambre de cobre; la celda (Fig.1.4) previamente horneada fue colocada y evacuada en línea de vacío (Fig.3.2).

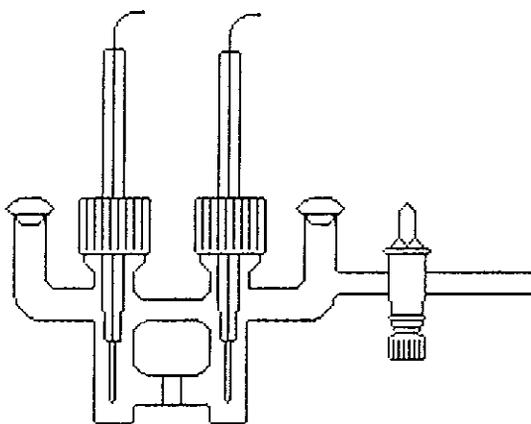


Figura 1.4. Celda para electrocristalización

Las dudas en la estequiometría del yodo y la distribución de carga de las sales de  $C_{60}/I$  y  $C_{70}/I$ , nos llevó a preparar las sales análogas con Br. La figura 5 muestra dos fotografías de los monocristales de alrededor de  $3 \text{ mm}^3$  obtenidos por electrocristalización. Los experimentos se reprodujeron y se pudo observar que para la obtención de monocristales de alta calidad fue importante considerar los factores constantes como el tamaño y geometría de la celda, la fuente de corriente y los electrodos:

así también los factores variables como la corriente (galvanostática y flujo constante), la temperatura, disolventes o mezcla de disolventes y la solubilidad del  $C_{60}$  en un disolvente dado. Es importante hacer notar que si el disolvente no es lo suficientemente polar, la celda no conducirá la corriente eléctrica, pero si el disolvente es suficientemente polar, se observa un oscurecimiento de la solución sin formación de sólido sobre el electrodo. Por lo anterior, es deseable contar con un modelo teórico-experimental que permita preparar monocristales de fulerenos a la medida (con otros cationes), para un objetivo determinado. Para esto es necesario un estudio fisicoquímico fundamental de electrocristalización de sales de fulerenos.

Los disolventes usados,  $CH_2Cl_2$ ,  $C_6H_5CH_3$  fueron grado HPLC (< 0.05 %  $H_2O$ ) y pasados sobre una columna de alúmina, ésta previamente activada a  $400^\circ C$  en vacío dinámico por 24 horas y conservada en argón antes de usarla.

Se disolvieron 20 mg de  $C_{60}$  (MER 99.5%) adicionados en el lado catódico de la celda, 40 mg de la sal  $(C_6H_5)_4PBr$  (Aldrich) se disolvieron en una mezcla de  $CH_2Cl_2/C_6H_5CH_3$  (6 ml /5 ml) desgasificada, ésta se adicionó en los dos compartimientos de la celda en atmósfera de argón. Posteriormente la celda fue conectada a una fuente de corriente eléctrica (CD) a  $1.3 \mu A$ ,  $dI \approx 2 \mu A$   $cm^2$  por 8 días que representa el tiempo necesario para reducir el 70 % del  $C_{60}$  a  $C_{60}^-$  [ANEXO 1]. Se obtuvieron sobre el cátodo monocristales negros brillantes de  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]$  (1) de tamaño del orden de  $3 \text{ mm}^3$ , y placas de hasta  $3 \text{ mm}^2 \times 0.1 \text{ mm}$  (Fig. 1.5). Se obtuvieron monocristales negros brillantes de  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}][I]$  (2) de  $1 \text{ mm}^3$  preparados como la sal (1) excepto que la mezcla tolueno/diclorometano fue en relación 1:1, a una corriente  $3.0 \mu A$  y temperatura controlada de  $40^\circ C$ .

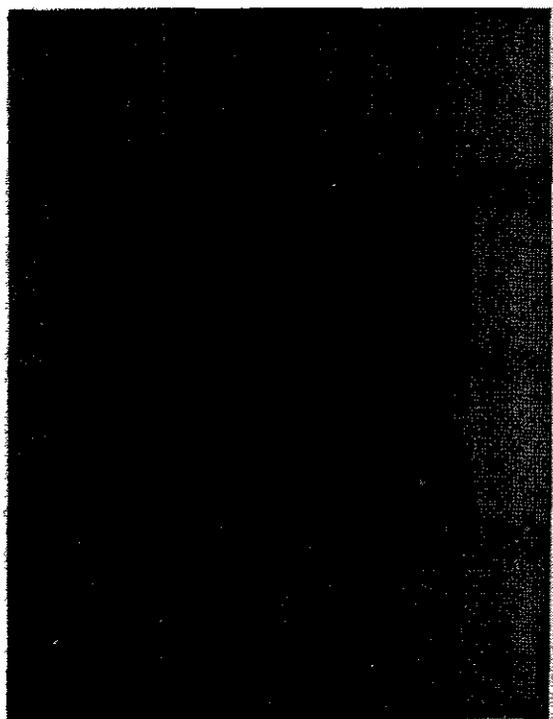
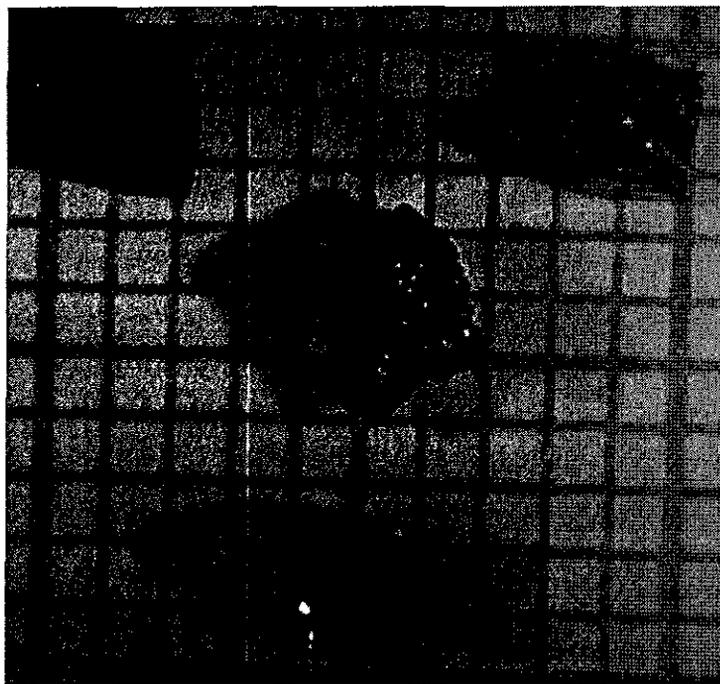


Figura 1.5. Monocristales y placa de  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]$  sobre papel milimétrico.

### 1.3. Composición y estequiometría

En el sistema  $(C_6H_5)_4P^+ X^- C_{60}$  ( $X = Cl, Br$  o  $I$ ), la sal originalmente obtenida por Wudl y colaboradores, fue reportada con la formula:  $[(C_6H_5)_4P]_3[C_{60}][Cl]_2$ <sup>[65]</sup>. Posteriormente, la sal monocristalina obtenida con ioduro fue reportada como  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][I]_x$  ( $x \approx 0.35$ )<sup>[60]</sup>.

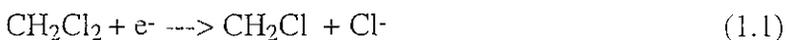
En algunos artículos normalmente no queda totalmente definido si las sales presentan la misma estequiometría o son sistemas diferentes. Cabe enfatizar que este problema de estequiometría o falta de ella implica un serio problema respecto al balance en las cargas.

Sin embargo el análisis elemental de la sal  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]$  (**1**), ha permitido conocer la composición y estequiometría de este halógeno. Se ha encontrado que este es una mezcla de Br y Cl en proporción de 0.53 y 0.47, respectivamente (ver Tabla 1.1). Este análisis fue muy importante porque nos permitió aclarar las dudas referentes a la estequiometría de las sales de esta misma familia; como es el caso de las sales,  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][I]_x$  y  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}][I]$ . Actualmente el análisis elemental, del halógeno de las sales  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][I]_x$ , y  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}][I]$  (**2**) han mostrado también la presencia de Cl (Tabla 1.1), mostrando concordancia con la fórmula general mostrada abajo.

Los análisis mostraron entonces que todas las sales  $(C_6H_5)_4P^+$ /Fulereo/Haluro tienen la misma estequiometría y contienen una mezcla de halógeno con la presencia del anión  $Cl^-$ , por lo que la formulación general se puede escribir como  $[(C_6H_5)_4P]_2[Ful][X]_x[Cl]_{1-x}$  ( $Ful = C_{60}$  o  $C_{70}$   $X = Cl, Br$  o  $I$ ). Esto incluye la primera sal microcristalina, reportada como  $C_{60} \cdot (C_6H_5)_4P^+ \cdot [(C_6H_5)_4PCl]_2$  <sup>[65]</sup>, con el correspondiente error de su análisis elemental, en la

interpretación de los datos magnéticos.

En algunos análisis químicos de elementos, principalmente de halógenos se realizan por titulación química como halógenos totales, por lo que esto condujo a una confusión tanto física como química en las sales del tipo  $[(C_6H_5)_4P]_2[Full][X]$ , ya que estas sales siempre contenían cloro. La fuente del Cl sólo puede ser del diclorometano usado para preparar la celda, en realidad la inestabilidad electroquímica y la descomposición del diclorometano bajo electrólisis se conoce desde 1991 [66], por lo que el Cl encontrado en las sales bromuro y ioduro es debido a una pequeña liberación de Cl<sup>-</sup> del diclorometano, según las reacciones (1.1) y (1.2).



Se puede decir que el concepto de carga parcial en la sal  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][I]_x$  ( $x=0.35$ ) no es válido ya que en el cátodo de la celda se forma  $C_{60}^-$  y  $Cl^-$  que se combinan con  $(C_6H_5)_4P^+$  para generar la sal  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][I]_x[Cl]_{1-x}$  en equilibrio de cargas. Así las sales  $[(C_6H_5)_4P^+]_2[C_{60} \cdot I^-]$  y  $[(C_6H_5)_4P^+]_2[C_{70} \cdot I^-]$  son entonces sales con mezclas de Cl que estabilizan sus cargas.

Tabla 1.1. Análisis elemental de las sales, contenido en %.

Contenido %	$[(C_6H_5)_4P]_2C_{60}Br_{0.53}Cl_{0.47}$		$[(C_6H_5)_4P]_2C_{60}I_{0.23}Cl_{0.77}$		$[(C_6H_5)_4P]_2C_{70}I_{0.8}Cl_{0.2}$	
	observado	teórico	observado	teórico	observado	teórico
C	87.76	87.69	88.84	84.99	85.20	86.08
H	2.82	2.73	2.73	2.64	2.47	2.45
P	4.35	4.19	4.36	4.06	3.90	3.76
Br *	2.84	5.40	-----		-----	
I	-----		1.96	8.31	6.27	7.71
Cl *	1.77		2.20		1.77	

\* Análisis determinados por los laboratorios **Mikroanalytisches Labor Pascher**<sup>(67,68)</sup>. "La determinación de halógenos totales por titulación dió 6.75 % Br. Como la suma de todos elementos fue mas del 100 %, se hizo una determinación por cromatografía iónica. Se encontró el contenido para bromo y cloro mencionado arriba. Para la determinación de C y H, se adicionó  $V_2O_5$  para la combustión"

#### 1.4. Análisis por difracción de Rayos-X

El análisis por difracción de Rayos-X nos permitió determinar las estructuras moleculares de las sales obtenidas, esencial para el conocimiento de sus propiedades físicas. El término estructura se refiere aquí a las posiciones relativas de los componentes de la sal, y por lo tanto una descripción geométrica en términos de longitud de enlace, ángulos y otros parámetros de interés. Estos conocimientos hacen posible la representación real de la estructura química y son importantes para comprender su identidad, estequiometría -la geometría detallada puede ser importante para futuras

:investigaciones de reactividad- enlace, relación estructura-energía, etc.

El análisis de los monocristales  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]_{0.53}[Cl]_{0.47}$ ,  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}][I]_{0.8}[Cl]_{0.2}$  se hicieron en un Difractómetro de cuatro círculos modelo CAD4-Enraf-Nonius, a temperatura ambiente (298 K) y a 123 K. Las estructuras de estos compuestos se describen brevemente para conocer el arreglo de los aniones fullerénicos en estas sales. El análisis de la celda unitaria, permitió obtener los valores correspondientes a un sistema tetragonal, presentados en la Tabla 1.2, como podemos observar los parámetros son comparables. El análisis estructural nos mostró que, a partir de la orientación del  $C_{70}$ , las dos sales son isoestructurales.

Tabla. 1.2. Parámetros obtenidos por difracción de Rayos-X de las sales  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]$   $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}][I]$ .

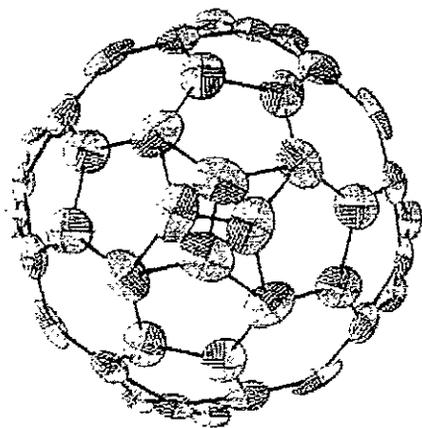
	$[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]$ Temp. 123 K	$[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]$ Temp. ambiente	$[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}][I]$ Temp. ambiente
Formula	$C_{108}H_{40}BrP_2$	$C_{108}H_{40}BrP_2$	$C_{118}H_{40}IP_2$
Masa molecular	1479.4	1479.4	1646.47
Grupo espacial	I4/m	I4/m	P4/nnc
a (Å)	12.4269(8)	12.560(1)	12.682(4)
c (Å)	20.306(2)	20.301(2)	21.661(3)
V (Å <sup>3</sup> )	3135.8(5)	3202.7(6)	3484
Z	2	2	2
$R = \sum ( F_o  -  F_c ) / \sum  F_o $	0.047	0.045	0.075

Tablas de coordenadas atómicas, ángulos, distancias atómicas se muestran en los anexos 4 y 5.

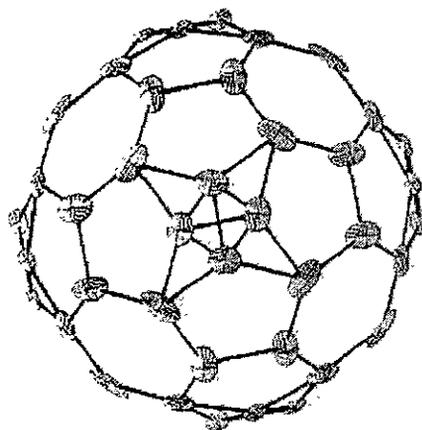
### 1.4.1. Análisis estructural

En este análisis podemos usar la estructura de las sales  $[(C_6H_5)_4P^+]_2[C_{60}^-][Br^-]_x[Cl^-]_{1-x}$  para ilustrar la forma general de la familia. En la Fig. 1.7 se puede observar una vista de la celda unitaria, los aniones  $C_{60}$  están centrados en la cara C  $(1/2, 1/2, 0)$  y el centro del eje c  $(0, 0, 1/2)$ ; los halógenos se encuentran en el origen y centro de la celda unitaria  $(1/2, 1/2, 1/2)$ ; los cationes tetrafenilfosfonio están centrados en  $z = 1/4$  y  $z = 3/4$  en las caras A y B. En ambos casos, los iones haluros definen una pseudo red centrada en las caras con los iones fulleruros ocupando los sitios octahédricos mientras que los iones fosfonio ocupan todos los sitios tetrahédricos. Los siguientes puntos deben notarse:

- i). Cada  $C_{60}$  está rodeado de un pseudo cubo de 8 tetrafenilfosfonio (Figura 1.7) y queda aislado de sus vecinos fullerénicos, la distancia mínima de centro a centro entre dos  $C_{60}$  es de  $12.56 \text{ \AA}$  a temperatura ambiente (parámetro a) mucho mayor que la distancia de van der Waals ( $10 \text{ \AA}$ )<sup>[60]</sup>.
- ii). El  $C_{60}$ , de simetría icosaédrica admite ejes de simetría de orden 2, 3 y 5. Sin embargo, en esta estructura tetragonal, un eje 2 del  $C_{60}$  se encuentra colineal a un eje 4 de la red, conduciendo a un modelo de desorden con dos orientaciones de  $C_{60}$ , de 50 % de factor de ocupación, orientadas a  $90^\circ$  una de la otra (Figura 1.6). Este modelo fue confirmado por estudios de difracción de Rayos X y dispersión difusa <sup>[69]</sup> caracterizando el cristal por técnicas de presección a temperatura ambiente en la cual se obtienen patrones de difracción sin distorsión de planos recíprocos seleccionados.



$C_{60}$ , Temperatura ambiente



$C_{60}$ , 123 K

Figura 1.6.  $C_{60}$ , modelos de desorden con dos orientaciones en  $90^\circ$ .

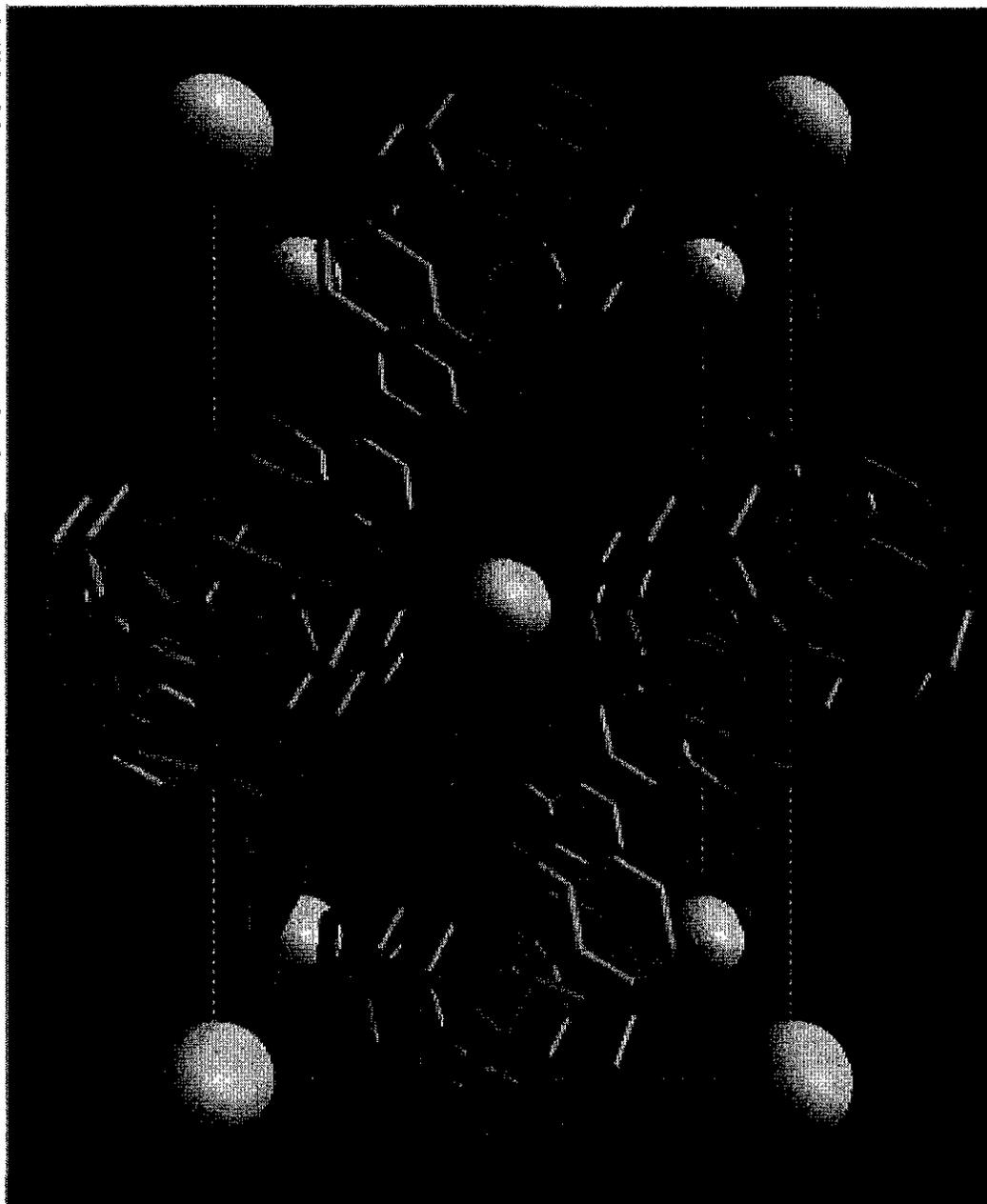


Figura 1.7. Celda unitaria de la sal  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]$

### 1.5. Susceptibilidad magnética de la sal $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]_{0.53}[Cl]_{0.47}$

Las propiedades magnéticas de un material se obtienen en respuesta a un campo magnético  $H$  externo aplicado. La función de respuesta se llama susceptibilidad magnética  $\chi$  y se relaciona con la magnetización  $M$  (momento magnético por unidad de volumen) y  $H$  (intensidad del campo magnético) como  $M = \chi H$ . Esta relación, solamente es válida cuando el campo magnético es muy débil, en fase paramagnética no-ordenada, por arriba de la temperatura de ordenamiento; normalmente la susceptibilidad es referida como susceptibilidad molar  $\chi_M$ .

La susceptibilidad magnética  $\chi$  es la suma algebraica de dos contribuciones asociadas con diferentes fenómenos, así:  $\chi = \chi^D + \chi^P$ ; éstas contribuciones representan la susceptibilidad diamagnética y paramagnética, la primera es negativa y la segunda positiva; cuando  $\chi^D$  es dominante, se dice que la muestra es diamagnética y es repelida por el campo magnético; cuando  $\chi^P$  es la contribución dominante se dice que la muestra es paramagnética y es atraída por el campo aplicado.

En muchos materiales paramagnéticos la susceptibilidad magnética es inversamente proporcional a la temperatura, esta dependencia se conoce como la Ley de Curie

$$\chi = C/T \quad 1.3$$

Donde  $T$  es la temperatura y  $C$  es una constante conocida como la constante de Curie. La forma más conveniente para establecer experimentalmente que un compuesto obedece esta Ley de Curie es por graficación de  $\chi^{-1}$  en función de la temperatura en la cual se obtiene una línea recta al origen

con pendiente  $C^{-1}$ .

Muchas sustancias paramagnéticas no obedecen exactamente la Ley de Curie, por lo que requieren una modificación llamada Ley de Curie-Weiss<sup>[70]</sup> representada por la expresión  $\chi = C/(T \pm \theta)$  donde  $C$  es la constante de Curie,  $\theta$  es otra constante con dimensiones de temperatura (temperatura o constante de Weiss) que debe ser evaluada por la graficación de la susceptibilidad recíproca en función de la temperatura, esta puede ser positiva, negativa o cero y está definida como  $\theta = zJS(S+1)/3k$  donde  $z$  es el número de vecinos más cercanos alrededor de una molécula magnética dada en la red del cristal,  $J$  es el parámetro de interacción entre dos especies magnéticas mas cercanas, si  $J$  es positiva o negativa, se dice que la interacción intermolecular es ferromagnética o antiferromagnética respectivamente. En el primer caso los espines vecinos tienden a alinearse en una forma paralela, mientras que en el segundo tienden a alinearse en forma antiparalela. Para materiales que experimentan una transición de un estado paramagnético a uno ferromagnético la  $\theta > 0$ . Para materiales que experimentan una transición paramagnética a antiferromagnética el término  $\theta < 0$ , aunque en la práctica la temperatura de transición entre la fase paramagnética y antiferromagnética ocurre a temperatura positiva  $T_N$  conocida como la temperatura de Neel.

Los materiales que tienen electrones desapareados son atraídos a un campo magnético aplicado, la magnitud de esta atracción es función del momento magnético ( $\mu_{ef}$ ) del material y depende del momento total de espín ( $S$ ) del electrón:  $\mu_{ef} = 2\sqrt{S(S+1)}$ . Este momento de espín electrónico es la suma del número ( $n$ ) de los espines en la muestra, como  $S$  es simplemente  $1/2$  del número de

electrones desapareados. n podemos escribirla como:

$$\mu_{ef} = \sqrt{n(n+2)} \quad (1.4)$$

Cuando los materiales siguen la Ley de Curie-Weiss a veces puede ser usada en forma resumida para calcular la  $\mu_{ef}$ , aplicando la expresión:

$$\mu_{ef} = 2.84 \sqrt{\chi_M (T \pm \theta)} \quad (1.5)$$

Así una determinación experimental de la susceptibilidad molar de un compuesto a una temperatura dada permite una determinación del número de electrones desapareados, así se puede obtener información respecto al tipo de enlace y estructura del compuesto.

La importancia de la  $\mu_{ef}$  descansa en el hecho de que, para muchos compuestos se puede calcular teóricamente a partir del conocimiento de la estructura y tipo de enlace. Así por una comparación de la  $\mu_{ef}$  experimental con valores calculados para diferentes tipos de estructuras y enlaces, frecuentemente es posible seleccionar una estructura de varias posibilidades, o al menos para eliminar ciertas posibilidades.

Después de abstraer la contribución del portamuestra, se calculó la susceptibilidad magnética de la sal  $[(C_6H_5)_4P]_2 [Br][C_{60}]$ , usando las siguientes relaciones<sup>[70]</sup>:

$$\chi_M = \chi^D + \chi^P \quad (1.6)$$

$$\chi^P = \chi_M - \chi^D \quad (1.7)$$

Así con los datos experimentales del compuesto analizado, para evaluar su propiedad magnética los sustituimos en las expresiones siguientes:

$$\chi_M = (M/H * P_m) * (PM_m) \quad (1.8)$$

$$\chi_P = (M/H * P_m) * (PM_m) - \chi^D \quad (1.9)$$

donde:

M = magnetización total de la muestra

H = campo aplicado

P<sub>m</sub> = peso de la muestra

PM<sub>m</sub> = peso molecular de la muestra

$\chi^D$  = contribución diamagnética

Tabla 1.3. Susceptibilidad diamagnética de la sal  $[(C_6H_5)_4P]_2 [Br][C_{60}]$  ( $\times 10^{-6}$  emu/mol)

$[(C_6H_5)_4P]_2$	-522.8
Br <sup>-</sup>	-34.6
C <sub>60</sub>	-252.0
$\chi^D$ total	-809.4

Las medidas de susceptibilidad magnética se llevaron a cabo en una muestra de 36 mg de polvo de la sal  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]_{0.53}[Cl]_{0.47}$ , en un susceptómetro SQUID Quantum Design, desde la temperatura ambiente (298 K) hasta 4.2 K a campos magnéticos de 10, 30 y 50 KGauss. Se midió la susceptibilidad diamagnética del portamuestra que fue sustraída de los datos experimentales. Se calculó la susceptibilidad diamagnética de la sal  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]_{0.53}[Cl]_{0.47}$  ( $-809 \times 10^{-6}$  emu.mole $^{-1}$ ), considerando la susceptibilidad másica experimental para  $C_{60}$  de  $\chi_g = -0.35 \times 10^{-6}$  emu.mole $^{-1}$  [71], y se sustrajo de los datos experimentales. De los trabajos anteriores [60,65,72,73] quedaban dudas sobre el magnetismo de la serie  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][X]$ , y surgieron las interrogantes:

- i) ¿La susceptibilidad obedecía a una ley de Curie (Curie-Weiss) o bien había algo más sutil?
- ii) En caso de ser una ley de Curie, ¿porqué se encontraban constantes de Curie muy bajas? (de 25 a 50 % del valor esperado teóricamente).

Las figuras 8a,b: 9a,b, y 10a,b muestran algunos de nuestros resultados típicos en los sistemas  $[(C_6H_5)_4P]_2[Ful][X]$  (Ful =  $C_{60}$  o  $C_{70}$  y X = Cl, Br o I).

Las medidas de susceptibilidad magnética fueron realizadas bajo las condiciones conocidas como “Zero Field Cooling” (ZFC) (enfriamiento a campo cero) y “Field Cooling” (FC) (enfriamiento de la muestra en presencia de campo magnético).

En las medidas en condiciones ZFC la muestra se lleva de alta temperatura hasta alrededor de 4 K y una vez estabilizada la temperatura se aplica el campo magnético seleccionado y se inicia la medida incrementando la temperatura hasta la máxima deseada. FC significa que la muestra se

enfri a desde la máxima temperatura hasta la mínima, siempre en presencia de un campo magnético. Aquí en esta forma de medida (FC) se pueden emplear dos procedimientos diferentes; en uno, la muestra con el campo magnético aplicado se lleva a la mínima temperatura y la toma de datos se realiza incrementando la temperatura hasta la máxima deseada. En el otro la medición de la susceptibilidad magnética se realiza disminuyendo la temperatura hasta el valor mínimo escogido.

En este tipo de toma de datos generalmente se escoge el primero por investigadores en magnetismo y el segundo por investigadores que estudian superconductividad. Sin embargo en el estudio de nuestros sistemas encontramos que no es importante la forma en que se realiza la medición, sobre todo cuando el sistema sigue un comportamiento tipo Curie-Weiss; y nuestros sistemas estudiados lo siguen.

Nótese, como un ejemplo que en las figuras 1.8a, 1.9a y 1.10a no se observa ning na diferencia en las medidas de ZFC y FC.

El valor  $\chi_0$  obtenido de la medida de susceptibilidad magnética de la muestra, es la contribución diamagnética que obviamente se tiene que sumar a nuestras medidas y se determina de las contribuciones individuales de los átomos, del ambiente de los átomos y son conocidos como las constantes de Pascal<sup>[70]</sup> (Tabla 1.3). La contribución diamagnética del  $C_{60}$  fue tomada del artículo de Ruoff<sup>[25]</sup> y ésta tiene un valor de  $\chi = -252 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$ .

En la figura 1.8a podemos notar que el ajuste de la curva  $\chi = \chi_D + C/T \pm \theta$ ; ajusta extraordinariamente bien, de hecho el valor de la  $X^2$  es alrededor de  $2.0397 \times 10^{-7}$ . Con este ajuste los valores obtenidos son  $C = 0.14295 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ ,  $\theta = 0.72597 \text{ K}$  y la contribución total

Diamagnética es del orden de 0.0019, lo cual concuerda con nuestra determinación arriba citada por la parte de las contribuciones de Pascal o diamagnéticas.

Sin embargo nótese en las figuras 1.8, 1.9 y 1.10 que los valores de C determinados a 10, 30 y 50 kGauss (1, 3 y 5 T) en  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]$  son = 38, 40 y 45 % del valor esperado (0.37 emu mol<sup>-1</sup> K) para espines aislados 1/2, lo cual implica una deficiencia de contribución magnética debido a la estequiometría de la sal.  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]_{0.53}[Cl]_{0.47}$ +Otras. Los valores se resumen en la Tabla 1.4 para los tres campos.

Tabla 1.4. Constante de Curie C (emu mol<sup>-1</sup> K), contribución diamagnética  $\chi_0$  (emu mol<sup>-1</sup>), constante de Weiss  $\theta$  (K) a 10, 30 y 50 kGauss (1, 3 y 5 T), % del valor esperado, valor esperado 0.37 para espines 1/2.

	10 (kGauss)	30 (kGauss)	50 (kGauss)
C	0.143 (38%)	0.148 (40%)	0.168 (45%)
$\chi_0$	0.0019	0.0007	0.0003
$\theta$	0.72	1.19	2.65

Las figuras 1.8b, 1.9b y 1.10b muestran el inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura. Estas gráficas son interesantes porque nos permiten observar si el acoplamiento es de carácter antiferromagnético (AF) o ferromagnético (F), al realizar la extrapolación de la curva al origen. En el recuadro de éstas mismas figuras observamos con más detalle que en efecto el sistema  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]$  sigue un comportamiento ligeramente AF (la línea extrapola a la parte negativa del eje de temperatura).

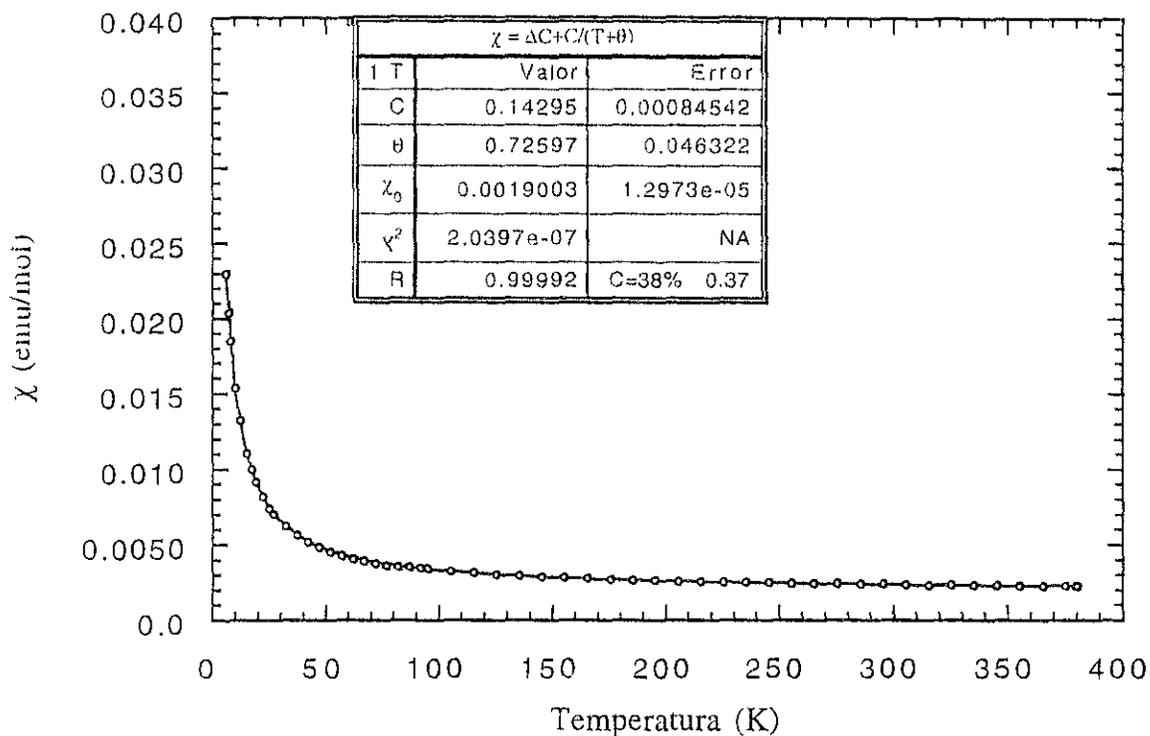


Fig. 1.8a. Susceptibilidad magnética a 1 T de  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]_{0.53}[Cl]_{0.47}$

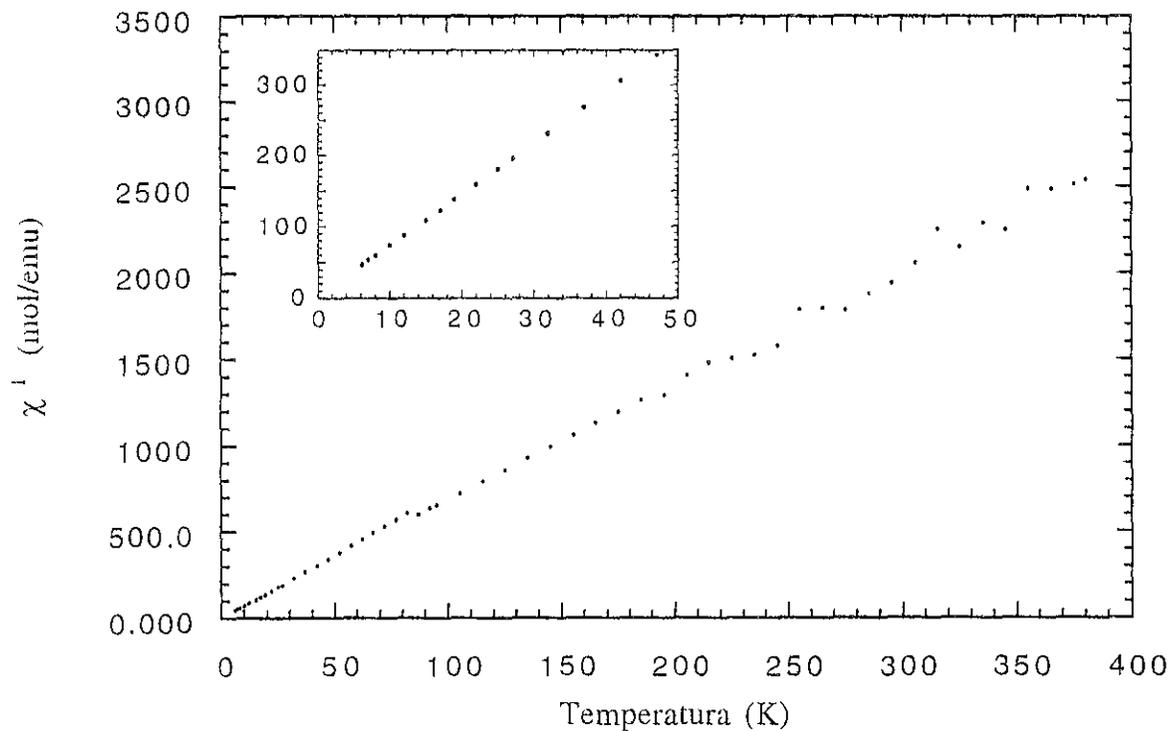


Fig. 1.8b Susceptibilidad magnética recíproca a 1 T  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]_{0.53}[Cl]_{0.47}$

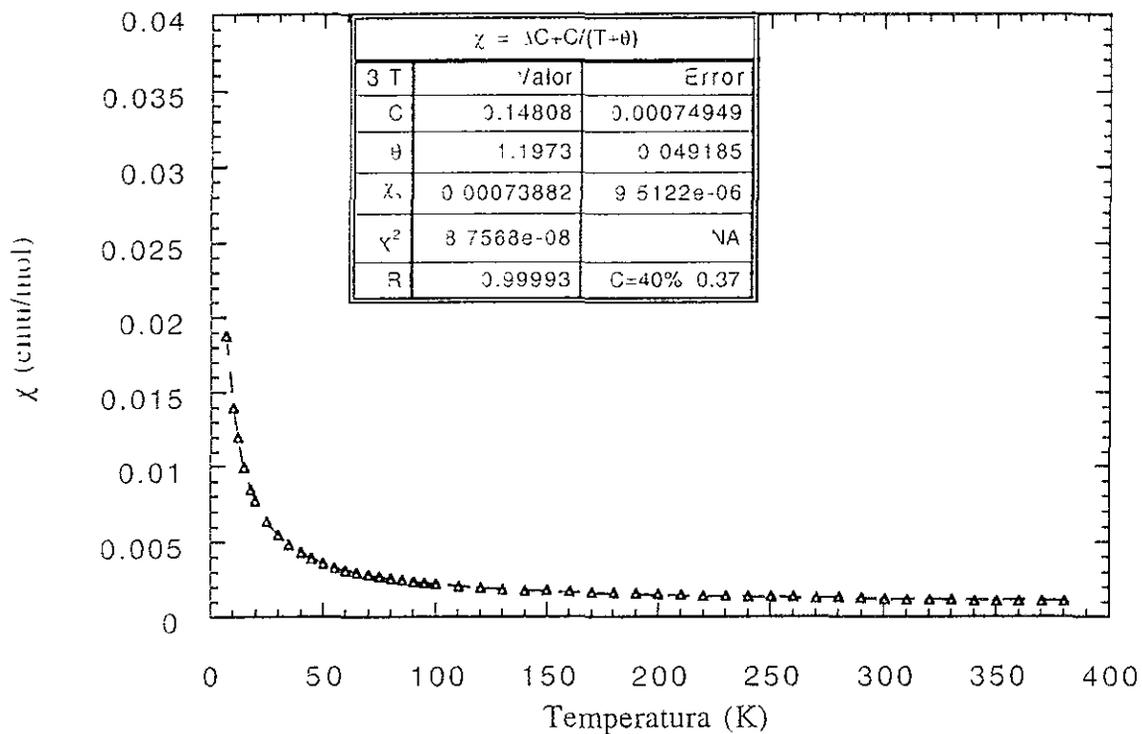


Fig. 1.9a. Susceptibilidad magnética a 3 T de  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]_{0.53}[Cl]_{0.47}$

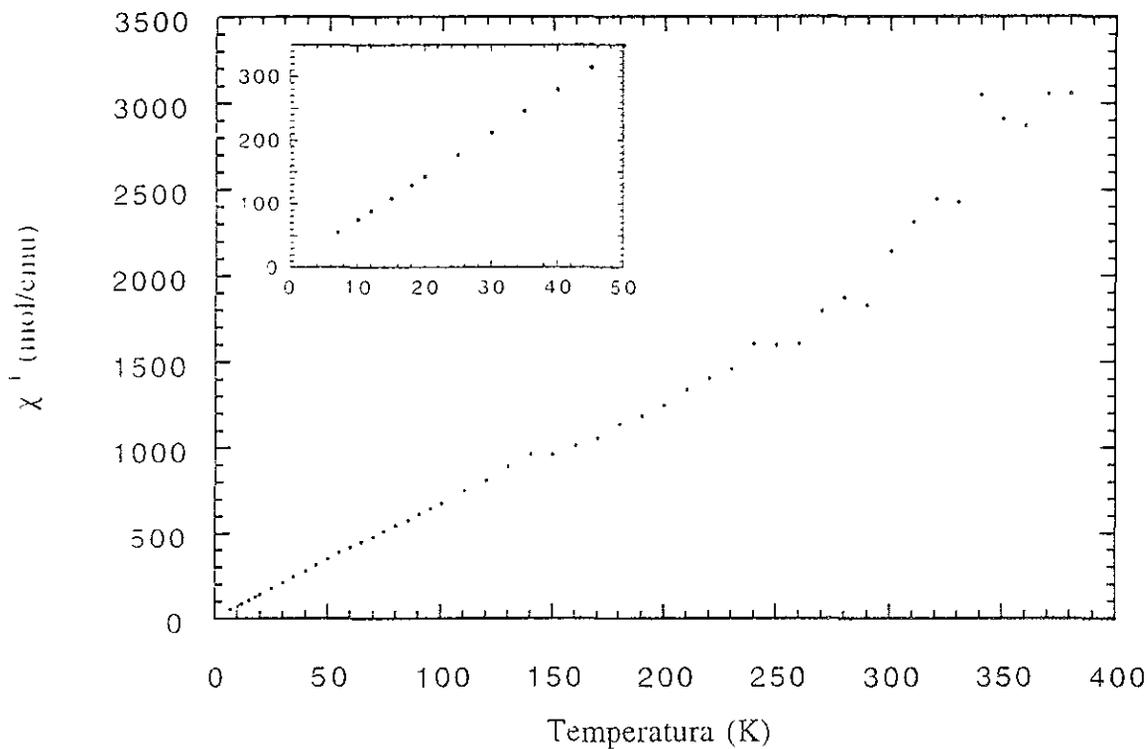


Fig. 1.9b. Susceptibilidad magnética recíproca a 3 T  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]_{0.53}[Cl]_{0.47}$

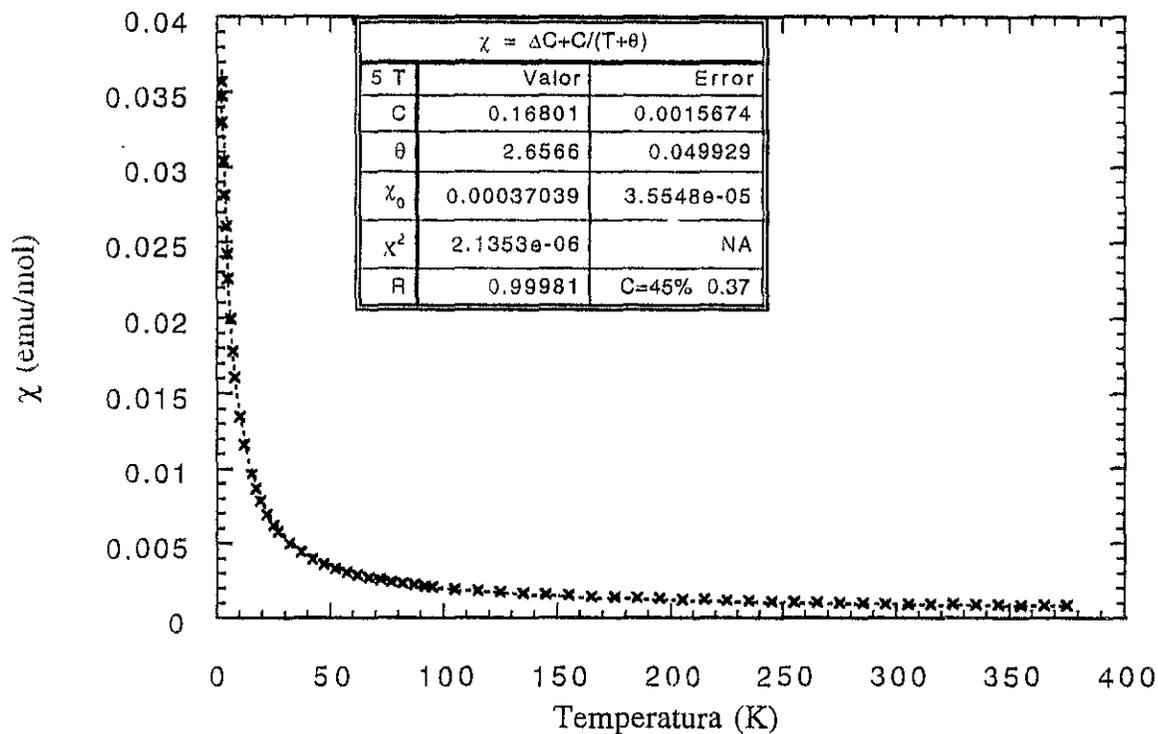


Fig. 10a. Susceptibilidad magnética a 5 T de  $[(C_6H_5)_3P]_2[C_{60}][Br]_{0.53}[Cl]_{0.47}$

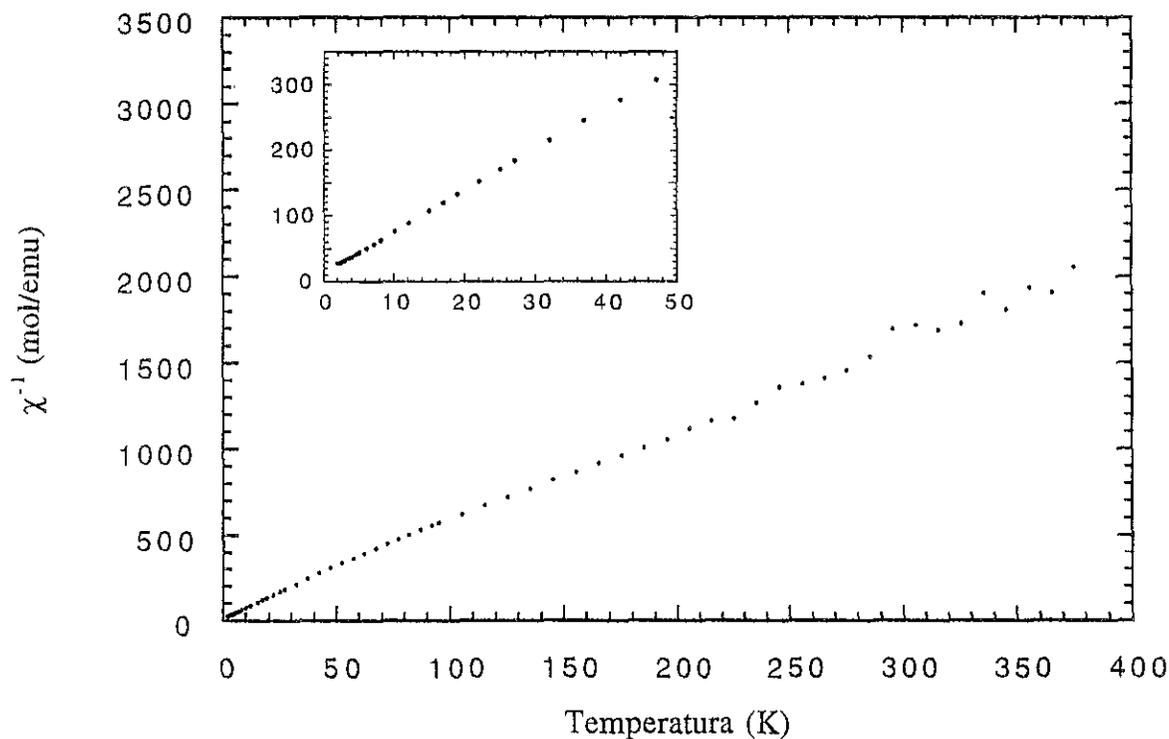


Fig. 1.10b. Susceptibilidad magnética recíproca a 5 T de  $[(C_6H_5)_3P]_2[C_{60}][Br]_{0.53}[Cl]_{0.47}$

### 1.5.1. Comportamiento magnético

Sin lugar a duda, la susceptibilidad magnética sigue una ley de Curie ( $\chi = C/T$ ) o bien de Curie-Weiss ( $\chi = C/(T \pm \theta)$ ) con una constante de Weiss  $\theta$ , muy baja que se puede observar por la extrapolación al eje de temperatura en las gráficas de susceptibilidad recíproca indicando una transición electrónica de un estado paramagnético a uno antiferromagnético, esto muestra también que existen interacciones muy débiles entre los espines (radicales) fullerénicos alinándose en forma antiparalela.

Es notable que para obtener un ajuste correcto, uno debe incluir una susceptibilidad constante  $\chi_0$  ya que ésta es una contribución independiente de la temperatura y es menos importante cuando el campo es mayor que  $10^3$  G (0.1 T) ya que un ión magnético produce un campo cercano a  $10^3$  G a un vecino en la red cristalina.

Este comportamiento magnético de la sal es típico cuando hay presencia de impurezas magnéticas que contribuyen al magnetismo y son prácticamente imposibles de evitar (unas trazas son suficientes)<sup>(74)</sup>; éstas impurezas obviamente no se consideran en los cálculos y se reflejan en los resultados finales.

### 1.5.2. Constante de Curie y sensibilidad al aire

Como la constante  $C$  es independiente de la multiplicidad de espín del estado basal, cuando se grafican los datos experimentales del producto  $\chi T$  en función de la temperatura  $T$ , se debe tener una línea recta horizontal si el compuesto obedece esta ley de Curie. Por otro lado la susceptibilidad magnética  $\chi$  varía como  $C/T$ . Cabe hacer notar que en uno de los trabajos anteriores<sup>[62]</sup> la constante de Curie obtenida fue de 0.37, es decir el valor esperado para espines  $1/2$  sin interacciones.

Durante nuestro trabajo, nos dimos cuenta que el valor de la constante de Curie que se obtenía, variaba en función del estado de la muestra (polvo o cristales) y de su envejecimiento. Después de los estudios nos dimos cuenta que es normal que una muestra en polvo cambie en función del tiempo y por lo tanto se obtenga una constante de Curie diferente. Este cambio está relacionado con el área superficial de la muestra en polvo expuesta a los agentes externos como la humedad, los componentes del aire y el ambiente que lo rodea en un laboratorio químico. Estos factores son suficientes para introducir en la muestra contribuciones magnéticas que afectan los resultados reales.

Por otra parte, de todas las sales con radicales de  $C_{60}^-$ , las sales del tipo  $[(C_6H_5)_4P^+]_2[C_{60}] [X^-]$  supuestamente son sales insensibles al aire, por lo que todas las muestras en polvos o cristales guardadas en cajas pequeñas de plástico (no herméticas) estuvieron almacenadas en el laboratorio a temperatura ambiente hasta que se analizaron por Rayos-X, EPR y susceptibilidad magnética.

Reed y colaboradores<sup>[75]</sup> propusieron una explicación para la sensibilidad al aire de los radicales

$C_{60}^-$ , donde consideraron la reducción del oxígeno ( $O_2$ ) en el ión superóxido ( $O_2^-$ ) por el  $C_{60}^-$ . Esta reacción será favorecida cuando existan ácidos de Lewis que puedan coordinar al ión superóxido según la expresión:



Para sales de las series  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}] [X]$  estudiadas, se pueden hacer las siguientes observaciones:

- Las estructuras cristalinas se obtuvieron de cristales que tenían varios meses, o en algunos casos años, de haber sido preparados.
- Las medidas de RPE también se hicieron sobre cristales envejecidos.
- La constante de Curie, determinada por medidas de susceptibilidad magnética (en polvos) fue inferior a lo esperado.

Considerando estos datos supuestamente contradictorios, podemos proponer las siguientes consideraciones para interpretar los resultados:

Las sales  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}] [X]$  son *sensibles* al aire pero con cinética muy lenta debido al hecho de que:

- i) los  $C_{60}$  están muy protegidos por los  $(C_6H_5)_4P^+$  y
- ii) no hay ácidos de Lewis susceptibles de estabilizar el anión superóxido.

Estas sales en forma monocristalina (en experimentos de difracción de Rayos-X o de RPE) son casi-insensibles. Además, si hubiera oxidación en la superficie del cristal, estas técnicas analizarían sólo la parte cristalina (R-X) y la parte paramagnética (RPE), es decir la parte no afectada. Mientras que, las medidas de susceptibilidad magnética llevadas a cabo en polvos, en los cuales la superficie es mucho más grande y donde la oxidación es más importante. Además, en estos experimentos, a través de la determinación de la constante de Curie, nos proporcionan una medida de la magnitud de la oxidación, mientras que los Rayos-X y la RPE simplemente no ven la parte oxidada.

#### 1.6. Análisis de la sal $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}] [I]_{0.8}[Cl]_{0.2}$ por RPE

La resonancia paramagnética electrónica (RPE) proporciona información valiosa en torno a la estructura y propiedades electrónicas en fulerenos y compuestos relacionados con  $C_{60}^-$ . El espectro de iones radicales  $C_{60}^-$  se ha reportado con un factor-g de  $g^{1-} = 2.00062$ [76]. Las moléculas de  $C_{60}$  neutra no tienen espines desapareados y por esto no dan una señal RPE[31]. Sin embargo, se pueden observar señales RPE de una muestra de  $C_{60}$  nominalmente neutra por la presencia de aniones de  $C_{60}$  o impurezas catiónicas, tales como un  $C_{60}^+$  ionizado o una molécula con un enlace electrónico  $C_{60}^{-[77]}$  o por una molécula de  $C_{60}$  en un estado triplete metaestable ópticamente excitado. La gran separación espacial entre las moléculas del  $C_{60}$  en un cristal (o en solución) implica que el acoplamiento entre fulerenos es débil y que las excitaciones de espín en el experimento RPE se originan de un espín electrónico localizado sobre una molécula de  $C_{60}$ . Las señales de RPE que aparecen con factor-g más grande que el valor del electrón libre ( $g_0 = 2.0023$ ) están asociadas con vacancias de enlaces y son más comunmente observados en el espectro RPE

de  $C_{60}$  nominalmente puro, aunque las señales de RPE con  $g < g_0$  también son observadas y atribuidas a electrones de enlace. Para vacancias y electrones, las líneas de RPE para un  $C_{60}$  dopado son anchas, lo cual implica que la vacancia (o el electrón) está deslocalizado en todos los átomos de carbono de la caja de  $C_{60}$ , así que la contribución de la línea de RPE están dinámicamente promediadas sobre la localización de todos los sitios en el ión  $C_{60}$ . Por lo general las líneas de RPE se presentan a temperaturas muy bajas.

La resonancia paramagnética electrónica es una rama de la espectroscopía en la cual la frecuencia de radiación de microonda es absorbida por moléculas, iones o átomos que poseen electrones con espines desapareados. En RPE, los diferentes estados de energías se originan por la interacción de los momentos de espines de electrones desapareados (dado por  $m_s = \pm 1/2$  para un electrón libre) con el campo magnético (el así llamado efecto electrónico Zeeman). El Hamiltoniano Zeeman  $H$  para la interacción de un electrón con el campo magnético está dado por la expresión:

$$H = g\beta HS \quad (11)$$

donde  $g$  para un electrón libre tiene el valor 2.0023193;  $\beta$  es el magnetón de Bohr del electrón el cual tiene el valor de  $9.274096 \times 10^{-21}$  erg gauss $^{-1}$ ;  $S$  es el operador espín; y  $H$  es la intensidad del campo magnético aplicado. Este Hamiltoniano operando sobre las funciones del espín del electrón  $\alpha$  y  $\beta$  corresponden a  $m_s = + 1/2$  y  $-1/2$ , respectivamente. El estado de espín  $\beta$  tiene su momento alineado con el campo, en contraste a la RMN, donde el estado de energía más baja corresponde a  $m_I = + 1/2$  ( $\alpha_N$ ). El estado de energía más baja en RPE corresponde a  $m_s = -1/2$  por el signo de la carga del electrón que es opuesto al del protón<sup>[78]</sup>. La energía de transición está dada por la

expresión:

$$\Delta E = g \beta H \quad (1.12)$$

El análisis por RPE fue realizado en un equipo Bruker modelo ESP 300E, con una fuente de radiofrecuencia de 9.5 GHz. (banda-X), la variación de la temperatura fue controlada por un flujo de helio en un criostato de doble cavidad Oxford ESR 900, la concentración de espin y factor g fueron calibrados con DPPH (2, 2-Di(4-tert-octylphenyl)-1-picrylhydrazyl). Los experimentos se llevaron a cabo en monocristales preparados con un año de antigüedad.

El cristal de  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}]$  [I] fue colocado en una barra de cuarzo orientando sus ejes cristalinos, después fue colocado en la cavidad de resonancia y analizadas a 4 K y 20 mW, para rotaciones X[YZ] y Y[XZ], para las rotaciones Z[XY] a 4 K y 6.36 mW. En las figuras 1.12, 1.13 y 1.14 se muestran las figuras de rotación obtenidas a partir de los valores de g de los espectros de RPE a diferentes ángulos de rotación respecto al campo magnético, para las tres posiciones de los ejes del cristal. Como puede verse en las figuras estos factores g son una propiedad molecular y sólo depende de la dirección del campo magnético con respecto a la molécula de  $C_{70}$  y no del ambiente cristalino donde éstas se encuentran.

Se muestra en primer lugar el modelo estructural al cual llegamos, basándonos en las figuras de rotación obtenidas en las tres orientaciones del cristal y la concordancia entre ellas.

Se obtuvieron cuatro orientaciones diferentes de los  $C_{70}$ , todas con ángulo inclinación de  $30^\circ$  respecto al eje C de la celda unitaria y equivalentes por simetría de orden 4 (rotaciones de  $90^\circ$ ), (Figura 1.11). Los tensores principales, tienen los valores correspondientes  $g_{//} = 2.0162$  y  $g_{\perp} = 2.0008$ .

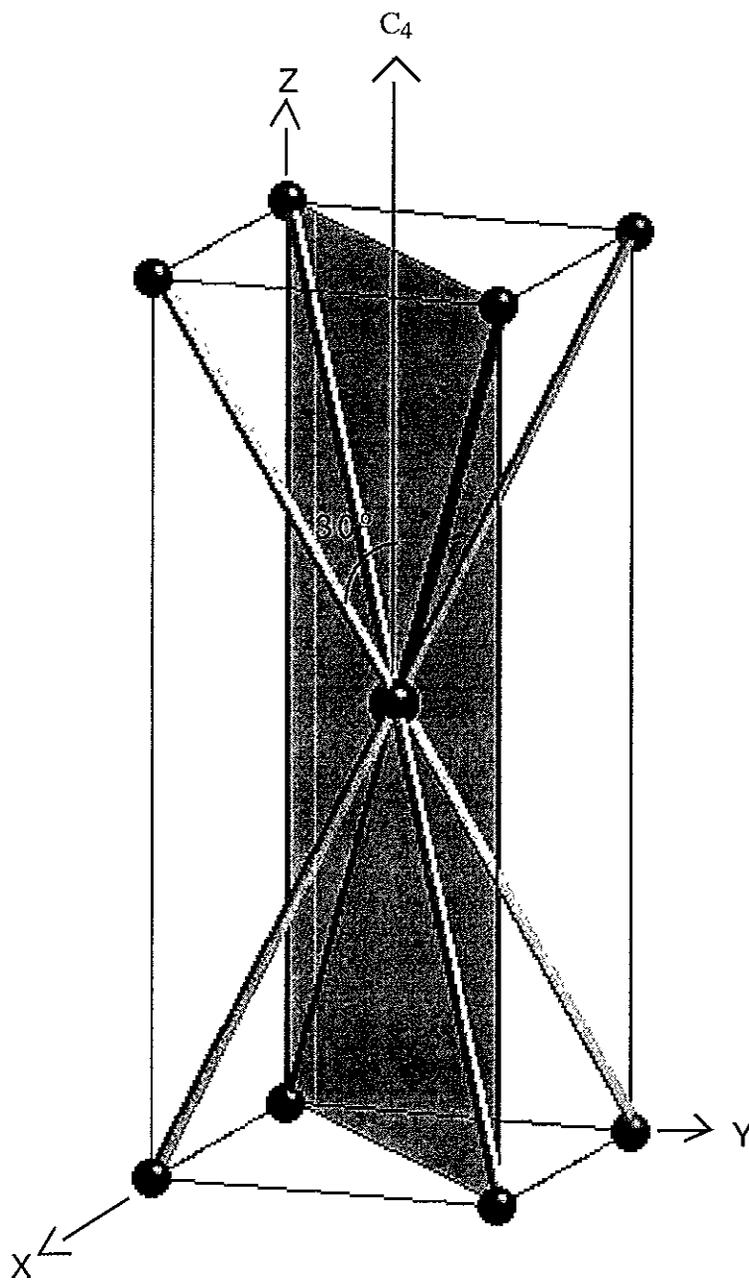


Figura 1.11. Modelo obtenido de las figuras de rotación, por RPE del cristal  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}][I]$

$g = g_{\perp} + (g_{//} - g_{\perp}) * (\cos(\theta - \theta_0))^2$			$g = g_{\perp} + (g_{//} - g_{\perp}) * (\cos(\theta - \theta_0))^2$			$g = g_{\perp} + (g_{//} - g_{\perp}) * (\cos(\theta - \theta_0))^2$		
	Valor	Error		Valor	Error		Valor	Error
$g_{\perp}$	2.0008	0.00017337	$g_{\perp}$	2	0.00011354	$g_{\perp}$	2.0009	0.00017812
$g_{//}$	2.0162	0.00018045	$g_{//}$	2.0117	0.00011126	$g_{//}$	2.0155	0.0001882
$\theta$	28.078	0.53485	$\theta$	55.892	0.44033	$\theta$	85.201	0.60803
$\chi^2$	1.1486e-05	NA	$\chi^2$	4.88e-06	NA	$\chi^2$	1.359e-05	NA
R	0.9944	$g_1$	R	0.99589	$g_2$	R	0.99321	$g_3$

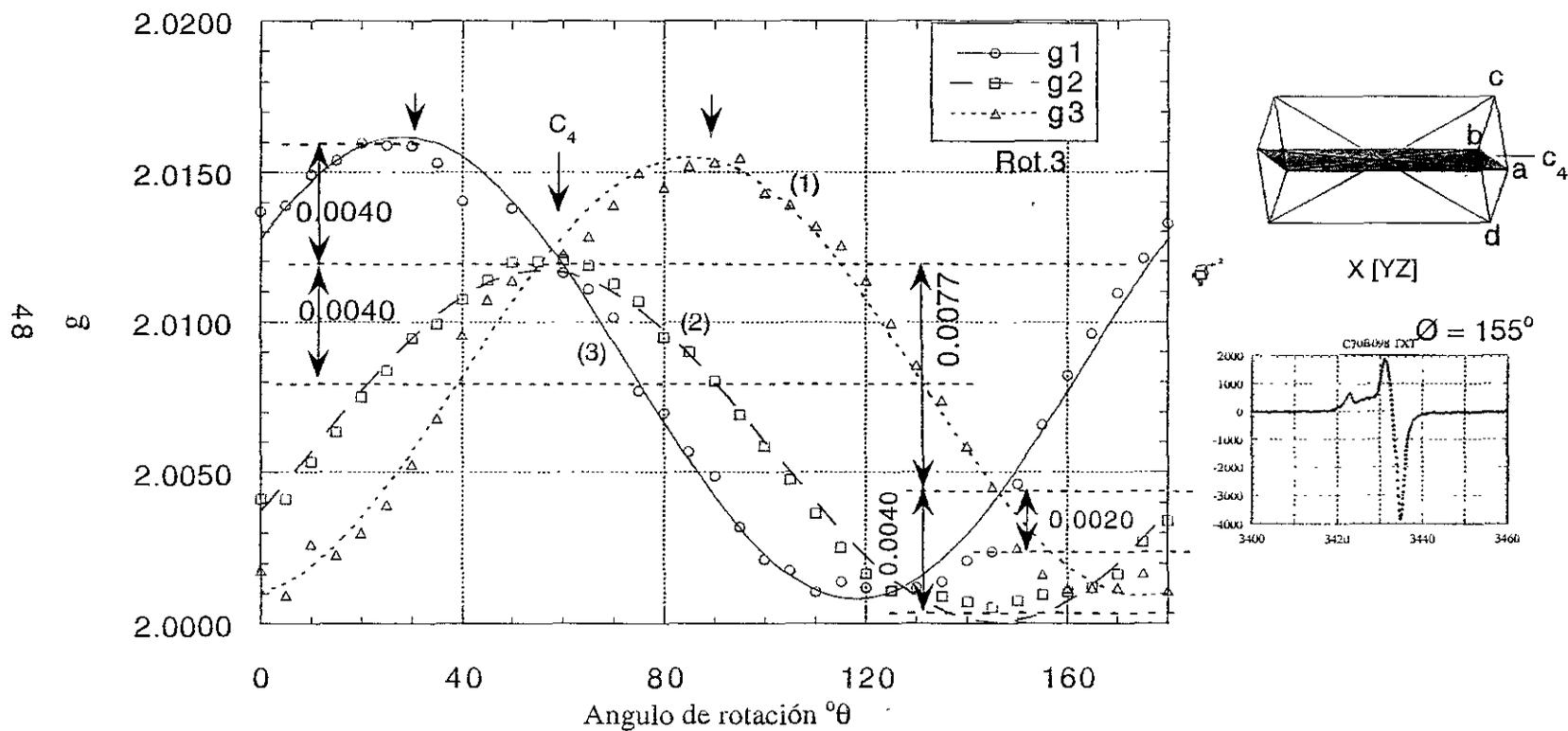


Figura 1.12. Figuras de rotación,  $g$  en función del ángulo de rotación  $\theta$ , en el eje X y plano YZ del cristal  $[(C_6H_5)_3P]_2[C_{60}]_{0.53}[Br]_{0.47}[Cl]_{0.47}$ .

$g = g_1 + (g_2 - g_1) * (\cos(\theta - \theta_0))^2$			$g = g_1 + (g_2 - g_1) * (\cos(\theta - \theta_0))^2$			$g = g_1 + (g_2 - g_1) * (\cos(\theta - \theta_0))^2$		
	Valor	Error		Valor	Error		Valor	Error
$g_1$	2	0.0001736	$g_1$	2.0011	0.00027742	$g_1$	2.0161	0.00039253
$g_2$	2.012	0.00016203	$g_2$	2.0154	0.00028987	$g_2$	2.0012	0.00037162
$\theta$	1.794	0.6789	$\theta$	29.453	0.95072	$\theta$	65.337	1.2054
$X'$	2.9393e-06	NA	$X'$	6.4648e-06	NA	$X'$	1.1577e-05	NA
R	0.99193	g1	R	0.98571	g2	R	0.97634	g3

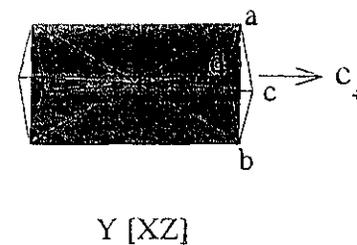
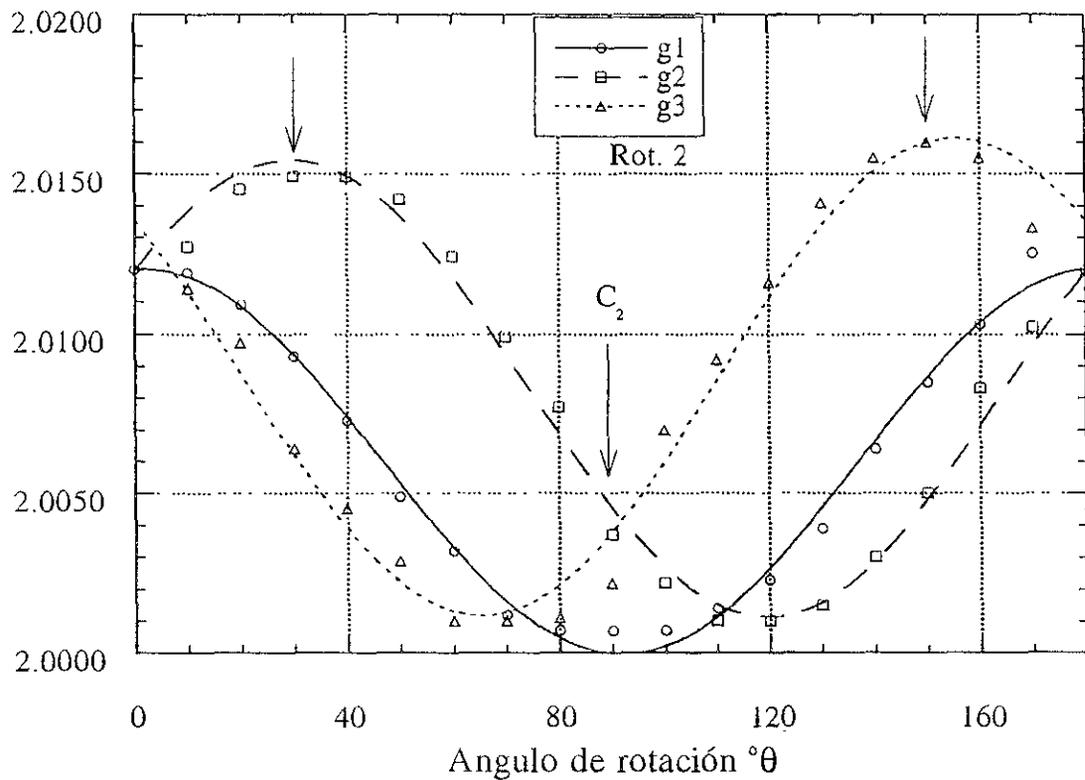


Figura 1.13. Figuras de rotación,  $g$  en función del ángulo de rotación  $\theta$ , en el eje Y y plano XZ del cristal  $[(C_6H_5)_2P]_2[C_6O][Br]_{0.53}[Cl]_{0.47}$ .

$g = g_{\perp} + (g_{//} - g_{\perp}) * (\cos(\theta - \theta_0))^2 \dots$			$g = g_{\perp} + (g_{//} - g_{\perp}) * (\cos(\theta - \theta_0))^2 \dots$			$g = g_{\perp} + (g_{//} - g_{\perp}) * (\cos(\theta - \theta_0))^2 \dots$		
	Value	Error		Value	Error		Value	Error
$g_{\perp}$	2,0048	9,1857e-05	$g_{\perp}$	2,002	6,984e-05	$g_{\perp}$	2,0005	0,0001053
$g_{//}$	2,001	9,6495e-05	$g_{//}$	2,0024	7,3109e-05	$g_{//}$	2,0038	0,00610909
$\theta$	89,684	1,2125	$\theta$	97,76	10,096	$\theta$	86,061	1,5808
$\chi^2$	3,616e-06	NA	$\chi^2$	2,0807e-06	NA	$\chi^2$	4,8955e-06	NA
R	0,97424	g 1	R	0,45988	g 2	R	0,95415	g 3

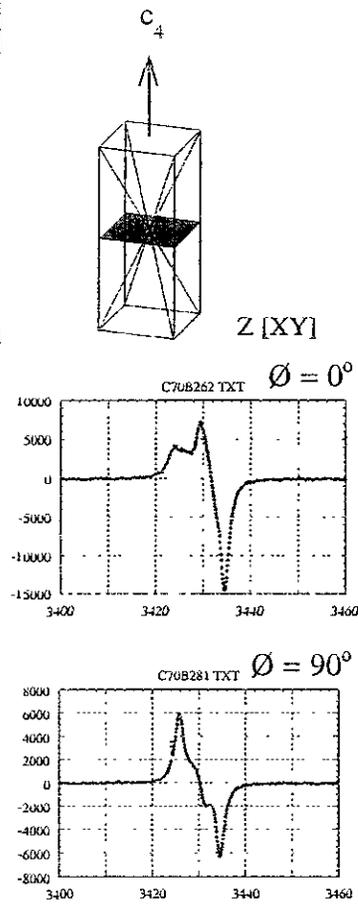
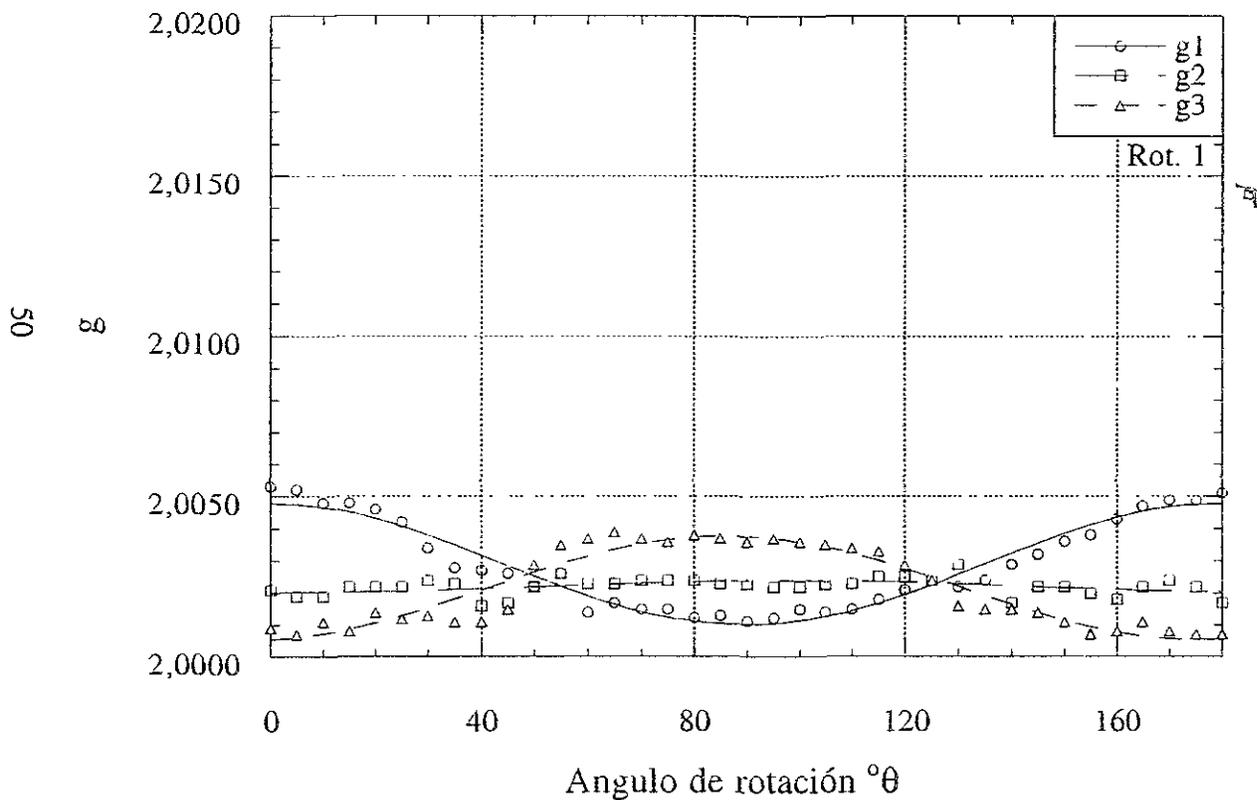


Figura 1.14. Figuras de rotación,  $g$  en función del ángulo  $\theta$ , en el eje Z plano XY del cristal  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]_{0.53}[Cl]_{0.47}$ .

### 1.6.1. Análisis de las figuras de rotación

**Figura 1.12:** En esta figura, lo más sencillo es empezar en la posición marcada con  $C_4$ . En esta orientación se observa una sola señal: El campo magnético es paralelo al eje  $c$  del cristal, así que las cuatro orientaciones del  $C_{70}$  son equivalentes.

Cuando se gira el plano oscuro del modelo en el campo magnético, se observan tres señales: las señales (1) y (3) que corresponden respectivamente a las posiciones (a) y (b) del modelo y la (2) que corresponde a las dos posiciones (c) y (d) que son equivalentes por simetría respecto al plano oscuro.

Del ángulo para cada máximo de las señales (1) y (3), se puede determinar el ángulo de inclinación  $\theta = 30^\circ$  de los ejes principales de los  $C_{70}$  respecto al eje  $C$ . Quizás sea más preciso, deducir también del valor de  $g$  en la intercepción de las líneas en el punto  $(\theta, g)$  donde  $g = 2.012$ . En efecto, los valores de  $g$  se ajustan con leyes en  $g = g_{\perp} + (g_{\parallel} - g_{\perp}) \cos^2 \theta$ , con  $g_{\parallel} = 2.0162$  y  $g_{\perp} = 2.0008$ ,  $g = 2.012$  corresponde a  $\theta = 30^\circ$ .

**Figura 1.13:** La figura 1.13 corresponde al plano perpendicular pero equivalente a la figura 1.12. Se observa la misma figura de rotación pero desfasada.

En estas dos figuras se observa un excelente ajuste entre los datos experimentales y las líneas teóricas deducidas del modelo. Sin embargo para el ángulo de  $145^\circ$  de la figura 1.12 (plano  $yz$ ) y el ángulo  $90^\circ$  de la figura 1.13 (plano  $xz$ ), se observan tres señales en lugar de las dos esperadas por

el modelo. Estas dos posiciones corresponden al plano ecuatorial ( $\perp$  a (z)) del modelo.

**Figura 1.14:** Finalmente se determinó la figura de rotación en el plano xy. Se observan las dos señales congruentes con el modelo. Sin embargo, para todas las posiciones en éste plano, se observa la tercera señal ya mencionada.

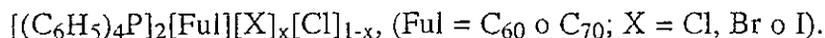
Hasta donde sabemos, sólo se ha observado una vez este fenómeno respecto a la tercera señal observada a  $145^\circ$  en la figura 1.12,  $90^\circ$  en la figura 1.13 y en todos los ángulos de la figura 1.14; esta observación en cristal de  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}] [I]$  se observó anteriormente en la sal  $DEM(TCNQ)_2$  (N-etil-N-etil morfolinio tetracianoquinodimetano)<sup>[79]</sup>, sin que haya habido una explicación al respecto. La observación de esta señal no esperada motivó a continuar los estudios de RPE en estos dos tipos de cristales para conocer el origen de este fenómeno desde un punto de vista teórico.

Cabe hacer notar que posteriormente a este estudio de RPE se logró resolver la estructura cristalina de la sal a temperatura ambiente, encontrando 4 orientaciones para los  $C_{70}$ , con su eje mayor inclinado  $30^\circ$  respecto al eje c de la celda tetragonal, estando en completo acuerdo con el estudio de RPE.

## 1.7. Conclusiones

El método de electrocristalización permitió preparar monocristales de las sales  $[(C_6H_5)_4P]_2C_{60}Br_{0.53}Cl_{0.47}$  y  $[(C_6H_5)_4P]_2C_{70}I_{0.8}Cl_{0.2}$ .

Los análisis de Rayos-X de monocristal y los análisis químicos permitieron aclarar las dudas sobre la estructura cristalina y estequiometría, conduciendo a la fórmula general de esta serie:



Los análisis de susceptibilidad magnética confirmaron que éstas sales siguen una ley del tipo Curie-Weiss y se explicaron los valores bajos para las constantes de Curie como consecuencia de la sensibilidad al aire de estos compuestos.

Finalmente, el análisis por RPE de la sal  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}][I]$  condujo a la determinación de un modelo estructural en el cual se observaron en las moléculas de  $C_{70}$ , 4 orientaciones de  $30^\circ$  respecto al eje c de la celda tetragonal, ésto fue confirmado posteriormente por resolución de su estructura cristalina.

## Capítulo 2. Fullerenos Superiores en Microescala: $C_{76}$ , $C_{78}$ y $C_{84}$ : Caracterización Electroquímica y por RPE.

### 2.1. Introducción

Los fullerenos  $C_{60}$  y  $C_{70}$  producidos por evaporación láser de grafito, se identificaron primero en fase vapor [1]. Posteriormente se obtuvieron cantidades macroscópicas de fullerenos en horno de arco eléctrico [4]; el hollín obtenido también contiene fullerenos mayores (además de  $C_{60}$  y  $C_{70}$ ) como  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ , y  $C_{84}$ , éstos fueron separados parcialmente por cromatografía[80,81], posteriormente cantidades pequeñas de muestras de  $C_{76}/C_{78}$  y  $C_{84}$  altamente enriquecidas fueron separadas de las cenizas obtenidas de la sublimación de grafito en horno eléctrico [82]. En los estudios preliminares espectroscópicos y de RMN se comprobaron las simetrías predichas anteriormente [83].

En todos los isómeros de fullerenos que se pueden extraer, cada pentágono está aislado de los otros pentágonos y está rodeado solo por hexágonos (regla de pentágonos aislados)[84]; básicamente la regla muestra que es la consecuencia simple más importante de deformación (tensión estérica) en los fullerenos. Esta regla, basada en tensiones estéricas; no significa que éstas (tensiones) sean el único factor en la estabilidad de los fullerenos; las energías de resonancia electrónica  $\pi$  de diferentes isómeros de fullerenos pueden variar, y éstas también deberán tomarse en cuenta. Por esto es especialmente significativo que los efectos de tensión estérica y electrónicos apoyen el aislamiento de pentágonos[85,86]; esto es, porque en pentágonos unidos lateralmente, que tienen un ciclo de longitud ocho alrededor de su periferia y basados en la regla  $4n+2$  de Hückel, se puede simular un efecto de desestabilización neta (antiaromática) en la estructura electrónica  $\pi$  total.

El  $C_{76}$  obedece la regla de pentágonos aislados, maximizando la separación de pentágonos. Se sabe que sólo dos isómeros obedecen esta regla, un isómero de simetría quiral  $D_2$  y otro de simetría tetraédrica  $T_d$  (Figura 2.1, Tabla 1. Anexo 2). El fulereno,  $C_{76}$ , se pudo separar y caracterizar en forma pura [10]. El espectro de RMN de  $^{13}C$ , de esta molécula mostró consistencia únicamente con una estructura de fulereno quiral de simetría  $D_2$ , consiste de 28 anillos hexagonales y 12 anillos pentagonales.

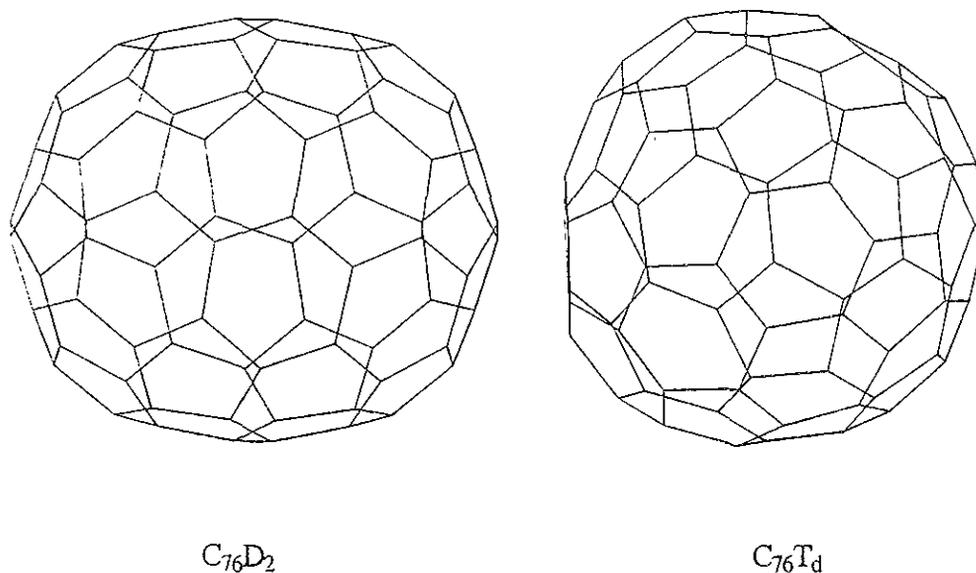


Figura 2.1. Isómeros de  $C_{76}$

El  $C_{78}$  tiene cinco isómeros que satisfacen la regla de pentágonos aislados, los cinco isómeros tienen simetrías  $C_{78}$ :  $D_3$ ,  $C_{2v}(I)$ ,  $C_{2v}(II)$ ,  $D_{3h}(I)$ , y  $D_{3h}(II)$  [92], respectivamente (Figura 2.2, Tabla 1. Anexo 2). Con base en la teoría de orbitales moleculares se predijo que el isómero  $D_{3h}$  podría ser el isómero más estable. Se han encontrado hasta la fecha tres isómeros de  $C_{78}$ , el  $C_{2v}(I)$ ,  $C_{2v}(II)$  y  $D_3$  [87-90] y fueron separados por HPLC. El espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^{13}C$  del isómero de mayor proporción es consistente únicamente con una

estructura  $C_{2v}$ . Los datos de RMN mostraron una estructura  $D_3$  quiral para el isómero de menor cantidad.

El  $C_{84}$  tiene 24 isómeros que satisfacen la regla de pentágonos aislados (Figura 2.3, Tabla 2 Anexo 3), de éstos 24 isómeros, el  $D_2(IV)$  y el  $D_{2d}(II)$  son los más estables. Cálculos semi empíricos mostraron que el  $C_{84}$  puede existir en forma de una mezcla de dos isómeros con simetría  $D_2$  y  $D_{2d}$  respectivamente, además se confirmó para el isómero 22 [ $D_2(IV)$ ] su simetría  $D_2$ , así también se encontró la simetría  $D_{2d}$  para el isómero 23 [ $D_{2d}(II)$ ], siendo muy cercanos su calor de formación y la separación de la energía HOMO-LUMO del estado basal. Estos dos isómeros son substancialmente más estables que el resto de los isómeros [91]. Todos los datos experimentales indican que el  $C_{84}$  está constituido principalmente de una mezcla 2:1 de los isómeros  $C_{84} D_2(IV)$  y  $C_{84} D_{2d}(II)$ , la cual presenta un espectro de NMR  $^{13}C$  que muestra 31 líneas de igual intensidad y una línea de intensidad media [88,92]. Sin embargo, últimamente se han encontrado hasta 5 isómeros minoritarios del  $C_{84}$ [91] (Capítulo 3).

La electroquímica de moléculas libres es importante para la identificación de varios estados de ionización que se pueden llevar a cabo en reacciones redox. En los experimentos de voltamperometría cíclica, una solución que contiene el fullereno se coloca en una celda electroquímica con dos electrodos inertes y un tercero de referencia o “estandar”, y se aplica un potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo, generando así, iones de  $C_{60}$  en solución. La selección del disolvente en la celda es crítica para la conservación de los iones de  $C_{60}$  generados electroquímicamente en la solución.

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas electroanalíticas (útil para el estudio de especies

electroactivas). Consiste en ciclar el potencial de un electrodo sumergido en una solución en reposo y medir la corriente resultante; el potencial de este electrodo de trabajo es controlado frente a un electrodo de referencia tal como un electrodo de Ag/Ag<sup>+</sup>.

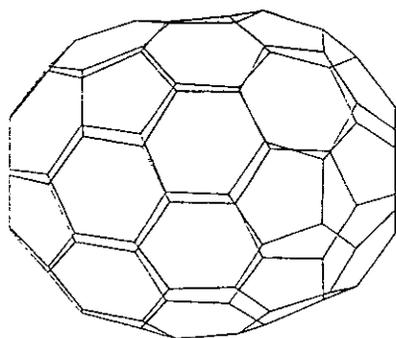
Con las separaciones de nuevos fulerenos, se reportaron los primeros estudios electroquímicos de C<sub>84</sub> en benzonitrilo (PhCN) y o-diclorobenceno (ODCB) [94], pero en éstos no se distinguen claramente entre los dos isómeros estudiados. Con la aparición de nuevos fulerenos superiores pero en cantidades muy pequeñas (del orden de 1 mg), y motivados por sus estudios físicoquímicos y su caracterización, nos encontramos frente a algunos retos. El problema es ahora:

- ¿cómo identificarlos? y ¿cómo caracterizarlos?.

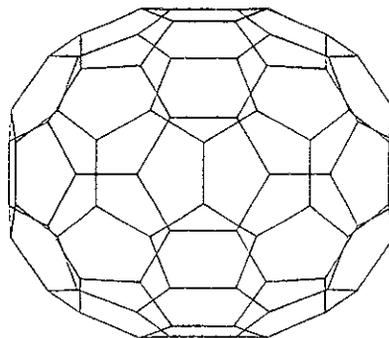
Nuestro planteamiento fue hacer una caracterización electroquímica, para lo cual teníamos que desarrollar una microcelda y un método para trabajar con cantidades menores que 100 µg, que nos permitiera también generar radicales monoaniónicos estables de fulerenos superiores y que pudieramos estudiar por resonancia paramagnética electrónica (RPE). Con éstas herramientas podríamos contar con: i) la caracterización de nuevas especies y ii) una “tarjeta de identificación” de fulerenos.

En la búsqueda de nuevos materiales con fulerenos superiores (ahora disponibles en cantidades del orden del miligramo), hemos desarrollado una microcelda electroquímica para el estudio de sus propiedades de oxidoreducción por voltamperometría cíclica y los métodos de generación de radicales monoaniónicos del C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub> y C<sub>84</sub>, a partir de un tamaño de muestra entre 20 a 80 µg disuelta en 0.2 ml de disolvente (1 a 4 x 10<sup>-4</sup> M), en los sistemas electrolíticos PPNCI/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CN (PPNCI =  $[(C_6H_5)_3P=]_2NCl$ ) = Cloruro de bis(trifenilfosforanilideno)amonio y Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>-TCE

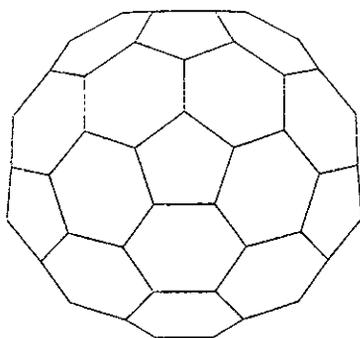
( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6 = [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NPF}_6 = \text{Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio}$ ), TCE =  $\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$ , en ausencia de humedad y oxígeno. Los radicales obtenidos fueron congelados y estudiados por resonancia paramagnética electrónica (RPE).



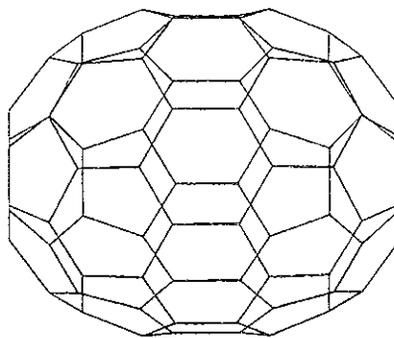
$C_{78}D_3$



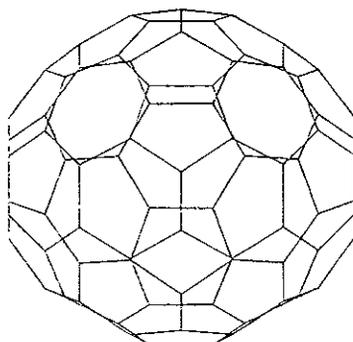
$C_{78}C_{2v}(I)$



$C_{78}C_{2v}(II)$

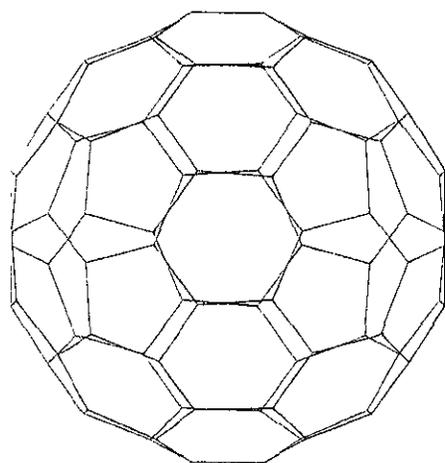


$C_{78}D_{3h}(I)$

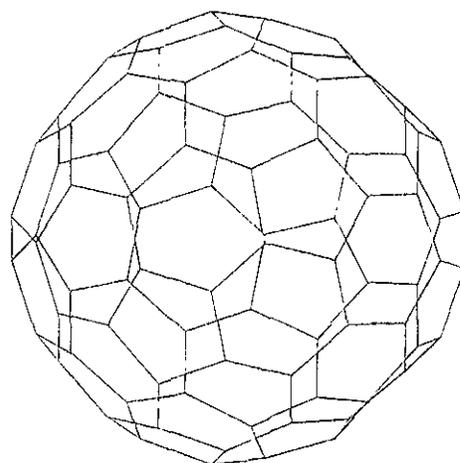


$C_{78}D_{3h}(II)$

Figura 2.2. Isómeros del fullereno  $C_{78}$ .



$C_{84}D_2(IV)$



$C_{84}D_{2d}(II)$

Figura 2.3. Isómeros mayoritarios del fullereno  $C_{84}$

## **2.2. Diseño de una microcelda electroquímica para generar radicales libres a partir de microcantidades (<100 µg) de fulerenos en ausencia de humedad y oxígeno.**

### **2.2.1. Microcelda electroquímica**

La celda electroquímica fue diseñada y construida en nuestro laboratorio a partir de tubos de vidrio de borosilicato de 7 mm de diámetro interior y 1 mm de espesor, junta esmerilada 10/14 y llave de vidrio para permitir vacío y entrada de gas inerte. Se construyeron siete prototipos que fueron probados, llevando al diseño final mostrado en la Figura 2.4.

La celda consiste de un tubo de vidrio de 65 mm de longitud con junta esmerilada (10/14), el extremo inferior del tubo es plano con filtro de porcelana de 1 mm de diámetro y porosidad muy fina (tubo de trabajo), al cual se le ha adicionado en el extremo inferior lateral un tubo sellado con filtro de porcelana (tubo de referencia). Otro tubo sellado en el extremo fue colocado lateralmente en el fondo del tubo de trabajo (tubo contraelectrodo). Los tres tubos se comunican lateral y perpendicularmente en la parte superior por un tubo puente de 5 mm de diámetro justo abajo de la junta esmerilada, en la parte superior del tubo de trabajo se le adicionó perpendicularmente una llave de vidrio para permitir vacío y entrada de gas inerte; finalmente se le adicionó al tubo de trabajo en la parte superior paralelo al tubo de la llave, un tubo lateral de 10 mm de longitud y 3 mm de diámetro interior para permitir septum y entrada de aguja. El largo ancho y altura total de la celda son de 75 mm respectivamente, sin considerar el tamaño de los electrodos, los volúmenes de los compartimientos de trabajo, del contraelectrodo y de la referencia son de 0.2, 0.5 y 1.0 ml respectivamente.

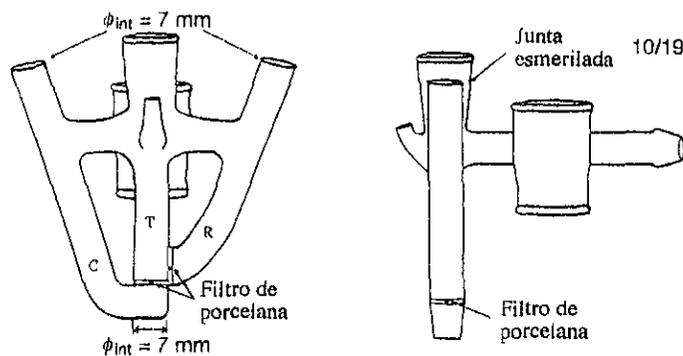


Figura 2.4. Microcelda electroquímica.

### 2.2.2. Electroodos

El electrodo de trabajo o electrodo primario, fue diseñado y construido en nuestro laboratorio a partir de un tubo de vidrio de borosilicato de 100 mm de longitud y 5 mm de diámetro externo, alambre de platino de 10 mm de longitud y 0.5 mm de diámetro, alambre de cobre de 120 mm de longitud y 1 mm de diámetro y tapón de hule. El alambre de platino fue sellado en el extremo del tubo de vidrio, dejando aproximadamente 5 mm en el exterior del tubo. Se usó mercurio o pasta de plata para hacer el contacto en el interior del tubo entre el alambre de cobre y el alambre de platino. Finalmente se colocó el tapón de hule para sellar el tubo y fijar el alambre de cobre.

El contraelectrodo o electrodo secundario, fue un alambre de platino de 100 mm de longitud y 1 mm de diámetro, colocado justo abajo del electrodo de trabajo.

El electrodo de referencia o electrodo estándar  $Ag/Ag^+$ , consistió en la preparación de una solución de  $AgNO_3$  0.01 M en  $CH_3CN$  en el compartimiento de referencia de la celda, en el cual se

introdujo un alambre de plata de 100 mm de longitud y 1 mm de diámetro, pulido con lija especial y polvo de diamante justo antes de usarse. Además, se midió el potencial del sistema estándar  $Fc/Fc^+$  ( $Fc = \text{Ferroceno}$ ), en las mismas condiciones experimentales. Los potenciales medidos en los fulerenos estudiados están presentados en las tablas, con referencia al potencial de  $Fc/Fc^+$ .

### 2.3. Propiedades redox de las primeras etapas de reducción de $C_{60}$ y $C_{84}$ .

En los estudios de caracterización de la celda se hicieron experimentos de voltamperometría cíclica (V.C.) de  $C_{60}$  y  $C_{84}$ , en ausencia de humedad y oxígeno. Además, el radical  $C_{60}^-$  fue observado por Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) para comprobar la factibilidad de nuestro método para generar radicales aniónicos de fulerenos y poder observarlos.

Primeramente, a la celda horneada por 12 horas, se le ponen los tapones adecuados y se conecta en una línea de vacío para remover el aire por tres ciclos de vacío-argón dejándola con presión positiva; se colocan 0.8 mg de nitrato de plata en la sección del electrodo de referencia. En el compartimento central (de trabajo) se adiciona la cantidad apropiada del electrolito para preparar una solución 0.05 M en 0.8 ml (0.0230 g para  $PPN^+Cl^-$ ,  $PPN^+ = [(C_6H_5)_3P]_2N^+$ ). La celda en éstas condiciones se evacúa (tres ciclos vacío-argón) y se deja en atmósfera de argón. Se transfiere con aguja 0.8 ml del disolvente a la sección de trabajo, después de disolver el electrolito se vierte con mucho cuidado 0.5 ml a la sección del contra-electrodo (previamente calibrado); en seguida se transfiere 1 ml de acetonitrilo a la sección del electrodo de referencia; se reemplazan los tapones sucesivamente por electrodos secos bajo presión positiva, quedando así preparada para su medición.

Los experimentos de voltamperometría cíclica y generación de radicales se llevaron a cabo usando

un potenciostato-galvanostato Versastat™ de EG&G (Princeton Applied Research) conectado a una computadora personal PC/AT. Los disolventes (HPLC, Aldrich) se pasaron a través de una columna de alúmina previamente horneada a 400 °C en vacío dinámico y conservó en atmósfera de argón; antes de usar el disolvente este se desgasificó en un tubo Schlenk conectado a una línea de vacío. Las muestras (C<sub>60</sub>: 99.95 %, MER corporation y C<sub>84</sub> Southern Chemical Group) fueron pesadas en una microbalanza electrónica Sartorius modelo 4401 MP8 y conservadas toda una noche en un desecador con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> antes de usarlas.

Después de obtener una línea base estable, se adicionó el fulereno (40-80 µg) en la sección del electrodo de trabajo para evitar pérdidas, la válvula de Ar se cerró mientras se ponía el polvo y se abrió inmediatamente después, antes de colocar nuevamente el electrodo. Después de la obtención de un voltamograma cíclico, si se desea preparar un mono-anión, se determina el potencial de la primera onda de reducción, o el segundo para di-anión, este potencial ligeramente mayor (flechas Figura 2.8) se fija en el sistema de medición; se aplicó una carga eléctrica Q al sistema electroquímico en reposo, se determinó su I<sub>0</sub>, en seguida se puso en agitación el sistema electroquímico, se determinó la corriente inicial I<sub>i</sub> que pasó a través del sistema para hacer la reducción del fulereno. Es importante conocer la masa del fulereno para calcular la carga que deberá pasar en el sistema para reducir el 90 % del fulereno en estudio, según las relaciones  $Q = (mM)F$ , Q = carga aplicada, m = masa del fulereno, M = peso molecular del fulereno, F = constante de Faraday (96500 C mol<sup>-1</sup>); posteriormente el radical reducido se transfirió en la línea de vacío a un tubo de RPE (previamente checado para asegurar ausencia de señal) el cual fue sellado en vacío dinámico y guardado en nitrógeno líquido hasta su medición.

La señal de RPE correspondiente al C<sub>60</sub><sup>•-</sup> y los radicales fulerenos superiores se muestran en la inserción de la Figura 2.5a y en la Figura 2.8, respectivamente. Se observa que debido a la alta

sensibilidad de la espectrometría RPE, aún las pequeñas cantidades de material dan señales grandes que se pueden observar con claridad.

El estudio de la reversibilidad en reacciones con transferencia electrónica en fulerenos fue realizada utilizando la voltamperometría cíclica con los fulerenos  $C_{60}$  y  $C_{84}$ . De las respuestas corriente-potencial se construyeron gráficas  $I_p$  en función de  $v^{1/2}$ . Si la respuesta es lineal y pasa a través del origen (o alternativamente si  $I_p/v^{1/2}$  es una constante), si esto es cierto, entonces hay algunas pruebas de diagnóstico (Tabla 2.1) que se pueden aplicar posteriormente a los resultados obtenidos (Tabla 2.3) las cuales deben satisfacer a un sistema reversible controlado por difusión [95].

Es importante notar aquí, con estos estudios que lo que queríamos conocer, era la respuesta de la celda en condiciones experimentales conocidas en los fulerenos, determinando sus propiedades físicoquímicas ya conocidas. Esto nos permitió evaluar las características electroquímicas de la celda, y no las características electroquímicas de los fulerenos estudiados.

Los voltamperogramas típicos del  $C_{60}$  y  $C_{84}$  como especies electroactivas, en solución de PPNCl-benzonitrilo 0.05 M como soporte electrolítico, referencia  $Ag/Ag^+$ , se muestran en la figura 2.5.

Tabla 2.1. Pruebas de diagnósticos para voltamogramas cíclicos de procesos reversible de difusión controlada, a 25°C [95].

1.	$\Delta E_p = E_{A_p} - E_{C_p} = 59/n \text{ mV}$
2.	$ E_p - E_{p/2}  = 59/n \text{ mV}$
3.	$ I_{A_p}/I_{C_p}  = 1$
4.	$I_p \propto v^{1/2}$
5.	$E_p$ es independiente de $v$
6.	A potenciales más anódicos y catódicos que los potenciales pico $E_p$ respectivos, $I^{-2} \propto t$

$E_{a_p}$  = potencial de pico anódico

$E_{c_p}$  = potencial de pico catódico

$E_{p/2}$  = potencial a  $i = i_{p/2}$  ( $i$  = corriente,  $i_p$  = pico de corriente)

$I_{a_p}$  = pico de corriente anódica

$I_{c_p}$  = pico de corriente catódica

$v$  = velocidad de barrido

$t$  = tiempo

$n$  = electron redox

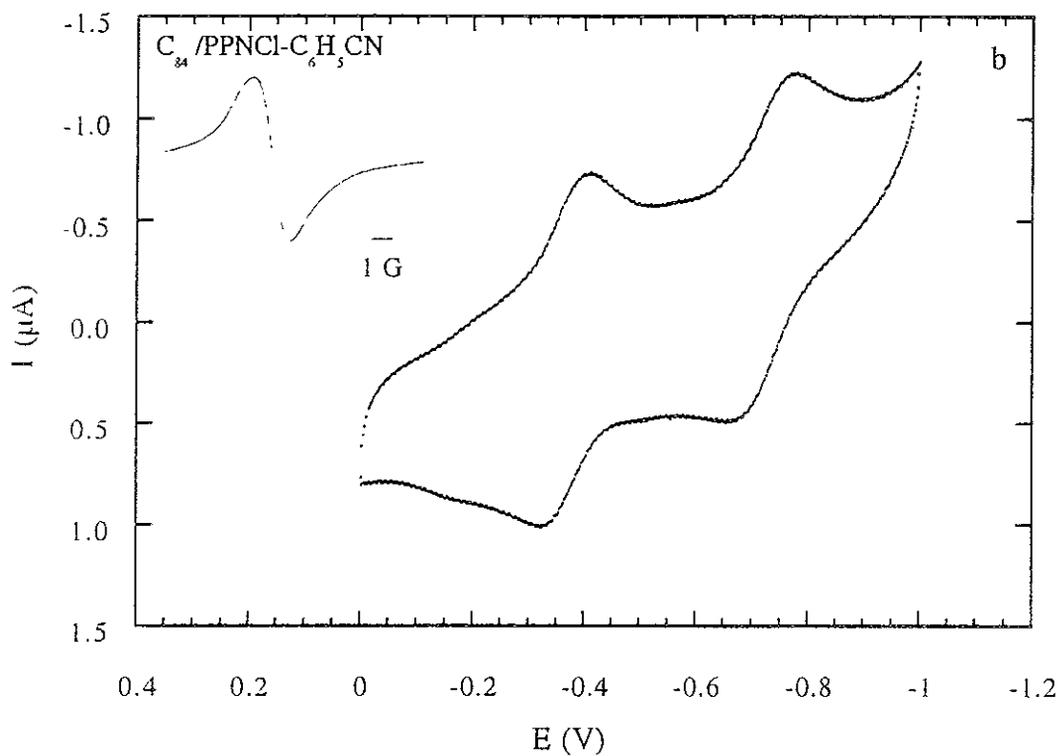
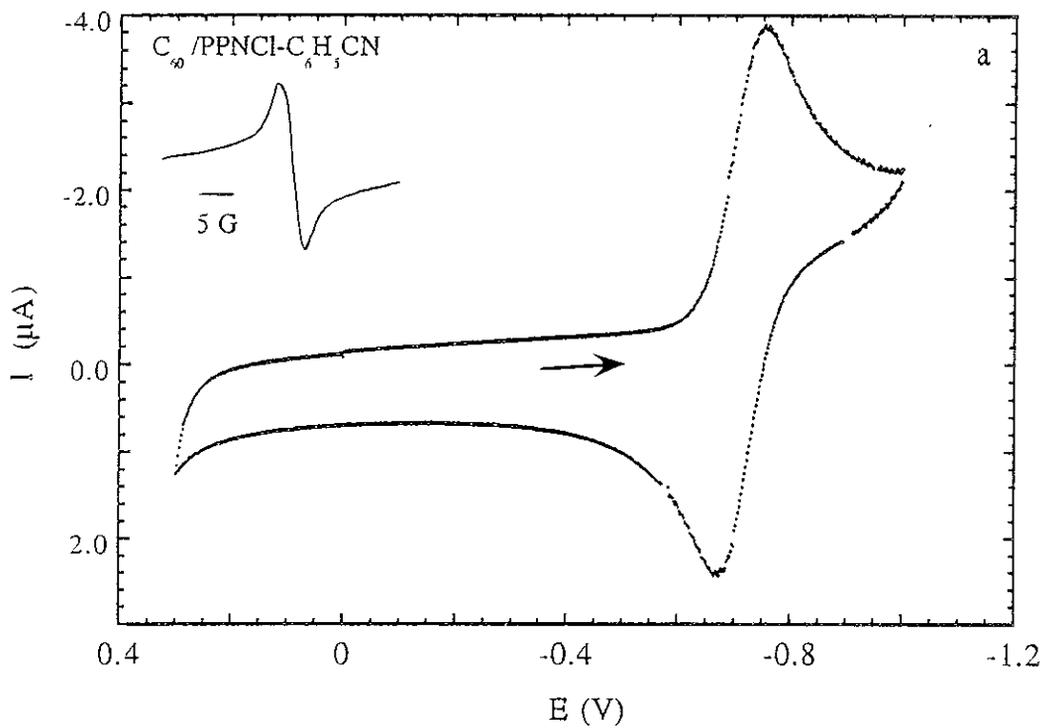


Figura 2.5. Voltamperogramas de a)  $C_{60}$ , y b)  $C_{84}$ , en  $C_6H_5CN$  0.05M, y señal de RPE a 106 K,

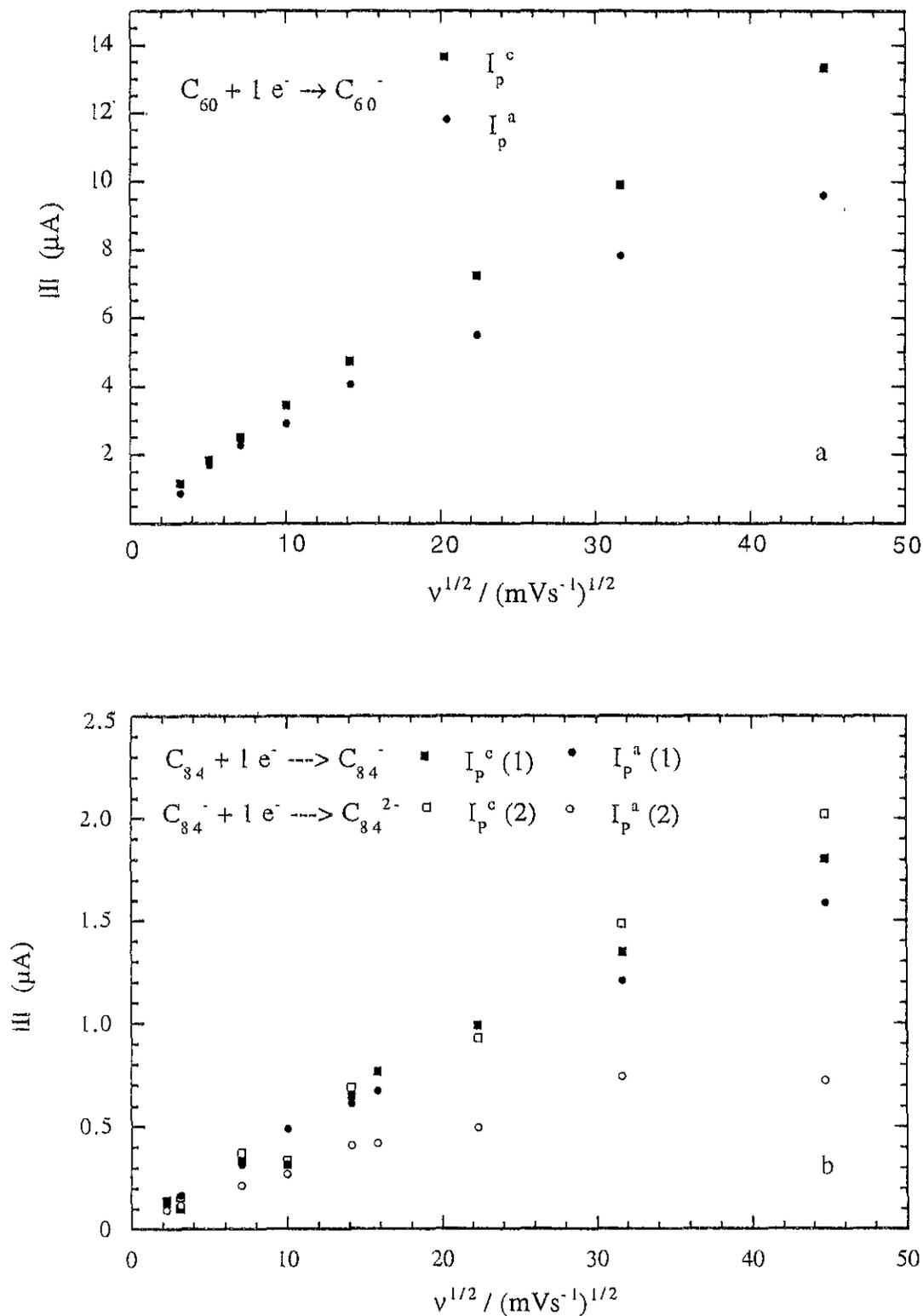


Figura 2.6. Corriente de picos catódico ( $I_p^c$ ) y anódico ( $I_p^a$ ) en función  $v^{1/2}$  para las reacciones indicadas (benzonitrilo, 0.05 M PPNCl, referencia Ag/Ag<sup>+</sup>).

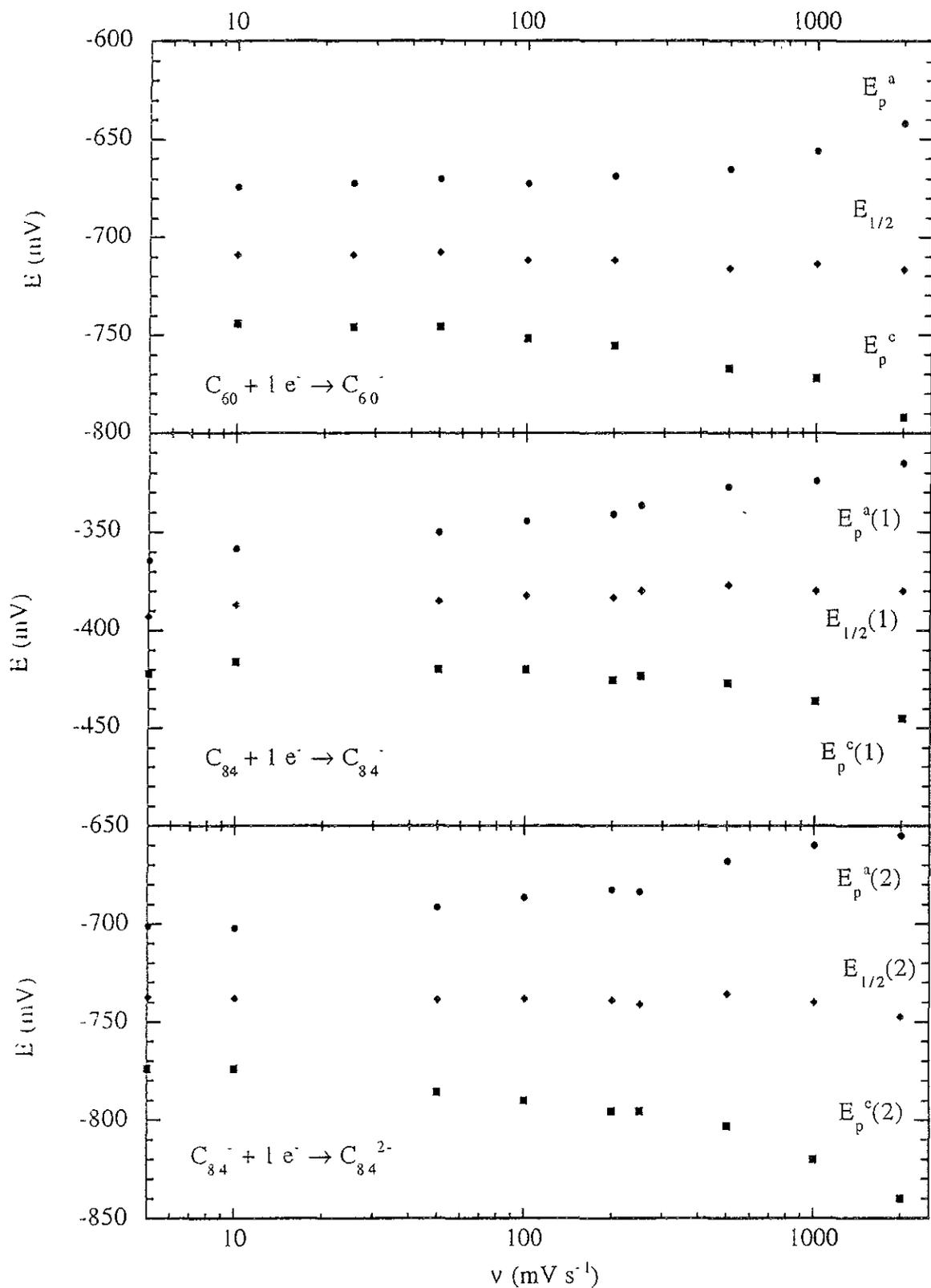


Figura 2.7. Potenciales de pico catódico ( $E_p^c$ ) y anódico ( $E_p^a$ ) y  $E_{1/2}$  en función de la velocidad de barrido para las reacciones indicadas (benzonitrilo, 0.05 M PPNCl, referencia Ag/Ag<sup>+</sup>).

Tabla 2.2. Potenciales de Media-Onda  $E_{1/2}$  y Diferencia de Potencial Pico a Pico  $\Delta E_p$  (V) de  $C_{60}$  y  $C_{84}$  en Benzonitrilo-PPNCl 0.05M, referidos a Fc/Fc<sup>+</sup> como potencial interno, medidos en condiciones idénticas con electrodo de trabajo de platino [E (Fc/Fc<sup>+</sup>) = 0.22 V vs Ag/Ag<sup>+</sup>]

fulereno	0/-1	-1/-2
$C_{60}$	-0.93(0.08)	
$C_{84}$	-0.59(0.08)	-0.94(0.09)

Tabla 2.3. Resultados de las pruebas de diagnóstico de reversibilidad para  $C_{60}$  y  $C_{84}$  a 100 mVs<sup>-1</sup>, utilizando como electrodo de referencia Ag/Ag<sup>+</sup>.

fulereno	$I_{c_p}/\mu A$	$I_{a_p}/\mu A$	$E_{c_p}/mV$	$E_{a_p}/mV$	$E_{1/2}/mV$	$\Delta E_p/mV$	$E_p-E_{p/2}mV$	$I_{a_p}/I_{c_p}$
$C_{60}^-$	-3.43	+2.93	-752	-672	712	80	40	0.85
$C_{84}^-$	-0.32	+0.49	-420	-344	382	76	38	1.53
$C_{84}^{2-}$	-0.34	+0.27	-790	-686	738	104	52	0.79

La Figura 2.6, muestra la corriente de pico catódico y anódico como función de  $v^{1/2}$ . Hasta  $v^{1/2} = 30$  ( $v = 1000$  mVs<sup>-1</sup>), las corrientes de pico anódico y catódico varían en forma lineal con  $v^{1/2}$  y aproximadamente iguales entre ellos, como se espera para un proceso reversible de difusión-limitada. Sin embargo, se puede notar para velocidades de barrido más altas, que la carga asociada con el proceso anódico es baja comparada al proceso de reducción; esto es porque durante el experimento hay una diferencia de concentración del fullereno reducido dirigida en sentido opuesto

del electrodo y muchos de ellos difunden dentro del volumen de la solución y no pueden ser reoxidados en la escala de tiempo de un experimento de VC. Las gráficas de los parámetros determinados en estas dos especies de fulerenos, se muestran en las figuras 2.6 y 2.7.

En la Figura 2.7, se observa la variación de los potenciales de picos  $E_p^c$  y  $E_p^a$  y el potencial de media onda  $E_{1/2}$  en función de  $v$ ; la  $\Delta E_p$ , ( $E_p^a - E_p^c$ ), es cercano al valor teórico de 59 mV para el proceso de 1 electrón, solo a velocidades de barrido bajas. Sin embargo, como puede verse en la Figura 2.7,  $E_{1/2}$  permanece constante dentro de los 10 mV en el intervalo total de  $v$ .

El potencial  $E_{1/2}$  ( $E_{1/2} = (E_p^c + E_p^a)/2$ ), para el proceso redox ( $C_{60} + 1e^- \rightleftharpoons C_{60}^-$ ) en benzonitrilo es -0.92 Volts Vs Fc/Fc+ [23]; para proceso redox de  $C_{84}^-$  y  $C_{84}^{2-}$  es -0.62 V y -0.95V[19] respectivamente, estos potenciales están en concordancia con los que ahora reportamos en nuestras condiciones en los mismos disolventes: para  $C_{60}^-$  -0.93 V, para  $C_{84}^-$  y  $C_{84}^{2-}$  es -0.59V y -0.94 V[22], respectivamente.

Con este estudio pudimos caracterizar nuestra celda, mostrando un comportamiento mejor de lo que esperábamos, entonces esto nos asegura que se puede usar para analizar sistemas nuevos.

#### **2.4. Generación electroquímica de radicales monoaniónicos $C_{76}^{\cdot-}$ , $C_{78}^{\cdot-}$ y $C_{84}^{\cdot-}$ en los sistemas electrolitos PPNCl-TCE y $Bu_4NPF_6-C_6H_5CN$ .**

Los estudios electroquímicos y de RPE se llevaron a cabo simultáneamente para  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ , y  $C_{84}$  en benzonitrilo-PPN+Cl<sup>-</sup> (0.05M) (PPN+ = [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>N<sup>+</sup>) y 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE)-

$\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ . La generación de radicales se llevó a cabo siguiendo el procedimiento reportado en la sección anterior. Los fulerenos  $\text{C}_{76}$ ,  $\text{C}_{78}$  (conteniendo los isómeros, 75  $\text{C}_{78}\text{C}_{2v}$  : 25  $\text{C}_{78}\text{D}_3$ ) y  $\text{C}_{84}$  (conteniendo los isómeros 50  $\text{C}_{84}\text{D}_2$  : 50  $\text{C}_{84}\text{D}_{2d}$ ) 98% Southern Chemical Group, fueron pesados en la microbalanza mencionada anteriormente y conservadas toda la noche en un desecador con  $\text{P}_2\text{O}_5$  antes de usarlos.

Los potenciales de reducción y oxidación obtenidos en los sistemas electroquímicos estudiados se muestran en la Tabla 2.4 y 2.5 mientras que las características de RPE para radicales monoaniónicos, generados por electrólisis del volúmen de las soluciones, están mostradas en la Tabla 2.6. Los voltamogramas para  $\text{C}_{76}$ ,  $\text{C}_{78}$  y  $\text{C}_{84}$  en benzonitrilo y TCE estan presentados en la Figura 2.8 junto con la señal de RPE de la solución congelada, obtenida después de la electrólisis de la solución a los potenciales indicados.

La figura 2.8 muestra la voltamperometría cíclica de  $\text{C}_{76}$ ,  $\text{C}_{78}$  y  $\text{C}_{84}$  en benzonitrilo-PPNCl (0.05M) y TCE- $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.05) a velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , referencia  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ; potencial  $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = +0.22 \text{ V}$  con sus espectros de RPE correspondientes ( $T = 106 \text{ K}$ ) al radical formado al potencial indicado por las flechas. Para  $\text{C}_{78}$  ambos radicales mostraron el mismo espectro, el cual se compara con el espectro teórico simulado (en el caso de TCE).

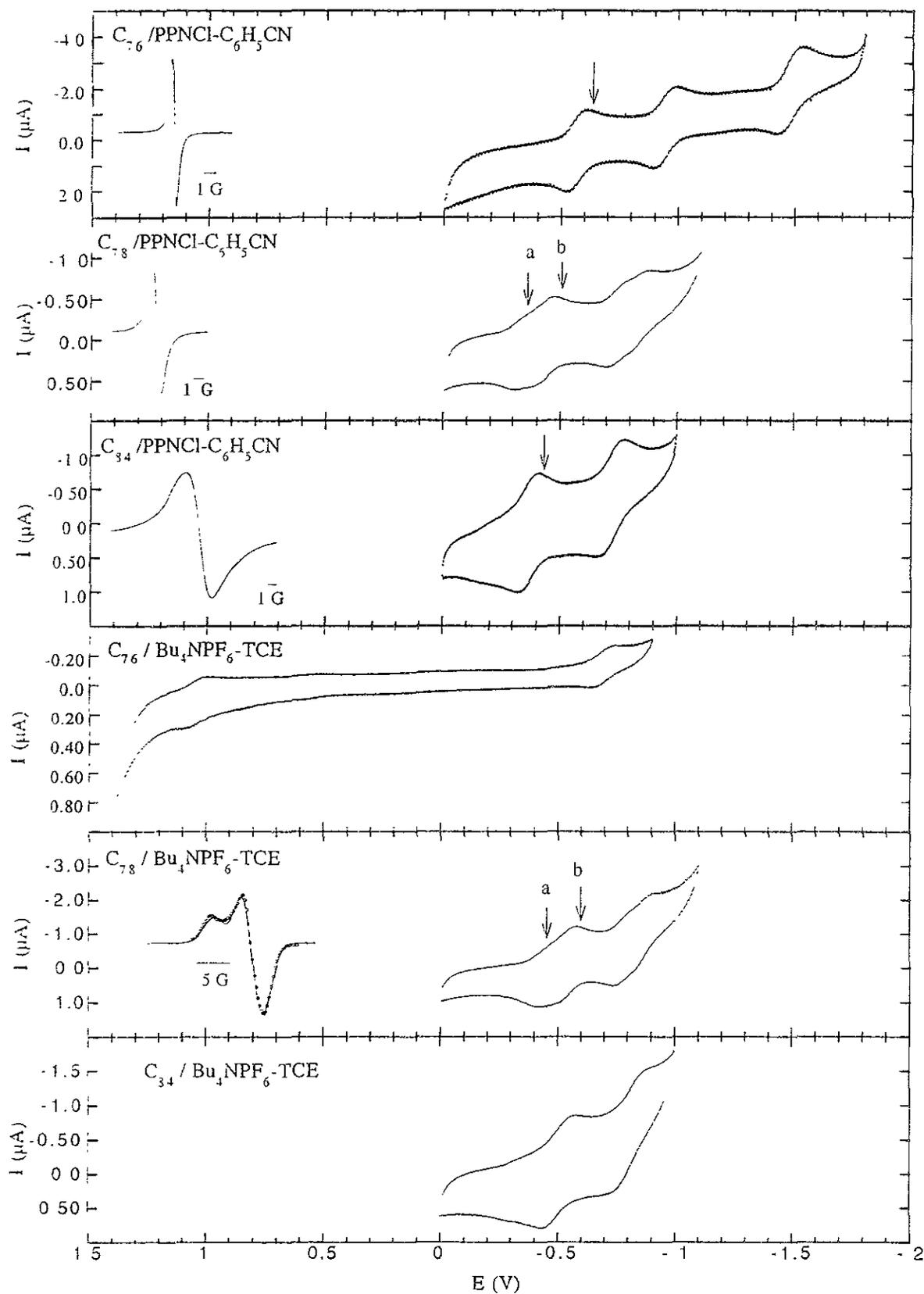


Figura 2.8. Voltamperogramas y señal de RPE de  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  y  $C_{84}$  en benzonitrilo y TCE.

## 2.5. Resultados y discusión

Tabla 2.4. Potenciales de media-onda  $E_{1/2}$  y diferencia de potencial pico a pico  $\Delta E_p$  (V) de  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  y  $C_{84}$  en Benzonitrilo (PPNCl 0.05M), referidos a Fc/Fc<sup>+</sup> como potencial interno medidos en condiciones idénticas con electrodo de trabajo de platino [ $E$  (Fc/Fc<sup>+</sup>) = 0.22 V vs Ag/Ag<sup>+</sup>]

fulereno	0/-1	-1/-2	-2/-3
$C_{76}$	-0.81(0.07)	-1.19(0.07)	-1.73(0.07)
$C_{78}(a)$	-0.54(0.02)	-0.96(0.07)	
$C_{78}(b)$	-0.65(0.07)	-1.07(0.05)	
$C_{84}$	-0.56(0.08)	-0.92(0.10)	

Tabla 2.5. Potenciales de media-onda  $E_{1/2}$  y diferencia de potencial pico a pico  $\Delta E_p$  (V) y ( $E_{ox} - E_{red}$ ) de  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  y  $C_{84}$  en TCE (TBAPF<sub>6</sub> 0.05M), referidos a Fc/Fc<sup>+</sup> como potencial interno medidos en condiciones idénticas con electrodo de trabajo de platino [ $E$  (Fc/Fc<sup>+</sup>) = 0.22 V vs Ag/Ag<sup>+</sup>]

fulereno	0/-1	-1/-2	+1/0	$E_{ox} - E_{red}$
$C_{76}$	-0.92(0.07)		+0.83(0.06)	1.75
$C_{78}(a)$	-0.65(0.05)	-0.99(0.06)		
$C_{78}(b)$	-0.75(0.08)	-1.10(0.07)		
$C_{84}$	-0.72(0.12)	-1.03(0.13)		

Las Tabla 2.4 y 2.5 muestran los potenciales de media onda  $E_{1/2}$  de  $C_{76}$  en benzonitrilo, los cuales concuerdan bien con los reportados previamente[98,101]. Además hacemos notar en nuestros resultados, la observación de una tercera onda de reducción reversible en benzonitrilo a -1.73 Volts vs Fc/Fc<sup>+</sup> ( $\Delta E_p = 0.07$  V) y una onda de oxidación reversible en TCE a + 0.83 Volts vs Fc/Fc<sup>+</sup> ( $\Delta E_p = 0.06$  V), esta última fue observada previamente por Echegoyen y colaboradores[96] a +0.810 V ( $\Delta E_p = 0.07$  V).

En los dos sistemas electroquímicos del  $C_{78}$ , se observan dos ondas de reducción reversibles, mostrando ambas una onda pequeña hombro (a) reversible cercanas a 0.11 V. El segundo potencial, señalado por (b) en la Figura 8, ha sido identificado y reportado por Echegoyen y colaboradores[21]. Por analogía con esta referencia, asignamos la onda (b) a la mezcla de isómeros. La onda adicional al potencial (a), puede ser la señalada de una cantidad pequeña del tercer isómero, sin embargo en los dos disolventes, la electrólisis a potenciales (a) o (b) frecuentemente dan espectros RPE idénticos, los cuales se explican en término de dos isómeros. El origen de la onda adicional al potencial (a), así, permanece desconocida en este momento. Habrá que hacer voltamperometría cíclica sobre los tres isómeros *puros* para determinar su origen.

El espectro de RPE de  $C_{78}$  en benzonitrilo mostró una señal a  $g = 2.0018$ . El espectro de RPE de  $C_{78}$  en TCE mostró, una señal compuesta cuyos dos componentes saturan alrededor de 0.1 mW. El espectro se pudo ajustar con señales gaussianas isotrópicas a  $g = 2.0021$  ( $\Delta H_{pp} = 2.9$  Gauss) y  $g = 2.0045$  ( $\Delta H_{pp} = 3.2$  Gauss) (Figura 2.8). Basados en la razón de intensidad (73:27) en comparación con las proporciones de los isómeros (75  $C_{2v}$  : 25  $D_3$ ) la señal más intensa, a  $g = 2.0021$  es tentativamente asignada al isómero  $C_{2v}$ , mientras que la menos intensa, a  $g = 2.0045$ , es asignada al isómero  $D_3$ [99].

El  $C_{84}$  mostró dos ondas de reducción reversible en benzonitrilo y en TCE, como se reportó previamente<sup>[96]</sup>. El espectro de las soluciones electrolizadas en el potencial de la primera onda de reducción reversible y congeladas, produjeron una señal de RPE única en ambos disolventes mostrando el mismo valor de  $g = 2.0008$  (Tabla 2.6.). Trabajos previos<sup>[100,101]</sup> en  $C_{84}$ , mostraron una dependencia fuerte del disolvente y la presencia de dos señales en lugar de una en soluciones de piridina congelada o DMF/tolueno. La ausencia de una segunda señal en nuestro estudio, puede ser debido al hecho de que ninguno de los disolventes usados permitió resolver los dos isómeros, por ejemplo ellos tienen propiedades electroquímicas y características de RPE similares bajo estas condiciones. Este hecho se confirmó en el estudio posterior de los isómeros *puros* de  $C_{84}$  (capítulo 3).

## **2.6. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) de los radicales monoaniónicos $C_{76}^{\cdot-}$ , $C_{78}^{\cdot-}$ y $C_{84}^{\cdot-}$ , en los sistemas electrolitos PPNCI-TCE y $Bu_4NPF_6-C_6H_5CN$ .**

Las medidas de RPE se hicieron en un espectrómetro de banda-X JEOL JES-RE3X equipado con un controlador de baja temperatura DVT2 (JEOL). El valor-g se calculó de la frecuencia y la determinación precisa del campo resonante, usando un gaussmetro de NMR ES-FC5 (JEOL). Una muestra de difenilpicrilhidracil (DPPH), medida exactamente en la misma forma mostró una  $g = 2.0037$ . Se hizo una prueba a una muestra "blanco", por reducción del sistema de la solución electrolito a potencial  $E = -0.74$  V (vs  $Ag/Ag^+$ ) por 6 horas. La muestra resultante generó una gráfica sin señal de RPE. Las características de RPE de  $C_{76}^{\cdot-}$ ,  $C_{78}^{\cdot-}$  y  $C_{84}^{\cdot-}$ , se muestran en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Características RPE (106 K) de los radicales monoaniónicos bajo estudio.

	<b>Benzonitrilo</b>	<b>Tetracloroetano</b>
$C_{76}^{\cdot-}$	$g = 2.0023$	$g = 2.0025$
	$\Delta H = 0.4 \text{ G}$	$\Delta H = 3.0 \text{ G}$
	potencia saturación: 4 mW	
$C_{78}^{\cdot-}$	$g = 2.0018$	$C_{2v}:g = 2.0021 (\Delta H = 2.5 \text{ G})$
	$\Delta H = 0.8 \text{ G}$	$D_3:g = 2.0045 (\Delta H = 2.9 \text{ G})$
	potencia saturación: 15-20 mW	potencia saturación: = 0.1 mW
$C_{84}^{\cdot-}$	$g = 2.0008$	$g = 2.0008$
	$\Delta H = 1.3 \text{ G}$	$\Delta H = 2.1 \text{ G}$
	potencia saturación: 30 mW	potencia saturación: 0.01 mW

Hasta donde sabemos, en este trabajo se presentan las primeras medidas publicadas del valor-g de  $C_{76}^{\cdot-}$  (Tabla 2.6), puede ser útil como una herramienta de identificación futura. Se observa que el valor-g obtenido en los dos sistemas electroquímicos son muy parecidos (2.0023 y 2.0025) y coincidentemente, es muy cercano al valor-g reportado para  $C_{76}^{\cdot+}$  en o-diclorobenceno congelado ( $g = 2.0030$ )(102).

## 2.7. Conclusiones

La comparación entre los resultados de electroquímica obtenidos en benzonitrilo y en tetracloroetano de los tres fulerenos superiores estudiados nos permite hacer las siguientes observaciones:

Todas las ondas de reducción en los fulerenos  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  y  $C_{84}$  son 110 mV más negativa en tetracloroetano (Tabla 2.5) en comparación con las obtenidas en benzonitrilo (Tabla 2.4). Este comportamiento puede atribuirse a la propiedad dieléctrica de los disolventes, para tetracloroetano la  $\epsilon = 8.20$  y para benzonitrilo la  $\epsilon = 25.60$ .

Con el diagnóstico electroquímico de la celda se pudo mostrar la reducción reversible de los fulerenos  $C_{60}^-$ ,  $C_{84}^-$ ,  $C_{84}^{2-}$  dentro de los valores reportados, indicando con esto la calidad de la celda.

Del análisis de la RPE el valor-g determinado para  $C_{76}$ ,  $C_{84}$  y el isómero mayor de  $C_{78}$  ( $C_{2v}$ ) esencialmente no cambian de un disolvente a otro. Por otro lado, el isómero menor de  $C_{78}$  ( $D_3$ ), mostró un comportamiento drásticamente diferente en tetracloroetano con un valor-g marcadamente diferente.

La carencia de la compensación de caída ohmica IR, se manifestó en la altura y separación pico a pico para la pareja ferroceno/ferrocenio y en la disminución de los picos de corriente (Figura 2.6), además del incremento de la separación pico a pico (Figura 2.7) para velocidades de barrido arriba de 200 mV/s para la pareja estudiada. Teniendo en mente estas limitaciones, esta celda permitió buena calidad en la caracterización por voltamperometría cíclica, a velocidades de barrido bajas y

electroquímica preparativa en cantidades muy pequeñas de compuestos en ausencia de humedad y oxígeno, como lo hemos mostrado en el estudio electroquímico de  $C_{76}$ ,  $C_{78}$

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Usando la celda diseñada por nosotros y construida en nuestras instalaciones, pudimos caracterizar el radical  $C_{76}^-$  y las mezclas de isómeros de  $C_{84}^-$  y  $C_{78}^-$  en soluciones de benzonitrilo y tetracloroetano congelado.

Nuestra celda electroquímica permitirá la caracterización electroquímica y la generación de nuevas especies, de fulerenos superiores, fulerenos endoedrales, o especies diferentes de fulerenos solo disponibles en cantidades muy limitadas y podrán ser caracterizadas por RPE.

Los estudios presentados en este capítulo nos proporcionaron las herramientas necesarias para obtener algunos resultados originales como son la microcelda electroquímica, el factor-g para  $C_{76}^-$  en benzonitrilo y tetracloroetano, así como la experiencia para estudiar los nuevos isómeros de  $C_{84}$  que veremos en el Capítulo 3.

## Capítulo 3. Radicales Monoaniónicos de Isómeros de $C_{84}$ : $D_2(IV)$ , $D_{2d}(II)$ , $C_2(IV)$ , $D_{2d}(I)$ , $Cs(V)$ y $D_2(II)$ .

### 3.1. Introducción

Los estudios de los fulerenos superiores  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  y  $C_{84}$  del capítulo anterior, fueron muy estimulantes y significativos, nos abrieron una gran puerta para los estudios físicos, químicos y fisicoquímicos, proporcionándonos conocimientos nuevos en ciencia básica y las herramientas analíticas para estudiar nuevos isómeros de fulerenos superiores. Mostraron que se podían hacer estudios electroquímicos de oxidoreducción en disolventes orgánicos y generar radicales libres, en cantidades del orden de 50  $\mu\text{g}$ , en un volumen de 0.2 ml en ausencia de humedad y oxígeno, en un tiempo aproximado de 4 horas, que estos radicales se podían conservar congelados hasta por tiempos largos y estudiar sus propiedades de RPE, proporcionando algunos resultados para su caracterización.

Algunos de los resultados del Capítulo 2, presentados en uno de los congresos internacionales de electroquímica<sup>[103]</sup> llamaron la atención al Dr. T. John S. Dennis y al Prof. Hisanori Shinohara el primero en estancia posdoctoral con el segundo en la Universidad de Nagoya, Japón.. Ellos separaron y caracterizaron por primera vez los dos isómeros mayoritarios del  $C_{84}$   $D_2(IV)$  y el  $D_{2d}(II)$ <sup>[8]</sup> y otros cuatro isómeros, el  $C_2(IV)$ ,  $D_{2d}(I)$   $Cs(V)$ , y  $D_2(II)$ , como moléculas puras<sup>[9]</sup>, en cantidades de microgramos. Ellos mostraron interés en la caracterización electroquímica y por RPE de sus isómeros. Por nuestra parte, estábamos interesados en probar nuestras herramientas en nuevos isómeros de fulerenos en microcantidades y obtener resultados electroquímicos nuevos, generar radicales libres y estudiar sus propiedades magnéticas por resonancia paramagnética electrónica (RPE); había llegado la oportunidad de probar nuestro trabajo. Todos estos resultados apoyados con estudios teóricos de teoría de funcionales de la densidad (DFT) en colaboración con el Dr. Gustavo E. Scuseria de la Universidad Rice de Houston, Tx. USA, nos condujo a probar de

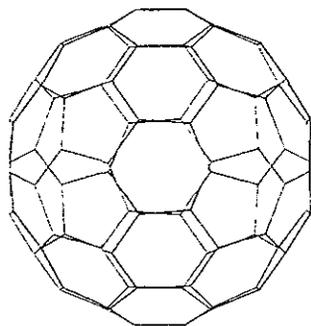
manera importante el método de identificación como una huella digital de fulerenos superiores.

El tercer producto más abundante que se obtiene en los procesos de producción de fulerenos (calentamiento resistivo, arco eléctrico), es la fracción del C<sub>84</sub> (después del C<sub>60</sub> y del C<sub>70</sub>), ésta fracción es la más importante de los fulerenos superiores obtenidos mediante arco eléctrico, en una proporción de C<sub>76</sub>:C<sub>78</sub>:C<sub>84</sub> ≈ 2:2:4-5<sup>[104]</sup>. El C<sub>84</sub>, se obtiene en forma de una mezcla de isómeros, el D<sub>2</sub>(IV) y el D<sub>2d</sub>(II) en relación 2:1, y en mayor proporción que el resto de sus isómeros. Los cálculos teóricos mostraron que los isómeros D<sub>2</sub>(IV) y D<sub>2d</sub>(II), son los más estables entre los 24 isómeros determinados por la regla de los pentágonos aislados (RPA)<sup>[88,90]</sup>.

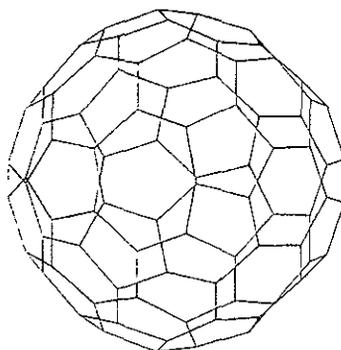
Con la experiencia anterior, para este capítulo hicimos algunas adaptaciones y optimizaciones del sistema de vacío, purificaciones de las sales de fondo y disolventes orgánicos, enseguida nos propusimos obtener una línea base limpia de ventana de por lo menos de 2 V a -2 V, estudiar las propiedades fisicoquímicas de oxidoreducción por voltamperometría cíclica, hacer experimentos de coulombimetría para generar radicales libres de los isómeros en dos sistemas electrolíticos diferentes, estudiar las propiedades magnéticas por RPE. Así también nos propusimos comparar la ventana redox (E<sub>1/2ox</sub>-E<sub>1/2red</sub>) obtenida experimentalmente con la ventana redox (H-L) obtenida por cálculos semiempírico de los niveles de energía de orbitales moleculares usando la teoría de funcionales de la densidad (DFT).

La dependencia de las energías de los niveles de energía HOMO LUMO en función de los potenciales electroquímicos de oxidoreducción, permitirá la identificación definitiva del isómero C<sub>2</sub>(IV) entre los isómeros de simetría del mismo grupo puntual, así como la identificación tentativa del C<sub>s</sub>(V).

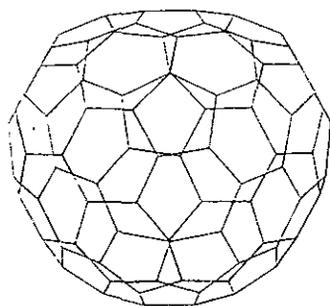
Por la regla de los pentágonos aislados ya explicada antes (cap.2), se determinó para  $C_{84}$  que, sólo 24 isómeros pueden ser posibles de sintetizar, estos isómeros  $C_{84}$  son:  $D_2(I)$ ,  $C_2(I)$ ,  $C_s(I)$ ,  $D_{2d}(I)$ ,  $D_2(II)$ ,  $C_{2v}(I)$ ,  $C_{2v}(II)$ ,  $C_2(II)$ ,  $C_2(III)$ ,  $C_s(II)$ ,  $C_2(IV)$ ,  $C_1$ ,  $C_2(V)$ ,  $C_s(III)$ ,  $C_s(IV)$ ,  $C_s(V)$ ,  $C_{2v}(III)$ ,  $C_{2v}(IV)$ ,  $D_{3d}$ ,  $T_d$ ,  $D_2(III)$ ,  $D_2(IV)$ ,  $D_{2d}(II)$ ,  $D_{6h}^{[7]}$  (Tabla 2, anexo 3). Los isómeros estudiados en este capítulo son los que se muestran en la figura 3.1. También se estudió una muestra de fulereno, que reveló ser una mezcla de dos isómeros de  $C_{86}$  de simetría  $C_2$ .



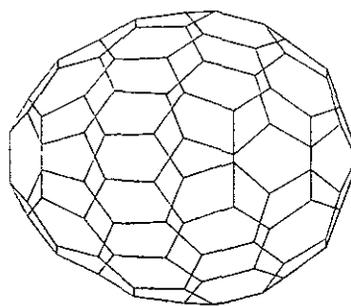
$C_{84}D_2(IV)$



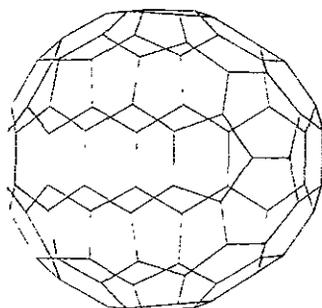
$C_{84}D_{2d}(II)$



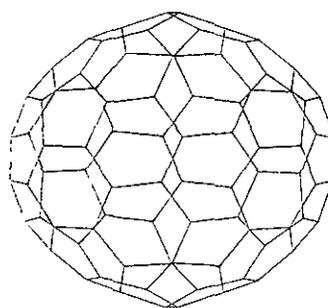
$C_{84}C_2(IV)$



$C_{84}D_{2d}(I)$



$C_{84}Cs(V)$



$C_{84}D_2(II)$

Figura 3.1. Isómeros de  $C_{84}$ , el  $D_2(IV)$  y  $D_{2d}(II)$  son mayoritarios.

### 3.2.- Determinación de propiedades redox y generación electroquímica de radicales monoaniónicos de C<sub>84</sub>: D<sub>2</sub>(IV), D<sub>2d</sub>(II), C<sub>2</sub>(IV) D<sub>2d</sub>(I), Cs(V) y D<sub>2</sub>(II); en los sistemas electrolíticos PPNCl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN y Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>-TCE

#### 3.2.1. Diseño experimental.

En la preparación electroquímica de los radicales de isómeros C<sub>84</sub>, fue importante tomar en cuenta las siguientes consideraciones. Los fullerenos son moléculas hidrofóbicas, por lo tanto no son solubles en agua, así que la electroquímica se debe hacer en disolventes orgánicos no polares, en estos disolventes, el agua se vuelve una impureza indeseable. Además el oxígeno y el agua afectan la electroquímica de las especies electrogeneradas y electroactivas por su sensibilidad al agua y al oxígeno, se reduce la ventana potencial disponible y puede inducirse la descomposición del solvente[105-107]. Para asegurar que las trazas de humedad y oxígeno presentes en el ambiente y en los sistemas de análisis, se pudieran remover, se hicieron algunas modificaciones a la línea de vacío original, quedando como se muestra en la Figura 3.2. La celda electroquímica usada fue la descrita en el Capítulo 2, adicionando una conexión a la línea de vacío.

Los reactivos Tetra-n-butylammonium hexafluorofosfato {[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> ó (Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>)} 98% Aldrich, Bis(trifenilfosforanilideno) cloruro de amonio {[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>3</sub>P=]<sub>2</sub>NCl ó (PPNCl)} 97% Aldrich, Benzonitrilo (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN) ó PhCN (99.9 %) HPLC Aldrich, 1,1,2,2-Tetraclorohetano {Cl<sub>2</sub>CHCHCl<sub>2</sub> ó TCE} (98+ %) Aldrich, fueron usados para preparar los sistemas electroquímicos: PPNCl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN 0.05M y BuNPF<sub>6</sub>-TCE 0.05M.

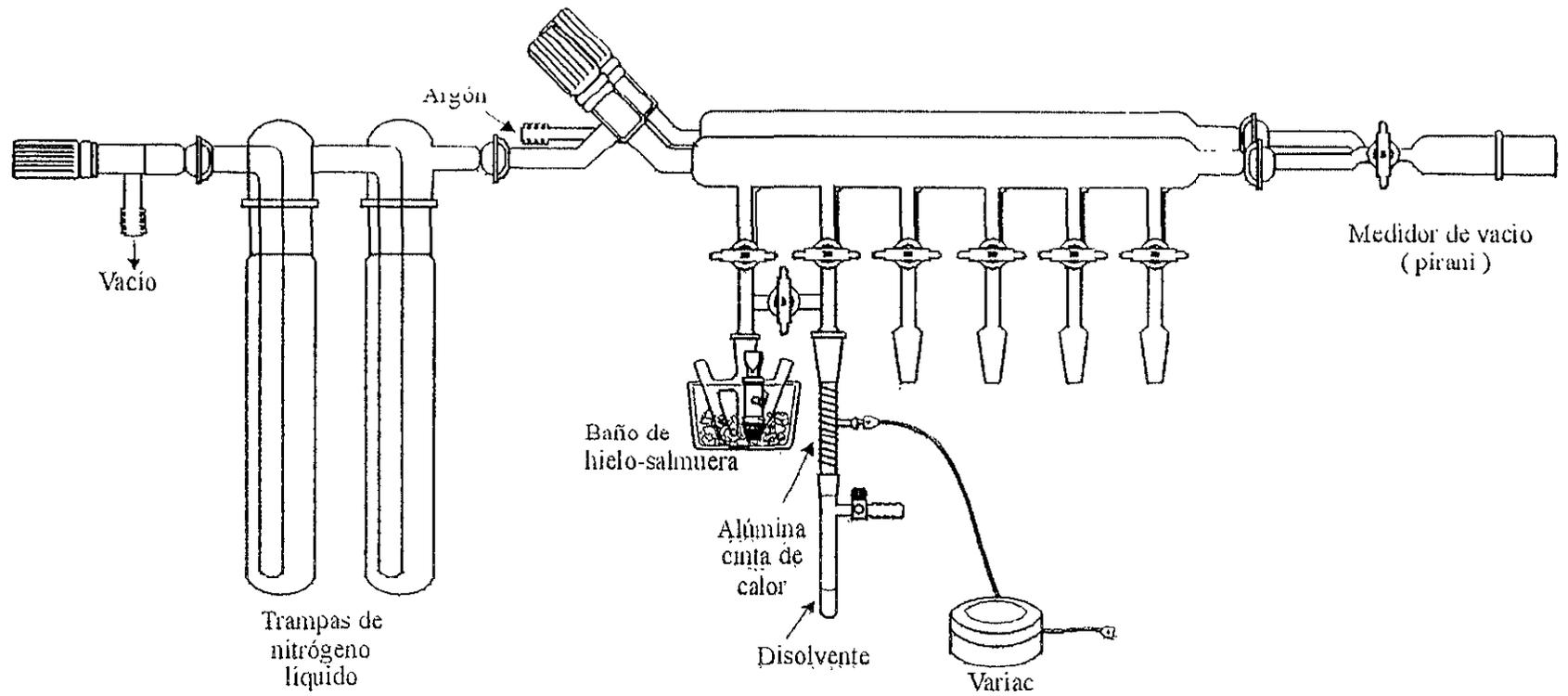


Figura 2.2. Sistema de vacío y microcelda electroquímica

Los isómeros puros de  $C_{84}$ , fueron aislados por J. Dennis y H. Shinohara, en columna de cromatografía de alta eficiencia (HPLC), en una columna especial para los fullerenos (Cosmosil 5PYE), utilizando métodos de reciclaje de las fracciones hasta que los picos de los cromatogramas fueron puros. Posteriormente, los isómeros fueron analizados por espectroscopía de masas (EM) y resonancia magnética nuclear (RMN). Su identificación se hizo por RMN principalmente<sup>[9]</sup>.

Estos isómeros puros de  $C_{84}$ , proporcionados por el Profesor Shinohara, fueron colocados en un desecador con pentóxido de fósforo y evacuados durante una hora, después se mantuvieron en atmósfera de argón hasta su análisis.

Los experimentos se llevaron a cabo en un sistema de medición electroquímica controlado por computadora, Autolab/EAS2/GPES, que consiste de un sistema de adquisición de datos y un potencióstato-galvanostato de precisión.

El sistema de vacío fue muy importante para la preparación de la celda electroquímica y determinante en la obtención de los resultados, al cual hicimos algunas modificaciones basadas en el sistema publicado por el grupo del Profesor C.R. Cabrera<sup>[108]</sup>. A continuación se menciona el método desarrollado para llevar a cabo los experimentos.

1. En una línea de vacío se colocó columna con alúmina previamente horneada, se evacuó durante cuatro horas; enseguida se calentó a  $350^{\circ}\text{C}$  por cuatro horas en vacío dinámico, se quitó el calentamiento y se evacuó durante dos horas. Simultáneamente la celda se colocó en la línea de vacío, se calentó con pistola de aire, alrededor de  $80^{\circ}\text{C}$  por 10 minutos, se evacuó durante dos horas, se llenó de argón, y con presión positiva, se colocaron la sal de fondo y el  $\text{AgNO}_3$  para la preparación del electrodo de referencia, se hizo un purgado a la celda, con tres ciclos argón-vacío,

y se evacuó durante cuatro horas.

2. El disolvente, previamente pasado por columna de alúmina horneada, se coloca en un tubo schlenk y éste es instalado en la línea de vacío, se evacúa y desgasifica con ultrasonido, se llena con argón y se instala justo abajo de la columna de alúmina, previamente tratada.
3. La celda con presión positiva de argón, se coloca en el puente de la línea de vacío con presión positiva de argón, enseguida se evacúa el sistema. Se calienta la columna de alúmina, alrededor del punto de ebullición del disolvente usado; se hace la transferencia del disolvente del tubo schlenk, calentando éste (aire caliente) hasta pasar el volumen deseado a través de la columna de alúmina y hasta la celda con la sal de fondo en baño de hielo-salmuera, disolviendo con agitación magnética; posteriormente se transfiere una parte (0.5 ml) de la solución al tubo del contraelectrodo.
4. Se adiciona con aguja, acetonitrilo previamente pasado por alúmina horneada y desgasificado en línea de vacío, al tubo del electrodo de referencia de la celda.
5. Con presión positiva de argón, se colocan en la celda los electrodos correspondientes. La celda, de ésta manera fué conectada al sistema electroquímico de medición, manteniendo una presión positiva de argón constante.

Para cada isómero, el experimento se inicia con una voltamperometría cíclica (V.C.) en el sistema electroquímico disolvente-sal de fondo (0.05 M), electrodo de referencia Ag/Ag<sup>+</sup>, hasta obtener una línea base limpia en un intervalo entre 2V y -2V; posteriormente, se interrumpe un instante el flujo de argón, enseguida y con mucho cuidado se introduce el isómero en estudio, se restablece el argón, se disuelve el isómero; enseguida se determina el potencial de reposo que será el punto de partida para iniciar la voltamperometría cíclica y terminar en este punto después de dos ciclos; se

determinan los potenciales de oxidoreducción, se selecciona el primer potencial de reducción reversible y éste será el potencial para generar el radical del isómero monoreducido.

El experimento continúa en modo galvanostático; se fija en el experimento en un potencial ligeramente mayor que el primer potencial de reducción determinado en V.C., se determina la carga del sistema en reposo ( $Q_0$ ), enseguida se pone en agitación la solución y se mide la carga ( $Q_i$ ), se continúa el experimento de reducción hasta que la carga  $Q_i$  ha bajado al 10 %. Después de terminado el experimento de reducción, se corre una voltamperometría cíclica para conocer el estado final del experimento. En todos los casos se obtuvieron las mismas señales, que las obtenidas antes de la reducción (que es lo esperado), se retiran los electrodos tapando inmediatamente la celda, la solución reducida se transfiere con aguja a un tubo de cuarzo para EPR previamente horneado y evacuado por tres ciclos de argón-vacío y un evacuado por 30 minutos, se congela la solución en nitrógeno-líquido y se mantiene en vacío dinámico, se sella el tubo con soplete y el tubo se mantiene congelado, hasta su medición en el sistema de RPE. Cabe hacer notar que en el caso de los isómeros mayoritarios se pudo pesar sin dificultad los 40 o 50  $\mu\text{g}$  para el análisis, no así para los isómeros minoritarios, que en la mayor parte de los análisis fueron tomados con la punta del electrodo y su reducción al 90 % fue determinado por observación de la disminución de la carga inicial  $Q_i$  al 10 %. Para calcular el tiempo de reducción de los fulerenos mayoritarios se usaron las expresiones basadas en las ecuaciones de electrólisis de Faraday (ver Anexo 1):

### 3.2.2. Resultados y discusión

En este capítulo se reportan por primera vez, los potenciales de oxidoreducción reversible para un electrón, en cuatro isómeros minoritarios. En el estudio electroquímico del sistema  $C_6H_5CN$ -PPNCl, se obtuvo una ventana de potencial de +0.4 a -1.7 V, que nos permitió estudiar las posibilidades de reducción reversible para un electrón, en cada isómero de  $C_{84}$ .

Fue importante en este estudio determinar el potencial de un compuesto que sirviera como estandar interno, al cual referir los potenciales determinados en los isómeros en estudio, por lo que se determinaron los parámetros de ajustes experimentales, mediante la voltamperometría cíclica del  $C_{60}$  con ferroceno como estandar interno y el estudio de oxidoreducción de  $C_{76}$  en  $Bu_4NPF_6$ -TCE (Fig. 3.3a, b).

En la figura 3.4 pueden verse las gráficas experimentales por voltamperometría cíclica de los isómeros estudiados en el sistema electrolítico PPNCl- $C_6H_5CN$  cuyos potenciales  $E_{1/2}$  de reducción reversible determinados se han dispuesto en la tabla 3.2.

Los voltamperogramas cíclicos están en el orden en que fueron analizados los isómeros el cual obedeció al tamaño de la muestra del mismo. En primer lugar están los isómeros mayoritarios  $D_2(IV)$  y  $D_{2d}(II)$ , y se observa una ventana electroquímica de 2.1 V, sus potenciales son muy similares y en nuestras condiciones se pudieron determinar cinco potenciales de reducción en el  $D_2(IV)$  y cuatro potenciales en el  $D_{2d}(II)$ ; estos resultados son sobresalientes por el tamaño de ventana y el número de potenciales logrados. En seguida se observan los isómeros minoritarios, y el  $C_2(IV)$  se distingue por tener su primer potencial de reducción reversible más bajo (-0.28 V) de todos los isómeros estudiados, se observa también que el tercer potencial de reducción obtenido (-

1.46 V) está separado del segundo potencial (-0.63 V) por 0.83 V, mientras que en los demás isómeros se observa una separación de potenciales aproximados a 0.35 V; hasta este momento no se conoce el origen de éste fenómeno pero podría tratarse de transiciones de espín como puede verse en la figura 3.15 donde se ha graficado la diferencia de potencial de reducción ( $E_3 - E_2$ ) en función de la diferencia de energía  $(LUMO+1) - (LUMO)$ , y se ha visto que el tercer potencial es función de éstas diferencias de energías. Respecto al primer potencial de reducción (-0.28 V) de este isómero se puede decir que: es un isómero que puede formar sales de transferencia de carga del tipo TTF/TCNQ, ya que en estos sistemas cuando se involucran sales no complejas se requiere de donadores extremadamente fuertes o aceptores extremadamente débiles. Cuando se asocian donadores extremadamente fuertes con aceptores moderadamente fuertes ( $-0.02 \text{ V} \leq E_{1A} \leq -0.35 \text{ V}$ ) se obtienen materiales altamente conductores; cuando se asocian aceptores extremadamente débiles con donadores moderadamente fuertes ( $0.1 \text{ V} \leq E_{1D} \leq 0.4 \text{ V}$ ) se obtienen materiales moderadamente conductores. La diferencia de potenciales deberá ser cercanamente comparable a la expresión:  $|E_{1A} - E_{1D}| \leq 0.25 \text{ V}$  [109].

El isómero  $D_{2d}(I)$  se distingue por tener su primera onda de reducción a un potencial  $E_{1/2}$  más grande que la primera onda de reducción de los demás y su potencial de reducción más lejano es menor que la onda de reducción más lejana de los demás. A continuación se muestra el voltamograma cíclico del isómero Cs(V) al cual se le determinaron dos potenciales de reducción en una ventana electroquímica de 1.7 V. Finalmente se muestra el voltamograma cíclico del isómero  $D_2(II)$  al que se le determinaron tres potenciales de reducción y un cuarto potencial un poco dudoso. Estos dos últimos isómeros se distinguen por tener sus dos primeros potenciales muy similares.

En la figura 3.5 pueden verse los voltamperogramas cíclicos de los isómeros estudiados en el

sistema electrolítico  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6\text{-TCE}$  cuyos potenciales  $E_{1/2}$  de reducción reversible determinados se muestran en la tabla 3.3.

Los voltamperogramas cíclicos también están en el orden en que fueron analizados los isómeros. En este sistema electrolítico, se obtuvo una ventana de potencial de +1.4 a -1.2 V, que nos permitió estudiar la oxidación y reducción reversible de los isómeros minoritarios del  $\text{C}_{84}$ ; de los resultados obtenidos hemos hecho las siguientes observaciones: a) es notorio que en los isómeros mayoritarios  $\text{D}_2(\text{IV})$  y  $\text{D}_{2d}(\text{II})$ , la oxidación reversible no fue observada en estas condiciones, sólo se lograron en ambos, dos ondas de reducción reversible para un electrón a 0.785 V y 1.08 V, y son coincidentes con  $\text{C}_s(\text{V})$  y  $\text{D}_2(\text{II})$ , b) en los isómeros minoritarios se logró la oxidación a potenciales muy similares cercanos a +0.9 V y la reducción reversible de -0.6 a -0.9 V; c) estos valores de oxidación y reducción reversible, nos permitiera obtener su separación de energía electroquímica  $E_{ox}\text{-}E_{red}$ , d) es notorio también, los valores de la separación de energía electroquímica (1.85 V) que muestra el isómero  $\text{D}_{2d}(\text{I})$ , mayor que los otros isómeros minoritarios y es concordante con la separación de energía HOMO-LUMO (Fig. 3.7); e) se observa también que en estas condiciones el  $\text{C}_2(\text{IV})$  se puede reducir reversiblemente mejor, como ya se observó en  $\text{PPNCl-C}_6\text{H}_5\text{CN}$ .

Observando la figura 6, podemos conocer la influencia de los disolventes, así podemos notar la diferencia entre el benzonitrilo y el TCE, que es hasta 300 mV, se puede decir que, es más fácil reducir los isómeros de  $\text{C}_{84}$  en benzonitrilo que en TCE; en el caso particular del  $\text{D}_2(\text{IV})$  y  $\text{D}_{2d}(\text{II})$ , la diferencia es solo de 180 mV. La figura muestra los potenciales  $E_{1/2}$ , determinados electroquímicamente en los isómeros estudiados y se comparan en los dos sistemas electrolíticos  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN-PPNCl}$  y  $\text{TCE-Bu}_4\text{NPF}_6$ , mostrando una vez más que las propiedades redox de los fullerenos, son muy dependientes del disolvente y de la sal de fondo. En el caso de,  $\text{D}_{2d}(\text{I})$ ,  $\text{D}_2(\text{II})$

$C_2(IV)$  y  $C_3(V)$  conservan sus posiciones respectivas, mientras que en el  $D_2(IV)$  y el  $D_{2d}(II)$  nó, es decir, los minoritarios son más fáciles de reducir de 300 mV de  $C_6H_5CN$  a TCE y en los mayoritarios es más fácil de reducir de 180 mV de  $C_6H_5CN$  a TCE.

Todos los isómeros que hemos estudiado se pueden oxidar. Es notable que en nuestros experimentos no lo hemos observado, para el caso del  $D_2(IV)$  y  $D_{2d}(II)$ , mientras que Echegoyen [96] al obtener una ventana de potencial más grande, del lado anódico pudo observar una onda de oxidación en éstos isómeros.

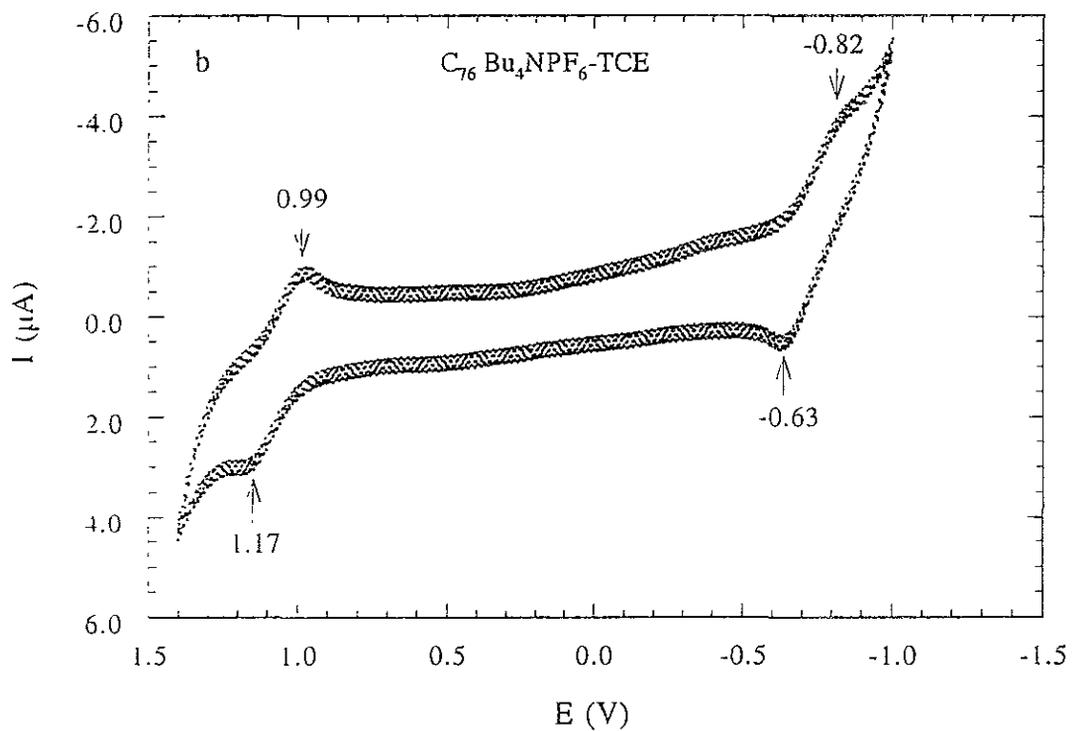
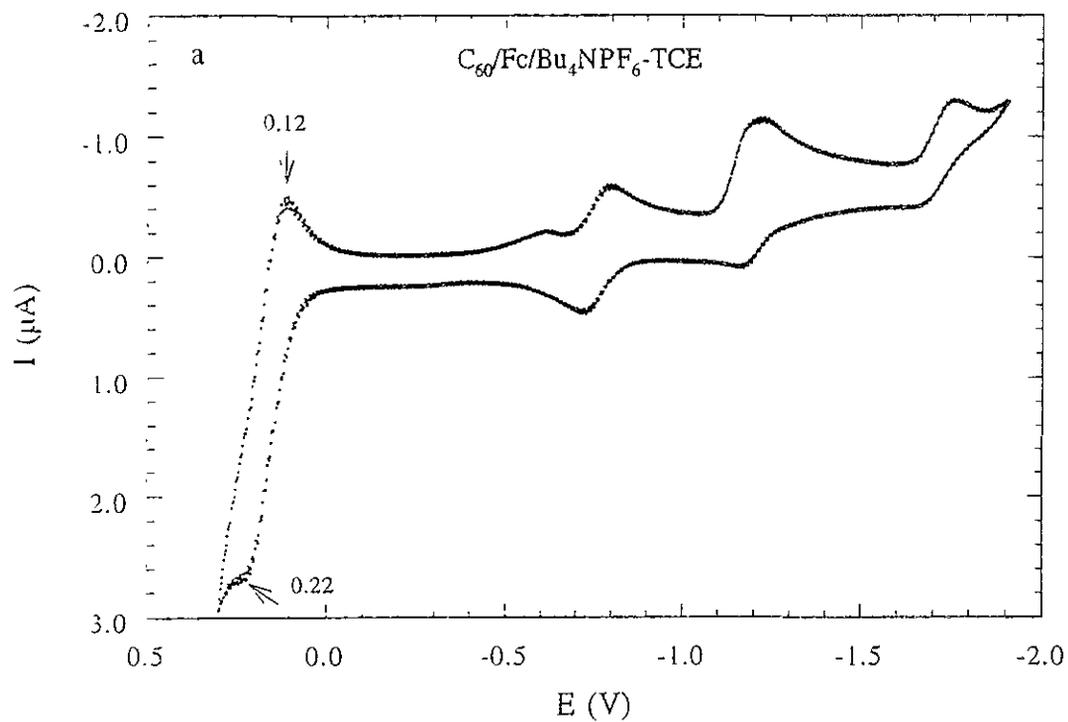


Figura 3.3. a) Voltamperograma de  $C_{60}/Fc$  en  $Bu_4NPF_6-TCE$   
 b) Voltamperograma de  $C_{76}$  en  $Bu_4NPF_6-TCE$ .

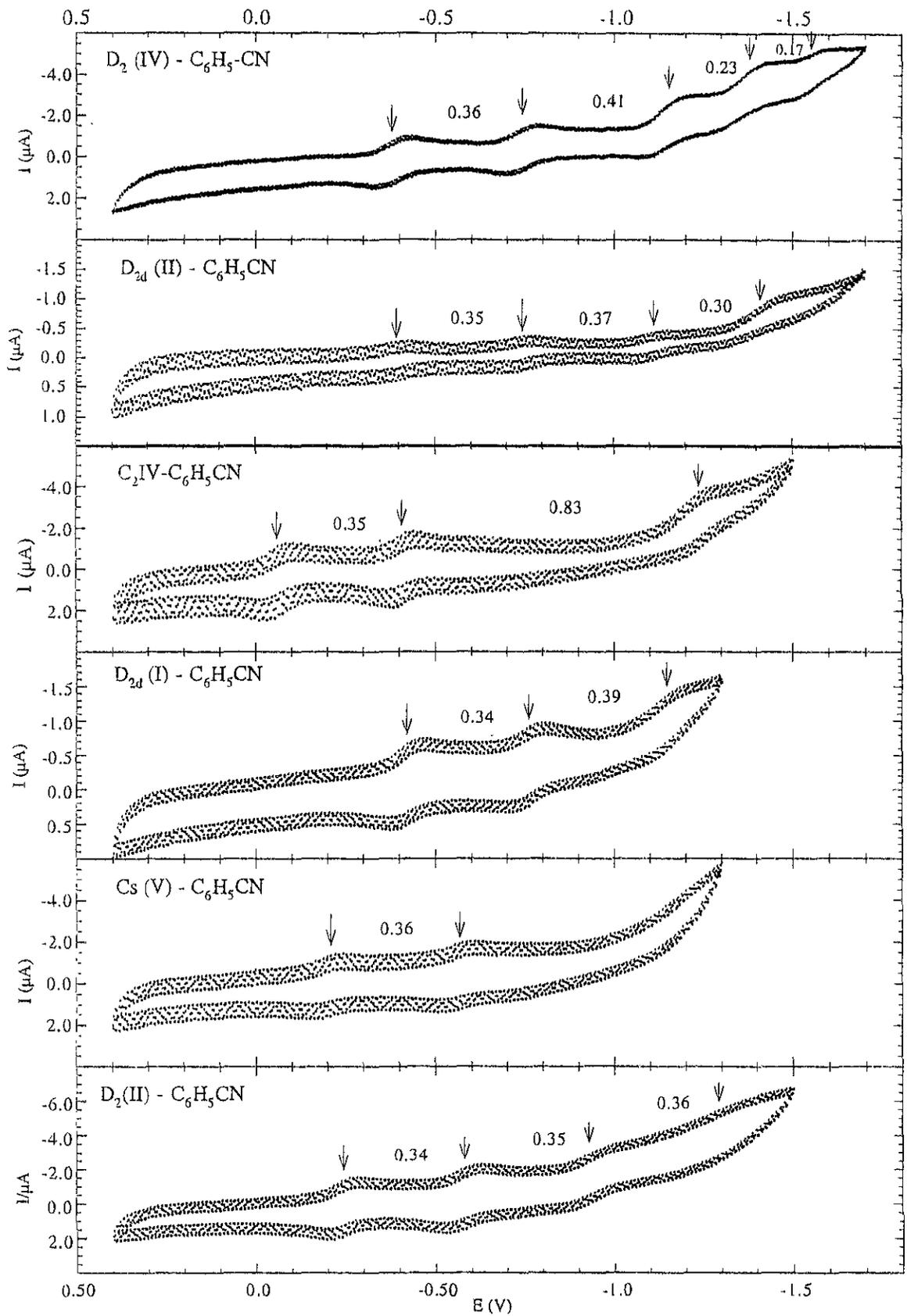


Figura 3.4. Voltamperogramas de los isómeros de  $C_{34}$  en  $C_6H_5CN$ -PPNCl

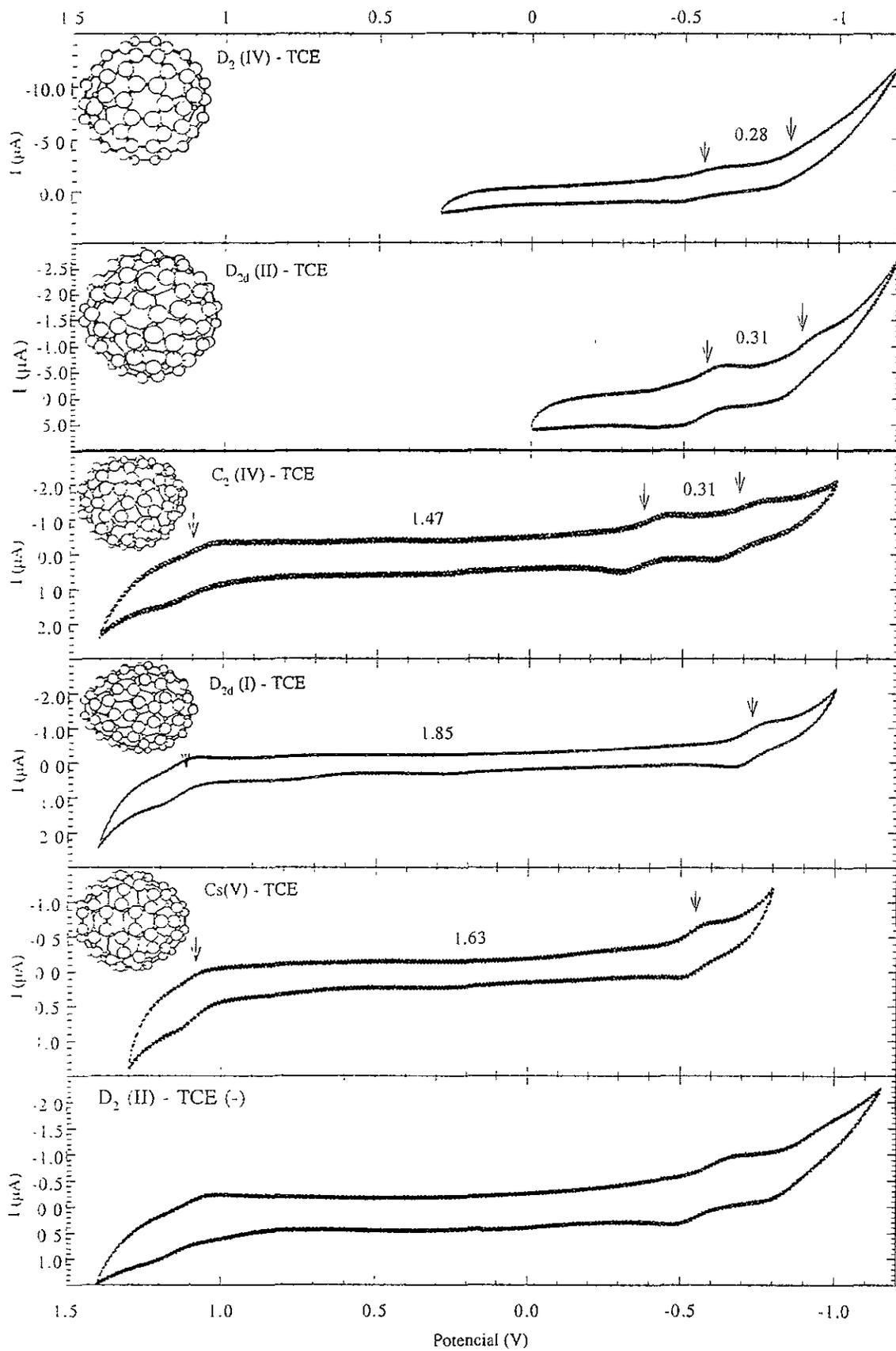


Figura 5.5. Voltamperogramas de los isómeros de C<sub>84</sub> en TCE-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>

Tabla 3.1. Potenciales de media-onda  $E_{1/2}$  y diferencia de potencial pico a pico  $\Delta E_p$  de  $C_{60}/Fc$  en Benzonitrilo (PPNCl 0.05M), referidos a  $Ag/Ag^+$  y  $C_{76}$  referidos a  $Fc/Fc^+$  como potencial interno medidos con electrodo de trabajo de platino.

moléculas	0/-1	-1/-2	-2/-3	+1/0	$E_{ox}-E_{red}$
$C_{60}$	-0.76(0.06)	-1.19(0.04)	-1.71(0.08)		
Fc				+0.22(0.1)	
$C_{76}$	-0.94(0.19)			+0.86(0.18)	1.80

Tabla 3.2. Potenciales de media-onda  $E_{1/2}$  y diferencia de potencial pico a pico  $\Delta E_p$  de isómeros de  $C_{84}$  en Benzonitrilo (PPNCl 0.05M), referidos a Ferroceno como potencial interno medido en condiciones idénticas con electrodo de trabajo de platino [ $E(Fc/Fc^+) = 0.22 V$  vs  $Ag/Ag^+$ ].

isómero	0/-1	-1/-2	-2/-3	-3/-4	-4/-5
$D_2(IV)$	-0.60(0.08)	-0.96(0.06)	-1.37(0.11)	-1.60(0.12)	-1.77(0.08)
$D_{2d}(II)$	-0.61(0.05)	-0.96(0.05)	-1.33(0.07)	-1.63(0.13)	
$C_2(IV)$	-0.28(0.06)	-0.63(0.05)	-1.46(0.04)		
$D_{2d}(I)$	-0.64(0.06)	-0.98(0.06)	-1.37(0.08)		
$C_s(V)$	-0.43(0.05)	-0.79(0.05)			
$D_2(II)$	-0.46(0.06)	-0.80(0.08)	-1.15(0.10)	-1.51(0.08)	

Tabla 3.3. Potenciales de media onda  $E_{1/2}$ , diferencia de potencial pico a pico  $\Delta E_p$  y ( $E_{ox} - E_{red}$ ) de isómeros de  $C_{84}$  en  $Bu_4NPF_6$ -TCE (0.05M), referidos a Ferroceno como potencial interno medido en condiciones idénticas con electrodo de trabajo de platino [ $E(Fc/Fc^+) = 0.22$  V vs  $Ag/Ag^+$ ].

isómeros	+1/0	0/-1	-1/-2	$E_{ox} - E_{red}$
$D_2(IV)$		-0.78(0.13)	-1.06(0.09)	
$D_{2d}(II)$		-0.79(0.11)	-1.10(0.13)	
$C_2(IV)$	0.88(0.14)	-0.59(0.14)	-0.90(0.14)	1.47
$D_{2d}(I)$	0.91(0.10)	-0.94(0.08)		1.85
$C_5(V)$	0.86(0.08)	-0.77(0.07)		1.63
$D_2(II)$	0.89(0.16)	-0.79(0.17)	-1.10(0.17)	1.68

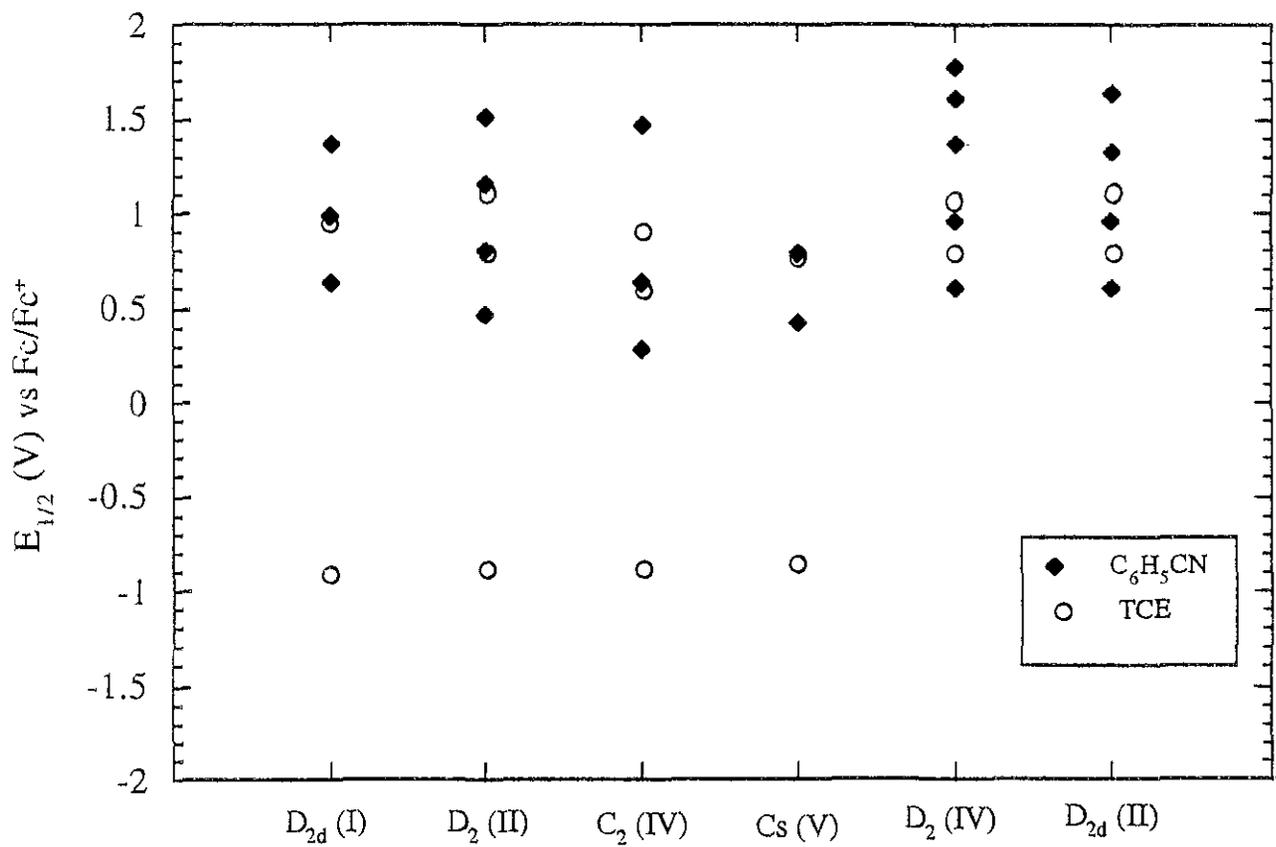


Figura 3.6. Potenciales de media onda  $E_{1/2}$  de isómeros de  $C_{84}$  en benzonitrilo y tetracloroetano

### 3.3. Correlación entre el estudio electroquímico y cálculos de energía de orbitales moleculares (OM) por la teoría de funcionales de la densidad (DFT) de C<sub>84</sub>: D<sub>2</sub>(IV), D<sub>2d</sub>(II), C<sub>2</sub>(IV), D<sub>2d</sub>(I), Cs(V) y D<sub>2</sub>(II).

Las oxidaciones y reducciones electroquímicas de fulerenos superiores en solución, fueron reportados por primera vez por L. Echegoyen y colaboradores<sup>[12]</sup>, proporcionando un conjunto de datos de Eox-Ered para C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub> y C<sub>84</sub> (Figura 9). En este capítulo se reporta por primera vez, el tamaño de la ventana electroquímica entre la primera oxidación y la primera reducción de cuatro isómeros minoritarios de C<sub>84</sub>. Los datos obtenidos son relacionados con los niveles de energía de orbitales moleculares calculados para estas especies, en términos de su separación de energías HOMO-LUMO. Los datos electroquímicos obtenidos experimentalmente son comparados con los resultados calculados.

En la figura 3.7, se muestran los niveles de energías de orbitales moleculares HOMO LUMO calculados para los isómeros de C<sub>84</sub>, a partir de las coordenadas atómicas, optimizadas geométricamente mediante el modelo I de Austin (AM1) de mecánica cuántica molecular. Las energías de los orbitales moleculares, se calcularon usando combinaciones de modelos químicos y conjuntos de bases (estados basales) LSDA/3-21G, LSDA/6-31G\*, BLYP/3-21G y BLYP/6-31G\*, en estos casos LSDA y BLYP son los modelos químicos y 3-21G y 6-31G\* son el conjunto de bases, asumiendo que todos los isómeros son neutros (carga = 0) y en estado singulete; todos los cálculos fueron hechos con Gaussian y obtenidos en unidades Hartrees. Estos cálculos se llevaron a cabo en la Universidad Rice por S. Sadhukan y G. Scuseria.

Las energías determinadas teóricamente en unidades Hartree, se usaron para calcular los potenciales electroquímicos en volts y compararlos con nuestros resultados experimentales (Fig.

3.7 y 3.8) usando las siguientes relaciones:  $\Delta G/n = -F (E_{ox}-E_{red})$   $\Delta G/n = \Delta E_{HOMO-LUMO} N_A$  ;  
 $(E_{ox}-E_{red}) = (\Delta G/n) - 1/F$  ;  $V = -\Delta G/nF$  ;  $\Delta G/n$  = es la diferencia de energía libre HOMO-LUMO por mol de fullereno,  $F$  = constante de Faraday,  $(E_{ox}-E_{red})$  = es la diferencia de potencial entre la primera oxidación y la primera reducción,  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  es la diferencia de energía HOMO-LUMO calculada y  $N_A$  es el número de Avogadro.

$$1 \text{ Hartree} = 627.51 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23}$$

$$1 \text{ Hartree} = 4.3595 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$1 \text{ Hartree} = 2625290.9 \text{ J mol}^{-1}$$

$$1 \text{ Hartree} = 2625290.9 \text{ J mol}^{-1}/F = 27.2 \text{ V}$$

### 3.3.1. Resultados y discusión

En la figura 3.8, se comparan los valores de separación de energías  $E_{ox}-E_{red}$  electroquímica y  $\Delta HL$  calculada, se observa una correlación muy buena de los datos experimentales con los datos calculados, de la cual hemos considerado una diferencia sistemática de 0.4 V a 0.6 V, esta diferencia se debe al hecho de que los cálculos toman en cuenta moléculas aisladas en fase gaseosa a 0 K, mientras que, los datos electroquímicos están hechos a temperatura ambiente e involucran otras energías, tales como energía de disolución, de apareamiento de iones, etc... Los resultados concuerdan muy bien y se observa el mismo comportamiento, descendente desde el isómero 4[D<sub>2d</sub>(I)] hasta el 11[C<sub>2</sub>(IV)] y ascendente hasta el isómero 23[D<sub>2d</sub>(II)]. Las diferencias entre los cálculos teóricos y electroquímicos son constantes.

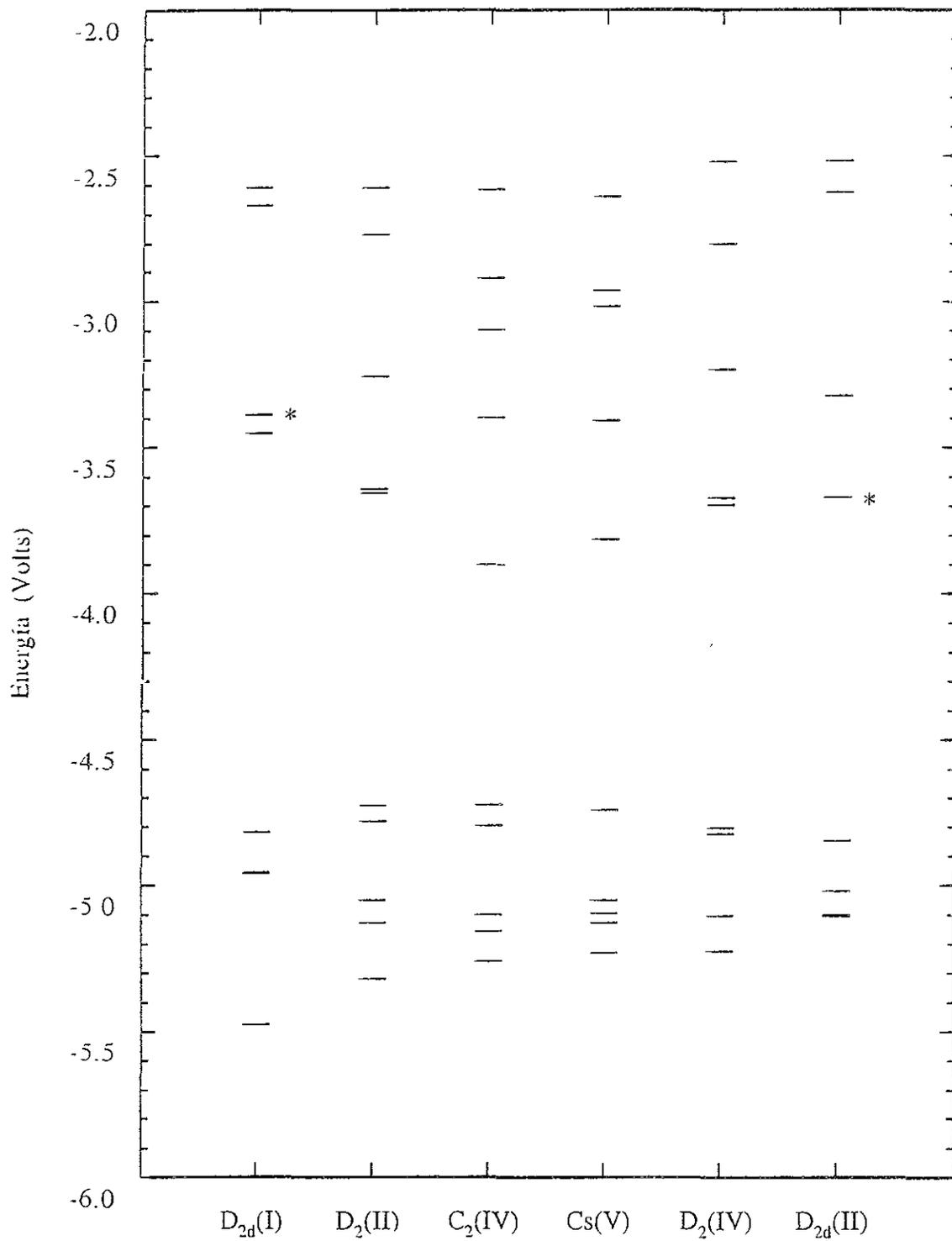


Figura 3.7. Niveles de energías de orbitales moleculares (\* : nivel degenerado)

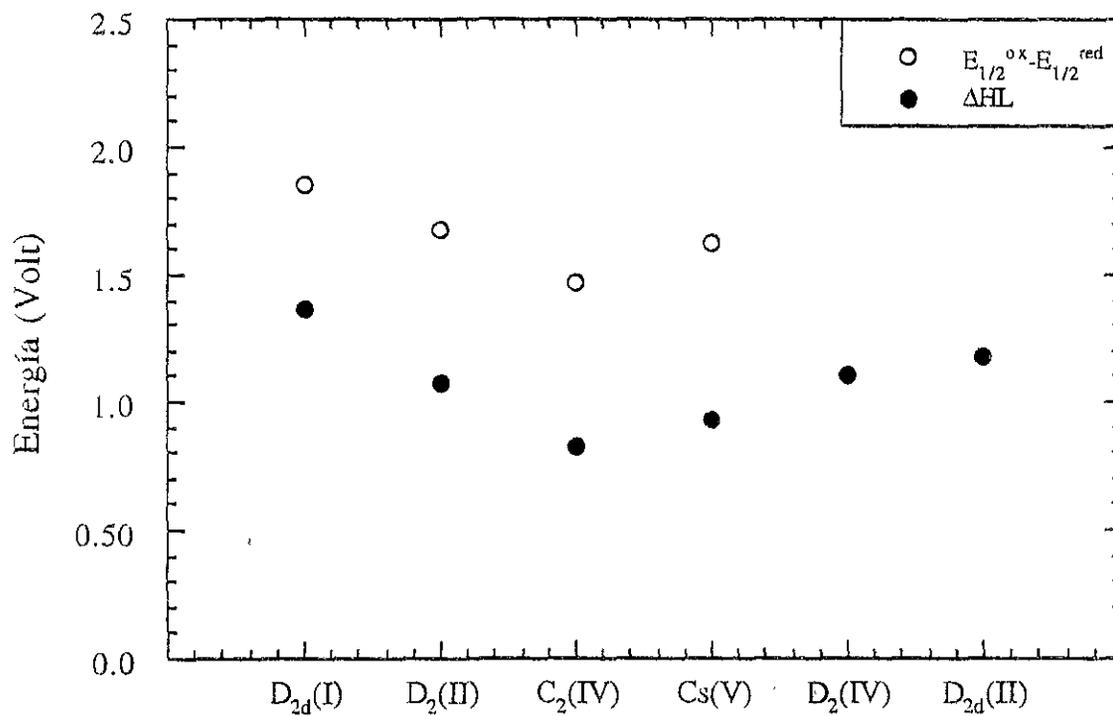


Figura 3.8. Comparación de energías de  $E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{red}$  vs  $\Delta HL$  (Volt)

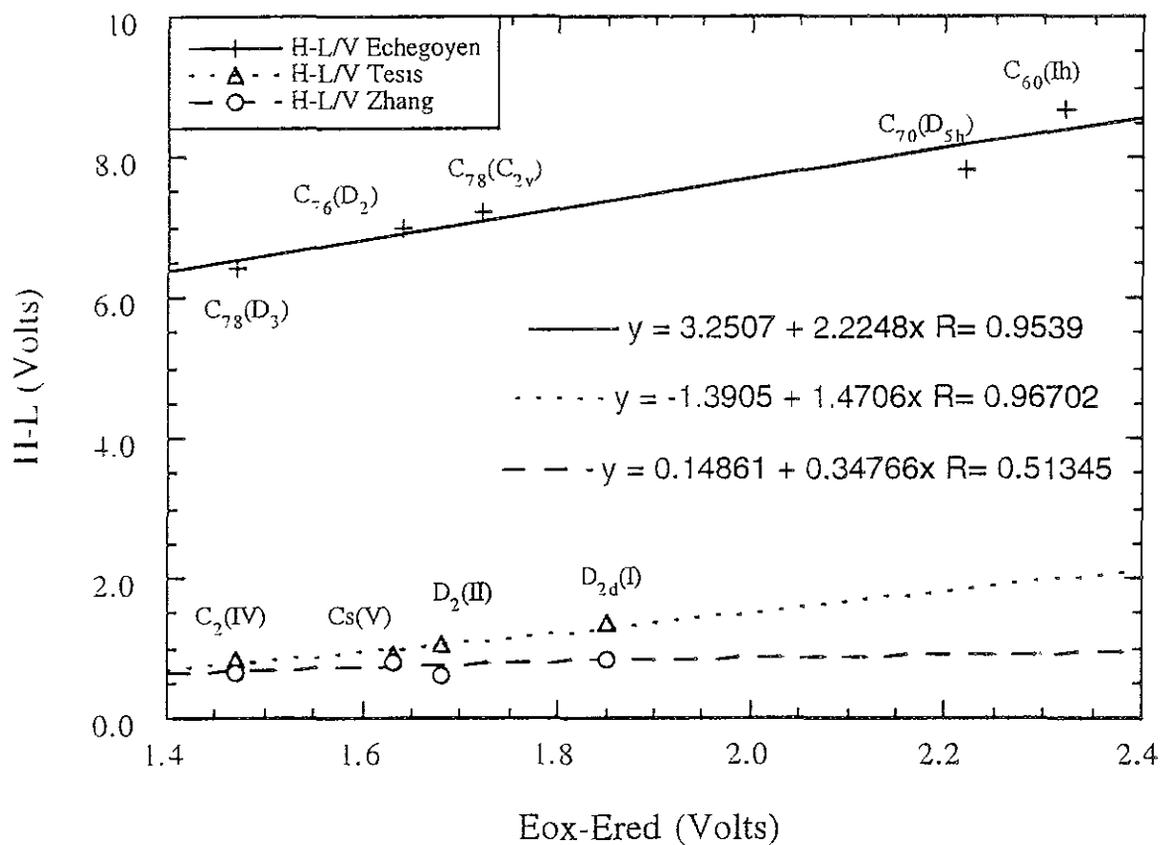


Figura 3.9. Correlación de energías vs potenciales de isómeros de C<sub>34</sub> con otros fullerenos obtenidos por Echegoyen<sup>[12]</sup> y Zhang<sup>[14]</sup>.

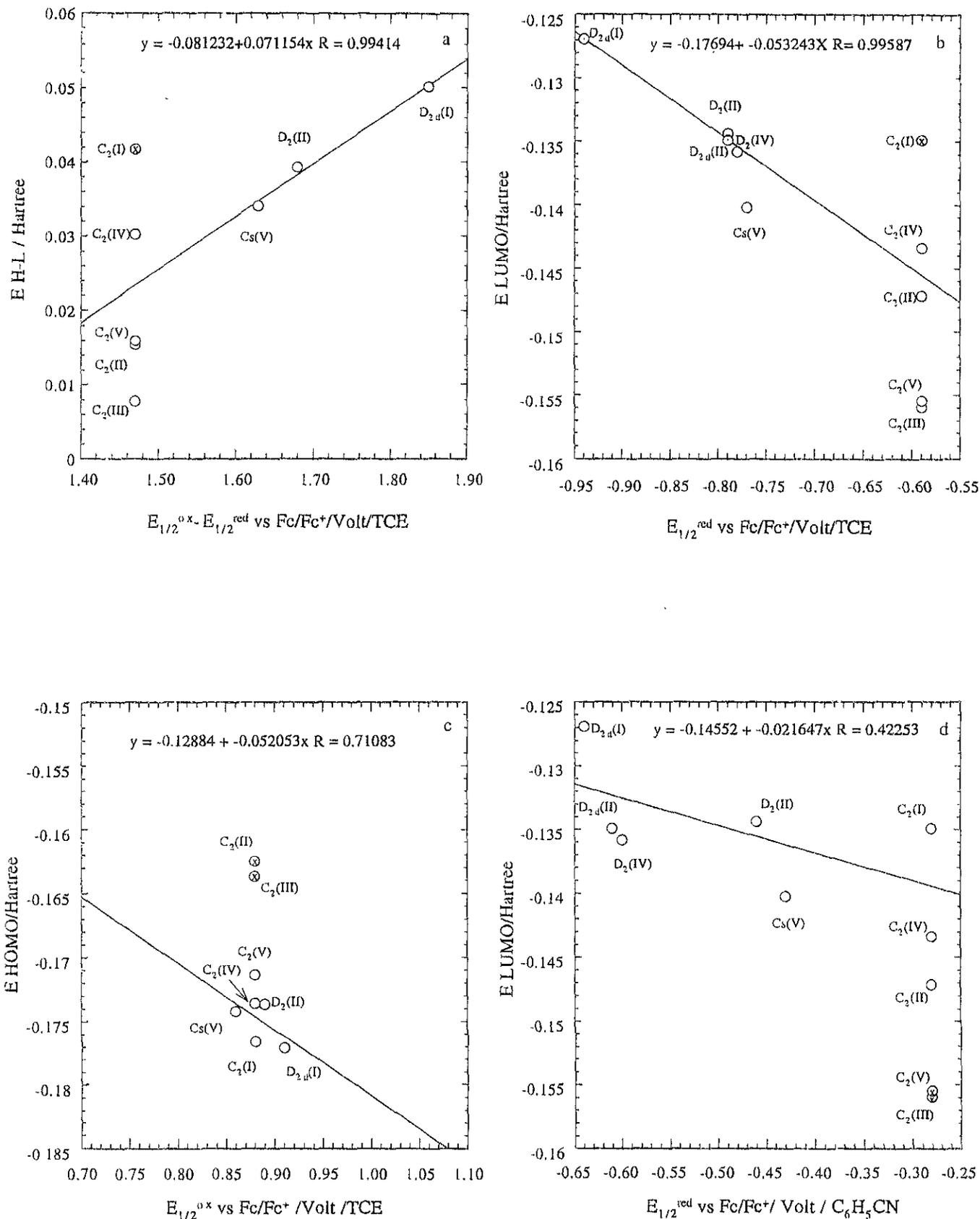


Figura 3.10. Correlación de parámetros energéticos HOMO LUMO vs potenciales redox en TCE y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN de isómeros de C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>.

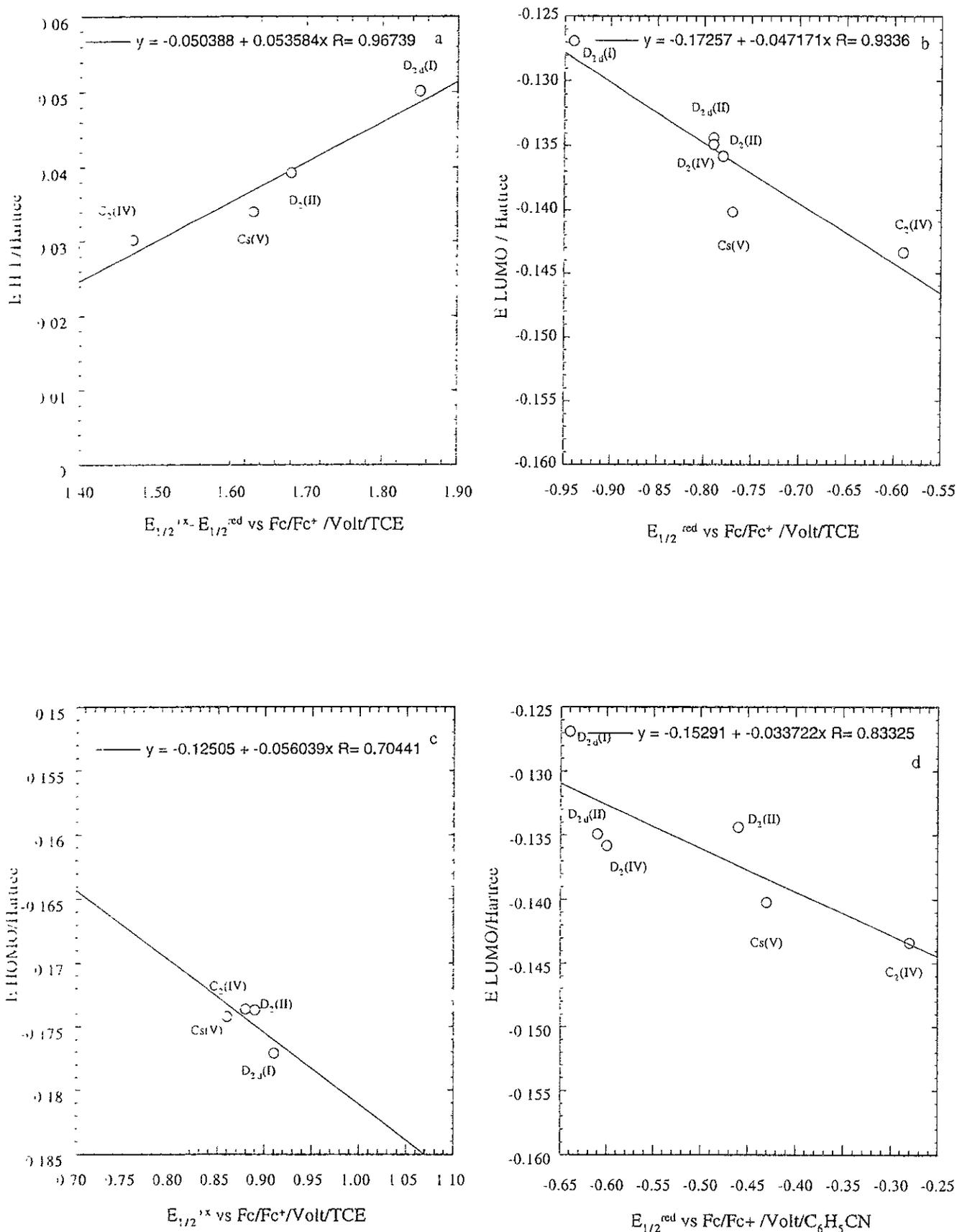


Figura 3.11. Correlación teórica-experimental de los isómeros identificados de  $C_{84}$ .

En la figura 3.10 y 3.11, se muestra un estudio de correlación de parámetros energéticos calculados y experimentales obtenidos en los isómeros estudiados, se consideraron los potenciales  $E_{1/2}$  de reducción,  $E_{1/2}$  de oxidación para la primera onda reversible, la diferencia de potencial  $E_{ox}-E_{red}$  en TCE, los potenciales  $E_{1/2}$  para la primera onda de reducción reversible en benzonitrilo. En primer lugar se graficó en la figura 3.10 a, la energía H-L calculada de los tres isómeros conocidos  $D_{2d}(I)$ ,  $D_{2d}(II)$  y  $Cs(V)$ , y los cinco isómeros  $C_2$  de  $C_{84}$  en función del potencial  $E_{ox}-E_{red}$ , se hizo un ajuste lineal considerando los isómeros conocidos, se puede observar que el  $C_2(I)$  es el más alejado del ajuste lineal, por lo que en esta primera aproximación se señala el  $C_2(I)$  para ser discriminado del total. En la figura 3.10b, se ha graficado la energía LUMO, de los isómeros en función del potencial de reducción  $E_{1/2}$  en TCE, se observa el ajuste lineal y se señala al  $C_2(I)$  fuera del grupo del ajuste lineal. En la figura 10c, se muestra una gráfica de la energía HOMO de los isómeros en función del potencial de oxidación  $E_{1/2}$  en TCE, en ésta gráfica a pesar de que el ajuste lineal no es muy bueno, los isómeros  $C_2(II)$  y  $C_2(III)$  se apartan del grupo total. En la figura 3.10d, se muestra una gráfica de la energía LUMO de los isómeros, en función del potencial de reducción  $E_{1/2}$  en benzonitrilo, en ésta gráfica el ajuste no es muy bueno, pero nos permite ver los isómeros más alejado del ajuste lineal y así se han señalado al  $C_2(III)$  y al  $C_2(V)$ , para separarlos del grupo total.

Con el análisis anterior se ha podido discriminar en 3.10a el  $C_2(I)$ , en 3.10b el  $C_2(I)$ , en 3.10c el  $C_2(II)$  y  $C_2(III)$  y en 3.10d el  $C_2(III)$  y  $C_2(V)$ , y hemos podido identificar claramente al isómero  $C_2(IV)$ , por lo que tomando en cuenta esto, generamos nuevamente las gráficas que se muestran en la figura 3.11.

En la figura 3.11, se observa que todos los isómeros muestran una correlación bastante buena en el ajuste lineal, en el caso del  $Cs(V)$ , a pesar de que correlaciona bien, no se pudo garantizar su

identidad ya que no se contó con los cálculos para los demás isómeros Cs. Puede ser que alguno tenga niveles energéticos muy parecidos a los del isómero Cs(V).

### **3.4.- Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) de radicales monoaniónicos de $C_{84}$ : $D_2(IV)$ , $D_{2d}(II)$ , $C_2(IV)$ , $D_{2d}(I)$ , Cs(V) y $D_2(II)$ en el sistema electrolítico PPNCI- $C_6H_5CN$ .**

Para examinar las propiedades de resonancia paramagnética electrónica (RPE), de cada una de las especies  $C_{84}^-$ , generadas electroquímicamente en benzonitrilo-PPNCI, se analizaron a temperatura ambiente y a temperatura del He líquido, en un espectrómetro Bruker modelo ESP 300E con fuente de microondas en banda-X, equipado con un criostato de doble cavidad Oxford ESR 900. La muestra colocada en un tubo de cuarzo sellado, fue colocada en una de las cavidades junto a la otra conteniendo el estandar DPPH (1,1-difenil-2-picrilhidrazilo). Los valores g obtenidos, se calcularon respecto al estandar, según la relación  $g_i = g_{dpph} (H_{dpph}/H_i)$ , donde el valor del estándar  $g_{dpph} = 2.0037$ .

#### **3.4.1. Resultados y discusión:**

Los espectros de RPE de las soluciones electrolizadas, congeladas, se llevaron a cabo de 230 K a 4 K, los  $D_2(IV)$ ,  $D_{2d}(II)$ ,  $D_2(II)$ ,  $C_2(IV)$  y Cs(V) presentaron señales isotrópicas, mientras que el  $D_{2d}(I)$  mostró una señal anisotrópica, no comprendida hasta el momento. Se puede observar las formas de las señales características electrónicas muy particulares, relativo a la simetría de cada isómero.

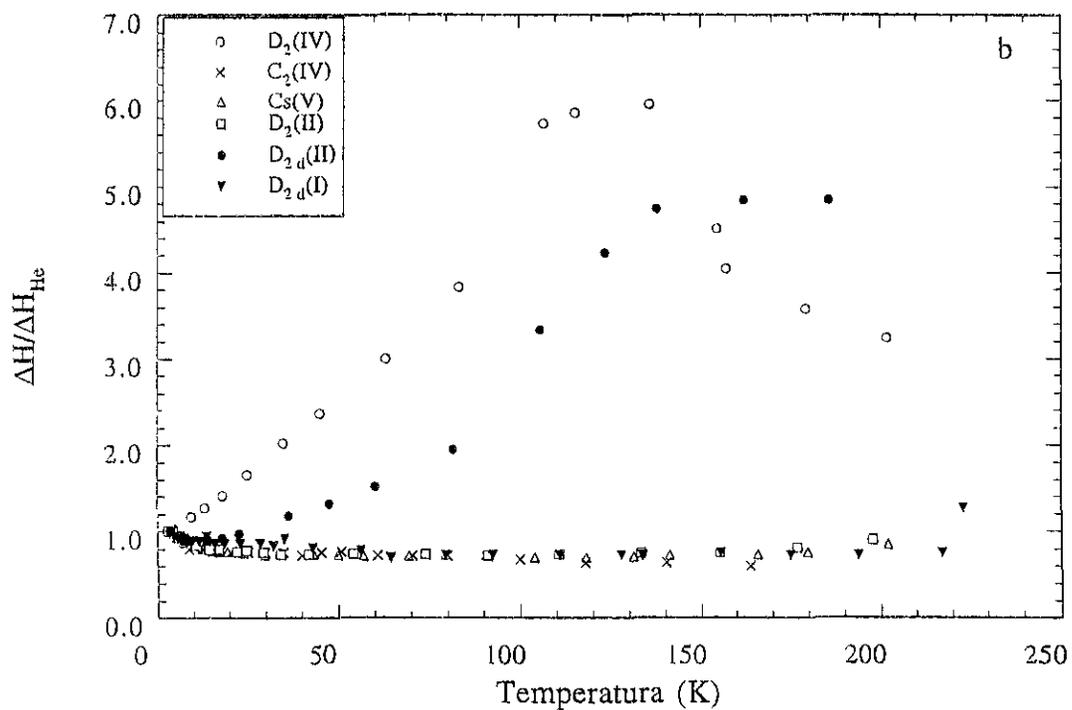
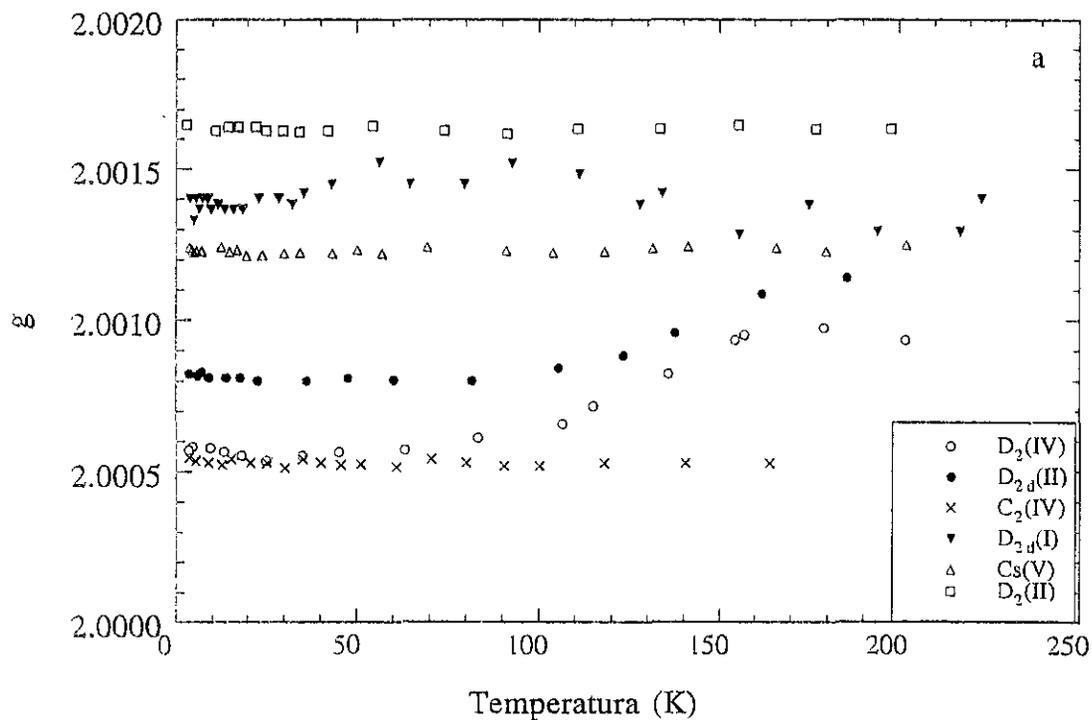


Figura 3.12. a) Factor  $g$  vs temperatura de isómeros  $C_{84}$   
 b)  $\Delta H$  vs temperatura de isómeros  $C_{84}$ .

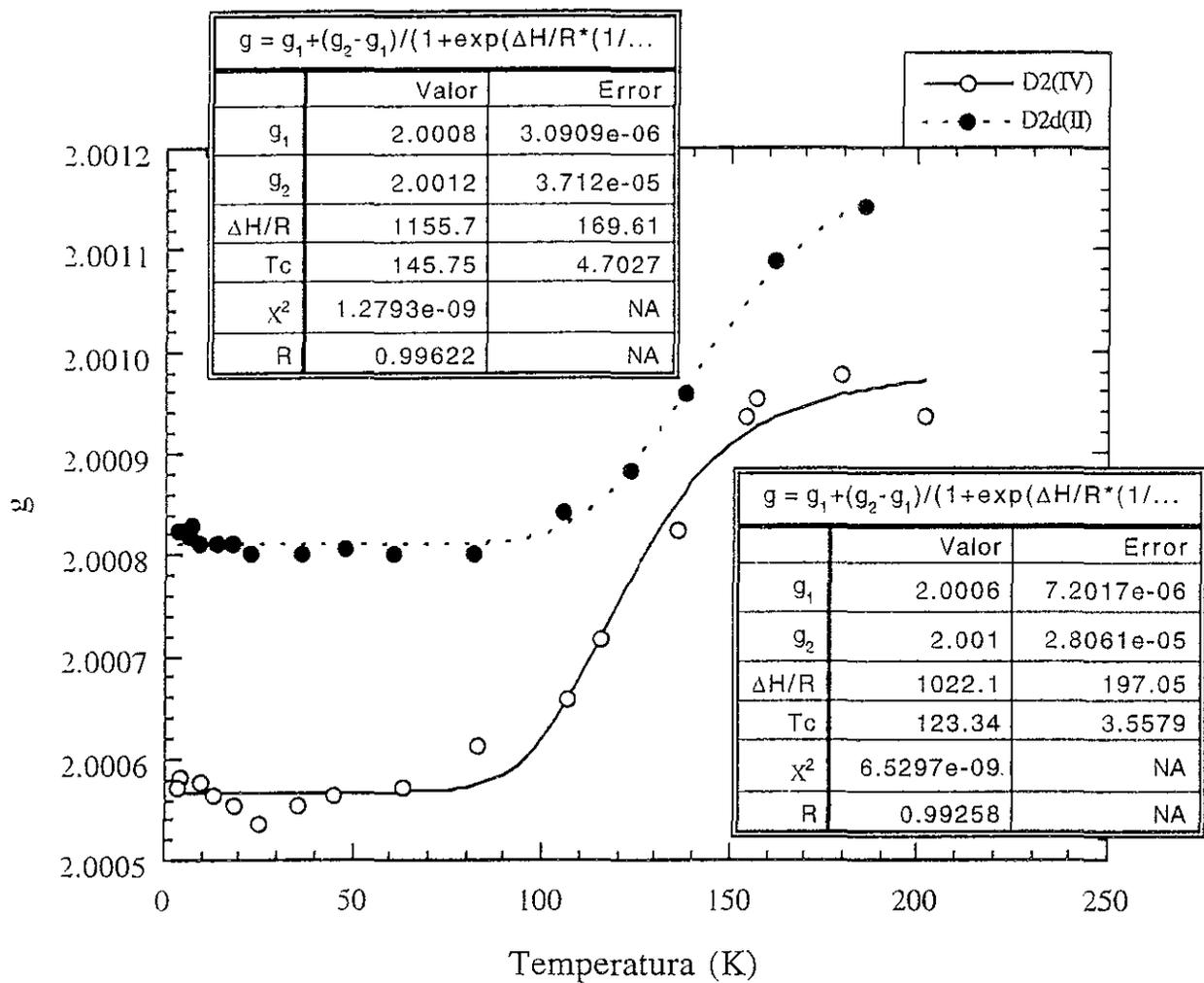


Figura 3.13. Factor  $g$  en función de la temperatura de los isómeros  $D_2(IV)$  y  $D_{2d}(II)$  con ajuste teórico.

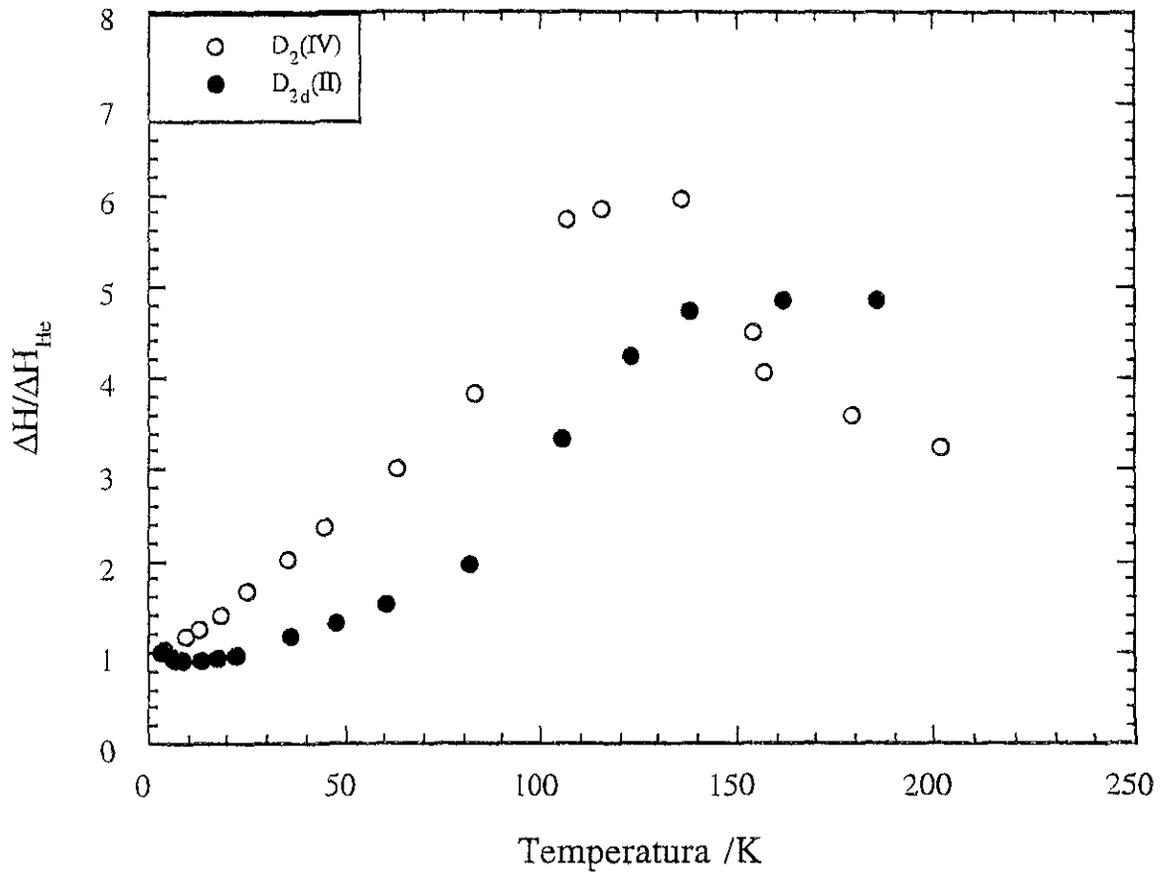


Figura 3.14.  $\Delta H$  en función de la temperatura de  $D_2(IV)$  y  $D_{2d}(II)$

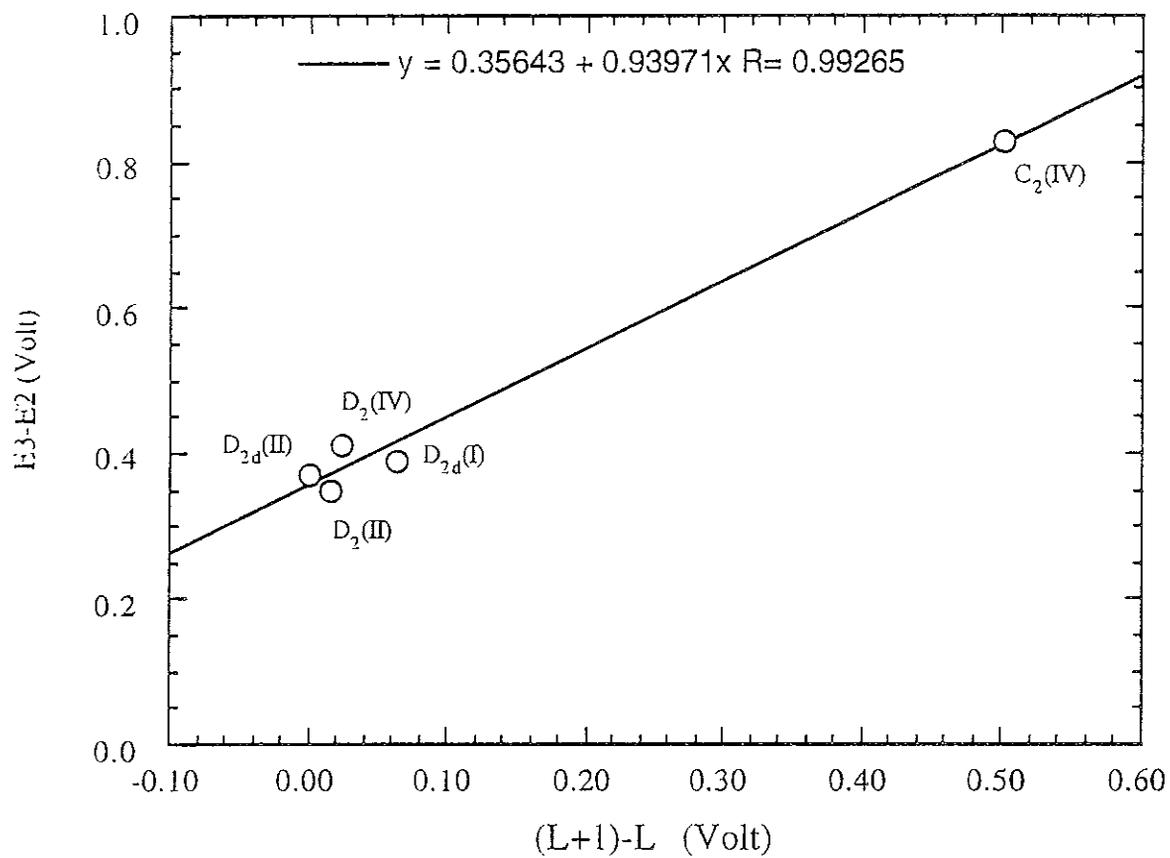


Figura 3.15. Correlación de energías  $E_3 = f(L+1-L)$  de isómeros estudiados.

En la figura 3.12a, se muestra el factor  $g$  de los isómeros estudiados, se observa que es independiente de la temperatura, es ligeramente más bajo que el valor de los electrones libres (2.0023), como ya se reportó para los dos isómeros mayores  $D_2(\text{IV})$  y  $D_{2d}(\text{II})$ , ( $g = 2.0008$ )<sup>[99]</sup>, también se nota marcadamente el cambio de pendiente de los isómeros  $D_2(\text{IV})$  y  $D_{2d}(\text{II})$  respecto a los demás, el  $D_{2d}(\text{II})$ , tiene sus orbitales  $L$  y  $L+1$  degenerados (3.67 V) y el  $D_2(\text{IV})$  sus orbitales son muy cercanos (3.69 y 3.67 V) que su comportamiento es muy similar y constante, excepto el  $D_{2d}(\text{I})$  que muestra un comportamiento ligeramente desordenado o mejor dicho ondulante, pero podemos decir que es constante y es que éste, es otro de los isómeros que tiene orbitales  $L+1$  y  $L+2$  degenerados (3.39 V). Por lo que decidimos hacer un análisis del  $D_2(\text{IV})$  y  $D_{2d}(\text{II})$  por separado para estudiar tal comportamiento y que se muestra en las figuras 3.13 y 3.14.

En la figura 3.12b, se observa también en la amplitud ( $\Delta H$ ) de la señal un cambio de pendiente muy marcado en  $D_2(\text{IV})$  y  $D_{2d}(\text{II})$ , para  $D_{2d}(\text{I})$ ,  $D_2(\text{II})$ ,  $C_2(\text{IV})$  y  $C_s(\text{V})$ , la  $\Delta H$  son muy similares y constantes en función de la temperatura; en contraste con el isómero  $C_2(\text{IV})$  que presentó una señal muy angosta, los isómeros  $C_s(\text{V})$  y  $D_2(\text{II})$  mostraron señales más anchas.

En la figura 3.13, se observa el comportamiento de  $g$  en función de la temperatura. Se muestra con un buen ajuste, basado en un modelo termodinámico de  $N$  moléculas que muestran una transición de bajo espín a alto espín<sup>[70]</sup>, donde se consideran moléculas empacadas que muestran transiciones de bajo espín a alto espín y define la fracción molar de moléculas de alto espín como  $x$  y las moléculas de bajo espín como  $1-x$ . Se asume que no hay interacción intermolecular y que cada molécula ignora a su molécula vecina, se introduce un término de entropía adicional, la entropía mezclada, la energía libre de Gibbs  $G$ . Así tomando en cuenta estos términos, por el hecho de que hay muchas formas de distribución  $xN$  moléculas de alto espín y  $(1-x)N$  moléculas de bajo espín dentro de un ensamble de  $N$  moléculas. Así :

partiendo de que:

$$g = g_1 + (g_2 - g_1) x \quad (3.1)$$

donde consideramos estado 1 a ( $g_1$ ) como estado de bajo espín y estado 2 a ( $g_2$ ) como estado de alto espín, así la expresión más simple que considera la entropía mezclada para determinar  $x$  es:

$$S_{mez} = k[N \ln N - xN \ln xN - (1-x)N \ln (1-x)N] \quad (3.2)$$

la cual se puede escribir como

$$S_{mez} = - R[x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] \quad (3.3)$$

donde  $R = Nk$  es la constante de los gases.  $S_{mez}$  es máximo para  $x = 0.5$  y se desvanece para  $x = 0$  y 1. Tomando en cuenta la  $S_{mez}$ , la energía libre de Gibbs molar es:

$$G = xG_{AE} + (1-x)G_{BE} - TS_{mez} \quad (3.4)$$

donde  $G_{AE}$  y  $G_{BE}$  son las energías libres de Gibbs molar para las especies AE y BE respectivamente. La derivada parcial de  $G$  con respecto a  $x$  es

$$\partial G / \partial x = \Delta G + RT \ln (x/1-x) \quad (3.5)$$

y a cualquier temperatura y presión la condición de equilibrio para la transformación  $BE \rightarrow AE$  está definido por

$$(\partial G / \partial x)_{T,P} = 0 \quad (3.6)$$

por lo tanto

$$\ln (1-x/x) = \Delta G/RT = \Delta H/RT - \Delta S/R \quad (3.7)$$

Tomando en cuenta esta expresión y que  $T_c = \Delta H/\Delta S$  y, se puede transformar como:

$$x = 1/1 + \exp[(\Delta H/R) (1/T - 1/T_c)] \quad (3.8)$$

sustituyendo este valor de  $x$  en la expresión (1) podemos obtener una gráfica teórica sobre los datos experimentales que nos permite saber si el fenómeno se trata de una transición de estados de espín diferentes:

$$g = g_1 + (g_2 - g_1) 1/1 + \exp[(\Delta H/R) (1/T - 1/T_c)] \quad (3.9)$$

$\Delta H$  = variación de Entalpía para la transición 1 a 2

$T_c = \Delta H/\Delta S$  = Temperatura crítica en la cual las poblaciones  $P_1 = P_2$

$\Delta G = 0$ ,  $\Delta H/R \approx 1000$  K y  $T_c \approx 150$  K.

Como puede verse en la figura 3.13 el ajuste de  $g$  es obtenido con una  $R = 0.99258$  para  $D_2(\text{IV})$  y  $R = 0.99622$  para  $D_{2d}(\text{II})$ . Por lo que podemos decir que, el fenómeno observado en estos isómeros, se trata de una transición entre dos estados de espín diferentes, la hipótesis es que la molécula cambia de estado electrónico (1 a 2), se asimila el cambio de estado 1 a 2 es decir al cambio de BE --> AE, en los sistemas de transición de espín se obtiene  $g_1 = g_2$ ,  $T_c = \Delta H =$  Entalpía de transición 1 --> 2.

En la figura 3.14 se muestra la amplitud de la señal  $\Delta H$  de los isómeros  $D_2(IV)$  y  $D_{2d}(II)$  en función de la temperatura, se observa un comportamiento similar a g como se esperaba.

En la figura 3.15, podemos observar la correlación entre la diferencia de potenciales  $E_3-E_2$  en función de la energía  $LUMO+1 - LUMO$  de los isómeros estudiados que mostraron su tercera onda de reducción reversible.

En la figura 3.16a se muestra la susceptibilidad de espín de los isómeros estudiados en función de la temperatura. Todos los isómeros mostraron un comportamiento normal; dado que tenemos una solución congelada es decir espines diluidos y sin interacción entre ellos, la susceptibilidad magnética  $\chi$  se ajustó a una curva del tipo Curie-Weiss (se muestra un ajuste por claridad); la ausencia de resultados del  $D_{2d}(I)$  es porque este isómero mostró señales muy débiles y a veces se confundían con el ruido que decidimos no medirlo.

En las figuras 3.16b y 3.17 se muestran la misma información en diferentes representaciones, todos los resultados mostraron un buen ajuste (se muestra uno por claridad).

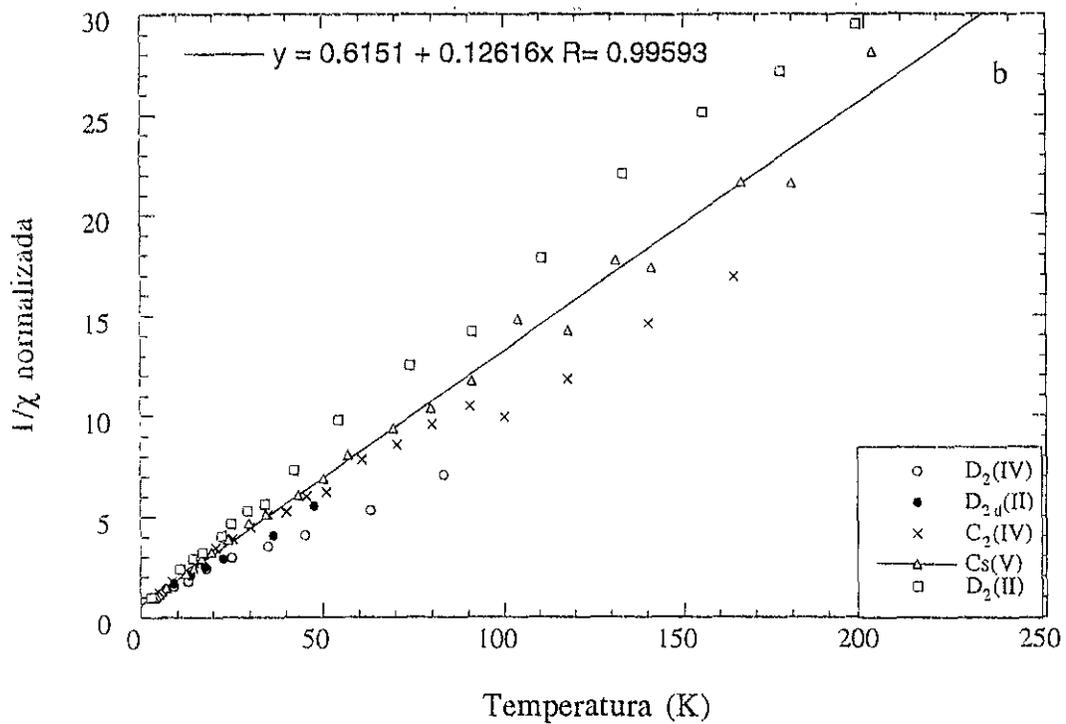
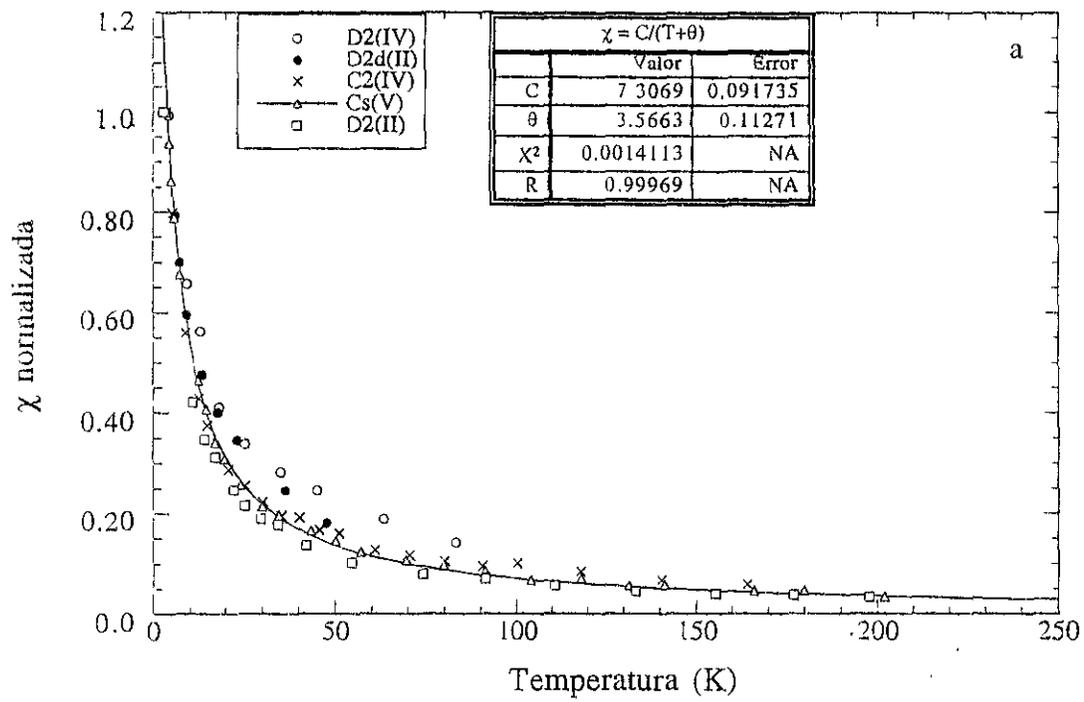


Figura 3.16. a)  $\chi$  normalizada en función de la temperatura,  
 b)  $\chi$  recíproca, normalizada en función de la temperatura con Cs(V) ajustada.

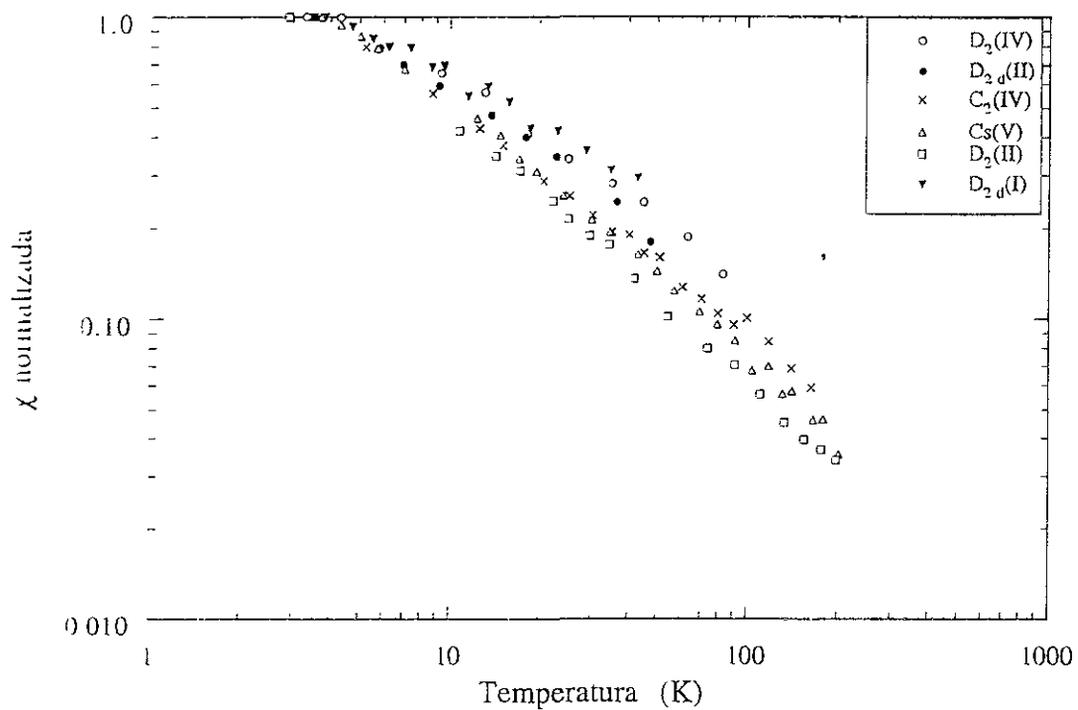


Figura 3.17. Susceptibilidad de espín en función de la temperatura de isómeros de  $C_{84}$ .

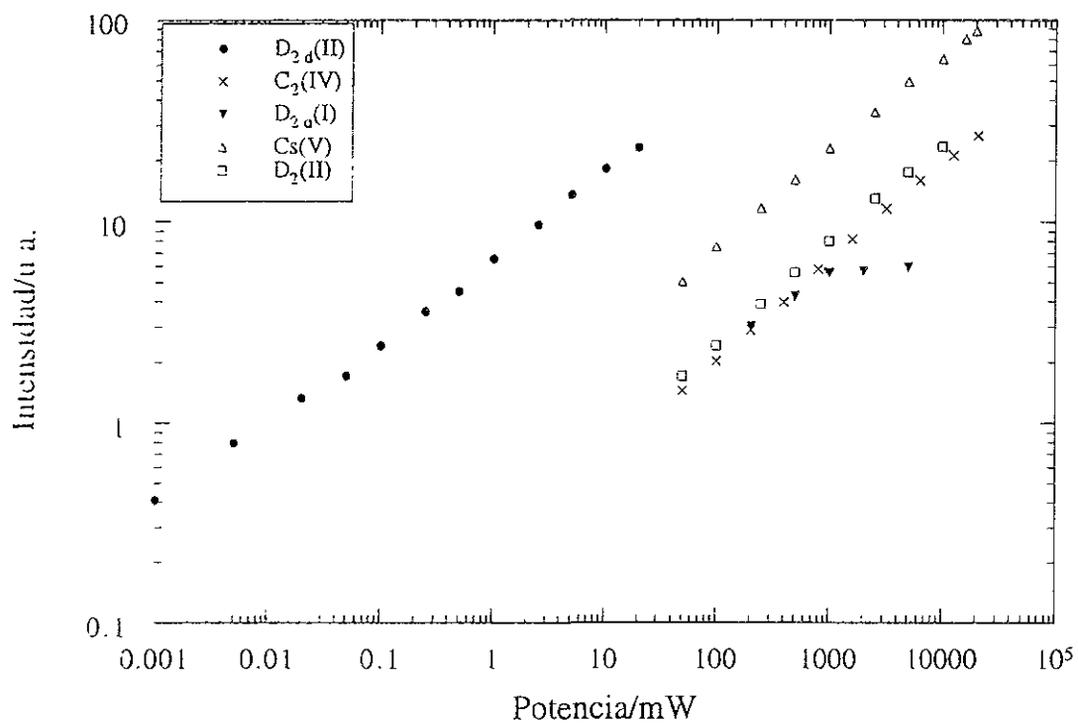


Figura 3.18. Intensidad de señal de RPE a 4 K en función de la potencia.

En la Figura 3.18 se muestra la intensidad de la señal de los isómeros en función de la potencia a 4 K, se observa un comportamiento clásico<sup>[110]</sup>, es decir que a niveles de potencia mayores a 10 mWatt, la señal de voltaje de salida del detector de cristal de una cavidad de reflexión del espectrómetro de RPE, será proporcional a  $P_0^{1/2}$ , (la raíz cuadrada de la potencia incidente en la cavidad de la muestra). Esto asume que la potencia de microonda en los experimentos fue lo suficientemente baja para no llegar a saturar las muestras por lo que se obtuvieron buenas amplitudes de señales. Puede observarse en esta figura una pendiente de 0.5 en representación gráfica log/log.

En el estudio de RPE entre 200 y 230 K observamos una línea fina que incrementaba su intensidad con el incremento de la temperatura. Cuando en ese momento removiendo el tubo del espectrómetro de RPE, notamos que parte de la muestra estaba en estado líquido, así asignamos éstos espectros finos a espectros en solución. En estos estudios en solución a temperatura ambiente, se observan las señales con estructura, éstas señales son muy diferentes entre ellas y podrían servir de características de cada isómero ver figuras 19 a 21. De entender el origen de estas señales quizás se pueda confirmar la asignación de los isómeros.

En la figura 3.19a se presenta la señal de RPE del  $D_2(IV)-C_6H_5CN$  en solución a temperatura ambiente, es una señal muy intensa (u.a.  $\pm 30000$ ), simétrica acompañada de 14 señales pequeñas que representan aproximadamente el 5 % de la intensidad respecto a la principal, relacionadas con información estructural, probablemente relacionadas con la simetría de la molécula.

En la figura 3.19b se muestra la señal de RPE del  $D_{2d}(II)-C_6H_5CN$  en solución a temperatura ambiente, es una señal fina (u.a.  $\pm 10000$ ), aparenta ser simétrica, está acompañada por 6 señales que sobresalen del ruido, una es mayor que las demás, en general la línea base se observa ruidosa.

En la figura 3.20a se muestra la señal de RPE del  $C_2(IV)-C_6H_5CN$  en solución a temperatura ambiente, es una señal fina intensa (u.a.  $\pm 8000$ ), no simétrica, está acompañada de 14 señales pequeñas que pueden estar relacionadas con información estructural.

En la figura 3.20b se muestra la señal de RPE del  $Cs(V)-C_6H_5CN$  en solución a temperatura ambiente, es una señal ancha intensa (u.a.  $\pm 4000$ ), acompañada de dos señales menores en posiciones no simétricas y señales pequeñas que sobresalen al ruido, con información estructural a lo largo de la señal principal y las señales menores.

En la figura 3.21 se muestra la señal de RPE del  $D_2(II)-C_6H_5CN$  en solución a temperatura ambiente, se muestra una señal fina ( $\pm 10000$ ), asociada con otra señal más pequeña, aparenta ser simétrica aún cuando el pico inferior de la señal principal es más largo, se observa también 8 señales más, que disminuyen en tamaño, en forma proporcional, pero en posiciones diferentes.

Respecto al isómero  $D_{2d}(I)-C_6H_5CN$  en solución a temperatura ambiente no se muestra gráfica porque la señal fue demasiado débil para hacer mediciones a temperatura ambiente. En todos los isómeros se observaron señales adicionales, no comprendidas hasta éste momento pero que podrían estar relacionadas con su estructura electrónica y/o simetría. Por todo esto es muy conveniente hacer estudios más adelante para comprender el origen de éstas señales.

A continuación se presentan los espectros de RPE a 4 K. Los cuales son señales diferentes entre sí que podrían ser características de cada isómero.

En la figura 3.22a se muestra la señal de RPE del  $D_2(IV)-C_6H_5CN$ , se observa una señal obtenida a 4 K y una potencia de (0.5 mW). Es una señal muy típica del radical del isómero, muy fina ( $\Delta H$

= 0.27 G) y muy intensa en una escala de intensidad relativa de  $\pm 20000$ .

En la figura 3.22b se observa la señal de RPE del  $D_{2d}(\text{II})\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN}$ , obtenida a 4 K y una potencia de (0.63 mW). Es una señal también típica un poco más ancha ( $\Delta H = 0.43$  G) que la anterior con intensidad relativa de  $\pm 4000$ .

En la figura 3.23a se observa una señal de RPE del  $C_2(\text{IV})\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN}$ , obtenida a 3.5 K y una potencia de 0.63 mW. Es una señal fina con un  $\Delta H$  de 0.26 G, con una intensidad relativa de  $\pm 15000$ .

En la figura 3.23b se presenta una señal de RPE del isómero  $D_{2d}(\text{I})\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN}$ , obtenida a 3.6 K y una potencia de 0.5 mW. Es una señal ancha bastante diferente de todas las señales de los isómeros estudiados, tiene un  $\Delta H = 3.2$  G y muestra una señal pequeña con un  $\Delta H = 1.3$  G; éstas podrían ser dos señales juntas. En lo general la señal se muestra muy ruidosa pero ésta podría ser también información estructural.

En la figura 3.24a se muestra la señal de RPE del  $C_s(\text{V})\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN}$ , obtenida a 3.7 K y una potencia de 0.5 mW. Es una señal típica con una  $\Delta H$  de 0.4 G, presenta una intensidad relativa de  $\pm 6000$ .

En la figura 3.24b se muestra la señal de RPE del  $D_2(\text{II})\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN}$ , obtenida a 2.9 K y una potencia de 0.63 mW, Es una señal con una amplitud  $\Delta H = 1.0$  G, muestra una intensidad relativa de  $\pm 10000$ .

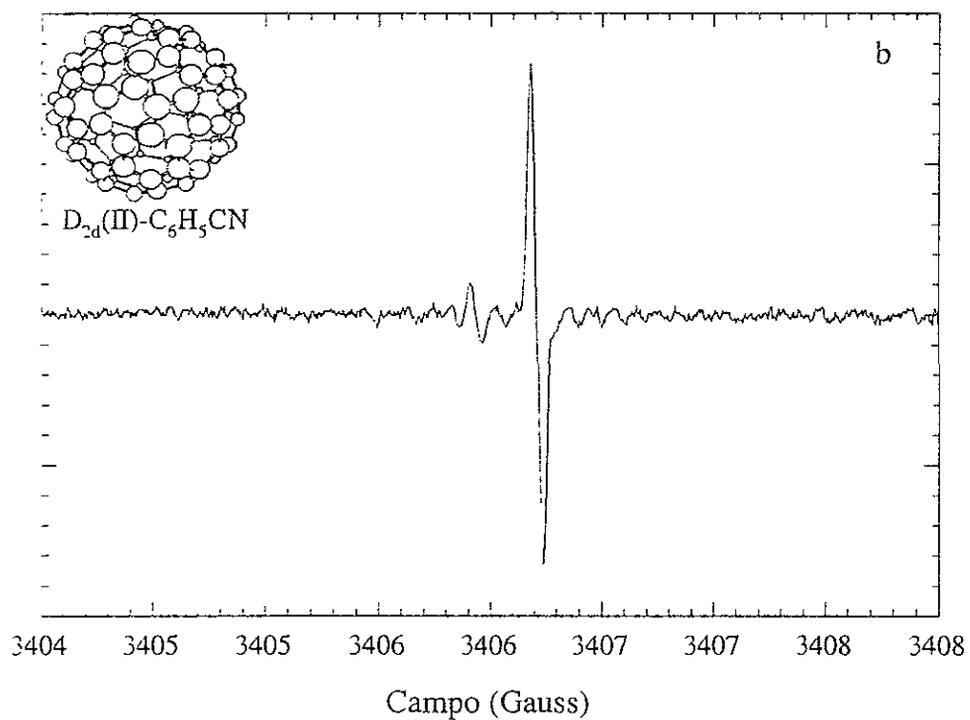
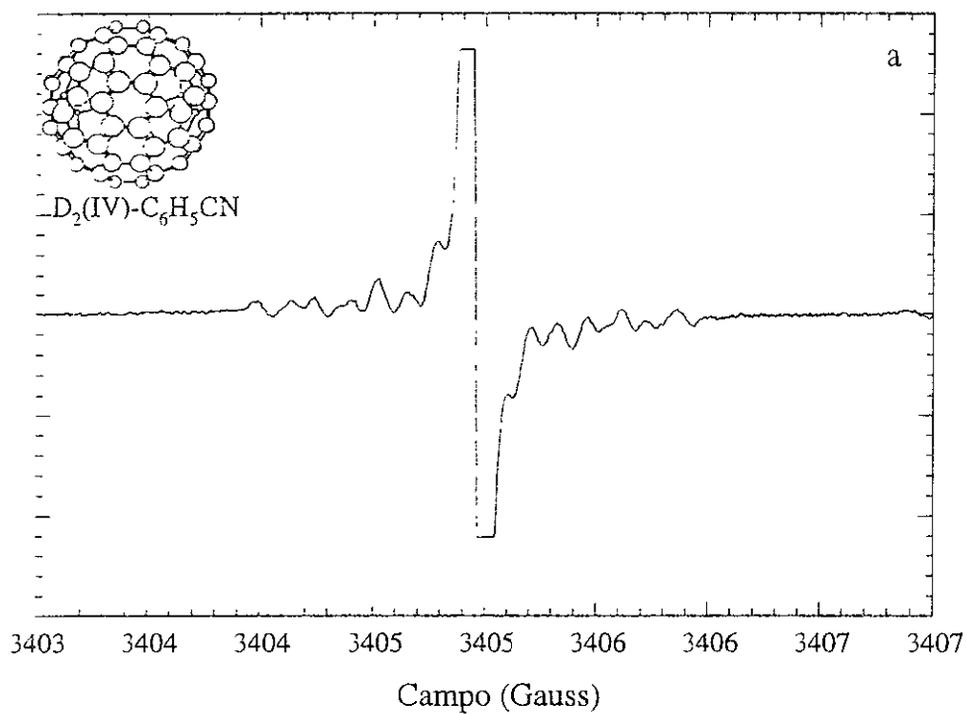


Figura 3.19. Señal de RPE a temperatura ambiente de  $C_{84}$ ,  
 a)  $D_2(IV)-C_6H_5CN$ , b)  $D_{2d}(II)-C_6H_5CN$ .

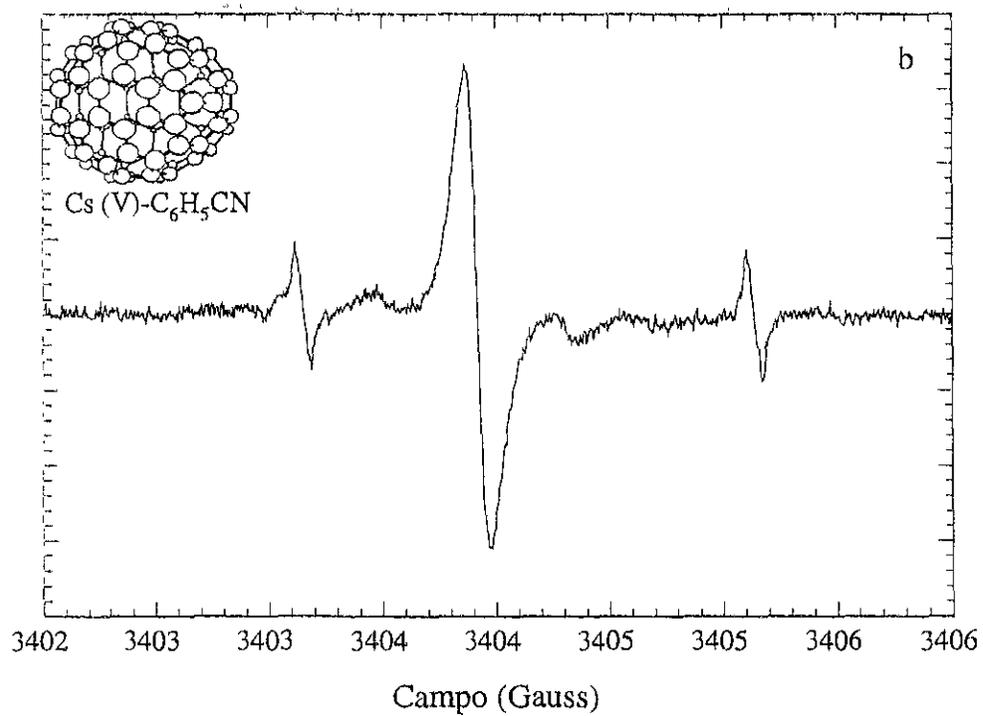
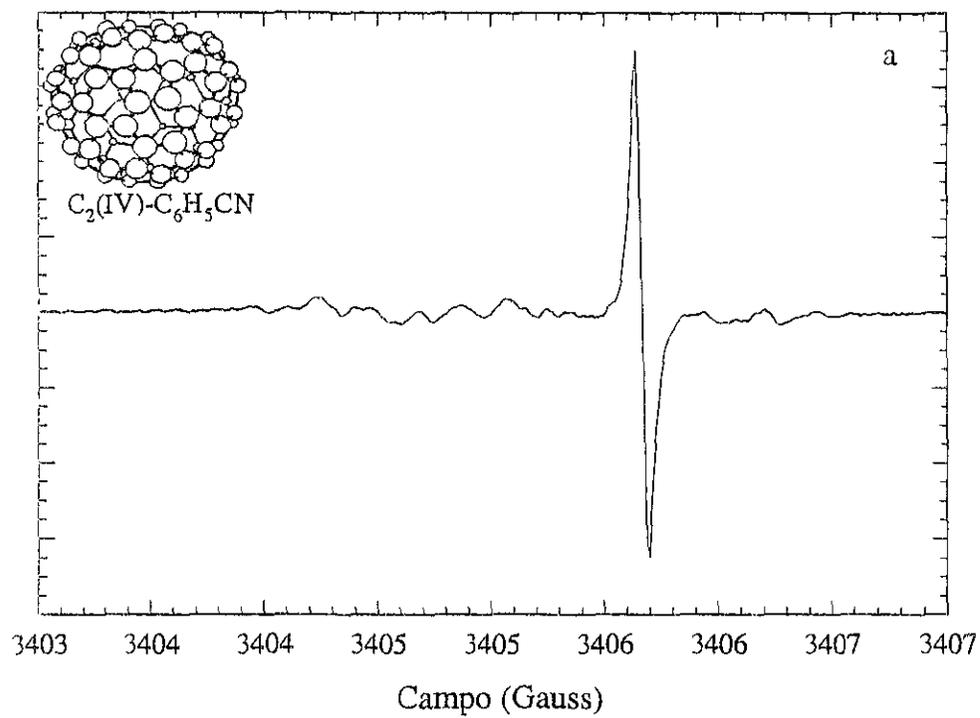


Figura 3.20. Señal de RPE a temperatura ambiente de  $C_{84}$ ,  
 a)  $C_2(IV)-C_6H_5CN$ , b)  $Cs(V)-C_6H_5CN$ .

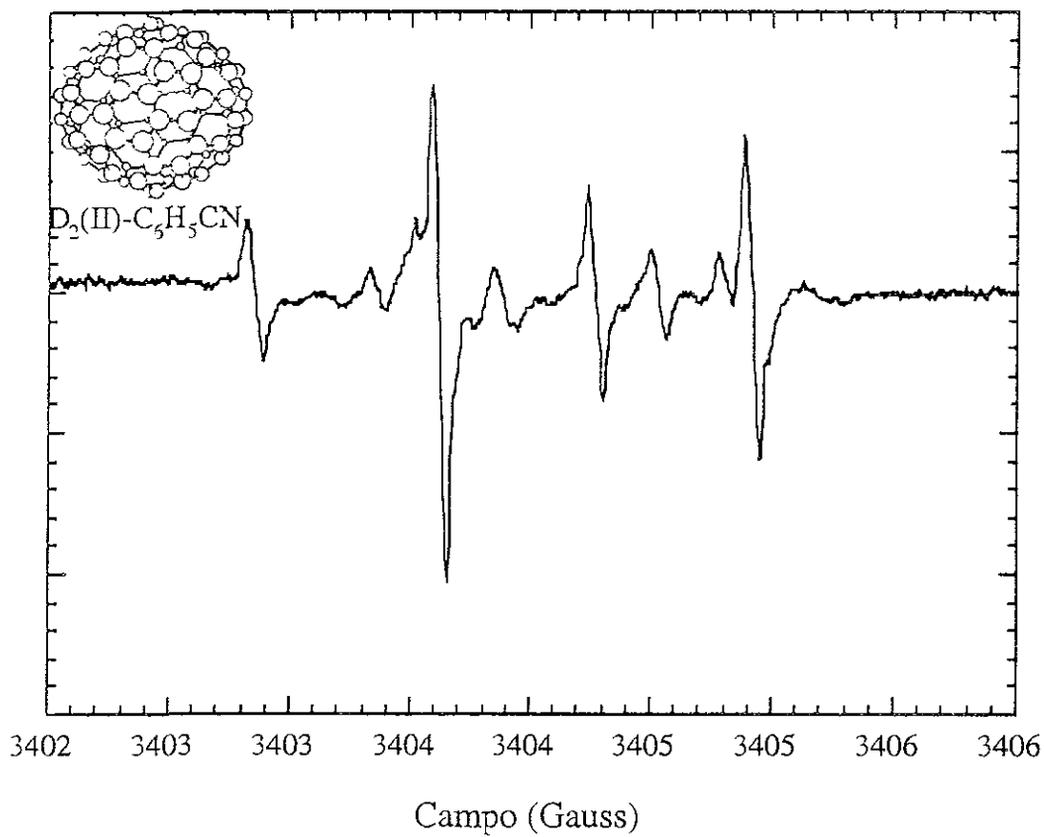


Figura 3.21. Señal RPE a temperatura ambiente de  $C_{84} D_2(II)-C_6H_5CN$

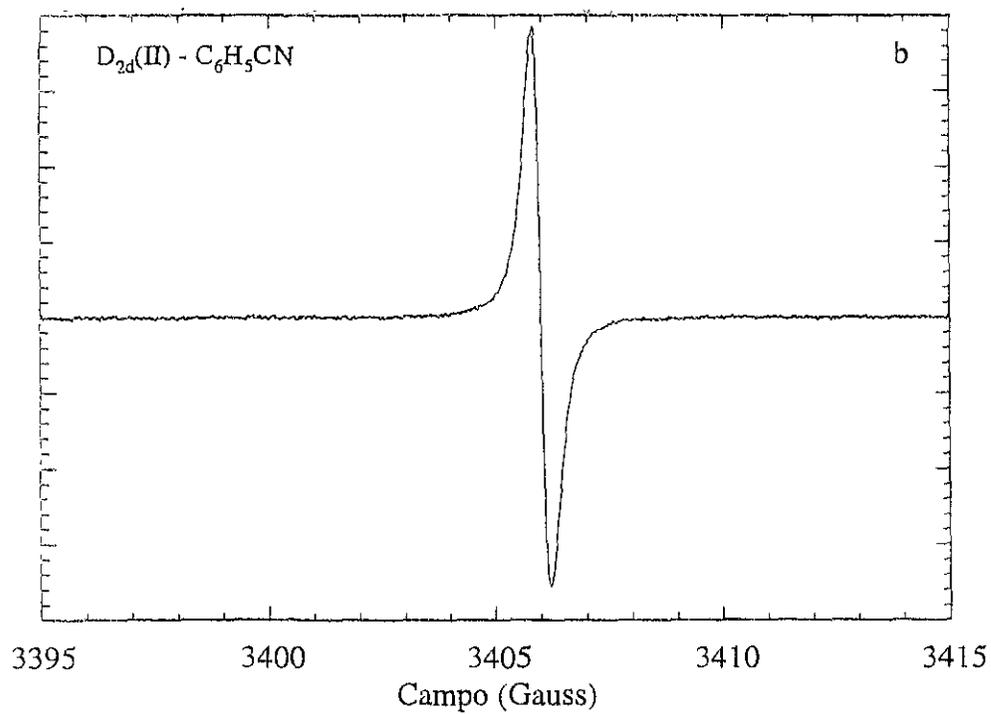
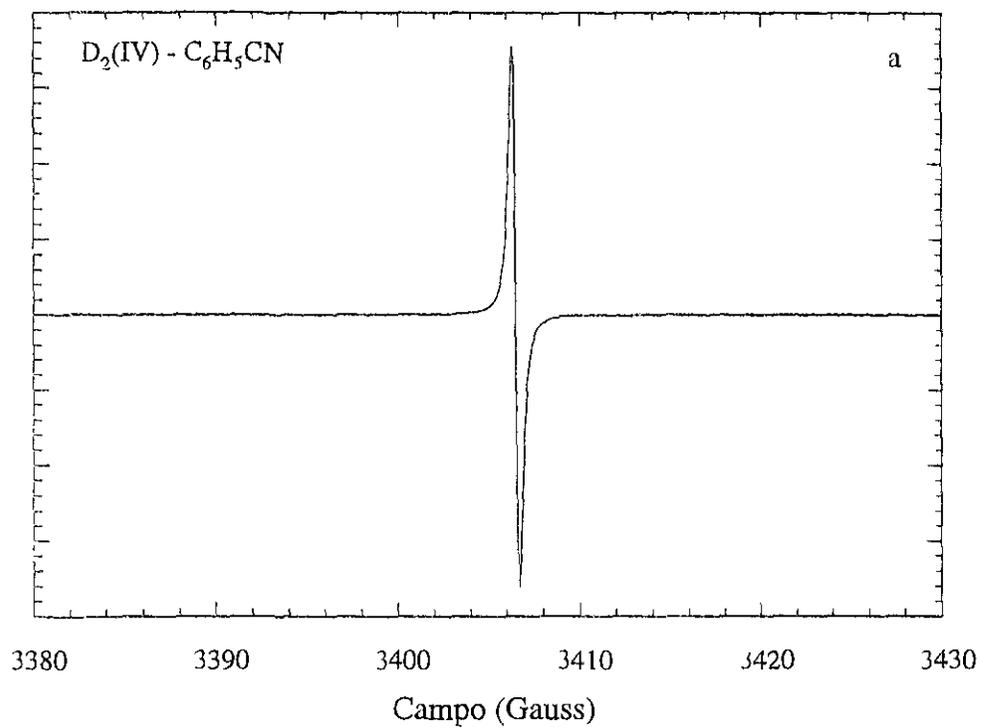


Figura 3.22. Señal de RPE a 4 K de  $C_{84}$ , a)  $D_2(IV)-C_6H_5CN$ , b),  $D_{2d}(II)-C_6H_5CN$ .

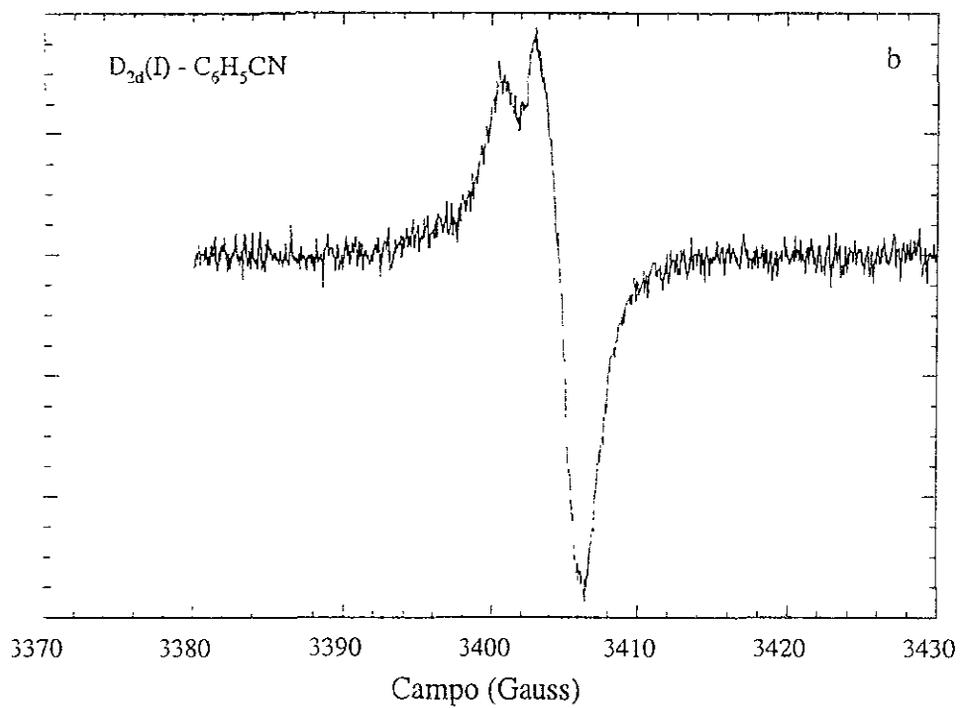
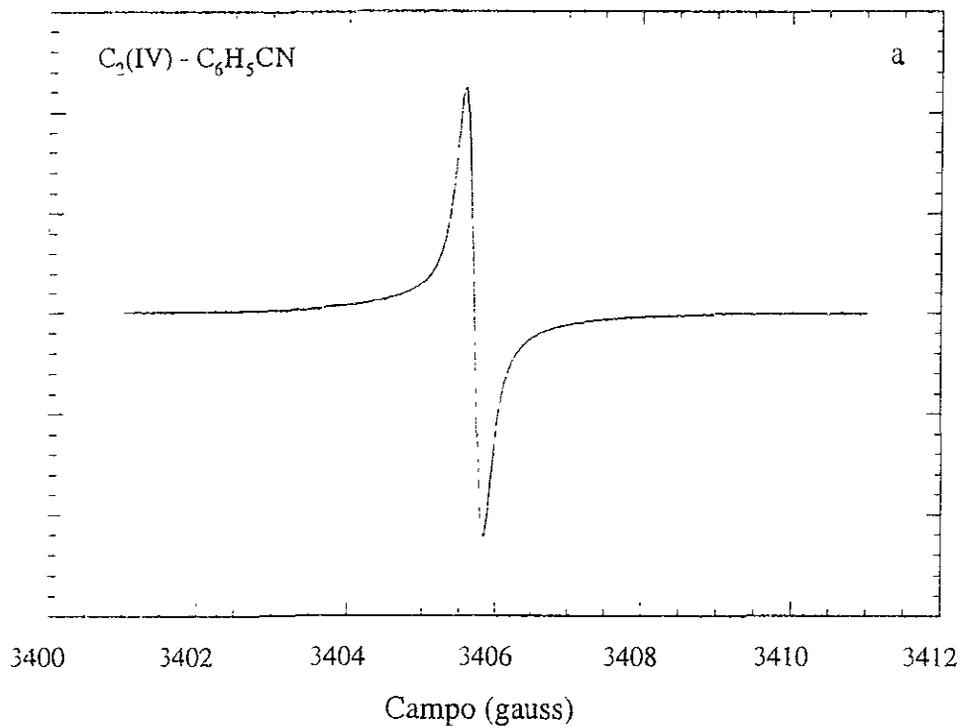


Figura 3.23. Señal de RPE a 4 K de  $C_{8,4}$ , a)  $C_2(IV) - C_6H_5CN$ , b)  $D_{2d}(I) - C_6H_5CN$ .

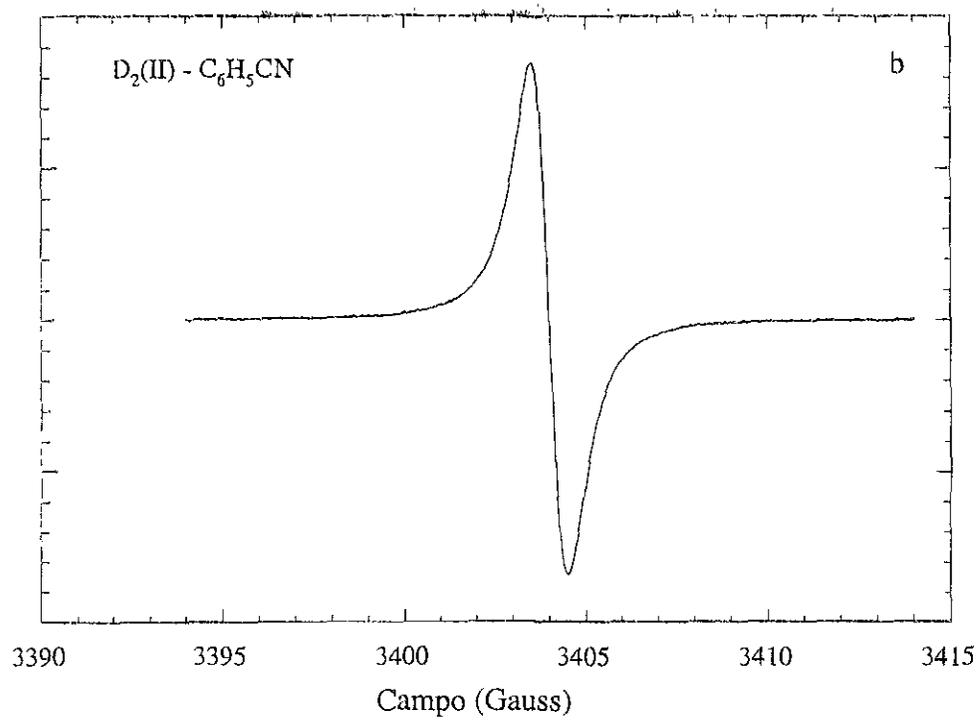
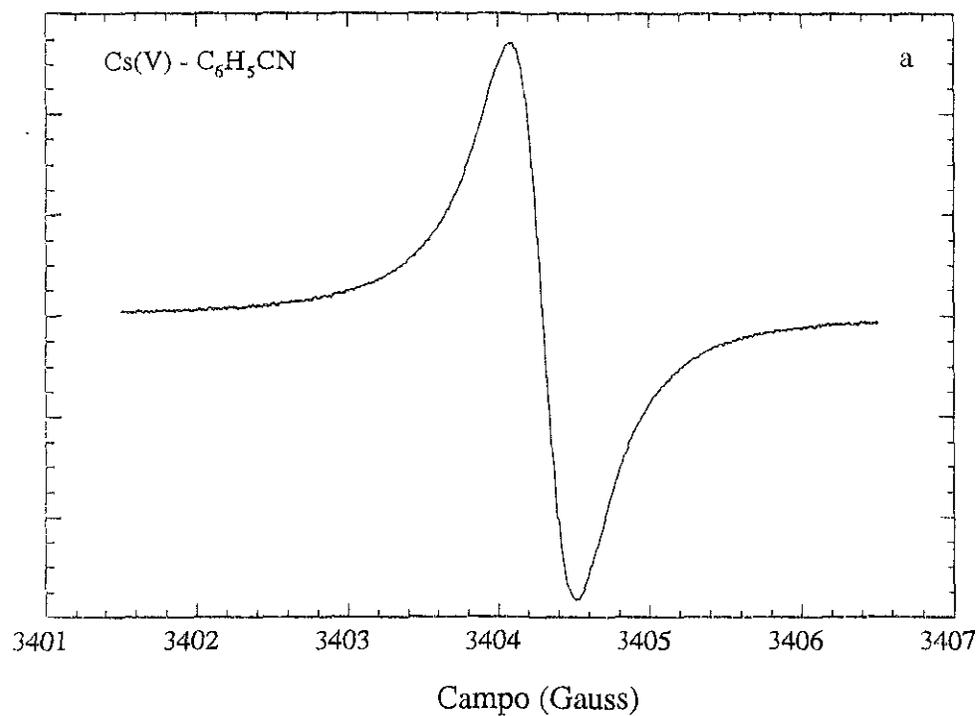


Figura 3.24. Señal de RPE a 4 K de C<sub>84</sub>, a) Cs(V)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN, b) D<sub>2</sub>(II)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN.

Tabla 3.4. Características de RPE, de los radicales  $C_{84}^-$  a 4 K en benzonitrilo congelado (PPN<sup>+</sup> como contra-cación).

isomer	$C_{84}D_2(IV)$	$C_{84}D_{2d}(II)$	$C_{84}C_2(IV)$	$C_{84}D_{2d}(I)$	$C_{84}C_5(V)$	$C_{84}D_2(II)$
g-factor	2.0006	2.0008	2.0006	2.0014*	2.0012	2.0016
$\Delta H(\text{Gauss})$	0.41	0.39	0.25	2.16*	0.43	1.00

\* valores aproximados solamente; señal anisotrópica.

### 3.4.2. Conclusiones

- El estudio electroquímico-RPE desarrollado en el capítulo anterior, nos permitió conocer su factibilidad de aplicación a sistemas reales en cantidades muy limitadas; fue muy importante y significativo para estudiar nuevos isómeros de  $C_{84}$  en microescala y generar un conjunto de información original, para el estudio de nuevos materiales, como es en la síntesis, caracterización, etc. La sinergia entre los cálculos DFT y datos electroquímicos presentada, puede ser una herramienta complementaria para la identificación de nuevos isómeros de fulerenos.

### 3.5. Estudios preliminares de C<sub>86</sub>.

#### 3.5.1. Introducción

Con la llegada de los isómeros C<sub>84</sub>, llegó una fracción de C<sub>86</sub> como una mezcla de dos isómeros de simetría C<sub>2</sub> sin identificación precisa hasta el momento, se estudiaron sus propiedades electroquímicas y propiedades electrónicas y magnéticas, en éstos, se obtuvieron algunos datos iniciales para estudios futuros de éste fullereno, en los datos electroquímicos de voltamperometría cíclica (V.C.). en C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN-PPNCl 0.05M, se encontraron cuatro ondas de intensidad similar mostradas en la figura 3.25 a, y una más grande en potenciales más negativos (no mostrada en la figura). En la figura 3.25 b, se muestra el voltamograma del C<sub>86</sub> en TCE-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, medidos con electrodo de referencia Ag/Ag<sup>+</sup>.

#### 3.5.2. Generación de radicales C<sub>86</sub><sup>-</sup>

Los radicales del C<sub>86</sub> se prepararon en los sistemas electrolíticos C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN-PPNCl (0.05 M) y TCE-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.05M), de la misma manera que los radicales de C<sub>84</sub>, haciendo una V.C. y reduciendo el fullereno al potencial de la primera onda de reducción, posteriormente se transfirió a un tubo de cuarzo y se mantuvo congelado a la temperatura del N<sub>2</sub> líquido hasta su estudio de RPE. En la tabla 3.5 y 3.6, se pueden observar los potenciales obtenidos.

### 3.5.3. Resultados y discusión

Tabla 3.5. Potenciales de Media-Onda  $E_{1/2}$  (Volt) y Diferencia de Potencial Pico a Pico  $\Delta E_p$  (Volt) de  $C_{86}$  en Benzonitrilo (PPNCl 0.05 M), referidos a Ferroceno como Potencial Interno, medido en condiciones idénticas con Electrodo de Trabajo de Platino [E (Fc/Fc+) = 0.22 V vs Ag/Ag+].

isómero	0/-1	-1/-2	-2/-3	-3/-4
$C_{86}$	-0.44(0.07)	-0.63(0.05)	-0.78(0.06)	-0.96(0.08)

Tabla 3.6. Potenciales de Media-Onda  $E_{1/2}$  (Volt) y Diferencia de Potencial Pico a Pico  $\Delta E_p$  (Volt) de  $C_{86}$  en TCE ( $Bu_4NPF_6$  0.05 M), referidos a Ferroceno como Potencial Interno, medido en condiciones idénticas con Electrodo de Trabajo de Platino [E (Fc/Fc+) = 0.22 V vs Ag/Ag+].

isómero	0/-1	-1/-2	-2/-3	-3/-4
$C_{86}$	-0.62(0.06)	-0.81(0.08)	-0.92(0.07)	-1.11(0.08)

### 3.5.4. Estudios de RPE de $C_{86}$ .

Como en el caso de los isómeros de  $C_{84}$ , se hizo un estudio en  $C_6H_5CN$  congelado (de 4 a 200 K) y un estudio a temperatura ambiente en solución en  $C_6H_5CN$ .

Para el primer estudio, la susceptibilidad de espín normalizada, los datos obtenidos se encuentran en la figura 3.26a, b y c y Fig. 3.28b, los valores de  $g = 2.0000$  y  $\Delta H = 0.73$  Gauss fueron

obtenidos a 4 K y potencia = 0.8 mW. En la figura 3.26b, se presentan los datos de  $\chi$  en representación log-log y en la figura 3.26c, se presenta la susceptibilidad de espín recíproca en función de la temperatura, en representación lineal.

Se observó que  $g$  en función de la temperatura no cambia;  $\Delta H$  sigue un comportamiento similar a la mayoría de los isómeros de  $C_{84}$ ; la susceptibilidad normalizada sigue una ley de Curie como se esperaba (pendiente = 0.004); la intensidad de la señal en función de la potencia sigue un comportamiento normal, como en los isómero de  $C_{84}$ .

Hay unos 6 isómeros de simetría  $C_2$  de  $C_{86}$ , sin tener más información a la fecha podemos intuir que tenemos dos isómeros de niveles energéticos similares (la electroquímica y la RPE parecen ser de una sola especie ) y con una diferencia de energía entre los niveles (L) y (L+ 1), suficientemente grande para que no se observe población del nivel L+1, como ocurrió con los isómeros  $D_2(IV)$  y  $D_{2d}(II)$  del  $C_{84}$ .

En el estudio de RPE en solución a T.A. se observó como en el caso de los  $C_{84}$ , señales muy estrechas ( $\Delta H = 0.14$  Gauss) y estructuradas (Figura 3.28 a). Cabe hacer notar que el espectro es simétrico (parece ser de una sola especie). En el estudio a 4 K (Figura 3.28 b) y potencia de 0.8 mW se obtuvo una señal fina ligeramente estructurada en los extremos de la señal, se observó una  $\Delta H = 0.72$  Gauss.

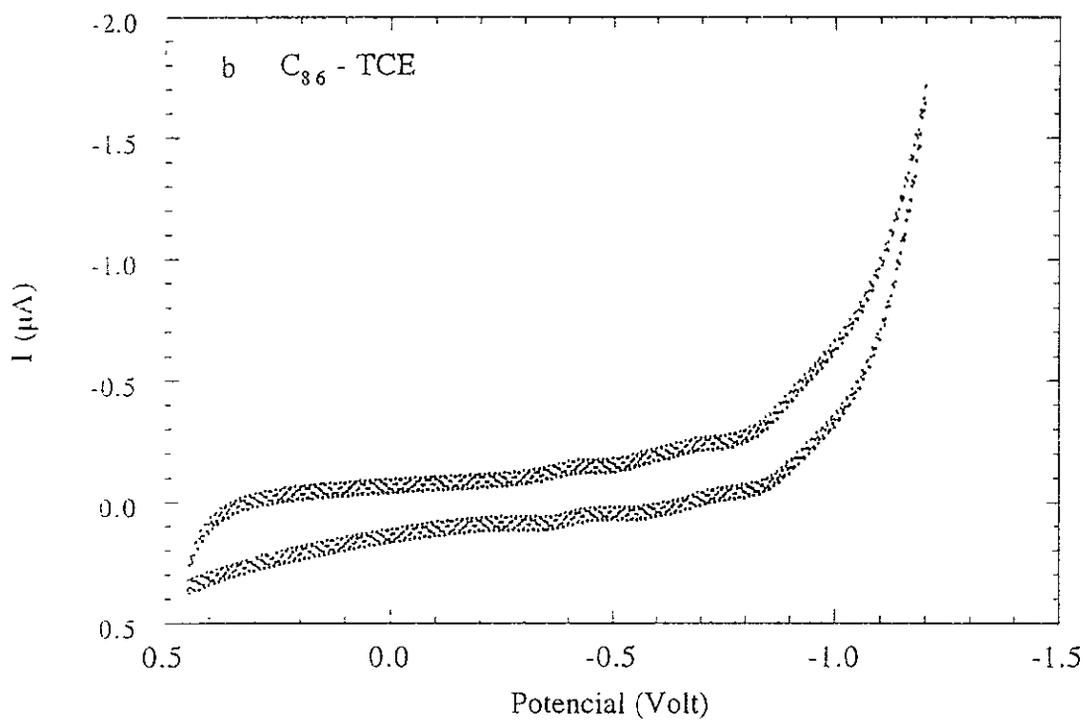
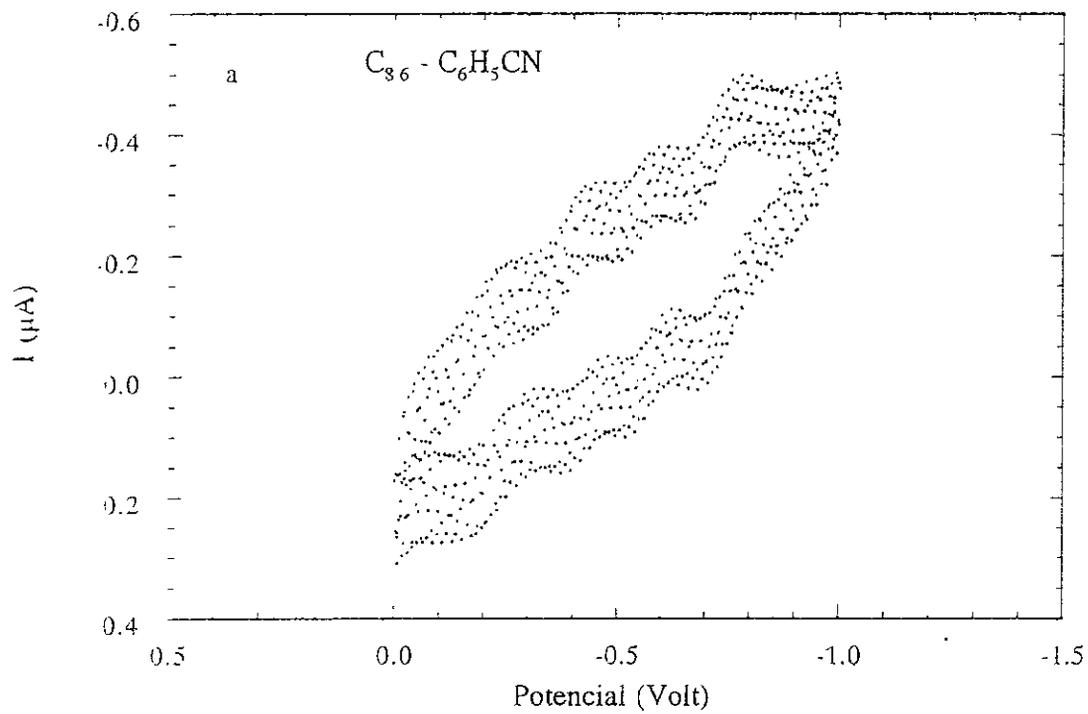


Figura 3.25. Voltamperogramas de  $C_{86}$  vs  $Ag/Ag^+$ , a) en  $PPNCI-C_6H_5CN$ , b) en  $Bu_4NPF_6-TCE$ .

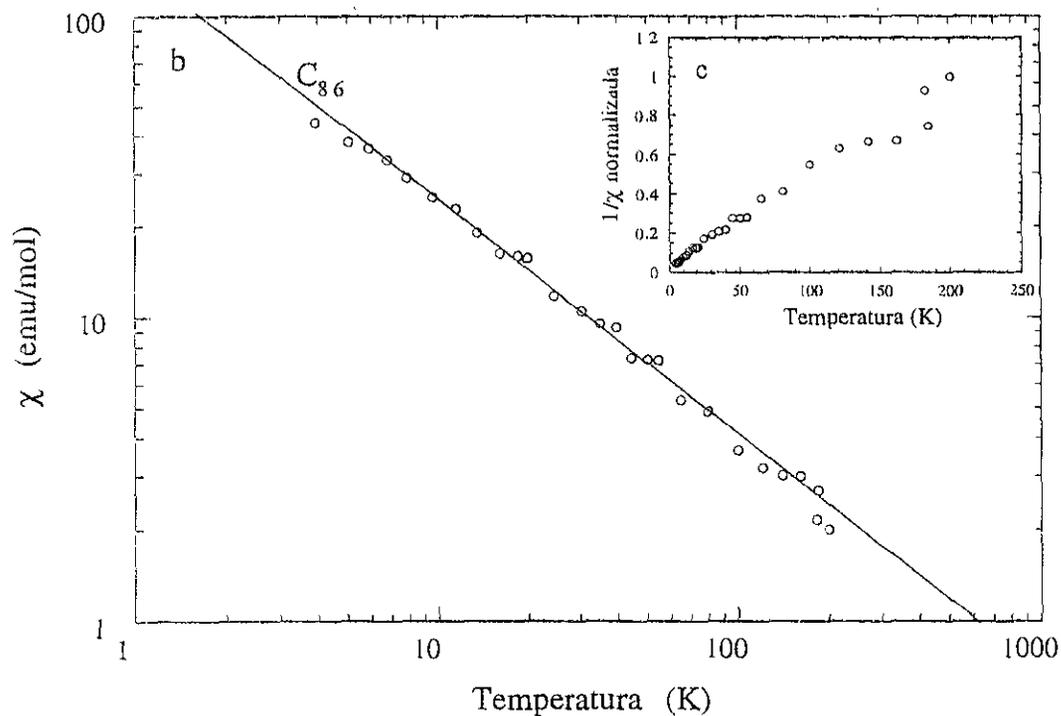
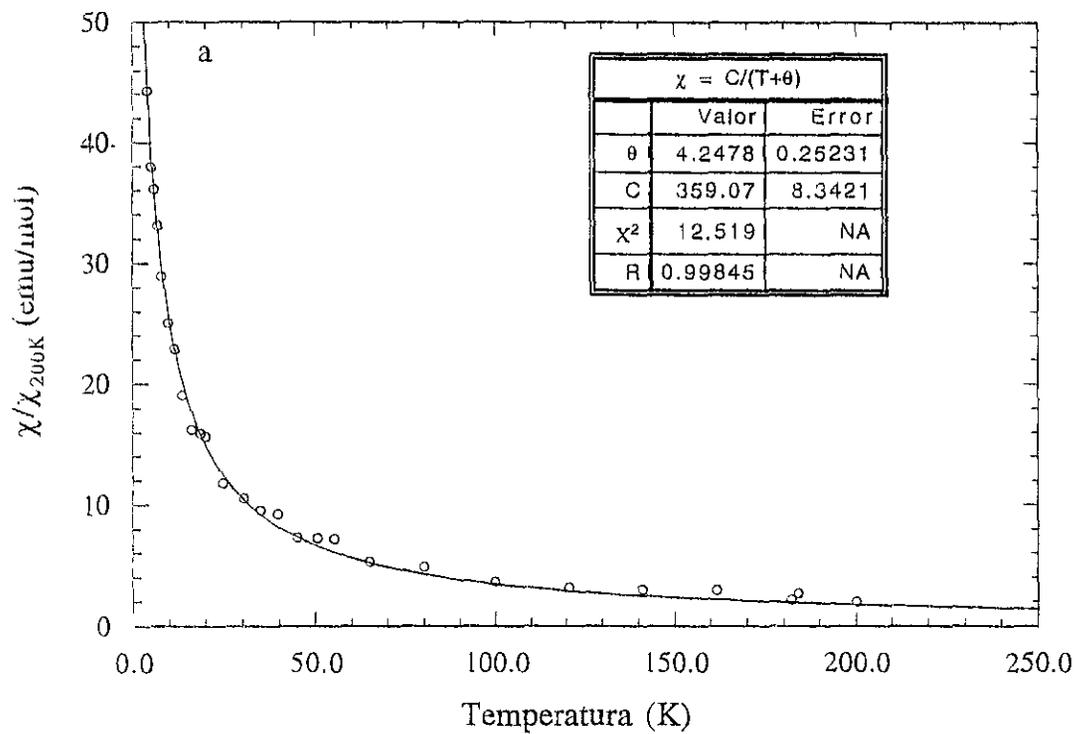


Figura 3.26. Susceptibilidad de espín de  $C_{86}$  en función de la temperatura, a) representación lineal, b) representación logarítmica, c) susceptibilidad recíproca.

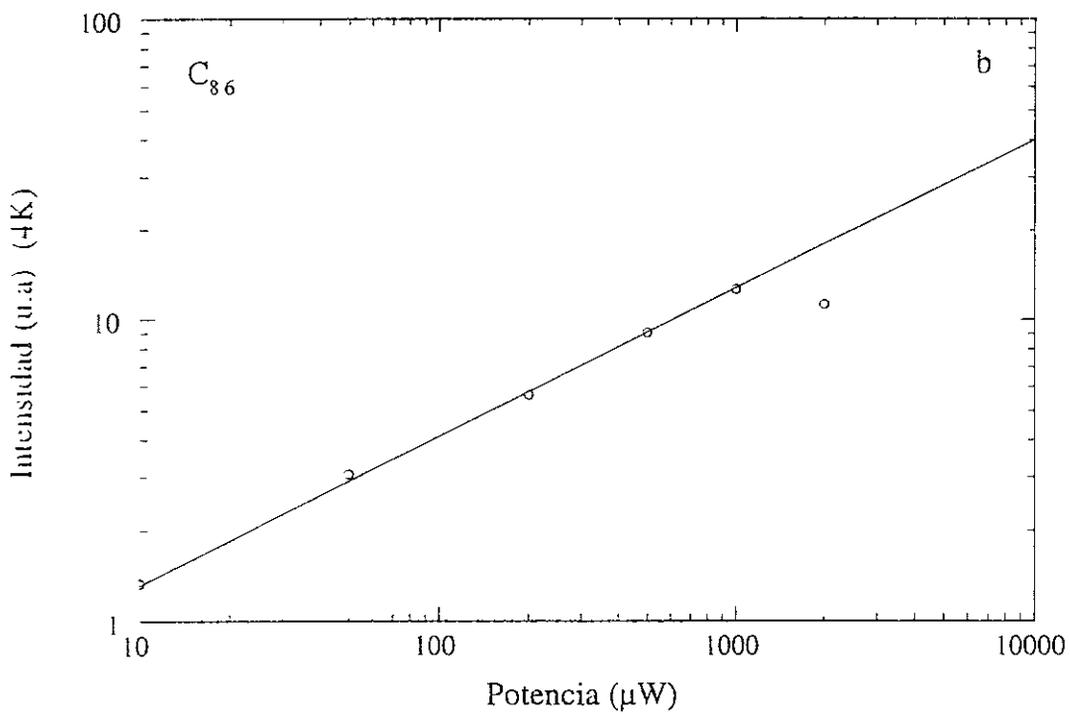
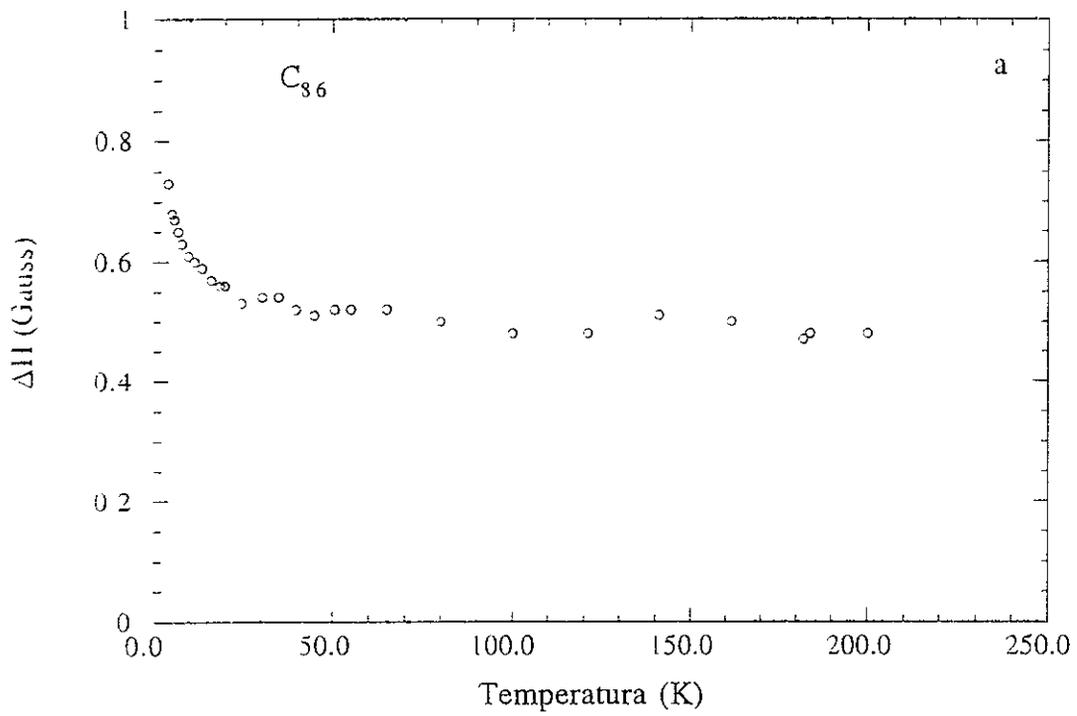


Figura 3.27. a).  $\Delta H$  en función de la temperatura de  $C_{86}$  en benzonitrilo, b). Intensidad de la señal de RPE en función de la potencia a 4 K de  $C_{86}-C_6H_5CN$ .

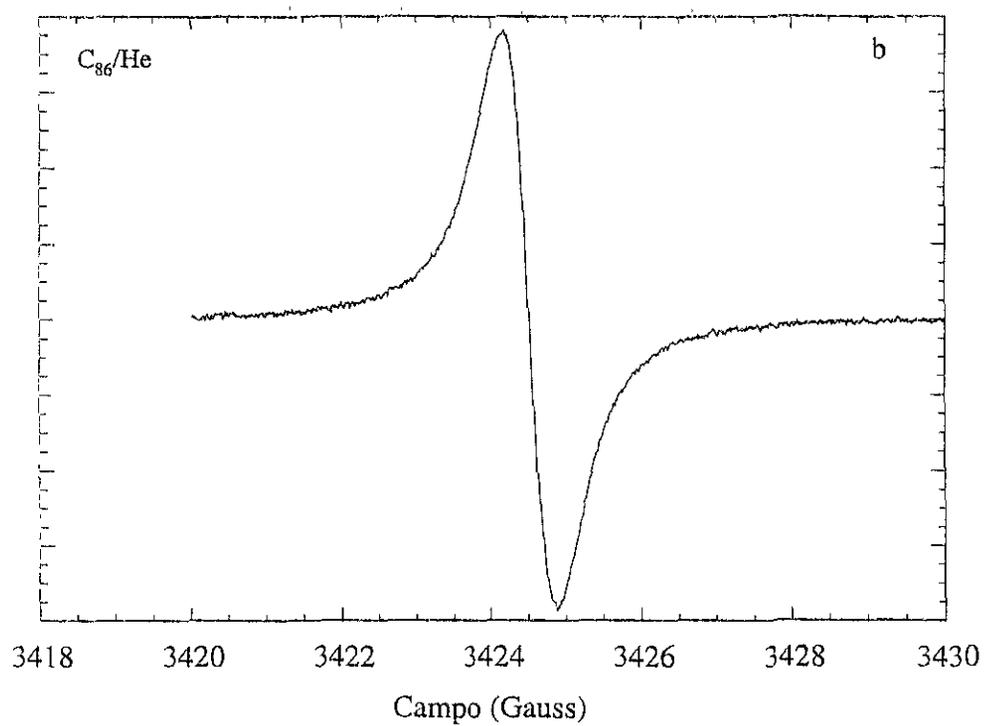
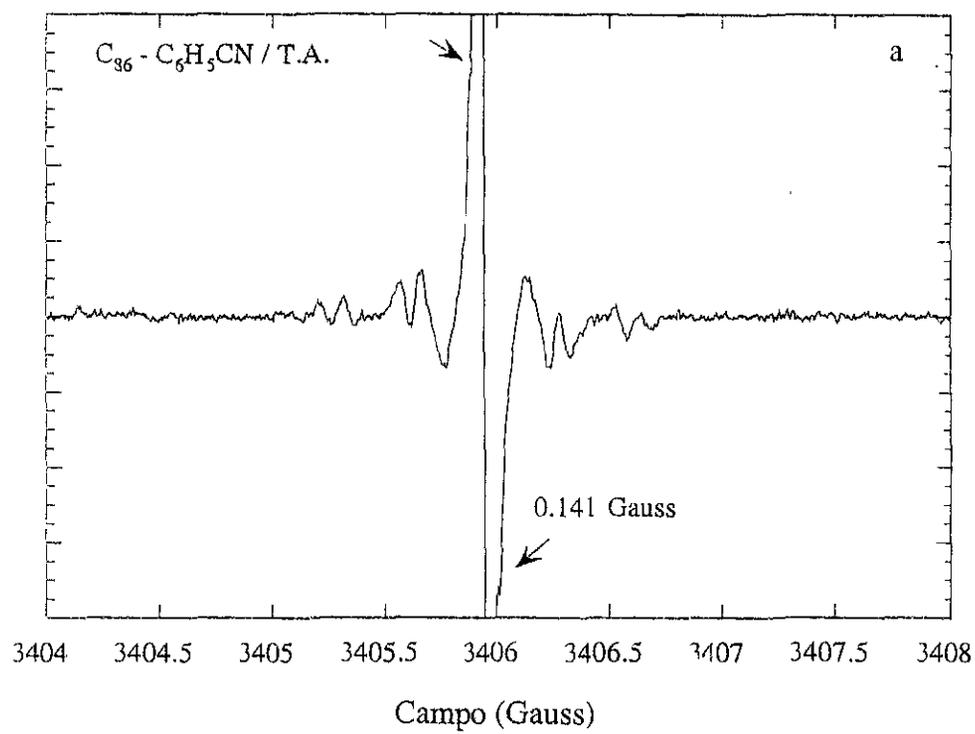


Figura 3.28. Señal RPE de  $C_{36}$  en  $C_6H_5CN$ , a) a temperatura ambiente, el intervalo entre señales está indicado por las dos flechas, b) a 4 K.

### 3.5.5. Conclusiones

- La separación de los isómeros de  $C_{84}$ :  $D_2(IV)$ ,  $D_{2d}(II)$ ,  $C_2(IV)$ ,  $D_{2d}(I)$ ,  $Cs(V)$ ,  $D_2(II)$  y el  $C_{86}$  por el grupo del Profesor Shinohara de la Universidad de Nagoya Japón nos permitió hacer el estudio del capítulo 3 obtenido los primeros resultados electroquímicos de oxidoreducción en benzonitrilo y tetracloroetano y el factor-g por RPE de sus radicales en benzonitrilo a temperatura ambiente y a 4 K.
- Se confirmó la microcelda, como una celda adecuada para la determinación de propiedades electroquímicas y la generación de radicales iónicos para estudios de RPE de nuevos isómeros de  $C_{84}$ , en cantidades muy pequeñas  $1-2 \times 10^{-4}$  M (20-40  $\mu$ g en 0.2 ml) y  $3-4 \times 10^{-4}$  M (60-80  $\mu$ g en 0.2 ml) en ausencia de humedad y oxígeno.
- Se obtuvo una excelente correlación entre los datos teóricos calculados por DFT y los datos electroquímicos obtenidos experimentalmente.
- Se pudo hacer la asignación de  $C_2(IV)$  al isómero desconocido y la asignación tentativa al  $Cs(V)$ .
- Se determinaron por primera vez, las propiedades electroquímicas de la mezcla de dos isómeros  $C_2$  de  $C_{36}$ , las propiedades magnéticas. A temperatura ambiente, se observó un espectro de RPE con una estructura simétrica muy fina que puede interpretarse como el promedio de la señal de una sola especie.

## Capítulo IV. Conclusión general y perspectivas

Con este trabajo se pudieron estudiar los fulerenos puros  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  y  $C_{84}$  en sus dos isómeros mayoritarios  $D_{2d}(IV)$  y  $D_{2d}(II)$  y cuatro minoritarios  $D_{2d}(I)$ ,  $D_2(II)$ ,  $C_2(IV)$ , y  $C_s(V)$ , así como al fulereno  $C_{86}$ . Todos estos fulerenos se pudieron reducir formando su correspondiente monoanión los cuales presentaron espines desapareados que pudimos estudiar en solución y en estado sólido.

La preparación de las sales  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]$  y  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}][I]$  en forma de monocristales por método electroquímico, y el estudio de RPE a baja temperatura de monocristales orientados de la sal de  $C_{70}$ , nos permitió proponer un modelo estructural en el que se encontró al  $C_{70}$  con 4 orientaciones las cuales fueron confirmadas por resolución de la estructura cristalina; así como también se pudo determinar la estequiometría real con proposición de la fórmula general de la serie  $[(C_6H_5)_4P]_2[Ful][X]_x[Cl]_{1-x}$ , esto confirma que la susceptibilidad magnética sigue un comportamiento de tipo Curie-Weiss, al observar un comportamiento antiferromagnético.

Con el diseño y construcción de la microcelda electroquímica, se pudieron hacer estudios electroquímicos y generar radicales libres de fulerenos superiores de tamaño de muestras inferiores a  $60 \mu g$  en atmósfera inerte.

Con los fulerenos estudiados pudimos confirmar la calidad de nuestra celda, además de obtener un conjunto de información original en nuevos isómeros puros de  $C_{84}$  y  $C_{86}$  que se pueden usar para los estudios de síntesis y caracterización de nuevos materiales. La sinergia entre los resultados electroquímicos obtenidos experimentalmente y los calculados teóricamente (DFT), ahora se puede usar como una herramienta complementaria para la identificación de nuevos isómeros de fulerenos.

El trabajo también permitió estrechar lazos entre las Instituciones Nacionales a través de sus departamentos como los son: el Departamento de Química del Centro de Investigación Estudios Avanzados del IPN, D.F.; el Departamento de Estado Sólido y Criogénia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM; el Departamento de Estado Sólido del Instituto de Física de la UNAM. Así también se iniciaron lazos entre Instituciones extranjeras como son el Centro de Investigación Paul Pascal del CNRS de la Universidad de Bordeaux, Francia; el Departamento de Química de la Universidad de Nagoya de Nagoya, Japón; el Departamento de Química e Instituto de Cuántica Rice, Universidad Rice, Houston, TX, USA.

Ahora se puede pensar en el desarrollo de nuevos materiales con fulerenos en estados de reducción  $> 1^-$ , como por ejemplo materiales del tipo  $MC_{60}(\text{THF})$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) y en materiales con estados de oxidación  $\geq 1^+$  como podrían ser  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+][\text{C}_{60}^+][\text{Br}^-]$ .

Para el caso de fulerenos superiores el panorama se amplía, con las herramientas desarrolladas y los resultados obtenidos, ahora se pueden desarrollar nuevos métodos de separación de fulerenos por métodos electroquímicos, e iniciar nuevos estudios de síntesis y caracterización de nuevos materiales.

Lo que sigue preocupando al químico es la síntesis química selectiva de fulerenos; cuando esto se logre y aunado a los estudios de ciencia básica (no solo el campo de fulerenos) se podrán hacer a la medida materiales con propiedades específicas, para un fin determinado por las necesidades de una sociedad deseosa de una vida mejor.

## Referencias

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R.F. Curl, R. E. Smalley. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162-164, 1985.
2. J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Makarovsky, A. L. Lafleur, M. E. Johnson. Fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in flames. *Nature* 352, 139-141, 1991.
3. J. B. Howard, J. T. McKinnon, J. E. Johnson, J. Makarovsky, A. L. Lafleur. Production of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> Fullerenes in Benzene-Oxygen Flames *J. Phys. Chem.*, 96, 6657-6662, 1992.
4. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R.Huffman. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon. *Nature*, 347, 354-358, 1990.
5. F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Dhemani and A. Koch. The Higher Fullerenes: Isolation and Characterization of C<sub>76</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>90</sub>, C<sub>94</sub>, and C<sub>70</sub>O, an Oxide of D<sub>5h</sub>- C<sub>70</sub>. *Science*, 252, 548, 1991.
6. K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, M. Honda, H. Matsumiya, T. Moriwaki, S. Suzuki, H. Shiromaru, K. Saito, K. Yamauchi, I. Ikemoto and Y. Achiba. Isolation And identification of fullerene family: C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>82</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>90</sub> and C<sub>96</sub>. *Chem. Phys. Lett.*, 188, 177 1992.
7. F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao and M. M. Alvarez. Fullerene Isomerism: Isolation of C<sub>2v</sub>-C<sub>78</sub> and D<sub>3h</sub>-C<sub>78</sub>. *Science*, 254, 1768, 1991.
8. T. J. S. Dennis, T. Kay, T. Tomiyama, H. Shinohara. Isolation and Characterization of the Two Major Isomers of [84] Fullerene (C<sub>84</sub>). *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 619, p. 1998.
9. T. J. S. Dennis, T. Kai, K. Asato, T. Tomiyama, H. Shinohara, Y. Kobayashi. Isolation and Characterization by <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy of [84] Fullerene Minor Isomers. *J. Phys. Chem.* 103, 8747-8752, 1999.

10. S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 56-58, 1991.
11. Loutfy, R. O and Withers, J. C. Abstract 2145, 183rd Meeting Electrochem. Soc. Honolulu, HI, May 16-21, 1993.
12. Friedman, S. H., D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, and G. L. Kenyon. Inhibition of The HIV-1 protease by fullerene derivatives: model building studies and experimental verification. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 6506-6509, 1993.
13. Rosseinsky, M. J., A. P. Ramirez, S. H. Glarum, D. W. Murphy, R. C. Jaddon, A. F. Hebard, T. T. M. Palstra, A. R. Kortan, S. M. Zahurak, and A. V. Makhija, 1991 Superconductivity at 28 K in  $Rb_xC_{60}$ , *Physical Review Letters* 66, 2830-2832, 1991.
14. Tutt, L. W., and A. Kost, Optical limiting performance of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  solutions. *Nature* 356, 225-226, 1992.
15. Allemand P.M., Khemani K. C., Koch A., Wudl F., Holczer K., Donovan S., Grüner G., Thompson J. D. Organic Molecular Soft Ferromagnetism in a Fullerene  $C_{60}$ . *Science* 253, 301-303, 1991.
16. R. F. Curl, R. E. Smalley. Probing  $C_{60}$ . *Science*, 242, 1017-1022, 1988.
17. P. A. Linbach, L. Xshweikhar, K. A. Cowen, M. T. McDermott, A. G. Marxhall, J. V. Coe. Observation of the doubly charged, gas-phase fullerene anions  $C_{60}^{2-}$  and  $C_{70}^{2-}$ . *J. Am. Chem. Soc.* 113, 6795-6798, 1991.
18. R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley. Efficient production of  $C_{60}$  (Buckminsterfullerene),  $C_{60}H_{36}$ , and the solvated buckide ion. *J. Phys. Chem.* 94, 8634-8636, 1990.
19. P. M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten. Two different fullerenes have the same cyclic voltammetry *J. Am. Chem. Soc.*

- 113, 1050-1051, 1991.
20. D. M. Cox, S. Behal, M. Disko, S. M. Gorun, M. Greaney, C.S. Hsu, E. B. Kollin, J. M. Millar, J. Robbins, W. Robbins, R. D. Sherwood, y P. Tindall. Characterization of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> clusters *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2940 1991
21. D. Dubois. K. M. Kadish. S. Flanagan. R.E. Haufler, L. P. F. Chibante, L. J. Milson. Spectroelectrochemical study of the C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes and thir mono-, di-, and tetraanions *J. Am. Chem. Soc.* 113, 4364-4366, 1991.
22. B. Miller, J. M. Rosamilia, G, Dabbagh, A. J. Muller, R. C. Haddon. Electron transfer to C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes at hydrodynamic and dual electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 139, 1941-1945, 1992.
23. F. Wudl. The chemical properties of buckminsterfullerene (C<sub>60</sub>) and the birth and infancy of fulleroids. *Acc. Chem. Res.* 25, 157-161, 1992.
24. Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen. Electrochemical detection of C<sub>60</sub><sup>6-</sup> and C<sub>70</sub><sup>6-</sup>: Enhanced stability of fullerides in solucion. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 3978-3980, 1992.
- 25 R. C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari. Electronic structure and bonding in icosahedral C<sub>60</sub>. *Chem. Phys. Lett.* 125, 459, 1986.
26. A. D. J. Haymet. C<sub>120</sub> and C<sub>60</sub>: Archimedean solids constructed from sp<sup>2</sup> hybridized carbon atoms. *Chem. Phys. Let.* 122, 421, 1985.
- 27 R. L. Disch, J. N. Shulman. On symmetrical clusters of carbon atoms: C<sub>60</sub>. *Chem. Phys. Lett.* 125. 465, 1986.
28. G. E. Scuseria. Ab initio theoretical predictions of the equilibrium geometries of C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>H<sub>60</sub> and C<sub>60</sub>F<sub>60</sub> *Chem. Phys. Lett.* 176, 423, 1991.
29. C. Chabre, D. Djurado, M. Armand, W. R. Romanow, N. Coustel, J. P. Jr. McCauley, J. E. Fischer, A. B. Smith III, Electrochemical intercalation of lithium into solid C<sub>60</sub>. *J. Am.*

*Chem. Soc.* 114, 764 1992.

30. C. Coulombeau, A. Rassat. Calculs de propriétés électroniques et des fréquences normales de vibration d'agrégats carbonés formant des polyèdres réguliers et semi-réguliers. *J.Chimie Phys.* 84, 875-882, 1987.
31. R. C. Haddon, A.F. Hebard, J.J. Rosseinsky, E. W. Murphy, S. J. Duclos, K. F. Lyons, B. Miller, J. M. Rosamilia, R. M. Fleming, A. R. Kortan, S. H. Glarum, A.V. Makhija, A. J. Muller, R. H. Erik, S. M. Zahurak R. Tycko, G. Dabbagh, F. A. Thiel. Conducting films of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  by alkali-metal doping. *Nature*, 350, 320-322, 1991.
32. A. F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R. C. Haddon. D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, Superconductivity at 18 K in potassium doped fullerene,  $K_xC_{60}$  *Nature* 350, 600, 1991.
33. M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, D.W. Murphy, R. C. Haddon, A.F. Hebard, T. T. M. Palstra, A. R. Kortan, S. M. Zahurak, A. V. Makhija. Superconductivity at 28 K in  $Rb_xC_{60}$ . *Phys. Rev. Lett.* 66, 2830-2832, 1991.
34. K. Holczer, O. Klein, S. M. Huang, R. B. Kaner, K. J. Fu, R. L. Whetten, F. Diederich. Alkali-fulleride superconductors: synthesis, composition, and diamagnetic shielding. *Science*, 252, 1154-1157, 1991.
35. K. Tanigaki, T. W. Ebbensen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima. Superconductivity at 33 K in  $Cs_xRb_yC_{60}$ . *Nature*, 352, 222-223, 1991.
36. F. P. Kochanski, A. F. Hebard, R. C. Haddon, A. T. Fiory. Electrical resistivity and stoichiometry of  $K_xC_{60}$  films *Science*, 255, 184-186, 1992.
37. X. D. Xiang, J. G. Hou, G. Briceno. W. A. Vareka, R. Mostovoy, A. Zettl, V. H. Crespi, M. L. Cohe. Synthesis and electronic transport of single crystal  $K_3C_{60}$ . *Science*, 256, 1190-1191. 1992.
38. J. E. Fischer, P. A. Heiney, A. B. Smith III. Solid-state chemistry of fullerene-based

- materials. *Acc. Chem. Res.* 25, 112-118, 1992.
39. R. C. Haddon. Electronic structure, conductivity, and superconductivity of alkali metal doped  $C_{60}$ . *Acc. Chem. Res.* 25, 127-133, 1992.
40. J. H. Weaver. Fullerenes and fullerides photoemission and scanning tunneling microscopy studies. *Acc. Chem. Res.* 25, 143-149, 1992.
41. Y. Chen, F. Stepniak, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley. Fullerides of alkaline-earth metals. *Phys. Rev. B* 5, 8845-8848, 1992.
42. G. K. Wertheim, D. N. E. Buchanan, J. E. Rowe. Charge donation by Ca into the  $t_{1g}$  band of  $C_{60}$ . *Science*, 258, 1638-1640, 1992.
43. R. C. Haddon, G. P. Kochanski, A. F. Hebard, A. T. Fiory, R. C. Morris. Electrical resistivity and stoichiometry of  $Ca_xC_{60}$  and  $Sr_xC_{60}$  films. *Science*, 258, 1636-1638, 1992.
44. H. Kobayashi, H. Tomita, H. Moriyama, A. Kobayashi, T. Watanabe. New metallic  $C_{60}$  compound:  $Na_xC_{60}(THF)_y$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 3153-3154, 1994.
45. R. Ettl, I. Chao, F. Diederich, R. L. Whetten. Isolation of  $C_{76}$ , a chiral ( $D_2$ ) allotrope of carbon. *Nature*, 353, 149, 1991.
46. M. Saunderson, H. A. Jiménez-Vásquez, R. J. Cross, W. E. Billups, C. Gensberg, Gonzalez, W. Luo, R. C. Haddon, F. Diederich, A. Herrmann. Analysis of Isomers of the Higher Fullerenes by  $^3He$  NMR Spectroscopy *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 9305, 1995.
47. T. C. Chiang, A. A. H. Reddoch, D. F. Williams. Electrolytic Preparation and EPR Study of Crystalline Pyrene, Perylene, and Azulene Perchlorates. *J. Chem. Phys.* 54, 2051, 1971.
48. F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel. Bis-1,3-dithiolium Chloride: an Unusually Stable Organic Radical Cation. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1453, 1970.
49. F. Wudl. From Organic Metals to Superconductors: Managing Conduction Electrons in Organic Solids. *Acc. Chem. Res.* 17, 227, 1984.
50. L. R. Melby, R. R. Harder, W. R. Hertler, W. Hahler, R. E. Benson, W. E. Mochel.

- phenomena in  $C_{60}$ -tetraphenylphosphonium bromide. *Eur. Phys. J. B* 15, 445-450, 2000.
70. O. Kahn. *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Inc. p.59, 1993.
71. R. S. Ruoff, D. Beach, J. Cuomo, T. McGuire, R. L. Whetten, F. Diederich. Confirmation of a vanishingly small ring-current magnetic susceptibility of icosahedral  $C_{60}$  *J. Phys. Chem.* 95, 3457-3459, 1991.
72. U. Becker, G. Denninger, V. Dyakonov, B. Gotschy, H. Klos, G. Rösler, A. Hirsch, H. Winter.  $C_{60}^-$ -Tetraphenylphosphonium<sup>+</sup> *Europhys. Lett.*, 21, 267-271, 1993.
73. A. Pérez Benitez. Síntesis y estudio de sales monocristalinas de fulerenos. Tesis de Maestría en Ciencias, Universidad Autónoma de Puebla 1995.
74. R. Clérac, M. Fournigué, J. Gaultier, Y. Barrans, P. A. Albouy, C. Coulon. Experimental determination and modelization of a unique phase diagram: solid solutions of antiferromagnetic organometallic radical cation salts  $[Cp_2Mo(dmit)^+][X^-]_x[PF_6^-]_{(1-x)}$  ( $X^- = AsF_6^-$  or  $SbF_6^-$ ) *Eur. Phys. J. B* 9, 445-459, 1999.
75. J. Stinchcombe, A. Pénicaud, P. Byrappa, P. D. W. Boyd, C. A. Reed. Buckminsterfulleride(1-) salts: Synthesis, EPR, and the Jahn-Teller distortion of  $C_{60}^-$  *J. Am. Chem. Soc.* 115, 5212-5217, 1993.
76. S. G. Kukolich, D. R. Huffman. EPR spectra of  $C_{60}$  anion and cation radicals. *Chem. Phys. Lett.*, 182, 263, 1991
77. D. M. Cox, S. Behal, M. Disko, S. M. Gorun, M. Greaney, C.S. Hsu, E. B. Kollin, J. M. Millar, J. Robbins, W. Robbins, R. D. Sherwood, y P. Tindall. Characterization of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  clusters *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2940 1991
78. R. S. Drago. *Physical Methods in Chemistry*. Saunders Golden Publishing, p316, J. E. Wertz and J. R. Bolton. "Electron Spin Resonance", McGraw-Hill Book Co., New York 1972.
79. C. F. Schwerdtfeger, S. Oostra, G. A. Sawatzky. Anomalous electron-spin-resonance angular intensity variation in the two-chain compound N-ethyl-N-ethyl morpholinium

- tetracyanoquinodimethane [DEM(TCNQ)<sub>2</sub>] *Phys. Rev. B.* 25, 1786-1790, 1982.
80. H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Sriver, D. Sensharma, R. L. Whetten. Characterization of the soluble all-carbon molecules C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>. *J. Phy. Chem.* 94, 8630-8633, 1990.
81. R. L. Whetten, M. M. Alvarez, S. J. Anz, K. E. Schriver, R. D. Beck, F. N. Diederich, Y. Rubin, R. Ettl, C. S. Foote, A. P. Darmanyam, J. W. Arbogast. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 206, 639, 1991.
82. F. Diederich, R. Ettl, Y Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani, A. Koch. The Higher Fullerenes: Isolation and Characterization of C<sub>76</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>90</sub>, C<sub>94</sub>, and C<sub>70</sub>O, an Oxide of D<sub>5h</sub>-C<sub>70</sub>. *Science*, 252, 548-551, 1991.
83. H. W. Kroto. The stability of the fullerenes C<sub>n</sub>, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. *Nature* 329 529, 1987.
84. P. F. Fowler, D. E. Manolopoulos. An atlas of fullerenes, Clarendon Press, Oxford, 1995.
85. T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, and G. E. Hite, Elemental carbon cages. *J. Am. Chem. Soc.* 110. 1113-1127, 1988.
86. D. E. Manolopoulos and P. W. Fowler, Molecular graphs, point groups, and fullerenes. *J. Chem. Phys.* 96. 7603-7614, 1992.
87. F. Diederich, R. L. Whetten, Carlo Thilgen, R. Ettl, I. Chao, M. M. Alvarez. Fullerene Isomerism: of C<sub>2v</sub>-C<sub>78</sub>. *Science*, 254, 1768-1770, 1991.
88. K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Sato, I. Ikemoto, M. Kainosho, Y. Achiba. NMR characterization of isomers of C<sub>78</sub>, C<sub>82</sub> and C<sub>84</sub> fullerenes *Nature* 357, 142-145, 1992.
89. R. Taylor, G. J. Langley, J. S. Dennis, H. W. Kroto, D. R. M. Walton. A mass

- spectrometric-NMR study of fullerene-78 isomers. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1043-1046, 1992.
90. R. Taylor, G. J. Langley, A. G. Avent, J. S. Dennis, H. W. Kroto, D. R. M. Walton. <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy of C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>84</sub> and Mixtures of C<sub>86</sub>-C<sub>102</sub>; Anomalous Chromatographic Behaviour of C<sub>82</sub>, and Evidence for C<sub>70</sub>H<sub>12</sub>. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1029-1036, 1993.
91. B. L. Zhang, C. Z. Wang, K. J. Ho. Search for the ground-state structure of C<sub>84</sub>. *J. Chem. Phys.* 96, 7183-7185, 1992.
92. D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler, R. Taylor, H. W. Kroto, D. R. M. Walton. An End to the Search for the Ground State of C<sub>84</sub>?. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 3117, 1992.
93. Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen. Electrochemical detection of C<sub>60</sub><sup>6-</sup> and C<sub>70</sub><sup>6-</sup>: Enhanced Stability of Fullerides in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 3978-3980, 1992.
94. M. S. Meier, T. F. Guarr, J. P. Selegue, V. K. Vance. Elevated temperature gel permeation chromatography and electrochemical behaviour of the C<sub>84</sub> fullerene. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 63-65, 1993.
95. Instrumental Methods in Electrochemistry. Southampton Electrochemistry Group. E. Ellis Horwood Limited. Division of John Wiley & Sons. Editors: R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson. p.185. 1985.
96. Y. Yang, F. Arias, L. Echegoyen, L. P. F. Chibante, S. Flanagan, A. Robertson, L. J. Wilson. Reversible fullerene electrochemistry: Correlation with the HOMO-LUMO energy difference for C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, and C<sub>84</sub>. *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 7801-7804, 1995.
97. A. Penicaud, J. A. Azamar-Barrios. Electrochemical and ESR studies of higher fullerene radical-anions (C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub> and C<sub>84</sub>). *Fullerene Science and Technology*, 6(5), 743-750, 1998.
98. Q. Li, F. Wudl, C. Thilgen, R. L. Whetten, F. Diederich. Unusual electrochemical properties of the higher fullerene, chiral C<sub>76</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 3994-3996, 1992.

99. J. A. Azamar-Barrios, E. Muñoz P. A. Pénicaud. Electrochemical generation of the higher fullerene radicals  $C_{76}^-$ ,  $C_{78}^-$  and  $C_{84}^-$  under oxygen- and moisture-free conditions and their observation by EPR. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93, (17), 3119-3123, 1997.
100. P. Boulas. M. T. Jones, K. M. Kadish, R. S. Ruoff, D. C. Lorents, D. S. Tse. ESR characterization of singly-, doubly-, and triply-reduced  $C_{84}$  isomers. *J. Am. Chem. Soc.* 116, 9393-9394, 1994.
101. P. L. Boulas. M. T. Jones, R. S. Ruoff, D. C. Lorents, Ripudaman Malhotra, D. S. Tse, and K. M. Kadish. Electrochemical and ESR Characterization of  $C_{84}$  and Its Anions in Aprotic Solvents. *J. Phys. Chem.* 100, 7573-7579, 1996.
102. R. D. Bolskar, R. S. Mathur, C. A. Reed. Synthesis and isolation of a fullerene carbocation ( $C_{76}^+$ ). *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 13093-13094, 1996.
103. J. A. Azamar-Barrios, A. Pénicaud. Electrochemical and ESR characterization of higher fullerenes radical-ions. Fullerenes V.5, Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Editors K.M.Kadish y R.S.Ruoff. Proceedings V.97-42, The Electrochemical Society, Inc., 1997.
104. C. Thilgen, F. Diederich, R.L. Whetten. The higher fullerenes. Manuscrito (Preimpresión)
105. S. N. Frank, S. M. Park, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry (Edit. P. T. Kissinger y W. R. Heineman), 2nd Ed., p.569. Marcel Dekker Inc., New York 1996.
106. V. Katovic, M. A. May, C.P.Keszthelyi. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry (Edit. P. T. Kissinger y W. R. Heineman), 2nd Ed., p.543. Marcel Dekker Inc., New York 1996.
107. A. J. Bard. The Electrochemistry of Organic Compounds in Aprotic Solvents-Methods and Applications. *Pure Appl. Chem.* 25, 379 1971.
108. M. E. Rosa-Montañez, H. Jesús-Cardona, C. R. Cabrera. Experimental setup for the study of oxygen- and water-sensitive electrochemical systems. *Electrochimica Acta.* 42, 1839-1846,

1997.

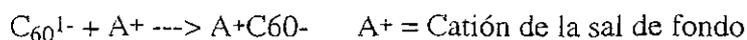
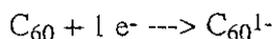
109. R. C. Wheland. Correlation of Electrical Conductivity in Charge-Transfer Complexes with Redox Potentials, Steric Factors, and Heavy Atom Effects. *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3926-3930, 1976.
110. J. E. Wertz, J. R. Bolton. *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. Mc Graw Hill, p.456 1972.

## ANEXOS

### Anexo 1.

#### Cálculos Electroquímicos para determinar los tiempos de reacción de las celdas de electrocristalización.

La celda con la disolución electrolítica, muestra los electrodos de platino a cada lado. Se aplica una corriente constante a los electrodos conectados a una fuente de corriente directa. Los electrones llevan la corriente a través de los cables y electrodos metálicos. Los iones llevan la corriente a través de la solución. En cada interfase electrodo-disolución tiene lugar una reacción electroquímica que transfiere electrones al electrodo o que los toma de él, permitiendo, por lo tanto, que la carga fluya por todo el circuito, según la reacción.



Las celdas electroquímicas, están gobernadas por la ley de Faraday, definida como  $F = N_0 e$ , donde  $e$  es la carga del electrón ( $1.60219 \times 10^{-19}$  C) y  $N_0$  es la constante de Avogadro ( $6.0220 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>). Por lo que el valor absoluto de la carga por mol de electrones, es la constante de Faraday  $F = 96485$  C mol<sup>-1</sup>

Para que se deposite un mol de  $C_{60}$  de la disolución, debe fluir un mol de electrones a través del circuito. (Un mol de electrones es un número de Avogadro de electrones). Si la corriente se mantiene constante, la carga  $Q$  que fluye a través del circuito durante un tiempo  $t$  está dada por  $It$ .

$$\text{Así } Q = It \quad (1)$$

Combinando con la ecuación de la electrólisis de Faraday :

$$m = (Q/F) M \quad (2)$$

donde

$$Q = (m/M) F \quad (3)$$

despejando t de (1) y substituyendo el valor de Q (ec.3) obtenemos :

$$t = (m/M) F/I \quad (4)$$

así el tiempo real para depositar 10 mg de  $C_{60}$  en el cátodo a una corriente constante de 1.3  $\mu A$  al 70 % será :

$$t = (0.010/720) (96500/1.3 \times 10^{-6}) (1/3600) (1/24) = 11.9 \text{ días ; } t_{70\%} = 8.3 \text{ días}$$

Densidad de corriente eléctrica j, es la corriente por unidad de área de sección transversal, para un electrodo de 20 mm de longitud x 1 mm de  $\varnothing$ , tiene un área  $A = 0.6283 \text{ cm}^2$ , la densidad de corriente será:

$$j = I/A, \text{ así } j = 1.3 \mu A / 0.6283 \text{ cm}^2 = 2.07 \mu A / \text{cm}^2$$

## Cálculos para determinar el tiempo de reducción de los fulerenos estudiados

$$Q = (m/M) F$$

$$t = Q/I_i - I_0$$

Q = carga eléctrica, m = masa del fullereno, M = peso molecular del fullereno, F = constante de Faraday, t = tiempo de reducción,  $I_i$  = corriente inicial,  $I_0$  = corriente de reposo,

Ejemplo:

$$C_{84} : m = 67 \mu\text{g}, M = 1008, F = 96500 \text{ C/mol}, I_0 = 1.77 \times 10^{-7}, I_i = 1.10 \times 10^{-6}$$

$$Q = (67 \times 10^{-6} / 1008) 96500 = 6.4142 \times 10^{-3} \text{ C}$$

$$t_{90\%} = 6.4142 \times 10^{-3} / (1.10 \times 10^{-6} - 1.77 \times 10^{-7}) \times 0.90 = 1.74 \text{ Hrs.}$$

$$Q = (m/M) F$$

$$t = Q/I_i - I_0$$

Anexo 2. Tabla 1. Isómeros de fulerenos de pentágonos aislados de C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub> y C<sub>78</sub>[P.F.Fowler].

Isómero	Anillo espiral	Grupo puntual	Patrón NMR	Vibraciones	Índices hexágonos	Banda gap	Transformaciones
60:1	1 7 9 11 13 15 18 20 22 24 26 32	I <sub>h</sub>	1X60	4, 10, 0	20 0 0 0	0.7566	
70:1	1 7 9 11 13 15 27 29 31 33 35 37	D <sub>5h</sub>	3 x 1 0 , 2x20	31, 53, 0	10 15 0 0	0.5293	
76:1	1 7 9 11 13 18 26 31 33 35 37 39	D <sub>2</sub>	19x4	165, 222, 165	8 16 4 0	0.3436	
76:2	1 7 9 12 14 21 26 28 30 33 35 38	T <sub>d</sub>	1x4, 2x12, 2x24	29, 59, 29	4 24 0 0	0.0000	
78:1	1 7 9 11 13 20 25 28 32 34 36 38	D <sub>3</sub>	13x6	113, 115, 76	8 15 6 0	0.2532	
78:2	1 7 9 11 13 24 27 30 32 36 38 40	C <sub>2v</sub> (I)	3x2, 18x4	172, 228, 172	6 20 2 1	0.3481	3(2), 4
78:3	1 7 9 11 14 22 26 28 30 34 39 41	C <sub>2v</sub> (II)	5x2, 17x4	173, 228, 173	4 23 2 0	0.1802	2(2), 5
78:4	1 7 9 11 15 18 22 25 33 37 39 41	D <sub>3h</sub> (I)	3x6, 5x12	58, 97, 38	8 18 0 3	0.6333	2(3)
78:5	1 7 9 12 14 21 26 28 30 34 39 41	D <sub>3h</sub> (II)	3x6, 5x12	58, 97, 39	2 27 0 0	0.0730	3(3)

Anexo 3. Tabla 2. Isómeros de fulerenos de pentágonos aislados de  $C_{84}$  (P.F.Fowler).

Isómero	Anillo espiral	Grupo puntual	Patrón NMR	Vibraciones	Índices hexágonos	Banda gap	Transformaciones
84:1	1 7 9 11 13 18 24 35 38 40 42 44	$D_2(I)$	21x4	183, 246, 183	8 16 4 4	0.6143	2(2)
84:2	1 7 9 11 13 24 28 30 36 40 42 44	$C_2(I)$	42x2	246, 246, 246	6 18 6 2	0.3523	1, 5
84:3	1 7 9 11 14 22 27 29 31 35 41 43	$C_s(I)$	4x1, 40x2	246, 246, 246	3 22 7 0	0.0191	4, 7, 8(2)
84:4	1 7 9 11 14 22 27 30 35 39 41 43	$D_{2d}(I)$	3x4, 9x8	93, 156, 93	4 20 8 0	0.3519	3(4)
84:5	1 7 9 11 14 23 28 30 36 40 42 44	$D_2(II)$	21x4	183, 246, 183	4 20 8 0	0.2403	2(2)
84:6	1 7 9 11 22 24 26 28 30 32 36 44	$C_{2v}(I)$	4x2, 19x4	186, 246, 186	4 20 8 0	0.1892	7, 14(2)
84:7	1 7 9 11 22 24 26 28 30 32 42 44	$C_{2v}(II)$	4x2, 19x4	186, 246, 186	2 24 6 0	0.1892	3(2), 6, 15(2)
84:8	1 7 9 12 14 20 26 29 33 37 40 42	$C_2(II)$	42x2	246, 246, 246	2 24 6 0	0.1776	3(2), 9, 15(2)
84:9	1 7 9 12 14 20 27 29 32 35 41 43	$C_2(III)$	42x2	246, 246, 246	2 24 6 0	0.0556	8, 10(2), 12(2)
84:10	1 7 9 12 14 20 27 29 33 35 40 43	$C_s(II)$	8x1, 38x2	246, 246, 246	1 26 5 0	0.0916	9(2), 13(2), 21(2)
84:11	1 7 9 12 20 24 26 28 30 33 36 44	$C_2(IV)$	42x2	246, 246, 246	2 24 6 0	0.2540	1 2 ( 2 ) , 1 4 ( 2 ) , 16(2)
84:12	1 7 9 12 20 24 26 28 30 33 42 44	$C_1$	84x1	246, 246, 246	1 26 5 0	0.2164	9, 11, 13, 15, 17, 21, 22

Anexo 3. Tabla 2. Continúa.

Isómero	Anillo espiral	Grupo puntual	Patrón NMR	Vibraciones	Índices hexágonos	Banda gap	Transformaciones
84:13	1 7 9 12 20 24 26 28 30 34 41 44	C <sub>2</sub> (V)	4x2	246, 246, 246	2 24 6 0	0.0988	1 0 ( 2 ) , 12(2)
84:14	1 7 9 12 20 24 26 28 33 36 39 41	Cs(III)	2x1, 41x2	246, 246, 246	3 23 5 1	0.4054	6, 11(2), 15, 18
84:15	1 7 9 12 21 24 26 28 30 32 42 44	Cs(IV)	4x1, 40x2	246, 246, 246	1 26 5 0	0.2191	7, 8(2), 12(2), 14, 23
84:16	1 7 9 13 20 22 25 28 30 34 37 44	Cs(V)	2x1, 41x2	246, 246, 246	1 27 3 1	0.3369	11(2), 17, 18(2), 19, 22(2), 24
84:17	1 7 9 13 20 22 25 28 30 37 41 43	C <sub>2v</sub> (III)	6x2, 18x4	187, 246, 187	2 25 4 1	0.1745	1 2 ( 4 ) , 16(2)
84:18	1 7 9 13 20 22 25 28 34 37 39 41	C <sub>2v</sub> (IV)	2x2, 20x4	185, 246, 185	2 26 2 2	0.3285	1 4 ( 2 ) , 16(4), 20, 23
84:19	1 7 9 13 20 22 26 28 30 34 36 44	D <sub>3d</sub>	2x6, 6x12	62, 63, 0	2 24 6 0	0.1861	16(6)
84:20	1 7 9 13 20 23 25 28 33 37 39 41	T <sub>d</sub>	1x12, 3x24	31, 63, 31	4 24 0 4	0.6962	18(6)
84:21	1 7 10 12 14 18 26 31 33 37 39 42	D <sub>2</sub> (III)	21x4	183, 246, 183	0 28 4 0	0.1381	1 0 ( 4 ) , 12(4)
84:22	1 7 10 13 18 22 25 27 31 34 38 44	D <sub>2</sub> (IV)	21x4	183, 246, 183	0 28 4 0	0.3449	1 2 ( 4 ) , 1 6 ( 4 ) , 23(2)
84:23	1 7 10 13 18 22 25 27 31 38 41 43	D <sub>2d</sub> (II)	1x4, 10x8	92, 155, 92	0 28 4 0	0.3449	1 5 ( 4 ) , 1 8 ( 2 ) , 22(4)
84:24	1 7 10 13 19 22 25 28 30 34 37 44	D <sub>6h</sub>	3x12, 2x24	31, 53, 0	0 30 0 2	0.5293	16(12)

Anexo 4. Tabla 3. Parámetros de difracción de Rayos-X de  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]$ .

Coordenadas fraccionarias y parámetros de desplazamiento isotrópico para  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]$ .

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)	Occ
Br(1)	0.5000	0.5000	0.5000	0.0092	0.7000
P(1)	0.5000	0.0000	0.2500	0.0186	0.5000
C(1)	0.38558(19)	-0.02981(19)	0.19927(12)	0.0202	0.5000
C(2)	0.3709(2)	0.0225(2)	0.13900(13)	0.0236	0.5000
C(3)	0.2790(2)	0.0037(2)	0.10262(14)	0.0252	0.5000
C(4)	0.2000(2)	-0.0666(2)	0.12598(14)	0.0269	0.5000
C(5)	0.2143(2)	-0.1178(2)	0.18588(15)	0.0280	0.5000
C(6)	0.3070(2)	-0.1006(2)	0.22265(13)	0.0244	0.5000
C(7)	0.1504(3)	0.2179(2)	0.43646(19)	0.0399	0.5000
C(8)	0.0960(3)	0.1821(3)	0.3800(2)	0.0478	0.5000
C(9)	0.1236(3)	0.0822(3)	0.35121(15)	0.0417	0.5000
C(10)	-0.0185(3)	0.2046(3)	0.3795(2)	0.0468	0.5000
C(11)	0.2592(2)	0.0546(3)	0.43666(19)	0.0392	0.5000
C(12)	0.2326(3)	0.1544(3)	0.46433(18)	0.0472	0.5000
C(13)	0.0553(5)	0.2739(4)	0.4664(3)	0.0312	0.5000
C(14)	0.0549(5)	-0.0108(8)	0.3287(3)	0.0326	0.5000
C(15)	-0.0005(7)	0.2861(6)	0.5000	0.0272	0.5000
C(16)	0.1122(7)	0.2637(6)	0.5000	0.0249	0.5000

Coordenadas fraccionarias para átomos de H

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)
H(2)	0.4269(2)	0.0734(2)	0.12225(13)	0.031(4)
H(3)	0.2688(2)	0.0407(2)	0.05933(14)	0.033(4)
H(4)	0.1334(2)	-0.0799(2)	0.09955(14)	0.034(4)
H(5)	0.1576(2)	-0.1677(2)	0.20279(15)	0.035(4)
H(6)	0.3174(2)	-0.1385(2)	0.26562(13)	0.032(4)

Parámetros para átomos refinados anisotrópicamente.

Atom	u(11)	u(22)	u(33)	u(23)	u(13)	u(12)
Br(1)	0.0121(3)	0.0121(3)	0.0035(4)	0.0000	0.0000	0.0000
P(1)	0.0174(4)	0.0174(4)	0.0210(7)	0.0000	0.0000	0.0000
C(1)	0.0189(12)	0.0177(12)	0.0240(12)	-0.002(1)	-0.001(1)	0.0005(9)
C(2)	0.0239(13)	0.0195(12)	0.0275(13)	0.0007(11)	0.001(1)	0.0003(9)
C(3)	0.0287(14)	0.0214(13)	0.0255(12)	-0.000(1)	-0.0066(11)	0.003(1)
C(4)	0.0242(13)	0.0252(13)	0.0311(14)	-0.0017(11)	-0.0077(11)	-0.000(1)
C(5)	0.0209(12)	0.0288(14)	0.0344(14)	0.0008(12)	-0.0022(11)	-0.0060(11)
C(6)	0.0229(13)	0.0267(13)	0.0237(12)	0.001(1)	-0.000(1)	-0.000(1)
C(7)	0.0414(18)	0.0210(14)	0.057(2)	0.0031(14)	0.0211(16)	-0.0084(12)
C(8)	0.0305(16)	0.054(2)	0.059(2)	0.0370(18)	0.0106(16)	-0.0003(15)
C(9)	0.0431(18)	0.058(2)	0.0240(14)	0.0082(15)	0.0069(13)	-0.0209(16)
C(10)	0.0314(16)	0.048(2)	0.061(2)	0.0394(18)	0.0029(15)	0.0030(14)
C(11)	0.0180(13)	0.0423(18)	0.057(2)	0.0170(16)	0.0093(14)	0.0005(12)
C(12)	0.0332(17)	0.064(2)	0.0443(19)	0.0021(17)	0.0033(14)	-0.0332(17)
C(13)	0.028(3)	0.018(3)	0.048(4)	0.007(3)	-0.000(3)	-0.001(2)
C(14)	0.035(3)	0.044(3)	0.018(2)	-0.003(3)	0.005(2)	0.001(5)
C(15)	0.031(5)	0.020(4)	0.031(4)	0.0000	0.0000	0.000(3)
C(16)	0.025(4)	0.015(3)	0.035(4)	0.0000	0.0000	-0.005(3)

Distancia para átomos refinados

P(1) - C(1A)	1.794(2)	P(1) - C(1B)	1.794(2)
P(1) - C(1C)	1.794(2)	P(1) - C(1)	1.794(2)
C(1) - C(2)	1.397(4)	C(1) - C(6)	1.397(4)
C(2) - C(3)	1.380(4)	C(3) - C(4)	1.397(4)
C(4) - C(5)	1.385(4)	C(5) - C(6)	1.390(4)
C(7) - C(8)	1.404(6)	C(7) - C(12)	1.410(5)
C(7) - C(13)	1.499(7)	C(7) - C(16)	1.487(5)
C(8) - C(9)	1.414(6)	C(8) - C(10)	1.451(5)
C(9) - C(10)	1.403(5)	C(9) - C(14)	1.51(1)
C(9) - C(14)	1.51(1)	C(10) - C(11)	1.418(6)
C(11) - C(12)	1.401(5)	C(11) - C(13)	1.504(7)
C(11) - C(15)	1.489(6)	C(12) - C(12)	1.449(7)
C(13) - C(13)	1.366(14)	C(13) - C(15)	0.985(8)
C(13) - C(16)	0.991(8)	C(14) - C(14)	0.983(8)
C(14) - C(14)	1.390(11)	C(14) - C(14)	0.983(8)
C(15) - C(16)	1.429(12)		

Ángulos internos del ión tetrafenilfosfonio

C(1) - P(1) - C(1)	109.24(8)	C(1) - P(1) - C(1)	109.93(16)
C(1) - P(1) - C(1)	109.24(8)	C(1) - P(1) - C(1)	109.24(8)
C(1) - P(1) - C(1)	109.93(16)	C(1) - P(1) - C(1)	109.24(8)
P(1) - C(1) - C(2)	120.69(19)	P(1) - C(1) - C(6)	119.24(19)
C(2) - C(1) - C(6)	119.9(2)	C(1) - C(2) - C(3)	119.9(2)
C(2) - C(3) - C(4)	120.3(3)	C(3) - C(4) - C(5)	119.7(2)
C(4) - C(5) - C(6)	120.5(3)	C(1) - C(6) - C(5)	119.6(2)
C(8) - C(7) - C(12)	119.9(3)	C(8) - C(7) - C(13)	95.7(4)
C(12) - C(7) - C(13)	131.9(4)	C(8) - C(7) - C(16)	132.6(4)
C(12) - C(7) - C(16)	95.6(4)	C(13) - C(7) - C(16)	38.8(4)
C(7) - C(8) - C(9)	119.9(3)	C(7) - C(8) - C(10)	114.6(4)
C(9) - C(8) - C(10)	113.8(4)	C(8) - C(9) - C(10)	120.0(3)
C(8) - C(9) - C(14)	131.3(4)	C(10) - C(9) - C(14)	95.6(4)
C(8) - C(9) - C(14)	95.5(4)	C(10) - C(9) - C(14)	131.4(4)
C(14) - C(9) - C(14)	38.0(4)	C(8) - C(10) - C(9)	114.7(4)
C(8) - C(10) - C(11)	113.4(4)	C(9) - C(10) - C(11)	120.0(3)
C(10) - C(11) - C(12)	119.7(3)	C(10) - C(11) - C(13)	95.7(4)
C(12) - C(11) - C(13)	132.2(4)	C(10) - C(11) - C(15)	132.2(4)
C(12) - C(11) - C(15)	96.1(4)	C(13) - C(11) - C(15)	38.4(4)
C(7) - C(12) - C(11)	120.4(3)	C(7) - C(12) - C(12)	113.7(2)
C(11) - C(12) - C(12)	113.6(2)	C(7) - C(13) - C(11)	119.8(5)
C(7) - C(13) - C(13)	113.9(3)	C(11) - C(13) - C(13)	113.6(3)
C(7) - C(13) - C(15)	155.1(7)	C(11) - C(13) - C(15)	69.9(5)
C(13) - C(13) - C(15)	46.1(5)	C(7) - C(13) - C(16)	70.0(5)
C(11) - C(13) - C(16)	155.3(7)	C(13) - C(13) - C(16)	46.5(5)
C(15) - C(13) - C(16)	92.6(8)	C(9) - C(14) - C(9)	119.4(4)
C(9) - C(14) - C(14)	71.3(10)	C(9) - C(14) - C(14)	153.4(7)
C(9) - C(14) - C(14)	114.1(10)	C(9) - C(14) - C(14)	113.5(10)
C(14) - C(14) - C(14)	45.00	C(9) - C(14) - C(14)	153.9(7)
C(9) - C(14) - C(14)	70.7(10)	C(14) - C(14) - C(14)	90.00
C(14) - C(14) - C(14)	45.00	C(11) - C(15) - C(11)	119.5(6)
C(11) - C(15) - C(13)	71.6(4)	C(11) - C(15) - C(13)	151.9(8)
C(11) - C(15) - C(13)	151.9(8)	C(11) - C(15) - C(13)	71.6(4)
C(13) - C(15) - C(13)	87.7(11)	C(11) - C(15) - C(16)	113.5(4)
C(11) - C(15) - C(16)	113.5(4)	C(13) - C(15) - C(16)	43.9(5)
C(13) - C(15) - C(16)	43.9(5)	C(7) - C(16) - C(7)	120.3(6)
C(7) - C(16) - C(13)	71.2(4)	C(7) - C(16) - C(13)	150.9(8)
C(7) - C(16) - C(13)	150.9(8)	C(7) - C(16) - C(13)	71.2(4)
C(13) - C(16) - C(13)	87.1(10)	C(7) - C(16) - C(15)	112.8(4)
C(7) - C(16) - C(15)	112.8(4)	C(13) - C(16) - C(15)	43.6(5)
C(13) - C(16) - C(15)	43.6(5)		

**Anexo 5. Tabla 4. Parámetros de difracción de Rayos-X de  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}] [I]$ .**

Coordenadas fraccionarias y parámetros de desplazamiento isotrópico para  $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{70}] [I]$ .

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)	Occ
I(1)	0.0000	0.0000	0.5000	0.0696	0.1250
P(1)	0.5000	0.0000	0.7500	0.0496	0.2500
C(101)	0.4714(7)	-0.1121(8)	0.7975(4)	0.0499	1.0
C(102)	0.4020(8)	-0.1883(8)	0.7763(4)	0.0586	1.0
C(103)	0.3850(9)	-0.2772(9)	0.8110(5)	0.0707	1.0
C(104)	0.4331(9)	-0.2906(9)	0.8669(5)	0.0696	1.0
C(105)	0.5012(12)	-0.2167(8)	0.8878(4)	0.0654	1.0
C(106)	0.5213(8)	-0.1268(8)	0.8535(4)	0.0602	1.0
C(1)	-0.1201	-0.0927	0.1702	0.055(5)	0.1250
C(2)	-0.1113	-0.1967	0.1401	0.053(5)	0.1250
C(3)	-0.0150	-0.0580	0.1889	0.055(5)	0.1250
C(4)	-0.0007	-0.2263	0.1401	0.056(5)	0.1250
C(5)	0.0589	-0.1405	0.1702	0.054(5)	0.1250
C(6)	-0.1915	-0.0181	0.1477	0.055(5)	0.1250
C(7)	-0.1743	-0.2211	0.0890	0.050(5)	0.1250
C(8)	0.0138	0.0496	0.1841	0.053(5)	0.1250
C(9)	0.0416	-0.2789	0.0890	0.055(5)	0.1250
C(10)	0.1579	-0.1115	0.1478	0.056(5)	0.1250
C(11)	-0.2565	-0.0440	0.0945	0.051(5)	0.1250
C(12)	-0.1609	0.0936	0.1428	0.049(5)	0.1250
C(13)	-0.2481	-0.1430	0.0658	0.053(5)	0.1250
C(14)	-0.0608	0.1266	0.1606	0.050(5)	0.1250
C(15)	-0.1297	-0.2756	0.0359	0.047(5)	0.1250
C(16)	-0.0244	-0.3037	0.0360	0.053(5)	0.1250
C(17)	0.1168	0.0791	0.1606	0.054(5)	0.1250
C(18)	0.1870	0.0005	0.1429	0.058(5)	0.1250
C(19)	0.1445	-0.2481	0.0659	0.056(5)	0.1250
C(20)	0.2011	-0.1665	0.0945	0.057(5)	0.1250
C(21)	-0.2657	0.0520	0.0570	0.049(5)	0.1250
C(22)	-0.2074	0.1360	0.0865	0.047(5)	0.1250
C(23)	-0.2486	-0.1498	-0.0015	0.051(5)	0.1250
C(24)	-0.0032	0.2033	0.1226	0.046(5)	0.1250
C(25)	-0.1764	-0.2307	-0.0197	0.047(5)	0.1250
C(26)	0.1051	0.1743	0.1226	0.047(5)	0.1250
C(27)	0.0383	-0.2882	-0.0197	0.048(5)	0.1250
C(28)	0.1413	-0.2542	-0.0014	0.055(5)	0.1250
C(29)	0.2483	0.0140	0.0865	0.056(5)	0.1250
C(30)	0.2569	-0.0879	0.0570	0.057(5)	0.1250
C(31)	-0.2739	0.0465	-0.0082	0.047(5)	0.1250
C(32)	-0.1559	0.2161	0.0514	0.047(5)	0.1250
C(33)	-0.2650	-0.0586	-0.0386	0.045(5)	0.1250
C(34)	-0.0497	0.2511	0.0702	0.045(5)	0.1250
C(35)	-0.1190	-0.2220	-0.0754	0.046(5)	0.1250
C(36)	-0.0073	-0.2519	-0.0754	0.047(5)	0.1250
C(37)	0.1692	0.1924	0.0702	0.043(5)	0.1250

Anexo 5. Tabla 4. Continúa

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)	Occ
C(38)	0.2436	0.1090	0.0514	0.054(5)	0.1250
C(39)	0.2008	-0.1834	-0.0386	0.054(5)	0.1250
C(40)	0.2610	-0.0968	-0.0082	0.056(5)	0.1250
C(41)	-0.2426	0.1389	-0.0412	0.048(5)	0.1250
C(42)	-0.1843	0.2228	-0.0117	0.047(5)	0.1250
C(43)	-0.2257	-0.0630	-0.0997	0.046(5)	0.1250
C(44)	0.0199	0.2900	0.0244	0.047(5)	0.1250
C(45)	-0.1534	-0.1439	-0.1179	0.045(5)	0.1250
C(46)	0.1282	0.2610	0.0244	0.042(5)	0.1250
C(47)	0.0613	-0.2015	-0.1179	0.050(5)	0.1250
C(48)	0.1643	-0.1676	-0.0997	0.054(5)	0.1250
C(49)	0.2714	0.1006	-0.0117	0.052(5)	0.1250
C(50)	0.2800	-0.0012	-0.0412	0.054(5)	0.1250
C(51)	-0.2095	0.1328	-0.1056	0.051(5)	0.1250
C(52)	-0.1138	0.2704	-0.0572	0.055(5)	0.1250
C(53)	-0.2012	0.0338	-0.1342	0.050(5)	0.1250
C(54)	-0.0137	0.3033	-0.0395	0.055(5)	0.1250
C(55)	-0.0828	-0.0988	-0.1641	0.053(5)	0.1250
C(56)	0.1638	0.2557	-0.0395	0.050(5)	0.1250
C(57)	0.0224	-0.1271	-0.1641	0.052(5)	0.1250
C(58)	0.2340	0.1770	-0.0573	0.051(5)	0.1250
C(59)	0.1913	-0.0715	-0.1343	0.052(5)	0.1250
C(60)	0.2480	0.0101	-0.1056	0.053(5)	0.1250
C(61)	-0.1297	0.2145	-0.1154	0.052(5)	0.1250
C(62)	-0.1126	0.0114	-0.1742	0.053(5)	0.1250
C(63)	0.0757	0.2820	-0.0791	0.052(5)	0.1250
C(64)	0.1032	-0.0465	-0.1743	0.054(5)	0.1250
C(65)	0.2196	0.1207	-0.1155	0.053(5)	0.1250
C(66)	-0.0440	0.1935	-0.1538	0.053(5)	0.1250
C(67)	-0.0353	0.0895	-0.1839	0.055(5)	0.1250
C(68)	0.0612	0.2281	-0.1352	0.052(5)	0.1250
C(69)	0.0753	0.0598	-0.1839	0.053(5)	0.1250
C(70)	0.1349	0.1455	-0.1538	0.055(5)	0.1250

Coordenadas fraccionarias para átomos de hidrógeno

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)	Occ
H(1234)	0.0004	0.0002	-0.0001	0.0507	0.00
H(102)	0.3629(8)	-0.1769(8)	0.7368(4)	0.0592	1.0
H(103)	0.3388(9)	-0.3344(9)	0.7943(5)	0.0672	1.0
H(104)	0.4153(9)	-0.3528(9)	0.8933(5)	0.0696	1.0
H(105)	0.5414(12)	-0.2296(8)	0.9268(4)	0.0664	1.0
H(106)	0.5688(8)	-0.0706(8)	0.8701(4)	0.0565	1.0

Parámetros para átomos refinados anisotrópicamente

Atom	u(11)	u(22)	u(33)	u(23)	u(13)	u(12)
I(1)	0.078(1)	0.078(1)	0.052(1)	0.0000	0.0000	0.0000
P(1)	0.0448(16)	0.0448(16)	0.059(3)	0.0000	0.0000	0.0000
C(101)	0.037(7)	0.049(6)	0.064(6)	-0.003(5)	0.002(4)	0.000(5)
C(102)	0.053(7)	0.060(7)	0.062(6)	0.004(6)	-0.002(6)	-0.002(6)
C(103)	0.062(8)	0.055(7)	0.095(9)	-0.001(7)	-0.001(7)	-0.018(6)
C(104)	0.064(8)	0.063(8)	0.082(8)	0.019(7)	0.017(7)	0.007(6)
C(105)	0.058(6)	0.069(7)	0.069(6)	0.017(5)	-0.004(9)	0.005(9)
C(106)	0.041(8)	0.065(7)	0.074(6)	0.001(6)	-0.007(5)	-0.008(5)

Distancia para átomos refinados

P(1) - C(101)	1.792(9)	C(101) - C(102)	1.386(12)
C(101) - C(106)	1.381(12)	C(102) - C(103)	1.373(13)
C(103) - C(104)	1.365(13)	C(104) - C(105)	1.354(15)
C(105) - C(106)	1.384(12)		

Distancias internas del modelo rígido de C<sub>70</sub>

C(1) - C(2)	1.48	C(1) - C(3)	1.46
C(1) - C(6)	1.40	C(2) - C(4)	1.45
C(2) - C(7)	1.40	C(3) - C(5)	1.46
C(3) - C(8)	1.42	C(4) - C(5)	1.48
C(4) - C(9)	1.40	C(5) - C(10)	1.40
C(6) - C(11)	1.46	C(6) - C(12)	1.47
C(7) - C(13)	1.45	C(7) - C(15)	1.45
C(8) - C(14)	1.45	C(8) - C(17)	1.45
C(9) - C(16)	1.46	C(9) - C(19)	1.45
C(10) - C(18)	1.47	C(10) - C(20)	1.46
C(11) - C(13)	1.40	C(11) - C(21)	1.47
C(12) - C(14)	1.39	C(12) - C(22)	1.46
C(13) - C(23)	1.46	C(14) - C(24)	1.47
C(15) - C(16)	1.38	C(15) - C(25)	1.46
C(16) - C(27)	1.46	C(17) - C(18)	1.39
C(17) - C(26)	1.47	C(18) - C(29)	1.46
C(19) - C(20)	1.40	C(19) - C(28)	1.46
C(20) - C(30)	1.47	C(21) - C(22)	1.44
C(21) - C(31)	1.42	C(22) - C(32)	1.43
C(23) - C(25)	1.43	C(23) - C(33)	1.42
C(24) - C(26)	1.42	C(24) - C(34)	1.42
C(25) - C(35)	1.41	C(26) - C(37)	1.41
C(27) - C(28)	1.43	C(27) - C(36)	1.42
C(28) - C(39)	1.42	C(29) - C(30)	1.44

Anexo 5. Tabla 4. Continúa

C(29) - C(38)	1.43	C(30) - C(40)	1.42
C(31) - C(33)	1.49	C(31) - C(41)	1.43
C(32) - C(34)	1.48	C(32) - C(42)	1.42
C(33) - C(43)	1.42	C(34) - C(44)	1.42
C(35) - C(36)	1.47	C(35) - C(45)	1.42
C(36) - C(47)	1.42	C(37) - C(38)	1.48
C(37) - C(46)	1.42	C(38) - C(49)	1.42
C(39) - C(40)	1.49	C(39) - C(48)	1.42
C(40) - C(50)	1.43	C(41) - C(42)	1.45
C(41) - C(51)	1.46	C(42) - C(52)	1.46
C(43) - C(45)	1.43	C(43) - C(53)	1.47
C(44) - C(46)	1.42	C(44) - C(54)	1.46
C(45) - C(55)	1.46	C(46) - C(56)	1.46
C(47) - C(48)	1.43	C(47) - C(57)	1.46
C(48) - C(59)	1.47	C(49) - C(50)	1.45
C(49) - C(58)	1.46	C(50) - C(60)	1.46
C(51) - C(53)	1.40	C(51) - C(61)	1.46
C(52) - C(54)	1.39	C(52) - C(61)	1.46
C(53) - C(62)	1.45	C(54) - C(63)	1.45
C(55) - C(57)	1.38	C(55) - C(62)	1.46
C(56) - C(58)	1.39	C(56) - C(63)	1.45
C(57) - C(64)	1.46	C(58) - C(65)	1.46
C(59) - C(60)	1.40	C(59) - C(64)	1.45
C(60) - C(65)	1.46	C(61) - C(66)	1.39
C(62) - C(67)	1.41	C(63) - C(68)	1.41
C(64) - C(69)	1.41	C(65) - C(70)	1.39
C(66) - C(67)	1.48	C(66) - C(68)	1.46
C(67) - C(69)	1.45	C(68) - C(70)	1.46
C(69) - C(70)	1.48		

Ángulos internos del ión tetrafenilfosfonio

C(101) - P(1) - C(101)	109.6(5)	C(101) - P(1) - C(101)	109.4(3)
C(101) - P(1) - C(101)	109.4(3)	C(102) - C(101) - C(106)	119.2(9)
C(101) - C(102) - C(103)	119.4(9)	C(101) - C(102) - H(102)	120.4(5)
C(103) - C(102) - H(102)	120.8(6)	C(102) - C(103) - C(104)	121.2(10)
C(102) - C(103) - H(103)	119.1(5)	C(104) - C(103) - H(103)	119.5(6)
C(103) - C(104) - C(105)	119.8(10)	C(103) - C(104) - H(104)	120.3(6)
C(105) - C(104) - H(104)	120.0(6)	C(104) - C(105) - C(106)	120.5(10)
C(104) - C(105) - H(105)	119.6(6)	C(106) - C(105) - H(105)	119.4(6)
C(101) - C(106) - C(105)	119.9(10)	C(101) - C(106) - H(106)	119.8(5)
C(105) - C(106) - H(106)	120.6(6)		

## Ángulos internos del modelo rígido de C<sub>70</sub>

C(2) - C(1) - C(3)	108.79	C(2) - C(1) - C(6)	120.01
C(3) - C(1) - C(6)	118.93	C(1) - C(2) - C(4)	107.70
C(1) - C(2) - C(7)	120.27	C(4) - C(2) - C(7)	119.61
C(1) - C(3) - C(5)	107.03	C(1) - C(3) - C(8)	120.32
C(5) - C(3) - C(8)	120.36	C(2) - C(4) - C(5)	107.70
C(2) - C(4) - C(9)	119.55	C(5) - C(4) - C(9)	120.30
C(3) - C(5) - C(4)	108.78	C(3) - C(5) - C(10)	118.91
C(4) - C(5) - C(10)	120.03	C(1) - C(6) - C(11)	119.36
C(1) - C(6) - C(12)	120.38	C(11) - C(6) - C(12)	108.04
C(2) - C(7) - C(13)	119.34	C(2) - C(7) - C(15)	120.48
C(13) - C(7) - C(15)	107.62	C(3) - C(8) - C(14)	120.38
C(3) - C(8) - C(17)	120.36	C(14) - C(8) - C(17)	106.88
C(4) - C(9) - C(16)	120.47	C(4) - C(9) - C(19)	119.30
C(16) - C(9) - C(19)	107.64	C(5) - C(10) - C(18)	120.37
C(5) - C(10) - C(20)	119.29	C(18) - C(10) - C(20)	108.08
C(6) - C(11) - C(13)	120.63	C(6) - C(11) - C(21)	107.18
C(13) - C(11) - C(21)	120.21	C(6) - C(12) - C(14)	120.69
C(6) - C(12) - C(22)	107.96	C(14) - C(12) - C(22)	119.28
C(7) - C(13) - C(11)	120.40	C(7) - C(13) - C(23)	107.87
C(11) - C(13) - C(23)	119.59	C(8) - C(14) - C(12)	119.30
C(8) - C(14) - C(24)	108.52	C(12) - C(14) - C(24)	119.95
C(7) - C(15) - C(16)	119.91	C(7) - C(15) - C(25)	107.97
C(16) - C(15) - C(25)	119.58	C(9) - C(16) - C(15)	119.98
C(9) - C(16) - C(27)	108.02	C(15) - C(16) - C(27)	119.46
C(8) - C(17) - C(18)	119.28	C(8) - C(17) - C(26)	108.50
C(18) - C(17) - C(26)	119.97	C(10) - C(18) - C(17)	120.73
C(10) - C(18) - C(29)	107.92	C(17) - C(18) - C(29)	119.26
C(9) - C(19) - C(20)	120.39	C(9) - C(19) - C(28)	107.78
C(20) - C(19) - C(28)	119.67	C(10) - C(20) - C(19)	120.68
C(10) - C(20) - C(30)	107.16	C(19) - C(20) - C(30)	120.15
C(11) - C(21) - C(22)	109.03	C(11) - C(21) - C(31)	121.00
C(22) - C(21) - C(31)	120.96	C(12) - C(22) - C(21)	107.79
C(12) - C(22) - C(32)	121.56	C(21) - C(22) - C(32)	121.56
C(13) - C(23) - C(25)	108.36	C(13) - C(23) - C(33)	121.06
C(25) - C(23) - C(33)	121.34	C(14) - C(24) - C(26)	108.03
C(14) - C(24) - C(34)	121.69	C(26) - C(24) - C(34)	120.87
C(15) - C(25) - C(23)	108.19	C(15) - C(25) - C(35)	121.78
C(23) - C(25) - C(35)	120.61	C(17) - C(26) - C(24)	108.07
C(17) - C(26) - C(37)	121.67	C(24) - C(26) - C(37)	120.85
C(16) - C(27) - C(28)	108.09	C(16) - C(27) - C(36)	121.77
C(28) - C(27) - C(36)	120.72	C(19) - C(28) - C(27)	108.48
C(19) - C(28) - C(39)	121.05	C(27) - C(28) - C(39)	121.22
C(18) - C(29) - C(30)	107.81	C(18) - C(29) - C(38)	121.56
C(30) - C(29) - C(38)	121.53	C(20) - C(30) - C(29)	109.03
C(20) - C(30) - C(40)	120.97	C(29) - C(30) - C(40)	120.98
C(21) - C(31) - C(33)	118.64	C(21) - C(31) - C(41)	115.94
C(33) - C(31) - C(41)	119.41	C(22) - C(32) - C(34)	119.01
C(22) - C(32) - C(42)	116.16	C(34) - C(32) - C(42)	118.67
C(23) - C(33) - C(31)	119.19	C(23) - C(33) - C(43)	116.34

Anexo 5. Tabla 4. Continúa

C(31) - C(33) - C(43)	118.40	C(24) - C(34) - C(32)	118.21
C(24) - C(34) - C(44)	116.80	C(32) - C(34) - C(44)	118.73
C(25) - C(35) - C(36)	118.48	C(25) - C(35) - C(45)	116.69
C(36) - C(35) - C(45)	118.52	C(27) - C(36) - C(35)	118.61
C(27) - C(36) - C(47)	116.69	C(35) - C(36) - C(47)	118.38
C(26) - C(37) - C(38)	118.20	C(26) - C(37) - C(46)	116.81
C(38) - C(37) - C(46)	118.74	C(29) - C(38) - C(37)	119.03
C(29) - C(38) - C(49)	116.15	C(37) - C(38) - C(49)	118.66
C(28) - C(39) - C(40)	119.13	C(28) - C(39) - C(48)	116.34
C(40) - C(39) - C(48)	118.47	C(30) - C(40) - C(39)	118.73
C(30) - C(40) - C(50)	115.94	C(39) - C(40) - C(50)	119.32
C(31) - C(41) - C(42)	121.65	C(31) - C(41) - C(51)	121.02
C(42) - C(41) - C(51)	108.30	C(32) - C(42) - C(41)	120.83
C(32) - C(42) - C(52)	121.41	C(41) - C(42) - C(52)	108.61
C(33) - C(43) - C(45)	120.83	C(33) - C(43) - C(53)	121.09
C(45) - C(43) - C(53)	108.86	C(34) - C(44) - C(46)	120.79
C(34) - C(44) - C(54)	121.52	C(46) - C(44) - C(54)	108.18
C(35) - C(45) - C(43)	121.19	C(35) - C(45) - C(55)	121.94
C(43) - C(45) - C(55)	107.52	C(37) - C(46) - C(44)	120.82
C(37) - C(46) - C(56)	121.53	C(44) - C(46) - C(56)	108.14
C(36) - C(47) - C(48)	121.09	C(36) - C(47) - C(57)	121.94
C(48) - C(47) - C(57)	107.61	C(39) - C(48) - C(47)	120.95
C(39) - C(48) - C(59)	121.11	C(47) - C(48) - C(59)	108.74
C(38) - C(49) - C(50)	120.86	C(38) - C(49) - C(58)	121.42
C(50) - C(49) - C(58)	108.59	C(40) - C(50) - C(49)	121.63
C(40) - C(50) - C(60)	121.04	C(49) - C(50) - C(60)	108.30
C(41) - C(51) - C(53)	119.42	C(41) - C(51) - C(61)	107.55
C(53) - C(51) - C(61)	121.05	C(42) - C(52) - C(54)	119.76
C(42) - C(52) - C(61)	107.35	C(54) - C(52) - C(61)	120.62
C(43) - C(53) - C(51)	120.36	C(43) - C(53) - C(62)	107.73
C(51) - C(53) - C(62)	119.89	C(44) - C(54) - C(52)	119.59
C(44) - C(54) - C(63)	108.21	C(52) - C(54) - C(63)	119.72
C(45) - C(55) - C(57)	119.38	C(45) - C(55) - C(62)	108.56
C(57) - C(55) - C(62)	119.78	C(46) - C(56) - C(58)	119.58
C(46) - C(56) - C(63)	108.23	C(58) - C(56) - C(63)	119.73
C(47) - C(57) - C(55)	119.52	C(47) - C(57) - C(64)	108.51
C(55) - C(57) - C(64)	119.70	C(49) - C(58) - C(56)	119.77
C(49) - C(58) - C(65)	107.39	C(56) - C(58) - C(65)	120.60
C(48) - C(59) - C(60)	120.27	C(48) - C(59) - C(64)	107.82
C(60) - C(59) - C(64)	119.89	C(50) - C(60) - C(59)	119.50
C(50) - C(60) - C(65)	107.57	C(59) - C(60) - C(65)	120.99
C(51) - C(61) - C(52)	108.19	C(51) - C(61) - C(66)	119.43
C(52) - C(61) - C(66)	120.04	C(53) - C(62) - C(55)	107.34
C(53) - C(62) - C(67)	119.44	C(55) - C(62) - C(67)	120.89
C(54) - C(63) - C(56)	107.25	C(54) - C(63) - C(68)	120.02
C(56) - C(63) - C(68)	120.04	C(57) - C(64) - C(59)	107.31
C(57) - C(64) - C(69)	120.90	C(59) - C(64) - C(69)	119.47
C(58) - C(65) - C(60)	108.16	C(58) - C(65) - C(70)	120.04
C(60) - C(65) - C(70)	119.50	C(61) - C(66) - C(67)	119.52

**Anexo 5. Tabla 4. Continúa**

C(61) - C(66) - C(68)	119.35	C(67) - C(66) - C(68)	108.78
C(62) - C(67) - C(66)	120.67	C(62) - C(67) - C(69)	119.33
C(66) - C(67) - C(69)	107.71	C(63) - C(68) - C(66)	120.26
C(63) - C(68) - C(70)	120.22	C(66) - C(68) - C(70)	107.03
C(64) - C(69) - C(67)	119.40	C(64) - C(69) - C(70)	120.63
C(67) - C(69) - C(70)	107.70	C(65) - C(70) - C(68)	119.37
C(65) - C(70) - C(69)	119.51	C(68) - C(70) - C(69)	108.79

Anexo 6. Tabla 5. Energías de orbitales moleculares.

Tabla 5. Energías de orbitales moleculares calculados por DFT (Hartree) de isómeros de C<sub>84</sub>.

Nivel energía	1 D <sub>2</sub> (I)	2 C <sub>2</sub> (I)	4 D <sub>2d</sub> (I)	5 D <sub>2</sub> (II)	8 C <sub>2</sub> (II)
H-6	-0.20398	-0.20421	-0.20740	-0.20620	-0.21253
H-5	-0.20315	-0.19899	-0.20378	-0.20449	-0.19635
H-4	-0.19692	-0.19459	-0.20129	-0.19558	-0.19441
H-3	-0.19323	-0.19445	-0.18232	-0.18843	-0.18449
H-2	-0.18943	-0.18907	-0.18229	-0.18566	-0.18109
H-1	-0.18492	-0.18048	-0.18217	-0.17575	-0.18076
H	-0.17784	-0.17661	-0.17710	-0.17368	-0.16250
L	-0.12179	-0.13491	-0.12692	-0.13439	-0.14713
L+1	-0.12057	-0.11952	-0.12455	-0.13381	-0.12820
L+2	-0.11947	-0.11207	-0.12454	-0.11976	-0.12606
L+3	-0.10058	-0.10827	-0.098130	-0.10177	-0.098990
L+4	-0.10012	-0.10124	-0.095890	-0.095930	-0.097210

Anexo 6. Tabla 5. Continúa.

Nivel energía	9 C <sub>2</sub> (III)	11 C <sub>2</sub> (IV)	12 C <sub>1</sub> (I)	13 C <sub>2</sub> (V)
H-6	-0.19789	-0.20013	-0.19959	-0.20118
H-5	-0.19714	-0.19648	-0.19504	-0.19579
H-4	-0.19409	-0.19337	-0.19307	-0.19235
H-3	-0.18962	-0.18954	-0.18999	-0.18591
H-2	-0.17948	-0.18747	-0.18014	-0.17812
H-1	-0.17904	-0.17629	-0.17707	-0.17199
H	-0.16368	-0.17361	-0.17161	-0.17141
L	-0.15594	-0.14336	-0.14652	-0.15546
L+1	-0.12638	-0.12494	-0.13241	-0.12665
L+2	-0.11555	-0.11388	-0.11527	-0.12355
L+3	-0.10615	-0.10739	-0.10676	-0.099920
L+4	-0.098960	-0.096200	-0.094340	-0.098580

Anexo 6. Tabla 5. continúa.

Nivel energía	16 Cs(V)	21 D <sub>2</sub> (III)	22 D <sub>2</sub> (IV)	23 D <sub>2d</sub> (II)
H-6	-0.19832	-0.19921	-0.19973	-0.21448
H-5	-0.19539	-0.19713	-0.19348	-0.19300
H-4	-0.19225	-0.18938	-0.19204	-0.18767
H-3	-0.18849	-0.18672	-0.18760	-0.18749
H-2	-0.18728	-0.18277	-0.18756	-0.18446
H-1	-0.18568	-0.17364	-0.17729	-0.17816
H	-0.17420	-0.16894	-0.17653	-0.17816
L	-0.14021	-0.14647	-0.13583	-0.13492
L+1	-0.12527	-0.13729	-0.13499	-0.13492
L+2	-0.11093	-0.12685	-0.11888	-0.12215
L+3	-0.10884	-0.10165	-0.10294	-0.096520
L+4	-0.096970	-0.087800	-0.092630	-0.092540

## Anexo 7. Trabajos publicados en el marco de la tesis

### 7.1. Artículos en revistas internacionales

- J. Antonio Azamar-Barrios, Eduardo Muñoz P. and Alain Pénicaud. ELECTROCHEMICAL GENERATION OF THE HIGHER FULLERENES RADICALS  $C_{76}^-$ ,  $C_{78}^-$  AND  $C_{84}^-$  UNDER OXIGEN-AND MOISTURE FREE CONDITIONS AND THEIR OBSERVATION BY EPR. J. Chem.Soc., Faraday Trans., 93 (17), 3119-3123, 1997.
- J. Antonio Azamar-Barrios and Alain Pénicaud. ELECTROCHEMICAL AND ESR CHARACTERIZATION OF HIGHER FULLERENES RADICAL-IONS. En FULLERENES V 5. Proceedings of the symposium on RECENT ADVANCES IN THE CHEMISTRY AND PHYSICS OF FULLERENES AND RELATED MATERIALS (Ed. K. M. Kadish y R. S. Ruoff). The Electrochemical Society, Inc., PV 97-42, p.54-58, 1997.
- Alain Pénicaud and José Antonio Azamar-Barrios. ELECTROCHEMICAL AND ESR STUDIES OF HIGHER FULLERENE RADICAL-ANIONS ( $C_{76}$ ,  $C_{78}$ , AND  $C_{84}$ ). Fullerene Science and Technology V.6. 5 . 743-750, 1998.
- José-Antonio Azamar, Rodolphe Clérac, Claude Coulon, John Dennis, Hisanori Shinohara and Alain Pénicaud. FULLERENE RADICALS, ELECTROCHEMISTRY AND ELECTRON SPIN RESONANCE: PART A: ANOMALOUS ROTATIONAL DEPENDENCE OF THE ESR SIGNALS OF SINGLE CRYSTALS OF  $[C_{70}][I](C_6H_5)_4P)_2$ . PART B: ELECTROCHEMICAL AND ESR CHARACTERIZATION OF MONO-ANIONIC RADICALS OF FOUR MINOR ISOMERS OF  $C_{84}$ :  $[84]C_1$ ,  $[84]C_5(V)$ ,  $[84]D_{2d}(I)$  AND  $[84]D_2(III)$  . Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPNM), American

Institute of Physics, 245-248, 1998.

\* - José Antonio Azamar Barrios, Olinda Y. Carreón y Alain Pénicaud. LA ELECTROQUÍMICA COMO HERRAMIENTA ANALÍTICA Y PREPARATIVA PARA SALES FULLERÉNICAS. Conferencia Plenaria, Memorias del XIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (Ed. L. Veleza, L. Díaz, P. Castro), Mérida, Yuc. 24 al 28 de Agosto de 1999.

- P. Launois, R. Moret, N.-R. de Souza, J. A. Azamar-Barrios, A. Pénicaud. ORDERING PHENOMENA IN C<sub>60</sub>-TETRAPHENYLPHOSPHONIUM BROMIDE. Eur. Phys. J. B 15, 445-450, 2000.

## 7.2. Presentaciones en congresos nacionales e internacionales

- J. Antonio Azamar-Barrios, Alain Pénicaud, Roberto Escudero. SYNTHESIS, X-RAY STRUCTURE, AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P]<sub>2</sub>[C<sub>60</sub>][Br]. IV International Conference on Advanced Materials, Cancún, Q.R. 27 Agosto-1o. Septiembre, 1995.

- J. Antonio Azamar-Barrios, Alain Pénicaud, M. Antonio Leyva. SINTESIS Y PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup>]<sub>2</sub>[FUL<sup>-</sup>][X<sup>-</sup>](FUL = C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, X = Br, I). III Reunión Nacional de Difractometría, Morelia, Mich. México. 25-29 Noviembre, 1996.

- J. Antonio Azamar-Barrios, Eduardo Muñoz P. and Alain Pénicaud. ELECTROCHEMICAL AND ESR CHARACTERIZATION OF THE HIGHER FULLERENE RADICALS C<sub>76</sub><sup>-</sup>, C<sub>78</sub><sup>-</sup> AND C<sub>84</sub><sup>-</sup>. 9th International Symposium on Intercalation Compounds. Bordeaux-Arcachon

(France). May 25-29, 1997.

- J. Antonio Azamar-Barrios and Alain Pénicaud. ELECTROCHEMICAL GENERATION OF MINUTE QUANTITIES ( $< 100 \mu\text{g}$ ) OF THE HIGHER FULLERENE RADICALS  $\text{C}_{76}^{\cdot-}$ ,  $\text{C}_{78}^{\cdot-}$  AND  $\text{C}_{84}^{\cdot-}$  UNDER  $\text{O}_2$ -AND  $\text{H}_2\text{O}$ -FREE CONDITIONS AND THEIR OBSERVATION BY ELECTRON SPIN RESONANCE. The 1997 Joint International Meeting, The International Society of Electrochemistry, Paris, Francia. August 31 - September 5, 1997.

- Alain Pénicaud, José-Antonio Azamar-Barrios, Olinda Carreón, Rodolphe Clérac and Claude Coulon. ELECTRONIC PROPERTIES OF MONOANIONIC FULLERIDE SALTS. International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials. Kirchberg/Tyrol; Austria. Febrero 28 a Marzo 3, 1998.

\* - José Antonio Azamar Barrios, Olinda Y. Carreón y Alain Pénicaud. LA ELECTROQUÍMICA COMO HERRAMIENTA ANALÍTICA Y PREPARATIVA PARA SALES FULLERÉNICAS. Conferencia Plenaria, Memorias del XIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Mérida, Yuc. 24 al 28 de Agosto de 1999.

### 7.3. Artículos en preparación:

- J. A. Azamar-Barrios, A. Pénicaud, C. Coulon, and David Watkin. TETRAPHENYLPHOSPHONIUM DOUBLE SALTS OF FULLERENE AND HALOGEN ANIONS. AN UPDATE  $[(C_6H_5)_4P^+]_2[Ful^-][X^-]_x[CL^-]_{1-x}$  (Ful = C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>; X = Cl, Br, I).
- J.A. Azamar-Barrios, T. John S. Dennis, Shaumo Sadhukan, Hisanori Shinohara, Gustavo Scuseria and Alain Pénicaud. FINGERPRINTING OF SIX ISOMERS OF C<sub>84</sub> BY ELECTROCHEMISTRY, ESR AND DFT CALCULATIONS.

Ordering phenomena in  $C_{60}$ -tetraphenylphosphonium bromideP. Launois<sup>1,a</sup>, R. Moret<sup>1</sup>, N.-R. de Souza<sup>1</sup>, J.A. Azamar-Barríos<sup>2,b</sup>, and A. Pénicaud<sup>2</sup><sup>1</sup> Laboratoire de Physique des Solides<sup>c</sup>, bâtiment 510, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France<sup>2</sup> Centre de Recherche Paul Pascal, Université de Bordeaux I, avenue Schweitzer, 33600 Pessac, France

Received 3 November 1999

**Abstract.** The fulleride salt  $C_{60}$ -tetraphenylphosphonium bromide is investigated as a function of temperature by single crystal X-ray diffuse scattering and diffraction. At room temperature, the  $C_{60}$  orientational disorder is found to be more complex than previously expected. Moreover, a structural phase transition, due to the  $C_{60}$  orientational ordering, is evidenced around 120 K. Its relation with the stabilization of a static Jahn-Teller effect is discussed.

**PACS.** 61.10.Eq X-ray scattering (including small-angle scattering) - 61.10.Nz Single-crystal and powder diffraction - 61.48.+c Fullerenes and fullerene-related materials

## 1 Introduction

The  $C_{60}$  molecule has a strong electron affinity and numerous  $C_{60}$ -reduced solids have been synthesized. We cite, as an example, the doped fullerides, with three alkali per  $C_{60}$ , whose superconductivity was discovered in 1991, which are the highest- $T_c$  organic superconductors [1]. Another intensively studied fullerene salt is TDAE,  $C_{60}$ , which is ferromagnetic below 16 K [2], the highest transition temperature known for all organic compounds. However, the understanding of the microscopic mechanisms responsible for the remarkable properties of the fullerene derivatives is still very incomplete, partly because of the scarcity of single crystals.

The icosahedral  $C_{60}$  molecule has a three-fold degenerate ( $t_{1u}$ ) lowest unoccupied molecular orbital. For  $C_{60}$  anions, static or dynamic Jahn-Teller effects are expected to occur. In the static case, the degeneracy of the  $t_{1u}$  level is lifted by the electron-phonon interactions, the energy splitting being accompanied by a molecular deformation: the Jahn-Teller distortion [3–5]. It has been proposed that Jahn-Teller effects may play a key role in the understanding of the electronic properties of the alkali-metal doped fullerenes, in the fulleride superconductivity or ferromagnetism [6]. However, electron addition on the large  $C_{60}$  molecule would result in very small distortions (typically, in  $C_{60}^-$ , one expects displacements of about 0.01 Å for only 20 atoms out of 60 [5]). Thus, direct structural observations of these distortions are rare [7,8].

$C_{60}$ -tetraphenylphosphonium halides were the first fulleride salts to be synthesized. They are stable in air and

were obtained in powder form in 1991 [9]. Two years later, they were shown to form single crystals by electrocrystallization [10]. Isostructural salts of general formula  $[\text{Ph}_4\text{P}^+]_2[\text{C}_{60}^-][\text{X}^-]_x[\text{Cl}^-]_{1-x}$ , with  $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$  and  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  or  $\text{I}$  have been synthesized [10–12]. They have been thoroughly studied by X-ray diffraction [10–12], electron spin resonance (ESR) [9,13–17], calorimetry [17], nuclear magnetic resonance [18], infrared [11(b),19,20] and Raman [21] spectroscopies. Their structure has been determined independently by Pénicaud *et al.* [10] and by Bilow and Jansen [11]. The space group at room temperature is  $I4/m$ , with unit cell parameters  $a = b \sim 12.5$  Å and  $c \sim 20.3$  Å. The halogen ions are located at the origin of the unit cell, the tetraphenylphosphonium ions are located at  $(0, 1/2, 1/4)$  and the fullerene ions around  $4/m$  centers at  $(0, 0, 1/2)$ . The structure is a distorted  $\text{CsCl}$ -type structure where  $\text{Cs}^+$  is replaced by  $(\text{Ph}_4\text{P})^+$  and where  $\text{Cl}^-$  is alternatively replaced by an halogen or a fullerene ion. The  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  cations form a host lattice stabilized by multiple phenyl embraces [22]. The  $\text{C}_{60}^-$  anions are surrounded by eight  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  cations and are well separated from each other.  $C_{60}$ -tetraphenylphosphonium halide salts are thus model systems to study  $C_{60}$  mono-anions in the solid state. Moreover, an interesting orientational property of these salts has been evidenced by the early structural studies [10,11]. The molecule being located on a  $4/m$  center with a two-fold axis parallel to the four-fold crystal axis  $c$ , it can take two orientations, related by a  $90^\circ$  rotation about the  $c$  axis, with equal probability [10,11] (merohedral disorder). Actually, it appears that several (48 out of 60) C atoms on a molecule are close to other C atoms on the rotated molecule (Fig. 1). This is a further difficulty in view of direct structural investigations of the Jahn-Teller distortion. On the other hand, strong indications for a Jahn-Teller effect have been

<sup>a</sup> e-mail: launois@lps.u-psud.fr<sup>b</sup> Permanent address: Cinvestav-Mérida, apdo postal 73 Cordemex, 97310 Mérida, Yuc., México

UMR 8502 du CNRS

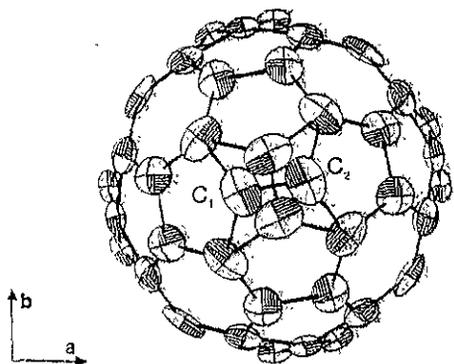


Fig. 1. Refined atomic positions and thermal ellipsoids for the  $C_{60}$  molecule at room temperature ( $I4/m$  space group). Interatomic bonds are drawn to facilitate visualization. The atoms  $C_1$  and  $C_2$  belong to the same  $C_{60}$  molecule. Two molecule orientations, related by a  $90^\circ$  rotation around the axis  $c$ , are found.  $C_1$  and  $C_2$  are well separated from the equivalent atoms on the rotated molecule, but 48 atomic positions out of 60 are not resolved and appear superimposed for the two molecule orientations.

provided by ESR [14,23] and by far-infrared studies [20]. These measurements have found changes in the molecular Landé factor of the fullerene or splitting of  $C_{60}^-$  vibrational modes, in connection with a symmetry lowering. In this paper we present a study of the X-ray diffuse scattering in  $C_{60}$ -tetraphenylphosphonium bromide as a function of temperature together with the results of a new low temperature structural determination. We discuss the Jahn-Teller effect in  $C_{60}$ -tetraphenylphosphonium halide salts in relation with the orientational ordering.

## 2 Experimental results: X-ray diffraction and diffuse scattering

$[Ph_4P^+]_2[C_{60}^-][Br^-]_x[Cl^-]_{1-x}$  single crystals were grown by electrocrystallization [10,23]. In the electrocrystallization procedure,  $C_{60}$  and  $[Ph_4P][Br]$  were dissolved in toluene-dichloromethane, which was in fact also a source of chlorine [12], thus explaining the mixed formulae  $[Br^-]_x[Cl^-]_{1-x}$ . Elemental analysis performed on 10 mg of material gave  $x \approx 0.42$  [23]. Diffraction data were obtained on single crystals of typical size  $0.2 \times 0.25 \times 0.35$  mm<sup>3</sup>. Their analysis gives information about the average structure. X-ray diffuse scattering is usually more extended than Bragg scattering and its intensity is weaker. The X-ray diffuse scattering experiments have thus been performed on larger crystals of typical size  $2$  mm<sup>2</sup>  $\times$   $0.1$  mm. The diffuse scattering gives information about disorder or local order.

The crystals used to measure the diffuse scattering were first characterized at room temperature using the precession technique, which gives undistorted diffraction patterns of selected reciprocal planes. As an example, the measured diffraction pattern for  $l = 0$  is shown in Figure 2a. It can be compared with that calculated

using the structural model of references [10,11] (Fig. 2b). The observed and calculated intensity distributions of the  $(h, k, 0)$  reflections appear to be in good agreement.

The monochromatic fixed-crystal fixed-film technique was employed to detect the weak diffuse scattering signal between the Bragg peaks, and to follow its evolution as a function of temperature.  $CuK\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418$  Å) was selected by reflection on a doubly-bent graphite monochromator. The crystal was placed in an evacuated chamber to remove air scattering. The diffuse scattering patterns were recorded on cylindrical ( $\Phi = 60$  mm) imaging plates or films. The low temperature experiments were performed using a cryocooler and the crystal was glued to the sample holder with varnish. Note that the temperature was measured on the cold end of the sample holder so that the actual crystal temperature was probably higher than the measured one.

Broad diffuse scattering modulations are clearly visible at room temperature, as shown in Figures 3a and 4a. The diffuse scattering intensity varies slowly in reciprocal space and its modulations extend over several Brillouin zones. Because the width of diffuse scattering intensity maxima are roughly proportional to the inverse of the correlation lengths in direct space, this indicates that the diffuse intensity is a signature of random disorder (or at least of very short-range correlations). The structure refinements (using the Bragg peak intensities) together with elemental analyses have identified two types of disorder: i) orientational disorder of the  $C_{60}$  molecules [10,11], ii) substitutional disorder between  $Cl^-$  and  $Br^-$  [12,23]. The diffuse intensity for the substitutional disorder is given by the Laue formula [24]:

$$I_D(Q) \propto Nx(1-x) |f_{Cl^-}(Q) - f_{Br^-}(Q)|^2, \quad (1)$$

where  $Q$  is the scattering wave vector,  $Q$  is its modulus,  $N$  is the number of unit cells and where  $f_{Cl^-}$  and  $f_{Br^-}$  are the X-ray form factors for the  $Cl^-$  and  $Br^-$  ions. This diffuse scattering intensity is a slowly decreasing function of the wave-vector, so that it does not account for the diffuse modulations in Figure 3a or in Figure 4a. The diffuse scattering for two differently oriented molecules randomly distributed on lattice sites can also be treated with a similar formalism [25]. For two possible orientations with equal probabilities, it reads:

$$I_D(Q) \propto \frac{N}{4} |F_1(Q) - F_2(Q)|^2, \quad (2)$$

where  $F_1(Q)$  and  $F_2(Q)$  are the form factors of the  $C_{60}$  molecule in its two orientations (Fig. 1). Note that the  $C_{60}$  molecular form factors exhibit a non-monotonous dependence with the wave-vector  $Q$  (in contrast to the ionic form factors) so that pronounced diffuse scattering modulations are expected in this case. The diffuse scattering calculated from (Eq. (2)) for the two  $C_{60}$  orientations deduced from the structural analyses is shown in Figure 3b. It appears that the calculated and measured diffuse scattering do not agree, the calculated diffuse scattering distribution presenting fewer and more localized maxima. Note that strong diffuse scattering modulations are visible in

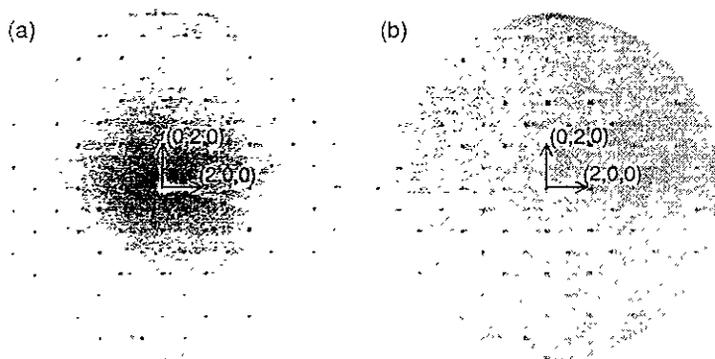


Fig. 2. Precession photograph of the  $l = 0$  plane, exhibiting a four-fold symmetry. (a) Experiment: imaging plate,  $CuK\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), (b) simulation from the structural model of references [10, 11].

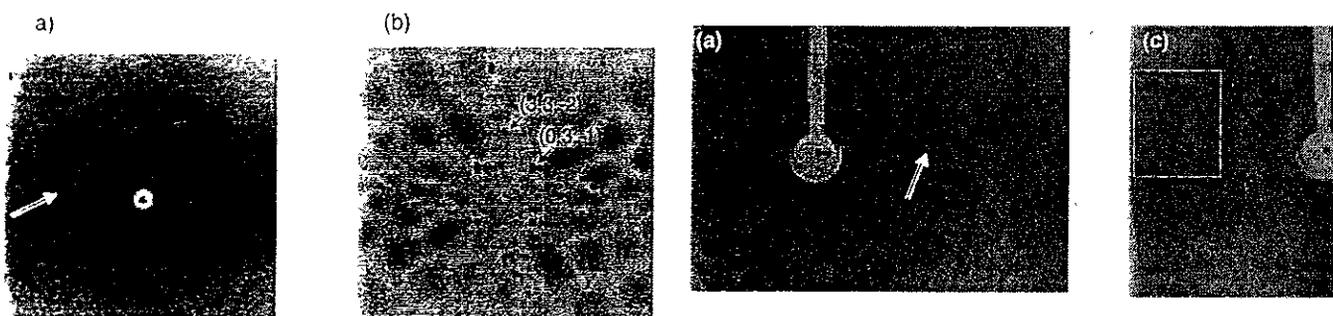


Fig. 3. Monochromatic fixed-crystal fixed-film photographs ( $CuK\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ); the vertical axis is (a – b).  $c^*$  is parallel to the X-ray beam (*i.e.* perpendicular to the image at the film center). (a) Experiment. (b) simulation for the two  $C_{60}$  orientations proposed from the diffraction experiments [10, 11], the calculated diffuse intensity being represented in gray scale (large intensities correspond to dark areas). In (a), the central halo is an artefact due to the sample holder. The double-arrow points toward a strong diffuse scattering area around  $3.3 \text{ \AA}^{-1}$ .

Figure 3a for values of the scattering vector modulus close to  $3.3 \text{ \AA}^{-1}$ . This is the position of the first diffuse halo characteristic of the orientational molecular disorder in the high temperature phase of pure  $C_{60}$  [26–28]. One may thus infer that an important part of the diffuse scattering in  $C_{60}$ -tetraphenylphosphonium bromide is due to some  $C_{60}$  orientational disorder, even though this disorder is more complex than that deduced from the structural refinements in references [10, 11].

It is worth pointing out also that diffuse lines are observed in some regions of the diffuse scattering patterns. These lines join Bragg reflections along directions of the type  $b^* - c^*$  ( $a^* - c^*$ ) and they are clearly visible in Figure 4c. Such diffuse lines are the signature for stacking disorder of (011), (01 $\bar{1}$ ), (101) and (10 $\bar{1}$ ) planes or layers in the structure. The origin of the disorder is not yet fully understood but an interesting feature can already

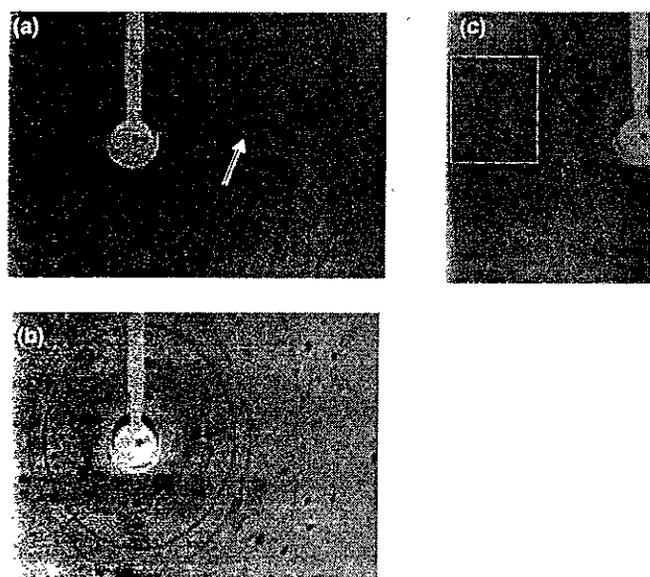


Fig. 4. Monochromatic fixed-crystal fixed-film photograph ( $CuK\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ): (a)  $T = 285 \text{ K}$ , (b)  $T = 35 \text{ K}$ , (c)  $T = 115 \text{ K}$  (exposure times are 24, 24 and 32 hours, respectively). The double-arrow points toward a  $3.3 \text{ \AA}^{-1}$  strong diffuse scattering area. In the dotted area in (c) diffuse lines joining Bragg reflections and in the shape of lozenges run along directions of the type  $a^* + c^*$  and  $b^* + c^*$ . The central halo and the sharp rings are artefacts due to diffraction from the sample holder.

be noted: the (011)-type planes are homopolar planes of each constituent of the salt, with the following sequence:  $Br^-/Cl^-$ ,  $Ph_4P^+$ ,  $C_{60}^-$ ,  $Ph_4P^+$ , and so on, as seen in Figure 5.

Comparing Figures 4a and 4b one observes that the broad diffuse scattering intensity strongly decreases with temperature. This diffuse scattering decreases most between room temperature and 110 K; below 110 K, it is too weak to be measured. The diffuse line intensities also

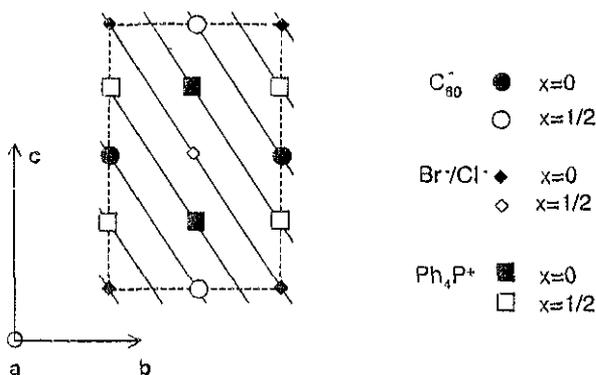


Fig. 5. Schematic representation of the (011) homopolar planes (solid lines).

decrease with temperature. The overall decrease of diffuse scattering with temperature indicates a dramatic reduction of the disorder. However, since the origin of the diffuse scattering is not fully clarified, the understanding of its temperature dependence remains incomplete.

In contrast to the diffuse scattering evolution, the fixed-crystal fixed-film photographs reveal no significant change in the Bragg peak<sup>2</sup> reflection pattern, down to 35 K. In particular no supplementary Bragg reflection is observed and the body-centered condition ( $h + k + l = 2n$ ) is still fulfilled at low temperature. Therefore, the  $C_{60}$  orientational ordering does not affect the body-centering. To get more information, new four-circle diffraction experiments have been carried out at 123 K and 110 K. The data collection and analysis are summarized in references [29,30] and will be described in detail elsewhere [23]. The results which are specifically related to the reduction of the disorder are already presented here. Figure 6 shows a schematic representation of a simple orientational order/disorder model. At room temperature, one considers two randomly distributed  $C_{60}$  orientations (corresponding to angles  $\varphi$  and  $\pi/2 + \varphi$  around  $c$ , see Fig. 6a) within the space group  $I4/m$ . The  $C_{60}$  molecule does not possess any 4-fold symmetry axis and the orientational ordering must thus lead to a lower symmetry. In Figure 6b, the  $C_{60}$  ordering is schematized in the space group  $I2/m$ . In order to preserve the point symmetry operations at the macroscopic level, there must be two types of orientational domains, in which all molecules have the same orientation angle  $\rho$  or  $\pi/2 + \varphi$ . At 123 K, attempts to refine the structure within the  $I2/m$  hypothesis fail (the refinement diverges). Within the  $I4/m$  hypothesis, a good reliability factor  $R = 0.051$  is obtained from the structural refinement. At 110 K, structural refinements within the  $I4/m$  and  $I2/m$  hypotheses give reliability factors  $R = 0.082$  and  $0.037$  respectively. The low  $R$  value for  $I2/m$  and the significant difference from that for  $I4/m$  validate the  $I2/m$  hypothesis [31]. It follows that a structural phase transition from  $I4/m$  to  $I2/m$  space groups takes place between 123 K and 110 K in  $C_{60}$ -tetraphenylphosphonium bromide. This transition appears to be mainly related to the suppression of the on-site orientational disorder

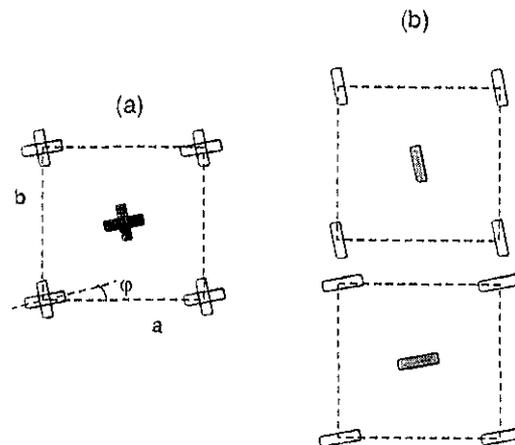


Fig. 6. Schematic view of the  $C_{60}$  orientations for the (a)  $I4/m$  and (b)  $I2/m$  space groups. The bars indicate the orientation of the molecules (angles  $\varphi$  or  $\pi/2 + \varphi$  with respect to axis  $a$ ); they represent the projection onto the  $(a, b)$  plane of the  $C_1-C_2$  bond in Figure 1. Shaded (open) bars represent molecules at  $z = 0$  ( $z = 1/2$ ).

of the  $C_{60}$  molecules, as illustrated in Figure 6. Indeed, the value of the  $C_{60}$  orientation angle ( $\varphi \approx 10^\circ$ ) and the phenyl ring orientations or the phosphor or halide positions are roughly the same at 293 K, 123 K and 110 K. At room temperature, minimization of the energy between the tetraphenylphosphonium and the fullerene ions is attributed to face-to-face and edge-to-face interactions between the phenyl rings and the fullerenes [11,22], which are preserved in the low temperature  $I2/m$  structure.

In the ordered  $I2/m$  phase, direct observation of a static Jahn-Teller distortion may be measurable, more easily than when there is orientational disorder. Actually, some dispersion is found between the molecular diameters deduced from the atomic positions (minimum diameter of 7.057(8) Å and maximum diameter of 7.124(11) Å), but no clear symmetry breaking of the  $C_{60}$  molecule is observed, while axial elongation or contraction have been evidenced in  $[PPN^+]_2C_{60}^{2-}$  or in decamethylnickelocenium buckminsterfulleride [7,8]. Therefore, the currently available structure refinements are not sensitive enough to determine the  $C_{60}$  distortion, probably very weak, resulting from the Jahn-Teller effect in  $C_{60}$ -tetraphenylphosphonium bromide.

### 3 Discussion

In this section, we discuss our structural results in relation with the ESR [14,23] and infrared [20] data and with the Jahn-Teller effect.

We have shown that the diffuse scattering observed at room temperature can be reasonably attributed to  $C_{60}$  orientational disorder. However, its intensity modulations cannot be fully explained considering only the two-orientation disorder deduced from the Bragg peak

intensity analyses in references [10,11]. The disorder is probably more complex and it may involve several orientational configurations. Further studies should clarify this important aspect. The diffuse scattering, related to the differences between the structure factors of the molecules with different orientations (Eq. 2)), appears as a more sensitive probe to the complete C<sub>60</sub> orientational disorder than the Bragg scattering, which is related to the mean value of the structure factors. Note that a structural model different from that of references [10,11] has been proposed in reference [32]. This model considers that the C<sub>60</sub> molecules are ordered at room temperature which is invalidated by our diffuse scattering observations.

Aside from this broad diffuse scattering, there is a clear evidence for weak diffuse lines running along directions of the type  $a^* - c^*$  and  $b^* - c^*$ . They correspond to some kind of disorder involving (101) and (011) planes, which are homopolar. The exact nature of this disorder is still unclear but the geometry of the diffuse scattering evidences a two-dimensional character of the compound.

Although the disorder model with two C<sub>60</sub> orientations ( $\varphi$  and  $\pi/2 + \varphi$ ) described within the space group I4/m does not account correctly for the room temperature diffuse scattering distribution, it can be considered as a useful approach for the analysis of the low temperature behavior. The strong decrease of the diffuse scattering modulations between room temperature and 110 K (the measured temperature being underestimated) indicates some C<sub>60</sub> orientational ordering. We have found that simultaneously the average structure changes from I4/m to I2/m so that this ordering corresponds to the formation of two types of orientational domains, with either the  $\varphi$  or  $\pi/2 + \varphi$  molecular orientations. A phase transition thus occurs in the 110–120 K range. Correlatively, far-infrared studies in C<sub>60</sub>-tetraphenylphosphonium iodine had indicated a weak transition in the 125 K–150 K region, for both the C<sub>60</sub><sup>-</sup> and counterion modes [20], while no transition had been evidenced by previous X-ray diffraction nor by differential scanning calorimetry measurements [11(b),17].

Isostructural C<sub>60</sub>-tetraphenylphosphonium salts with bromine (X = Br) and iodine (X = I) have been investigated by ESR spectroscopy [14,23]. Perpendicularly to the c axis, a splitting of the Landé factor  $g$  of the C<sub>60</sub><sup>-</sup> molecule into two components  $g_{\perp}$  and  $g_{\parallel}$  ( $g_{\perp} > g_{\parallel}$ ) has been evidenced below  $T_1 \sim 120$  K for X = Br and  $T_1 \sim 140$  K for X = I [14]; the third component, along the c axis, is equal to  $g_{\parallel}$  [23]. The splitting differentiates one axis in the (a, b) plane from the perpendicular axis in the (a, b) plane and from the c axis. It increases with decreasing temperature below  $T_1$  and it saturates around 60 K. The Landé factor splitting appears as the signature for a Jahn-Teller distortion. Far-infrared study of C<sub>60</sub>-tetraphenylphosphonium bromide have also shown a splitting of some  $F_{1u}$  modes into doublets at room temperature, indicating a Jahn-Teller effect [20]. Note that ESR gives indications for a Jahn-Teller effect below  $T_1$  only, while infrared data show that it is already present at room temperature. The following scenario has thus been proposed in reference [20]. At room

temperature, there would be a dynamic competition between different Jahn-Teller distortions (occurring between distortions of the same symmetry, along different molecular directions, or between distortions of different symmetries, since they are nearly degenerate in energy [4]). FIR frequencies being of the order of  $10^{13}$  s<sup>-1</sup> and ESR being sensitive to frequencies below  $10^9$  s<sup>-1</sup>, the Jahn-Teller distortions would have been observed in FIR experiments while they were averaged out in ESR experiments.

Our X-ray diffuse scattering and diffraction results point toward a C<sub>60</sub> orientational ordering phase transition around 120 K in C<sub>60</sub>-tetraphenylphosphonium bromide. It occurs in the same temperature range as the Landé factor splitting in ESR data, indicating a possible common origin. Furthermore, that the Landé factor anisotropy varies as an order parameter [14] supports the common origin hypothesis. The C<sub>60</sub> orientational ordering, which is a *bulk* phenomenon, appears correlated with the *molecular* Jahn-Teller effect [20]. This may be explained as follows: the Jahn-Teller distortion can be stabilized at the structural transition due to crystal field effects [33]. Indeed, at the orientational ordering transition, the crystal field symmetry on the molecule is lowered from 4/m to 2/m, which may induce the static stabilization of a Jahn-Teller distortion of a given symmetry along a specific molecular axis. Correlatively, in solutions, polar solvent can lower the symmetry more than non-polar ones, which suggests dynamic Jahn-Teller effects trapped in static structures by the environment [34].

The diffuse scattering and diffraction results on C<sub>60</sub>-tetraphenylphosphonium bromide have pointed toward a C<sub>60</sub> ordering at low temperature, which can be correlated with the static stabilization of the molecular Jahn-Teller effect. Further diffraction experiments below 60 K, where the Landé factor splitting saturates, are also awaited to try measuring directly the fulleride Jahn-Teller distortion. Note that in numerous C<sub>60</sub>-based compounds, the nearly spherical C<sub>60</sub> molecule can exhibit many orientational ordering phenomena and that the Jahn-Teller effect is expected to play an important role in electronic properties. Other studies of the stabilization of Jahn-Teller distortions, in relation with orientational ordering, would thus be very interesting.

We thank P. Batail and K. Boubekeur for the use of their diffractometer and V. Long for providing us with her preprint before publication.

## References

1. M.J. Rosseinsky, Chem. Mater. 10, 2665 (1998).
2. P.-M. Allemand, K.C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holzer, S. Donovan, G. Grüner, J.D. Thompson, Science 253, 301 (1991).
3. V. de Coulon, J.L. Martins, F. Reuse, Phys. Rev. B 45, 13671 (1992).

4. N. Koga, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 191 (1992).
5. J. Ihms, *Phys. Rev. B* **49**, 10726 (1994).
6. M. Lannoo, G.A. Baraff, M. Schlüter, D. Tomanek, *Phys. Rev. B* **44**, 12106 (1991); A. Auerbach, N. Manini, E. Tosatti, *Phys. Rev. B* **49**, 12998 (1994); N. Manini, E. Tosatti, A. Auerbach, *Phys. Rev. B* **49**, 13008 (1994); W. Victoroff, M. Héritier, *J. Phys. I France* **6**, 2175 (1996); T. Kawamoto, *Solid State Commun.* **101**, 231 (1997).
7. P. Paul, Z. Xie, R. Bau, P.D.W. Boyd, C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4145 (1994).
8. W.C. Wan, X. Liu, G.M. Sweeney, W.E. Broderick, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9580 (1995).
9. P. M. Allemand, G. Srdanov, A. Koch, K. Khemani, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2780 (1991). The proposed formulation for  $C_{60}$ -tetraphenylphosphonium was  $[Ph_4P]_3[C_{60}][hal]_2$  instead of  $[Ph_4P]_2[C_{60}][hal]$  (hal = hallogene). It was used in references [13,16,18].
10. A. Pénicaud, A. Pérez-Benítez, R. Cleason, E. Muñoz, R. Escudero, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 10392 (1993).
11. (a) U. Bilow, M. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **4**, 403 (1994); (b) U. Bilow, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 982 (1995).
12. W. Schütz, J. Grmeiner, A. Schilder, B. Gotschy, V. Enkelmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **13**, 1571 (1996).
13. U. Becker, G. Denninger, V. Dyakonov, B. Gotschy, H. Klos, G. Rösler, A. Hirsch, H. Winter, *Europhys. Lett.* **21**, 267 (1993).
14. B. Gotschy, M. Keil, H. Klos, I. Rystau, *Solid State Commun.* **92**, 935 (1994).
15. A. Pénicaud, A. Pérez-Benítez, R. Escudero, C. Coulon, *Solid State Commun.* **96**, 147 (1995).
16. G. Völkel, A. Pöpl, J. Simon, J. Hoentsch, S. Orlinskii, H. Klos, B. Gotschy, *Phys. Rev. B* **52**, 10188 (1995).
17. B. Gotschy, G. Völkel, *J. App. Magn. Res.* **11**, 229 (1996).
18. V. Dyakonov, G. Rösler, H. Klos, B. Gotschy, G. Denninger, A. Hirsch, *Synthetic Metals* **55-57**, 3214 (1993).
19. V.N. Semkins, N.G. Spitsina, S. Król, A. Graja, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 616 (1996).
20. V.C. Long, J.L. Musfeldt, K. Kamarás, A. Schilder, W. Schütz, *Phys. Rev. B* **58**, 14338 (1998).
21. M. Polomska, J.-L. Sauvajol, A. Graja, A. Girard, *Solid State Commun.* **111**, 107 (1999).
22. M. Scudder, I. Dance, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **19**, 3155 (1998).
23. A. Pénicaud *et al.*, in preparation.
24. A. Guinier, *Théories et techniques de la radiocristallographie* (Dunod, Paris, 1956); A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals and Amorphous Bodies* (Dover publications, Inc., 1994); E. Warren, *X-ray diffraction* (Addison-Wesley: Reading, MA, 1969); reproduced by Dover, New-York, 1990.
25. R. Moret, P. Launois, S. Ravy, M. Julier, J.M. Godard, *Synthetic Met.* **86**, 2327 (1997).
26. J.R.D. Copley, D.A. Neumann, R.L. Cappelletti, W.A. Kamitakahara, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1353 (1992).
27. R. Moret, S. Ravy, J.M. Godard, *J. Phys. I France* **2**, 1699 (1992); *ibid* **3**, 1085 (1993).
28. P. Launois, S. Ravy, R. Moret, *Phys. Rev. B* **52**, 5414 (1995).
29. Data collection at 123 K: ENRAF NONIUS CAD4,  $Mo K\alpha$ , 1947 independent reflections, 1358 with  $I > 3\sigma(I)$ , refinement [30] in  $I4/m$  with 145 parameters,  $R = 0.051$ ,  $Rw = 0.048$ , residual densities: +0.41 and  $-1.36 e/\text{Å}^3$ . Data collection at 110 K: Image plate STOE IPDS,  $Mo K\alpha$ , 1914 independent reflections, 1409 with  $I > 3\sigma(I)$ . Refinement in  $I2/m$  with 258 parameters,  $R = 0.037$ ,  $Rw = 0.039$ , residual densities: +0.4 and  $-0.24 e/\text{Å}^3$ . Refinement in  $I4/m$  with 144 parameters,  $R = 0.082$ ,  $Rw = 0.101$ , residual densities: +0.76 and  $-1.74 e/\text{Å}^3$ .
30. Program used for the structure refinement: CRYSTALS issue 10 (1996), D.J. Watkin, C.K. Prout, J.R. Carruthers, P.W. Betteridge; CAMERON (1996), D.J. Watkin, C.K. Prout, L.J. Pearce, *Chem. Crystall. Lab.* (Oxford, UK).
31. Note that the  $I2/m$  group is monoclinic and not quadratic like  $I4/m$ , but that no deviations from the quadratic symmetry have been found on the unit cell parameters. For a  $C_{60}$  ordering transition like that illustrated in Figure 6, deviations are expected to be very small due to the rather homogeneous distribution of the C atoms on the molecule.
32. V.V. Gritsenko, G.A. Dyachenko, G.V. Shilov, N.G. Spitsyna, E.B. Yagubskii, *Russian Chem. Bull.* **46**, 1878 (1997).
33. I.B. Bersucker, *The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry* (Plenum, New York, 1984).
34. C.A. Reed, R.D. Bolskar, *Chem. Rev.* **100**, 1075 (2000).

# LA ELECTROQUÍMICA COMO HERRAMIENTA ANALÍTICA Y PREPARATIVA PARA SALES FULLERÉNICAS (PLENARIA)

José Antonio Azamar Barrios,<sup>1,2</sup> Olinda Y. Carreón y Alain Pénicaud<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centre de Recherche Paul Pascal, UPR 8641 CNRS, Université de Bordeaux-I, Av. Schweitzer, 33600 Pessac, France, [penicaud@crppp.u-bordeaux.fr](mailto:penicaud@crppp.u-bordeaux.fr)

<sup>2</sup> CINVESTAV-Mérida, Apdo. postal 73 Cordemex, 97310 Mérida, Yuc., México

Palabras clave: Electroquímica, sales fullerénicas

## INTRODUCCIÓN

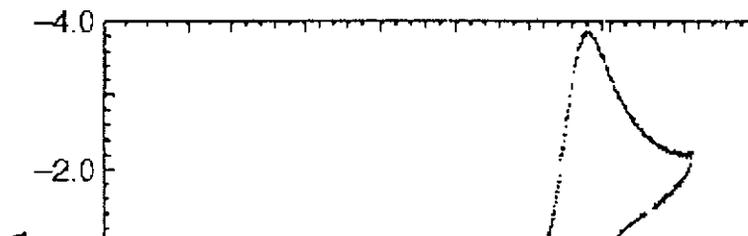
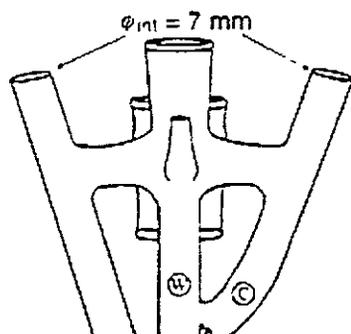
Desde hace unos diez años, se dispone de una nueva forma de carbono que son los fullerenos:  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{84}$ , ... Son moléculas jaulas cerradas formadas de pentágonos y hexágonos.[1,2] Los fullerenos son aceptores de electrones. En particular, en el caso del  $C_{60}$ , se pudo observar hasta seis ondas reversibles de reducción a un electrón.[3] De hecho, los materiales a base de fullerenos [4] son sales aniónicas, las más conocidas siendo las sales superconductoras de fórmula  $M_3C_{60}$  (M= K, Rb, Cs).[5] La caracterización electroquímica de los fullerenos superiores [6] siguió con más dificultades, principalmente debido a las pocas cantidades disponibles de estos. Por esta razón, decidimos, hace unos años, diseñar una celda electroquímica que permita obtener señales decentes para microcantidades de material (< 100microgramos).[7,8] Se describe en la primera parte de éste reporte el diseño de ésta celda y su uso con varios fullerenos.

La electrocristalización, o bien la formación de un material sólido y cristalino por vía electroquímica es una técnica usada desde más de un siglo para crecer películas metálicas. En los últimos treinta años, tuvo mucho éxito como técnica preparativa de conductores orgánicos,[9] en particular de los primeros superconductores orgánicos, llamados sales de Bechgaard de fórmula  $TMTSF_2X$  (TMTSF = tetrametiltraselenafulvalenio, X =  $ClO_4^-$ ,  $PF_6^-$ , ...).[10] El  $C_{60}$ , presentando seis ondas de reducción reversibles en voltametría cíclica parecía un buen candidato para crecer cristales de esta manera.[11] Demostramos, hace unos años que, en efecto, se podía obtener sales monocristalinas de fullerenos por esta vía. [12,13] Sin embargo, los resultados obtenidos a la fecha no están a la altura de las esperanzas. Se describe en la segunda parte de este reporte, el estado del arte para este tema, y de manera especulativa, las razones que creemos, que han limitado el éxito de la electrocristalización como técnica preparativa de sales de fullerenos, intentando subrayar las razones por las cuales se debe continuar con el esfuerzo en esta dirección.[14]

## Caracterización electroquímica de fullerenos por voltametría cíclica

### Diseño de la celda

La celda que usamos esta representada en la Figura 1. El volumen del compartimiento de trabajo es de algunos décimos de mililitros, hecho que acompañado de una larga superficie de electrodo permite obtener señales muy bien definidas aún con las cantidades usadas (Figura 2). Obviamente, se nota enseguida que la geometría de los electrodos deja mucho por deseñar. Se intento, entonces, una caracterización de la reversibilidad de un sistema ya bien conocido ( $C_{60} / C_{60}^-$ ) para caracterizar la respuesta de la celda. De manera sorprendente, pruebas clásicas de reversibilidad[15] dejaron ver el comportamiento lineal esperado (Figuras 3 y 4), enseñando que ésta celda es de mejor calidad de lo que se podía esperar a primera vista.



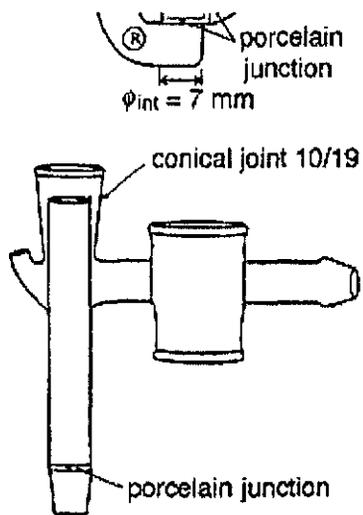


Figura 1. La celda electroquímica (de la referencia 7)

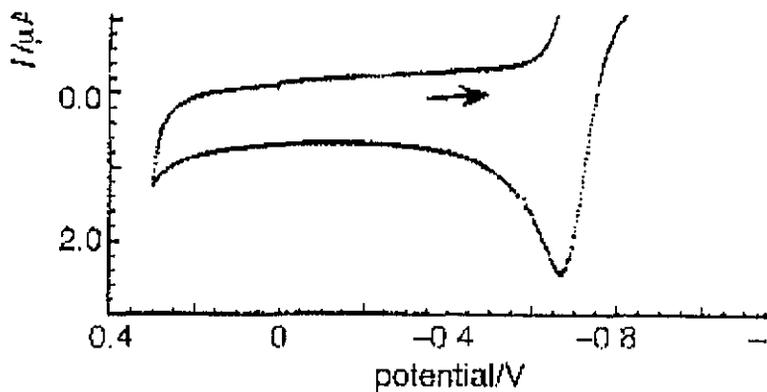


Figura 2. Voltametría cíclica de 50  $\mu\text{g}$  de  $\text{C}_{60}$  en benzonitrilo (ref = Ag/Ag+) (de la referencia 7)

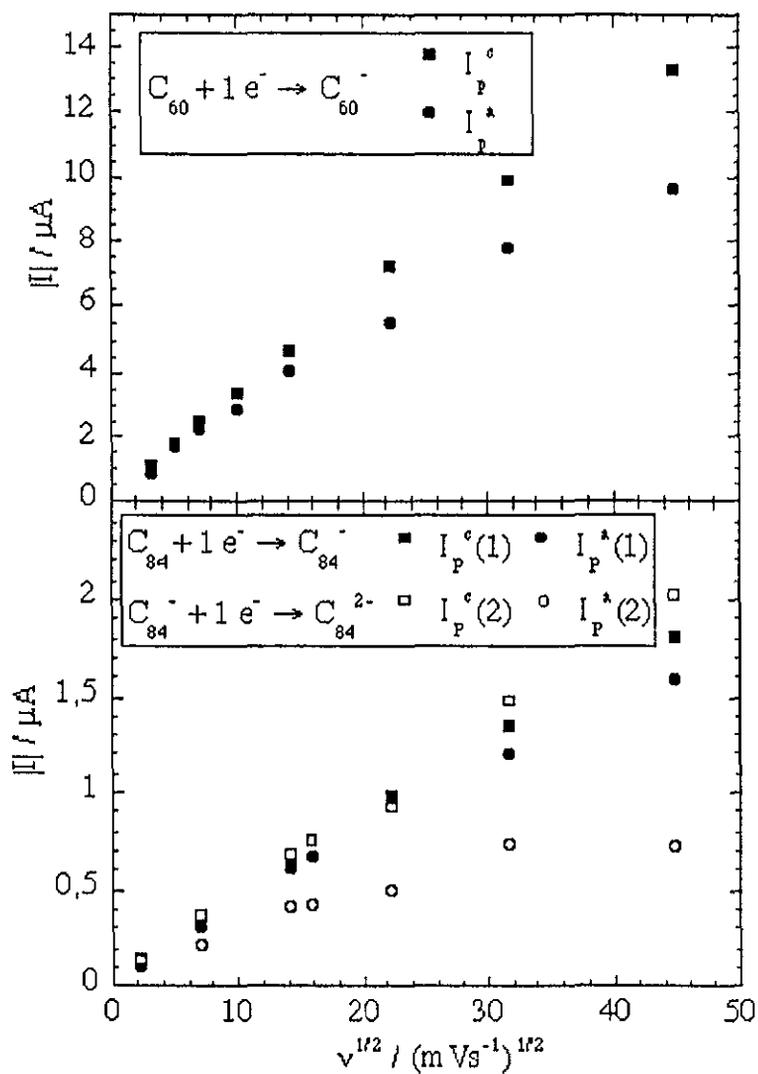


Figura 3. Corrientes de pico en función de la velocidad de escaneo (de la referencia 7).

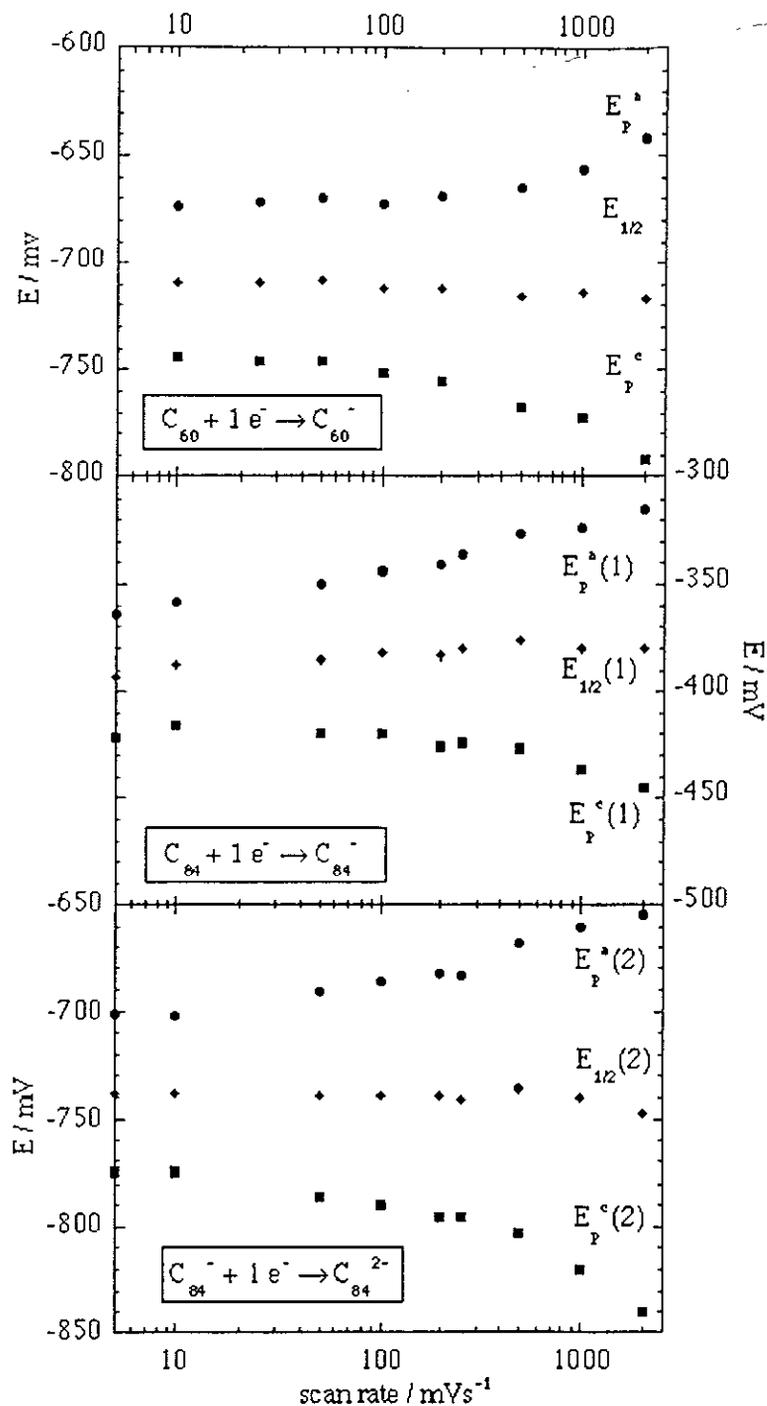


Figura 4. Potenciales de pico en función de la velocidad de escaneo (de la referencia 7).

*Estudio de fullerenos superiores por  
voltametría  
anódica*

En el trabajo original que publicamos utilizando esta celda, se caracterizaron el  $\text{C}_{76}$  y mezclas de isómeros de  $\text{C}_{78}$  y  $\text{C}_{84}$ . [7.8] Paréntesis: los fullerenos son caracterizados por 12 pentágonos y un número variable de hexágonos. Sin embargo, para cada fórmula  $\text{C}_{2n}$ , existen muchas posibilidades de disponer pentágonos y hexágonos. La observación, empírica, que los fullerenos estables tienen pentágonos aislados (es decir que no tengan aristas en común) simplifica mucho el

problema: queda un solo isomero posible para el  $C_{60}$  y para el  $C_{70}$ , dos para el  $C_{76}$ , pero quedan todavía 5 para el  $C_{78}$  y 24 para el  $C_{84}$  ... Fin de paréntesis. Recientemente, fueron aislados los dos isómeros mayoritarios [16] del  $C_{84}$  así como cinco isómeros minoritarios.[17] Utilizando nuestra celda electroquímica, se midieron los potenciales redox de seis de estos isómeros en tetracloroetano y benzonitrilo, enseñando, entre otras cosas, que (i) todos pueden ser oxidados de manera semi-reversible, (ii) los dos isómeros mayoritarios presentan casi las mismas ondas de reducción, (iii) el isomero  $C_{2(IV)}$  es el más fácil de reducir de todos los fullerenos a la fecha y (iv) hay una influencia fuerte del disolvente. [18,19]

### Síntesis de sales monocristalinas de fullerenos por electrocristalización

En los conductores orgánicos, el aumento de la dimensionalidad, de 1D en las sales  $TMTSF_2X$  a 2D en las sales  $(BEDT-TTF)_2X$  permitió subir la temperatura de transición superconductor de un K a unos 10 K. Las sales  $M_3C_{60}$ , de hecho son los primeros conductores orgánicos tridimensionales y tienen temperaturas de transición superconductor hasta 33 K a presión ambiente. Era natural, entonces, intentar obtener sales monocristalinas de  $C_{60}^{n-}$  por electrocristalización. Sin embargo, son pocas las familias de sales que se obtuvieron de esta manera.

El experimento consiste en la reducción, a corriente constante de una solución conteniendo  $C_{60}$  y una sal  $A+B^-$ . La sal sirve para dejar pasar la corriente pero también para proponer un contra-ion  $A^+$  que pueda cocrystalizar con los aniones  $C_{60}^-$  que se forman en la superficie del electrodo. Varios parámetros tales como la naturaleza del electrodo de trabajo, el disolvente o mezcla de disolventes, la temperatura y la intensidad de corriente se pueden ajustar para obtener monocristales. Después del éxito obtenido con las sales  $[C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][I]$  y  $[C_6H_5)_4P]_2[C_{70}][I]$ , intentamos obtener otras sales de  $C_{60}$  por vía electroquímica. Una familia atractiva de contraiones son los metallocenos  $Mcp_2^{n+}$  ( $cp = C_5H_5^-$ ). [20] De hecho, se puede variar ampliamente el potencial redox cambiando el metal central o añadiendo grupos metilos sobre los ligantes ciclopentadienilos ( $cp$ ); además, los ligantes  $cp$ , aromáticos permiten interacciones estabilizantes con caras de los fullerenos y en fin, dependiendo del metal  $M$ , se puede obtener iones  $Mcp_2^{n+}$  que tengan un momento magnético que podría interactuar con los del radical  $C_{60}$ . para conducir a fenómenos magnéticos cooperativos (ferromagnetismo, antiferromagnetismo). Por esas razones, intentamos crecer cristales del compuesto  $[C_{60}][Coep_2]$  dado que ya había evidencias que formaba un compuesto estable.[21,22] Por electrocristalización en atmósfera rigurosamente inerte, se obtuvieron monocristales de fórmula  $[C_{60}][Coep_2][CH_2Cl_2]$ . La celda unitaria, obtenida sobre un difractor con detector bidimensional STOE es  $a = 13.539(1)$ ,  $b = 14.324(1)$ ,  $c = 18.887(1)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90.00(1)$ ,  $\gamma = 90$  ( $T = 150$  K). A pesar de los tres ángulos de 90 grados, a la fecha, el sistema cristalino adecuado parece ser monoclinico (grupo espacial  $P2_1/c$ ). La estructura se está resolviendo. A partir de este resultado, se puede entonces imaginar preparar toda una familia de sales de tipo  $Mcp_2C_{60}$  que tendrán propiedades electrónicas muy variables.

En lugar de conclusión, solo plantearemos otra vez la necesidad de hacer esfuerzos de imaginación para buscar nuevos materiales a base de fullerenos (por electrocristalización o por otra vía), debido a las amplias potencialidades de estas moléculas que están lejos de haber sido exploradas a fondo.[14]

### AGRADECIMIENTOS

Se agradece primeramente a la Dra. Lussien Veleza por su invitación y su inmensa paciencia. Los trabajos presentados no hubieran podido ser obtenidos sin el apoyo del programa ECOS-ANUIES-SEP-CONACyT de colaboración entre Francia y México (acción ME9601). Finalmente A. P. agradece la tolerancia del lector por su español que no se mejoró últimamente.

### REFERENCIAS

- 1 A. Pisanty, Educación Química, 1991, 2, 140.
- 2 A. Pénicaud, Educación Química, 1995, 6, 36.
- 3 Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 3978.
- 4 M.J. Rosseinsky, Chem. Mater. 1998, 10, 2665-2685.

- 5 A.F. Hebard y coll., Nature, 1991, 350, 600.
- 6 A. Penicaud y J.-A. Azamar-Barrios, Fullerene Science and Technology, 1998, Vol.6, No 5, p.743-750.
- 7 J.-A. Azamar-Barrios, E. Muñoz P. y A. Pénicaud, Faraday Transactions, 1997, 3119
- 8 J.A. Azamar-Barrios, A. Pénicaud, en Fullerenes: Recent Advances, Vol. 5 (1997), p. 54-58, K.M. Kadish and R.S. Ruoff, Editors. Proceedings of the 1997 joint ECS-ISE International Meeting, Paris, August 31 - September 5, 1997.
- 9 P. Batail, K. Boubekeur, M. Fourmigué, J.-C. P. Gabriel, Chem. Mater., 1998, 10, 3005-3015.
- 10 D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, J. Phys. Lett. 1980, 41, L-95.
- 11 L.J. Wilson, S. Flanagan, V. Khabashesku, M. Alford, F. Chibante, M. Diener, C. Fargason, E. Roche, Applied superconductivity, 1993, 1, 913-923.
- 12 A. Penicaud, A. Pérez-Benítez, R. Gleason V., E. Muñoz P., R. Escudero, Journal of the American Chemical Society, 1993, 115, 10392-10393.
- 13 A. Penicaud, A. Pérez-Benítez, R. Escudero, C. Coulon, Solid State Communications, 1995, 96, 147-150.
- 14 A. Penicaud, Fullerene Science and Technology, 1998, Vol.6, No 5, p. 731-741
- 15 The Southampton electrochemistry group, "Instrumental methods in electrochemistry", Ellis Horwood series in Physical Chemistry, 1985.
- 16 T.J.S. Dennis, T. Kai, T. Tomiyama, H. Shinohara, Chem. Commun. 1998, 619-620.
- 17 T.J.S. Dennis, T. Kai, K. Asato, T. Tomiyama, H. Shinohara, Y. Kobayashi, H. Ishiwatari, Y. Miyake, K. Kikuchi, Y. Achiba, J Phys. Chem., 1999, sometido.
- 18 J.-A. Azamar, R. Clerac, C. Coulon, J. Dennis, H. Shinohara and A. Pénicaud, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, 28/2-7/3 1998, Kirchberg, Austria, pp. 245-248
- 19 J.-A. Azamar-Barrios, T.J S. Dennis, S. Sadhukan, H. Shinohara, G. Scuseria y A. Pénicaud, manuscrito en preparación.
- 20 W.C. Wan, X. Liu, G.M. Sweeney, W.E. Broderick, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 9580-9581.
- 21 J. Stinchcombe, A. Penicaud, P. Bhyrappa, P.D.W. Boyd, C.A. Reed, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 5212-5217.
- 22 A.L. Balch, J.W. Lee, B.C. Noll, M.M. Olmstead, en "Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials", Ruoff and Kadish Ed., Electrochemical society proceedings, 1994, vol. 94-24, 1231.

ELECTROCHEMICAL AND ESR STUDIES OF HIGHER FULLERENE  
RADICAL-ANIONS ( $C_{76}$ ,  $C_{78}$  AND  $C_{84}$ ).

Alain Pénicaud\*.# and José Antonio Azamar-Barrios†

\*Centre de Recherche Paul Pascal-CNRS, Université de Bordeaux-I  
Avenue Albert Schweitzer, 33600 Pessac-France

† CINVESTAV-Mérida, Apdo postal 73 Cordemex, 97310 Mérida, Yuc., México

ABSTRACT. Existing data on the electrochemistry of higher fullerenes and ESR characterization of their radical-anions are briefly reviewed.

Before being obtained as solid materials, owing to the scarcity of the buckyballs in the year 1990, the anions of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  were first characterized spectroscopically in solution. Such characterizations included  $^{13}\text{C}$  NMR,<sup>1</sup> UV-vis

---

\*The work described here, has been performed while being at Departamento de Química, Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV), Apdo postal 14-740, 07000 México, D.F., Mexico.

spectroscopy,<sup>2</sup> cyclic voltammetry,<sup>3</sup> and NIR spectroscopy<sup>4</sup> while ESR on the monoanionic radical of  $C_{60}$  was first performed in the solid state.<sup>5</sup>  $C_{60}$  and  $C_{70}$  are now widely available (at least for research purposes) while the higher fullerenes and endohedral fullerenes are slowly becoming available, albeit in mg quantities. In consequence, we decided to develop a method to produce and characterize *minute quantities* ( $< 100 \mu\text{g}$ ) of the higher fullerene radicals  $C_{76}^{\cdot\cdot}$ ,  $C_{78}^{\cdot\cdot}$  and  $C_{84}^{\cdot\cdot}$ .<sup>6</sup> Being able to perform electrochemistry and ESR (under  $O_2$  and  $H_2O$  free conditions) on very small quantities will be of interest for a while because heavier higher fullerenes and new endohedral fullerenes will need to be characterized. Furthermore, isolated isomers of  $C_{78}$  and  $C_{84}$  are beginning to appear and it should not be very long before resolved chiral isomers of  $C_{76}$ ,  $D_3 C_{78}$  and  $D_2 C_{84}$  are available. Apart from the intrinsic interest in characterizing new species, electrochemical and ESR signatures of higher fullerenes and mainly their isomers should prove useful as an identification tool<sup>6</sup> much cheaper in time and material than the  $^{13}\text{C}$  NMR initially needed. In this report, we review the electrochemical and ESR work that has appeared on these radicals up to now.

Theoretical calculations have shown that the application of the isolated pentagon rule<sup>7,8</sup> reduces to 5 and 24 the number of possible stable isomers for  $C_{78}$  and  $C_{84}$  respectively<sup>9,10</sup> (one for  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  and  $C_{76}$ ). Up to three isomers ( $C_{2v}$ ,  $C_{2v}'$  and  $D_3$ ) have been reported for  $C_{78}$ .<sup>11,12,13,14</sup> Two isomers ( $D_{2d}$  and  $D_2$ ) have been reported<sup>12,14</sup> for  $C_{84}$  but a recent report mentions a third isomer.<sup>15</sup>

Reports on the electrochemical characterization of higher fullerenes have appeared for  $C_{76}$ ,<sup>16,17,6</sup>  $C_{84}$  <sup>18,19,20,17,6</sup> and  $C_{78}$  <sup>17,6</sup> in chronological order of the first characterization. ESR characterization started with the study of the two

isomers of  $C_{84}$  (of  $D_{2d}$  and  $D_2$  symmetry) up to the triply reduced state.<sup>20</sup> Very recently, Reed et al. prepared the  $C_{76}^{\cdot+}$  radical-cation and gave its IR, UV-vis, NIR and ESR characteristics.<sup>21</sup> Using a specifically designed electrochemical cell, we produced minute quantities of the radicals  $C_{76}^{\cdot-}$ ,  $C_{78}^{\cdot-}$  and  $C_{84}^{\cdot-}$  in two solvent / electrolyte systems and recorded their ESR spectra in frozen solution.<sup>6</sup> There is a wealth of published electrochemical data in different solvents and referenced to different reference potentials. The published data are gathered in Table 1 with all the redox potentials referred to the ferrocene/ferrocenium couple, the recommended reference for non-aqueous systems.<sup>22</sup> ESR data, albeit still scarce, exist also in different environments and are gathered in Table 2.

### Trends

$C_{76}$  is the simplest case having, like  $C_{60}$  and  $C_{70}$ , only one stable isomer. There is marked discrepancy between the data of the first row of Table 1 and the rest of the table. As previously noted,<sup>17</sup> this discrepancy has not been resolved. ESR characterization shows that the radical anion  $g$ -value is that of the free electron (2.0023).<sup>6</sup>  $C_{76}^{\cdot+}$  is the first example of an all-carbon cation and the first fullerene cation radical to be isolated and well characterized.<sup>21</sup>

$C_{78}$  is known to occur as a mixture of two or three isomers.<sup>11-14</sup> Based on HPLC peak intensities ratio, Echegoyen et al. find the minor isomer of  $C_{78}$  easier to be oxidized than the major isomer.<sup>17</sup> By electrochemical reduction of a  $C_{78}$  isomer

Table 1. Redox potentials for C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub> and C<sub>84</sub>. Unless otherwise specified, values were obtained by cyclic voltammetry at 100 mV.s<sup>-1</sup> scan rate

	ref	Solvent/electrolyte	+2/+	+1/0	0/-1	-1/-2	-2/-3	-3/-4	-4/-5
C <sub>76</sub>	16	THF/Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-0.27	-0.68	-1.18	-1.78	-2.23	-2.73	
C <sub>76</sub>	16	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>			-0.79	-1.12	-1.57		
C <sub>76</sub>	16	PhCN/Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>			-0.77	-1.20	-1.75		
C <sub>76</sub>	6	PhCN/PPN <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>			-0.78	-1.16	-1.70		
C <sub>76</sub> <sup>a</sup>	17	TCE <sup>h</sup> /Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	1.30	0.81	-0.83	-1.12			
C <sub>76</sub>	6	TCE <sup>h</sup> /Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>		0.80	-0.91				
C <sub>78</sub> <sup>a,b</sup>	17	TCE <sup>h</sup> /Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	1.43	0.95	-0.77	-1.08			
C <sub>78</sub> <sup>a,c</sup>	17	TCE <sup>h</sup> /Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	1.17	0.70	-0.77	-1.08			
C <sub>78</sub> <sup>d</sup>	6	TCE <sup>h</sup> /Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>			-0.79	-1.13			
C <sub>78</sub>	6	PhCN/PPN <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>			-0.64	-1.06			
C <sub>84</sub> <sup>e</sup>	18	PhCN/Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>			-0.58	-0.91	-1.26	-1.63	
C <sub>84</sub> <sup>f</sup>	19	PhCN/Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>			-0.63	-0.95	-1.28	-1.58	
C <sub>84</sub> <sup>g</sup>	20	PhCN/ Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			-0.43 D <sub>2d</sub> -0.61 D <sub>2</sub>	-0.94	-1.28	-1.54 -1.63	-1.90
C <sub>84</sub>	6	PhCN/PPN <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>			-0.59	-0.94			
C <sub>84</sub> <sup>g</sup>	20	pyridine/ Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			-0.52 D <sub>2d</sub> -0.61 D <sub>2</sub>	-0.84 D <sub>2d</sub> -0.97 D <sub>2</sub>	-1.30 -1.20	-1.52 -1.63	-1.94 -2.07
C <sub>84</sub> <sup>g</sup>	20	CH <sub>3</sub> CN/toluene (15/85)Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			-0.51 D <sub>2d</sub> -0.67 D <sub>2</sub>	-1.00	-1.34	-1.65 -1.72	-1.99
C <sub>84</sub> <sup>g</sup>	20	DMF/toluene (15/85)Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			-0.64 D <sub>2</sub>	-0.96	-1.34	-1.60 -1.76	-2.04
C <sub>84</sub> <sup>g</sup>	20	o-DCB <sup>i</sup> Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			-0.61	-0.91	-1.24	-1.56	-1.90
C <sub>84</sub>	17	TCE <sup>h</sup> /Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>		0.93	-0.67	-0.96	-1.27		
C <sub>84</sub>	6	TCE <sup>h</sup> /Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>			-0.74	-1.05			

<sup>a</sup> by Osteryoung square wave voltammetry (OSWV). <sup>b</sup> Major isomer. <sup>c</sup> Minor isomer. <sup>d</sup> Additional unidentified weak waves were also observed at -0.66 and -1.04 Volts. <sup>e</sup> scan rate was 200 mVs<sup>-1</sup>; values were originally referred to Ag/AgCl and were computed for this table using E<sub>1/2</sub>(Fc/Fc<sup>+</sup>) = 0.524 Volts vs Ag/AgCl (ref. 16) <sup>f</sup> scan rate was 10 mVs<sup>-1</sup>. <sup>g</sup> by differential pulse voltammetry (DPV). <sup>h</sup> TCE = 1,1,2,2, tetrachloroethane. <sup>i</sup> ortho-dichlorobenzene.

Table 2.  $g$  ( $\Delta H$  / Gauss) values for the higher fullerene radicals

medium	PhCN (frozen)	TCE (frozen)	Pyridine (frozen)	o-DCB (frozen)	CB <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>6</sub> <sup>-</sup> salt
reference	6	6	20	21	21
C <sub>76</sub> <sup>•+</sup>				2.0030 $\Delta H = 0.5$	2.0042 $\Delta H = 2.7$
C <sub>76</sub> <sup>•-</sup>	2.0023 $\Delta H = 0.4$	2.0025 $\Delta H = 3.0$			
C <sub>78</sub> <sup>•-</sup>	2.0018 $\Delta H = 0.8$	C <sub>2v</sub> 2.0021 $\Delta H = 2.5$ D <sub>3</sub> 2.0045 $\Delta H = 2.9$			
C <sub>84</sub> <sup>•-</sup>	2.0008 $\Delta H = 1.3$	2.0008 $\Delta H = 2.1$	D <sub>2d</sub> 2.002 $\Delta H = 2.3$ D <sub>2</sub> 2.003 $\Delta H = 1.2$		
C <sub>84</sub> <sup>2-</sup>			D <sub>2d</sub> D' = 13 G D <sub>2</sub> ESR silent		
C <sub>84</sub> <sup>3-</sup>			D <sub>2d</sub> 2.003 $\Delta H = 3.9$ D <sub>2</sub> 2.002 $\Delta H = 1.7$		

mixture (75 : 25 for C<sub>2v</sub> : D<sub>3</sub>), we obtained a single ESR signal for C<sub>78</sub><sup>•-</sup> in benzonitrile but a composite signal in TCE (TCE = 1,1,2,2, tetrachloroethane) that could be neatly fitted by two isotropic signals in a 75 : 25 intensity ratio. Thus, we assigned the most intense one to the C<sub>2v</sub> isomer at  $g = 2.0021$  and the less intense one to the D<sub>3</sub> isomer at  $g = 2.0045$  (Table 2).<sup>6</sup>

C<sub>84</sub> has been extensively characterized by electrochemistry. Data from different groups are virtually identical. We believe the largest differences in redox potentials

(ca. 0.05 Volts) in the same solvent to be due to the estimation of the  $Fc/Fc^+$  couple in a given solvent / electrolyte versus a given reference. This problem is circumvented when authors use  $Fc/Fc^+$  as an internal standard or report the  $Fc/Fc^+$  couple in the same exact experimental conditions.<sup>22</sup> Kadish et al. were able to resolve the isomer mixture in pyridine or toluene / acetonitrile mixtures and assigned the different resonance lines to the  $D_{2d}$  or  $D_2$  isomer, based on symmetry considerations compared with the saturation dependence of the two signals<sup>20</sup> while we observed a unique ESR signal for  $C_{34}^{\cdot-}$  both in PhCN and TCE.

**General remarks.** The fullerene family is a rare example of a series of molecules exhibiting up to seven reversible processes ( $C_{60}^{+}$  to  $C_{60}^{6-}$ ). After  $C_{60}$  and  $C_{70}$ , the electrochemical and ESR characterization of  $C_{76}$  are now well established. For fullerenes higher than  $C_{76}$ , they are well under way but all of the reports, when writing these lines, were made on isomer mixtures. Definitive characterization will need to be done on pure isomers. Probably the most important results lately are the observation of reversible oxidation waves for all fullerenes studied ( $C_{60}$  to  $C_{84}$ ) in TCE<sup>17</sup> and the isolation of a  $C_{76}^{\cdot+}$  radical salt.<sup>21</sup>

**Acknowledgements.** We thank Dr Eduardo Muñoz for his contribution to the ESR characterization of higher fullerene radicals. A. P. thanks CONACyT (grant number 211085-5-4915E) for financial support. J. A. A-B. thanks CONACyT (grant number 211085-5-3495E) for financial support. French-Mexican cooperation program (action ECOS M96E01) is gratefully acknowledged.

## References

- 1 Taylor, R.; Hare, J.P.; Abdul-Sada, A.K.; Kroto, H.W.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 1423.
- 2 Ajie, H., Alvarez, M. M., Anz, S. J., Beck, R. D., Diederich, F., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R., Krätschmer, W., Rubin, Y., Schriver, K. E., Sensharma, D., Whetten, R. L., *J. Phys. Chem.*, 1990, 24, 8630-8633.
- 3 Haufler, R.E., Conceicao, J., Chibante, L. P. F., Chai, Y., Byrne, N. E., Flanagan, S., Haley, M. M., O'Brien, S.C., Pan, C., Xiao, Z., Billups, W. E., Ciufolini, M. A., Hauge, R.H., Margrave, J. L., Wilson, L.J., Curl, R.F., Smalley, R.E. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 8634.
- 4 Heath, G.A.; McGrady, J.E.; Martin, R.L.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 1272-1274; Lawson, Del R.; Feldheim, D.L.; Foss, C.A.; Dorhout, P.K.; Elliott, C.M.; Martin, C.R.; Parkinson, B.A. *J. Electrochem. Soc.* 1992, 139, L68-L71.
- 5 Allemand, P.M.; Srdanov, G.; Koch, A.; Khemani, K.C.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M.M.; Anz, S.J.; Whetten, R.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 113, 2780-2781.
- 6 Azamar-Barrios, J. A., Muñoz P., E., Pénicaud, A., *Faraday Trans.*, submitted.
- 7 T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.* 1986, 130, 203.
- 8 H. W. Kroto, *Nature*, 1987, 329, 529.
- 9 P. W. Fowler, R. C. Batten, D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, 87, 3103-3104.
- 10 D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler, *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 7603-7614.
- 11 F. Diederich, R.L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao, M. M. Alvarez, *Science*, 1991, 254, 1768-1770.
- 12 K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosho, Y. Achiba, *Nature*, 1992, 357, 142-145.
- 13 R. Taylor, G. J. Langley, J. S. Dennis, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 1043-1046.
- 14 R. Taylor, G. J. Langley, A. G. Avent, J. S. Dennis, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1993, 1029-1036.

- 15 Reference 4 in S. Okada, S. Saito, *Chem. Phys. Lett.* 1996, 252, 94-100.
- 16 Q. Li, F. Wudl, C. Thilgen, R. L. Whetten, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 3994-3996.
- 17 Y. Yang, F. Arias, L. Echevoyen, L. P. F. Chibante, S. Flanagan, A. Robertson, L.J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 7801-7804.
- 18 Wilson, L. J., Flanagan, S., Khabashesku, V., Alford, M., Chibante, F., Diener, M., Fargason, C., Roche, E., *Applied Superconductivity*, 1993, 1, 913-923.
- 19 M. S. Meier, T. F. Guarr, J. P. Selegue, V. K. Vance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993, 63-65.
- 20 P. Boulas, M. T. Jones, K. M. Kadish, R. S. Ruoff, D. C. Lorents, D. S. Tse, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9393-9394. P. L. Boulas, M.T. Jones, K. M. Kadish, R. S. Ruoff, D. C. Lorents, D. S. Tse, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 7573-7579.
- 21 R. D. Bolskar, R. S. Mathur, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 13093-13094.
- 22 Gritzner, G., Kuta, J., *Pure and Appl. Chem.*, 1984, 56, 461-466.

(Received January 6, 1998)

**Fullerene Radicals, Electrochemistry and  
Electron Spin Resonance:**  
**Part A: Anomalous rotational dependence of the  
ESR signals of single crystals of**  
**[C<sub>70</sub>][I][(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P]<sub>2</sub>**  
**Part B: Electrochemical and ESR  
characterization of mono-anionic radicals of  
four minor isomers of C<sub>84</sub>: [84]C<sub>1</sub>, [84]C<sub>5</sub>(V),  
[84]D<sub>2d</sub>(I) and [84]D<sub>2</sub>(III)**

José-Antonio Azamar,<sup>1†</sup> Rodolphe Clérac,<sup>1</sup> Claude Coulon,<sup>1</sup>  
John Dennis,<sup>2</sup> Hisanori Shinohara <sup>2</sup> and Alain Pénicaud <sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS, UPR 8641, Avenue A. Schweitzer, 33600 Pessac, France*

<sup>2</sup> *Department of Chemistry, Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan*

**Abstract.** In part A, the angular dependence of ESR spectra of single crystals of [C<sub>70</sub>][I][(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P]<sub>2</sub> is presented showing evidence for an anomalous behaviour qualitatively explained in terms of a weak inter-radicals interaction. In part B, preliminary results on the electrochemical and ESR characterization of four recently isolated C<sub>84</sub> minor isomers are presented.

**PART A: ANOMALOUS ROTATIONAL DEPENDENCE OF  
THE ESR LINE INTENSITY IN SINGLE CRYSTALS OF**  
**[C<sub>70</sub>][I][(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P]<sub>2</sub>**

ESR spectra on single crystals of the above mentioned C<sub>70</sub> salt, grown as described in (1) have been performed. From room temperature down to 14 K, only one, symmetrical, line is observed. Below 14 K, the signal splits into four lines. An analysis of the angular dependence of the g-factor for the four lines has been performed at He

---

<sup>†</sup> permanent address: Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, IPN, Unidad Mérida, Departamento de Física aplicada, Apartado postal 73 "Cordemex", 97310 Mérida, Yuc. México.

temperature in three mutually perpendicular planes. The resulting rotation figures actually allow a "structure determination" by ESR. Indeed, knowing the room temperature unit-cell (tetragonal,  $a = 12.682(4)$  Å,  $c = 21.660(3)$  Å) and Laue symmetry (4/mmm),(1) it is found that the 4-fold symmetry axis is retained at low temperatures but that the  $C_{70}^{\cdot-}$  radicals long molecular axis are tilted  $30^\circ$  away from the 4-fold axis. The angular dependence of the ESR signals can then be accounted for with an uniaxial tensor for the  $g$  factor of the  $C_{70}^{\cdot-}$  radicals with principal values  $g_{\parallel} = 2.016$  and  $g_{\perp} = 2.000$  (Figure 1). However, at certain positions, ( $145^\circ$  in Fig.1) the signals, instead of crossing each other - as the normal theory (straight and dotted lines), where the radicals are considered non-interacting, predicts - repel each other. This is qualitatively interpreted as a simple two levels interaction. From the difference in  $g$ -factor, one can estimate the energy of the interaction to be 0.2 mK. Such an anomalous behaviour has actually already been observed, albeit with no interpretation for it, in DEM (TCNQ)<sub>2</sub>. (2) A quantitative analysis of this phenomenon is underway in our laboratory.

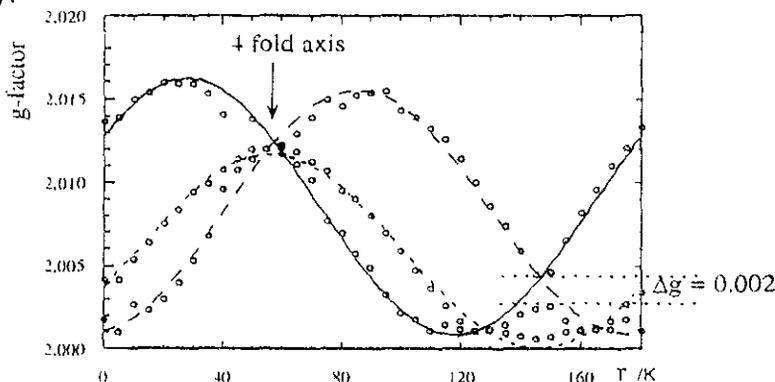


Figure 1. Rotation dependence of the  $g$ -values of the four signals in  $[C_{70}][I][C_6H_5)_4P]_2$

## PART B: ELECTROCHEMICAL AND ESR CHARACTERIZATION OF MONO-ANIONIC RADICALS OF FOUR MINOR ISOMERS OF $C_{84}$ : $[84]C_1$ , $[84]C_5(V)$ , $[84]D_{2d}(I)$ AND $[84]D_2(III)$

$[84]$ fullerene is known to have 24 isolated pentagons isomers (3) of which  $[84]D_{2d}(II)$  and  $[84]D_2(IV)$  are the two major isomers. (4,5) Recently five minor isomers ( $[84]C_1$ ,  $[84]C_5(V)$ ,  $[84]D_{2d}(I)$ ,  $[84]D_2(III)$  and  $[84]C_2(IV)$ ) have been separated by HPLC and identified by  $^{13}C$  NMR.(6) Each of these being a unique molecule in its own right, it is interesting to characterize it spectroscopically per se. Furthermore, by performing an electrochemical/ESR characterization of all seven isomers in different solvents, one can hope to get insight about the electronic structure of these new species and identify general trends as well as peculiarities between  $[84]$ fullerene isomers. Recently some of us developed an electrochemical cell to perform cyclic voltammetry and bulk electrolysis of minute quantities ( $< 100 \mu g$ ) of compounds.(7) Additionally, the electrolyzed solution can be vacuum-transferred to a quartz tube for ESR characterization of the formed radical. We report here on preliminary experiments on the four title  $[84]$ fullerene isomers in benzonitrile, 0.05 M PPN<sup>+</sup>C<sup>-</sup>, (PPN<sup>+</sup> =  $[(C_6H_5)_3P]_2N^+$ ).

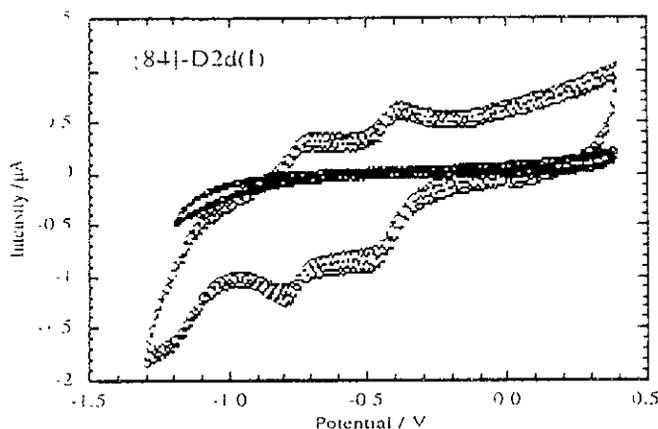


Figure 2. Cyclic voltammogram of  $[84]D_{2d}(I)$ . 100 mV/S, benzonitrile, 0.05 M PPN+Cl<sup>-</sup>, ref: Ag/Ag<sup>+</sup>, underlying curve is the baseline.

Figure 2 shows a typical cyclic voltammogram for  $[84]D_{2d}(I)$ . Up to four reversible waves can be seen. Table 1 lists the reduction potentials for the four isomers studied to date. Already, one can see a trend in two of those minor isomers: their first reduction potential is significantly lower than the two major isomers, ( $E = -0.59$  V, (7)) a fact which should be related to a lower energy LUMO and hence an easier reduction.  $[84]C_1$  cyclic voltammogram in the same conditions as the other isomers presents a well defined but anomalously wide reduction wave (ca 500 mV). This fact will require confirmation by repeating the experiment in benzonitrile/PPN.Cl and other solvent/electrolyte systems.

Table 1. Half-wave potentials for the reactions:  $C_{84}^{n-} + 1e^- \rightarrow C_{84}^{(n+1)-}$ ; potentials are referred to the Fc/Fc<sup>+</sup> couple, measured under identical conditions ( $E(Fc/Fc^+) = 0.22$  V vs Ag/Ag<sup>+</sup>)

isomer :	$[84]D_{2d}(I)$	$[84]C_5(V)$	$[84]D_2(III)$	$[84]C_1$
0 / 1-	-0.64	-0.42	-0.47	-1.2*
1- / 2-	-0.99	-0.79	-0.80	
2- / 3-	-1.36		-1.16	
3- / 4-			-1.5	

\* the peak to peak separation was ca. 500 mV (see text)

Bulk electrolysis of the solutions were performed at a potential slightly more negative than the first reduction potential for each isomer. ESR spectra for the frozen electrolyzed solutions were performed from 230 K down to 4 K (benzonitrile being a polar solvent, the ESR cavity cannot be tuned for higher temperatures which are too close to the melting point of the solvent (260 K)). From 200 to 4 K,  $[84]C_1$ ,  $[84]C_5(V)$  and  $[84]D_2(III)$  present an isotropic signal whereas  $[84]D_{2d}(I)$  exhibits an anisotropic signal. The ESR characteristics of the spectra recorded for the four radicals are listed in Table 2.

Table 2. ESR characteristics for the radicals  $C_{84}^{\cdot-}$  at 4 K in frozen benzonitrile (PPN+ as counter-cation)

isomer:	[84] $D_{2d}(I)$	[84] $C_3(V)$	[84] $D_2(III)$	[84] $C_1$
g-factor	2.0012*	2.0012	2.0016	2.0006
$\Delta H$ (Gauss)	2.16*	0.33	0.91	0.47

\* approximate values only; anisotropic signal.

The following observations can be made : All four radicals present a temperature-independent g-value, slightly lower than the free electron value (2.0023), as has already been reported for the two major isomers [84] $D_2(IV)$  and [84] $D_{2d}(II)$ . ( $g = 2.0008$ , (7)) In all four cases, the linewidth decreases slightly with temperature before rising again at low temperature. We assign the similar behaviour to a solvent related relaxation mechanism.

Between 200 and 230 K, additional sharp lines appear with increasing intensity when increasing temperature. When actually removing the tube from the ESR spectrometer, we noticed that part of the sample was in the liquid state; thus, we assign those sharp spectra to solution spectra. Similar measurements in different solvents will allow to clear that point.

In conclusion, the feasibility of microscale electrochemical/ESR spectroscopy, demonstrated earlier (7) is now being applied to a "real" system of samples of limited quantities. Their full study and its analysis as a function of the molecular orbitals energy levels for the different  $C_{84}$  isomers is underway in our laboratory.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The French-Mexican cooperation program (action ECOS/ANUIES M96E01) is gratefully acknowledged. AP thanks the IWEPNM'98 for partial support.

## REFERENCES

1. A. Pénicaud, A. Pérez-Benítez, R. Escudero, C. Coulon, *Solid State Commun.*, **96**, 147-150 (1995).
2. C.F. Schwerdtfeger, S. Oostra, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B*, **25**, 1786-1790 (1982).
3. D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **96**, 7603-7614 (1992). P.W. Fowler and D.E. Manolopoulos, *An atlas of fullerenes*, Clarendon Press, Oxford (1995).
4. K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosho, Y. Achiba, *Nature*, **357**, 142-145 (1992).
5. R. Taylor, G. J. Langley, A. G. Avent, J. S. Dennis, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1029-1036 (1993).
6. T.J.S. Dennis et al., submitted to *J. Phys. Chem.*; T.J.S. Dennis et al. IWEPNM '98 Kirchberg Proceedings.
7. J. Antonio Azamar-Barrios, Eduardo Muñoz P. and Alain Pénicaud, *J. Chem. Soc. Faraday Transactions*, 3119-3123 (1997).

# Electrochemical generation of the higher fullerene radicals $C_{76}^{\cdot-}$ , $C_{78}^{\cdot-}$ and $C_{84}^{\cdot-}$ under oxygen- and moisture-free conditions and their observation by EPR



J. Antonio Azamar-Barrios,<sup>a†</sup> Eduardo Muñoz P.<sup>b</sup> and Alain Pénicaud<sup>a,c\*‡</sup>

<sup>a</sup> CINVESTAV, Departamento de Química, Apdo postal 14-740, 07000 México, D.F., México

<sup>b</sup> Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apdo postal 20-364, C.P. 0100, México D.F., México

<sup>c</sup> Centre de Recherche Paul Pascal, UPR CNRS 8641, Université de Bordeaux-I, Av. A. Schweitzer, 33600 Pessac, France

A low volume, three-compartment, three-electrode, oxygen- and moisture-free electrochemical cell which allows cyclic voltammetry and bulk electrolysis of minute quantities (<100 µg) of compounds is described. The electrolysed solution can be vacuum-line transferred to a suitable container for further spectroscopic characterization. The cell performances are exemplified by the reversibility study of the first reduction wave of  $C_{50}$  and  $C_{34}$  and the production of the higher fullerene radicals  $C_{76}^{\cdot-}$ ,  $C_{78}^{\cdot-}$  and  $C_{84}^{\cdot-}$  in benzonitrile and 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE), and their observation by electron paramagnetic resonance (EPR).

## Introduction

Since the initial separations of higher fullerenes<sup>1-4</sup> from fullerene soot<sup>5</sup> by HPLC, the main tools to identify higher fullerene isomers have been <sup>13</sup>C NMR<sup>2,4,6-9</sup> and recently <sup>3</sup>He NMR.<sup>10</sup> The recording of a <sup>13</sup>C NMR spectrum requires large amounts of material and/or a very long acquisition time. We believe that once a higher fullerene isomer has been identified by <sup>13</sup>C NMR, it would be very useful to have an 'ID card' that would allow its fast identification. The *g*-value<sup>11</sup> of  $C_{60}$  has long been used to identify the  $C_{60}^{\cdot-}$  monoanionic radical. Likewise, the electron paramagnetic resonance (EPR) characteristics of higher fullerene isomers (*g*,  $\Delta H$ , saturation) could serve as a fast identification tool. We report on the electrochemical generation of higher fullerene monoanionic radicals in quantities typically ranging from 20 to 80 µg and give the *g*-values, peak-to-peak linewidths and saturation power of their EPR signal in frozen benzonitrile and 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE).

The application of the isolated pentagon rule<sup>12,13</sup> reduces to 5 and 24 the number of possible stable isomers for  $C_{78}$  and  $C_{84}$  respectively<sup>14,15</sup> (one for  $C_{50}$  and  $C_{70}$  and two for  $C_{76}$ ). The exact number of stable isomers and their proportion is not known for sure, however, and has been found to be dependent on the preparation conditions.<sup>16</sup> Up to three isomers ( $C_{2v}$ ,  $C_{2v}$  and  $D_3$ ) have been reported for  $C_{78}$ .<sup>17-9</sup> Two isomers ( $D_{2d}$  and  $D_2$ ) have been reported<sup>7,9</sup> for  $C_{84}$  but a recent report mentions a third isomer.<sup>17</sup> Previous electrochemical characterization includes a report on  $C_{76}$ ,<sup>18</sup> the observation of four one-electron reversible reduction waves<sup>19</sup> for  $C_{34}$  and the electrochemical and EPR characterization of two distinct isomers of  $C_{34}$  (of  $D_{2d}$  and  $D_2$  symmetry) up to the triply reduced state.<sup>20</sup> Additionally, Echegoyen and co-workers performed an extensive study of the oxidative and reductive electrochemistry of fullerenes from  $C_{60}$  to  $C_{84}$  in TCE, reporting reversible oxidation waves for all the fullerenes studied and relating their HOMO-LUMO gap to the electrochemical gap ( $E_{ox} - E_{red}$ ).<sup>21</sup> Very recently, Reed and co-workers prepared the  $C_{76}^{\cdot+}$  cation radical and gave its IR,

UV-VIS, NIR and EPR characteristics.<sup>22</sup> To date, research on higher fullerenes and endohedral fullerenes has been hampered by their scarcity although  $C_{84}$  and, to a lesser extent  $C_{76}$  and  $C_{78}$  are becoming commercially available. We developed a three-compartment, three-electrode, oxygen- and moisture-free electrochemical cell that allowed us to perform cyclic voltammetry experiments on quantities less than 100 µg with high signal-to-noise ratios. The cell and its performances are described in Section I. Electrochemical results and EPR characteristics of higher fullerenes are reported in Section II.

## I The electrochemical cell

### Cell design

A diagram of the electrochemical cell is presented in Fig. 1. The connections between working and counter electrode compartments and between working and reference electrode compartments are small pieces of porcelain of low porosity. The working electrode is a piece of platinum wire (length  $\approx$  5 mm, diameter = 0.5 mm) sealed at the end of a glass tube. The counter electrode is also a Pt wire. The reference electrode is placed below the working compartment and consisted, in our case, of an Ag/Ag<sup>+</sup> reference (0.01 M AgNO<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>CN) The potentials are referenced to the ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) couple measured under identical conditions.<sup>23</sup>

### Experimental

Voltammetric and coulometric experiments were performed using a Versastat potentiostat from EG&G (Princeton Applied Research) interfaced to a PC/AT personal computer. Solvents (Aldrich) were passed over activated alumina and degassed in a Schlenk tube before use. Samples [ $C_{60}$ : 99.95%, MER corporation;  $C_{76}$   $C_{78}$ , (isomer content,<sup>24</sup> 75 $C_{2v}$ : 25 $D_3$ ) and  $C_{84}$  (isomer content,<sup>24</sup> 50 $D_2$ : 50 $D_{2d}$ ): 98%, Southern Chemical Group, purity certified by accompanying HPLC chromatograms] were weighed on a Sartorius electronic microbalance model 4401 MP8 and kept overnight in a desiccator (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) before use.

\* Permanent address: CINVESTAV-Mérida, Apdo postal 73 Cordemex, 97310 Mérida, Yuc., México.

‡ New address: Centre de Recherche Paul Pascal.

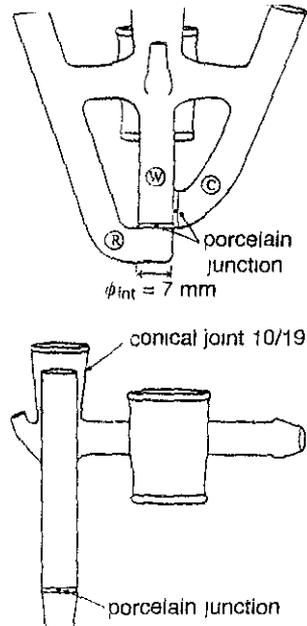


Fig. 1 Two perpendicular views of the electrochemical cell. For sake of clarity, only the external walls of the glass tubes are represented, W, C and R stand for working, counter and reference compartment respectively. Scale 0.5.

**Cell operation.** After the air was removed from the oven-dried cell by two vacuum-argon cycles and the cell filled with argon, 1.6 mg of silver nitrate was placed in the reference electrode compartment and the appropriate weight of the electrolyte, to give a 0.05 M solution in 0.8 ml  $\{0.0230 \text{ g for PPN}^+\text{Cl}^-; \text{PPN}^+ = [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}^+\}$ , was placed in the central (working) compartment. The cell was further evacuated (three vacuum-argon cycles) and filled with argon. The solvent to be used (0.8 ml) was then needle-transferred to the working compartment. After the electrolyte dissolved, 0.5 ml of the solution was gently poured into the counter-electrode compartment (a mark was made beforehand at the appropriate height on the glass wall), leaving 0.3 ml solution in the working compartment. Acetonitrile (1 ml) was then transferred to the reference electrode compartment and the septa were successively replaced by the (dry) electrodes under positive Ar pressure. After a suitable baseline was obtained,  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{76}$ ,  $\text{C}_{78}$  or  $\text{C}_{94}$  (typically from 40 to 100  $\mu\text{g}$ ) was gently poured into the central compartment. To avoid any loss, the Ar valve was closed while the powder was poured and reopened immediately afterwards, before replacing the electrode. After the recording of a cyclic voltammogram, the solution was exhaustively reduced by applying a fixed potential after the first reduction wave [see arrows on Fig. 5 (later)] until 90% of the higher fullerene under study was reduced to its monoanionic radical. The solution was transferred to an EPR tube, which was then sealed under vacuum (the EPR tubes were checked beforehand for the absence of signal) and kept in liquid nitrogen while awaiting analysis. All EPR spectra were recorded at fixed temperature ( $T = 106 \text{ K}$ ) in frozen medium.

### Cell performance

Fig. 2 shows a typical voltammogram for  $\text{C}_{60}$  while Fig. 5 (later) shows the voltammograms obtained for the higher fullerenes. The  $E_{1/2}$  potential [ $E_{1/2} = (E_p^c + E_p^a)/2$ ] for the redox process ( $\text{C}_{60} + 1e^- \rightleftharpoons \text{C}_{60}^-$ ) is  $-0.92 \text{ V}$  (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) and compares well with that of a previous report in the same solvent:  $-0.91 \text{ V}$ .<sup>25</sup> To assess the quality of the cell and its

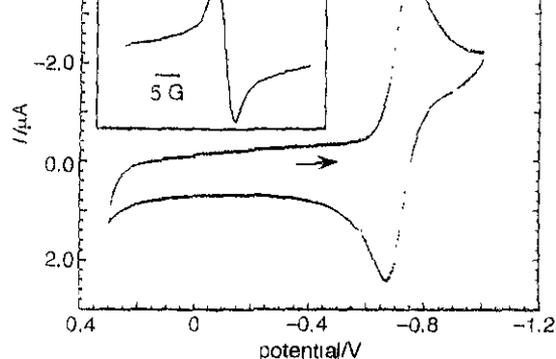


Fig. 2 Cyclic voltammogram of 50  $\mu\text{g}$  of  $\text{C}_{60}$  in benzonitrile (0.05 M  $\text{PPN}^+\text{Cl}^-$ ). Scan rate is  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . The arrow indicates the scan direction. Insert: EPR signal of  $\text{C}_{60}^-$  in frozen benzonitrile solution at 106 K.<sup>39</sup>

limits, we studied the cell response when varying the scan rate  $\nu$  for the above mentioned process and for the first and second reduction waves of  $\text{C}_{94}$ . Fig. 3 shows the cathodic and anodic peak current as a function of  $\nu^{1/2}$  ( $\nu$  to  $\nu^{1/2} \approx 30 \text{ mV}^{1/2} \text{ s}^{-1/2}$  ( $\nu = 1000 \text{ mV s}^{-1}$ ), the cathodic and anodic peak currents are linear with  $\nu^{1/2}$  and approximately equal to each other, as expected for a reversible diffusion-limited process.<sup>26</sup> For the upper values of  $\nu$ , both currents are below their expected value. The variation of the peak potentials  $E_p^c$  and  $E_p^a$  and the half-wave potential  $E_{1/2}$  with increasing  $\nu$ , is plotted in Fig. 4.  $\Delta E_p$ , i.e.  $E_p^a - E_p^c$ , is close to the theoretical value of 59 mV for a one-electron process only at low scan rates. However, as can be seen on Fig. 4,  $E_{1/2}$  stays constant within 10 mV over the whole range of  $\nu$ . Finally, after bulk electrolysis at constant potential until 90% of the species under study has been reduced to its monoanionic radical, the solution was vacuum-

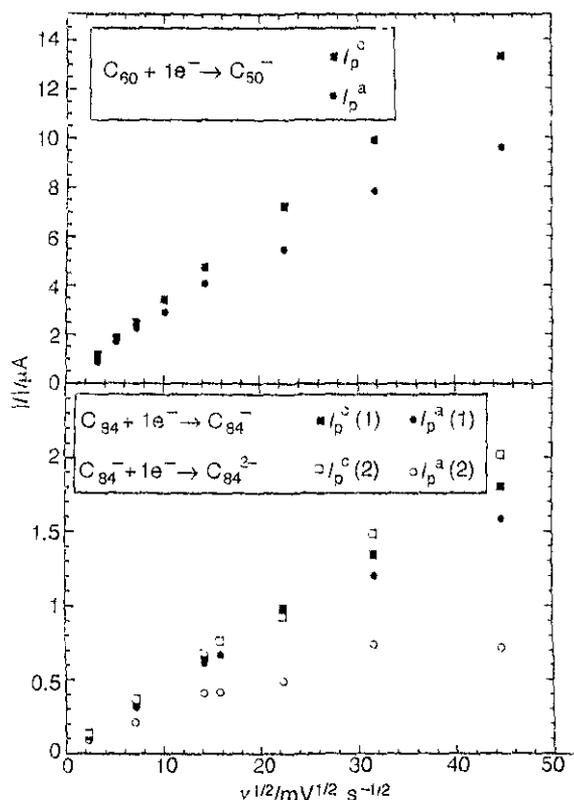


Fig. 3 Cathodic ( $I_p^c$ ) and anodic ( $I_p^a$ ) peak currents as a function of  $\nu^{1/2}$  for the indicated reactions (benzonitrile, 0.05 M  $\text{PPN}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  reference)

Ruiz for drawing Fig. 1. We thank Dr Roberto Escudero (Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM) for lending us the potentiostat and Professor Claude Coulon for his help with the fit of Fig. 6. J.A.A-B. thanks CONACyT (grant number 211085-5-3495E) for financial support. A.P. thanks CONACyT (grant number 211085-5-4915E) for financial support and CNRS and the Laboratoire de Physique des Solides (Orsay) for allowing his stay in Mexico. The French-Mexican co-operation program (action ECOS-ANUIES M96E01) is gratefully acknowledged.

## References

- 1 F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani and A. Koch, *Science*, 1991, **252**, 548.
- 2 F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao and M. M. Alvarez, *Science*, 1991, **254**, 1768.
- 3 K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, M. Honda, H. Matsumiya, T. Moriwaki, S. Suzuki, H. Shiromaru, K. Saito, K. Yamauchi, I. Ikemoto and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **188**, 177.
- 4 F. Diederich and R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.*, 1992, **25**, 119.
- 5 W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature (London)*, 1990, **347**, 354; H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature (London)*, 1985, **318**, 162.
- 6 R. Ettl, I. Chao, F. Diederich and R. L. Whetten, *Nature (London)*, 1991, **353**, 149.
- 7 K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosho and Y. Achiba, *Nature (London)*, 1992, **357**, 142.
- 8 R. Taylor, G. J. Langley, J. S. Dennis, H. W. Kroto and D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 1043.
- 9 R. Taylor, G. J. Langley, A. G. Avent, J. S. Dennis, H. W. Kroto and D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1993, 1029.
- 10 M. Saunders, H. A. Jiménez-Vásquez, R. J. Cross, W. E. Billups, C. Gesenroerg, A. Gonzalez, W. Luo, R. C. Haddon, F. Diederich and A. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 9305.
- 11 P. M. Allemand, G. Srdanov, A. Koch, K. C. Khemani, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz and R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 2780.
- 12 T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein and G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **130**, 203.
- 13 H. W. Kroto, *Nature (London)*, 1987, **329**, 529.
- 14 P. W. Fowler, R. C. Batten and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87**, 3103.
- 15 D. E. Manolopoulos and P. W. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 7603.
- 16 T. Wakabayashi, K. Kikuchi, S. Suzuki, H. Shiromaru and Y. Achiba, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 3090.
- 17 Y. Achiba, K. Kikuchi, Y. Aihara, T. Wakabayashi, Y. Miyake and M. Kainosho, *Science and Technology of Fullerene Materials*, ed. P. Bernier *et al.*, *Proc. Mater. Res. Soc., Pittsburgh*, 1995, vol. 359, p. 3.
- 18 Q. Li, F. Wudl, C. Thilgen, R. L. Whetten and F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3994.
- 19 M. S. Meier, T. F. Guarr, J. P. Selegue and V. K. Vance, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 63.
- 20 M. T. Jones, K. M. Kadish, R. S. Ruoff, D. C. Lorents and D. S. Tse, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 7573.
- 21 Y. Yang, F. Arias, L. Echegoyen, L. P. F. Chibante, S. Flanagan, A. Robertson and L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 7801.
- 22 R. D. Bolskar, R. S. Mathur and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 13093.
- 23 Despite a large peak-to-peak separation, the half-wave potential for  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , calculated as the average of the anodic and cathodic peaks, was constant within 20 mV.
- 24 F. Shibante, personal communication.
- 25 P. M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz and R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 1050.
- 26 Southampton Electrochemistry Group, in *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Series in Physical Chemistry, Ellis Horwood, Chichester, 1985, p. 185.
- 27 The EPR measurements were performed on an X-band JEOL JES-RE3X spectrometer equipped with a DVT2 (JEOL) low temperature controller. The  $g$ -values were calculated from the frequency and the precise determination of the resonating field, using an NMR gaussmeter ES-FC5 (JEOL). A sample of diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) measured in the same way gave  $g = 2.0037$ . A blank test was performed by reducing the solution/electrolyte system at  $E = -0.74$  V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) for 6 h. The resulting sample was EPR silent.
- 28 (a) Our values for the redox couples of  $\text{C}_{76}$  in benzonitrile are within 30 mV of those of ref. 18. (b) Our values for  $\text{C}_{84}^{0/1-}$  and  $\text{C}_{84}^{1-/2-}$  in benzonitrile are more positive by 10 to 40 mV than those in ref. 19 and 20.
- 29 The identical EPR spectra obtained after bulk electrolysis at potentials (a) or (b) must be due to the fact that the respective standard potentials for the first reduction process of each isomer are too close to be resolved under our experimental conditions.
- 30 A small wave is always observed around  $E = -0.4$  V (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) which might be due to a small quantity of  $\text{C}_{82}$ , the ubiquitous impurity of  $\text{C}_{84}$ , but whose assignment has not been attempted for the moment.
- 31 C. C. Yang and K. C. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 4693.
- 32 A. Pénicaud, A. Pérez-Benítez, R. Gleason V., E. Muñoz P. and R. Escudero, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 10392.
- 33 P. Paul, Z. Xie, R. Bau, P. D. W. Boyd and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 4145.
- 34 W. C. Wan, X. Liu, G. M. Sweeney and W. E. Broderick, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 9580.
- 35 S. H. Gallagher, R. S. Armstrong, P. A. Lay and C. A. Reed, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 5817.
- 36 Ref. 26, p. 225.
- 37 J. R. Colt and G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **199**, 505; D. Bakowies, M. Kolb, W. Thiel, S. Richard, R. Ahlrichs and M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **200**, 411.
- 38 For an analysis of the signal of  $\text{C}_{60}^{0/1-}$ , see for example: J. Stinchcombe, A. Pénicaud, P. Bhyrappa, P. D. W. Boyd and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 5212; M. M. Khaled, R. T. Carlin, P. C. Trulove, G. R. Eaton and S. S. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 3465.

Paper 7/00768J, Received 3rd February, 1997

PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON  
RECENT ADVANCES IN THE  
CHEMISTRY AND PHYSICS OF  
FULLERENES AND RELATED  
MATERIALS

VOLUME 5

Editors

Karl M. Kadish  
Department of Chemistry  
University of Houston  
Houston, Texas 77204-5641

Rodney S. Ruoff  
Department of Physics  
Washington University  
St. Louis, Missouri 63130-4899

*FULLERENES GROUP*

Proceedings Volume 97-42



THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, INC.,  
10 South Main St., Pennington, NJ 08534-2896

# ELECTROCHEMICAL AND ESR CHARACTERIZATION OF HIGHER FULLERENES RADICAL-IONS

J. Antonio Azamar-Barrios

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, IPN, Unidad Mérida, Departamento de Física aplicada, Apartado postal 73 "Cordemex", 97310 Mérida, Yuc. México.

Alain Pénicaud

Centre de Recherche Paul Pascal - UPR 8641 CNRS, Université de Bordeaux-I, Av. A. Schweitzer, 33600 Pessac, France

## INTRODUCTION

Fullerenes, including higher fullerenes are easily reduced (1) to fulleride anions ( $C_{2m}^{n-}$ ,  $m \geq 30$ ) and behave as electrophiles in much of their derivatization chemistry (2). The reversible reductive electrochemistry of the higher fullerenes  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  and  $C_{84}$  have been studied extensively (3-6). In contrast, they are difficult to oxidize, albeit a reversible wave for all fullerenes studied has been reported (5,7) in 1,1,2,2 tetrachloroethane (TCE), as well as the synthesis and characterization of a  $C_{76}^{+}$  cation radical salt (8). Starting with  $C_{78}$  and subsequent stable higher carbon number, fullerenes are characterized by several energetically stable IP (isolated pentagons) isomers (9). Up to now, three isomers of  $C_{78}$ , [78- $C_{2v}$ (I)]fullerene, [78- $D_3$ ]fullerene and [78- $C_{2v}$ (II)]fullerene have been isolated (10-13) (We adopt here the nomenclature and terminology of fullerenes as recommended in reference 14).  $C_{84}$  has been known for a while to consist mainly of two isomers [84- $D_2$ (IV)] and [84- $D_{2d}$ (II)] (11,13) which have very recently been separated (15) while five minor isomers have been identified (16). Endohedral fullerene research has also lead in the past years to mg quantities of a variety of  $M@C_{2n}$  compounds (17). In order to characterize such scarce compounds, we developed a low volume, oxygen and moisture free electrochemical cell that has allowed us to record cyclic voltammograms and perform bulk electrolysis of higher fullerenes solutions containing *microgram* quantities of material (6). In addition, the solution can be transferred to a quartz tube for ESR characterization.

## RESULTS AND DISCUSSION

Due to a large electrode area (ca. 10 mm<sup>2</sup>), and a small solution volume (ca. 0.3 ml), our experimental setup allows us to obtain well defined cyclic voltammograms for ca. 50  $\mu$ g of higher fullerene, (concentration ca.  $10^{-4}$  M) as exemplified on Figure 1. Furthermore, reversibility studies as a function of scan rate for the first reduction wave of  $C_{60}$  and  $C_{84}$  led to fairly good behaviour, i.e. linear relationships between the peak currents and the square-root of the scan rate (6).

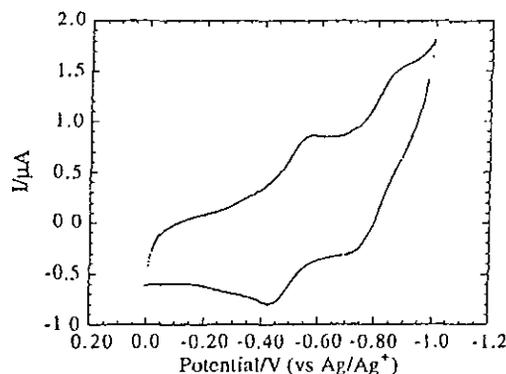


Figure 1. Cyclic voltammogram of 68  $\mu\text{g}$  of  $\text{C}_{84}$  in TCE, 0.05 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ; the half-wave potentials for the first and second reduction waves are  $-0.72$  V and  $-1.02$  V vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  (scan rate of  $100$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , reference:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ; the  $(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$  potential is  $+0.22$  V under those conditions).

#### Radical-anions:

In the two solvent-electrolyte systems studied, i.e. benzonitrile, 0.05 M  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$  and TCE, 0.05 M  $\text{PPN}^+\text{Cl}^-$ , reversible reductive behaviour was observed for the three higher fullerenes under study, namely  $\text{C}_{76}$ ,  $\text{C}_{78}$  and  $\text{C}_{84}$ . Their electrochemical characterization has been extensively reported (3-6) and we will not repeat it here. The interested reader can find in reference 18 a fairly exhaustive review including a comparative table of redox potentials, of the electrochemical studies of higher fullerenes.

The taking of an ESR spectrum of the frozen electrolyzed solutions lead to the following results:

- $\text{C}_{76}^{\cdot-}$  has a g-value close to the free electron, 2.0023 in frozen benzonitrile and 2.0025 in frozen TCE.
- In frozen benzonitrile, all three compounds present a single ESR line, despite the fact that  $\text{C}_{78}$  and  $\text{C}_{84}$  are isomer mixtures. They have fairly different linewidths, 0.4, 0.8 and 1.3 Gauss respectively for  $\text{C}_{76}^{\cdot-}$ ,  $\text{C}_{78}^{\cdot-}$  and  $\text{C}_{84}^{\cdot-}$ .
- $\text{C}_{78}^{\cdot-}$ , which in benzonitrile presents a single line centered at  $g = 2.0018$ , exhibits a composite signal in TCE, which could be fitted by two isotropic ESR lines centered at  $g = 2.0021$  and  $2.0045$  with an intensity ratio close to 3:1. By analogy with the HPLC intensity ratio for the two isomers constituting the mixture, we tentatively assigned the former signal to the [78- $\text{C}_{2v}(\text{I})$ ] fullerene isomer, and the latter to the [78- $\text{D}_3$ ] fullerene isomer (6).
- Contrary to  $\text{C}_{78}^{\cdot-}$ ,  $\text{C}_{84}^{\cdot-}$  exhibits a single ESR line in both benzonitrile and TCE, whereas their different electrochemical behaviour in pyridine has been recently confirmed by cyclic voltammetry on isolated  $\text{C}_{84}$  isomers (19).

Thus, it appears from our results and others' that higher fullerene electrochemical and ESR behaviour is very much solvent dependent, a fact which will need further characterization and that already indicates strong solvent-fullerene interactions as has been recently exemplified by other spectroscopic techniques (20).

#### Radical-cations:

After the initial reports of irreversible electrochemical oxidation for  $C_{60}$  and  $C_{70}$  (21), Echegoyen et al. reported a reversible oxidation wave in TCE for  $C_{60}$  and  $C_{70}$  (7) and subsequently for  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  and  $C_{84}$  (5). Since it appears that there is still some doubt and/or controversy about this fact, we wish to confirm the existence of a reversible oxidation wave for  $C_{76}$  at a potential of + 0.82 V vs Fc/Fc<sup>+</sup> (Figure 2). This value is similar to the one reported in reference 5. If we do not make the same observation for other fullerenes, it's simply due to the fact that we did not optimize our baselines on the positive potential side and, consequently, our electrochemical window was too short to observe the other fullerenes oxidative chemistry which is stated to take place at further positive potentials (5). It should be noted that apart from the synthesis of a stable  $C_{76}^{2+}$  salt (8), there is growing evidence for the formation of  $C_{60}^{2+}$  and  $C_{70}^{2+}$  radical cation salts with  $AsF_6^-$  (22) or  $SbCl_6^-$  (23) as counter-anions. There is no doubt that we should see more of the oxidative chemistry and electrochemistry of fullerenes in the years to come.

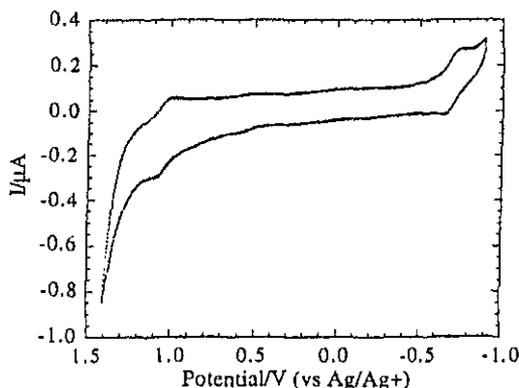


Fig. 2. Cyclic voltammogram of 180  $\mu$ g of  $C_{76}$ , in TCE, 0.05 M  $Bu_4NPF_6$ , it shows a reversible oxidation at + 0.82 V (vs Fc/Fc<sup>+</sup>) and a reversible reduction at -0.92 V (vs Fc/Fc<sup>+</sup>) (scan rate of 100 mV.s<sup>-1</sup>, reference: Ag/Ag<sup>+</sup>; the (Fc/Fc<sup>+</sup>) potential is + 0.22 V under those conditions, the electrochemical cell is described in details in ref 6).

## ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Dr Eduardo Muñoz P. for his help with the ESR measurements and professor Shinohara for a preprint of ref 15. J. A. A-B. thanks CONACyT (grant number 211085-5-3495E) for financial support. The French-Mexican cooperation program (action ECOS/ANUIES M96E01) is gratefully acknowledged.

## REFERENCES

- 1 Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3978-3980 (1995).
- 2 A. Hirsch. *The Chemistry of the Fullerenes*, Georg. Thieme Verlag, Stuttgart, (1994).
- 3 M. S. Meier, T. F. Guarr, J. P. Selegue, V. K. Vance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 63-65 (1993).
- 4 P. Boulas, M. T. Jones, K. M. Kadish, R. S. Ruoff, D. C. Lorents, D. S. Tse, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9393-9394 (1994). P. L. Boulas, M.T. Jones, K. M. Kadish, R. S. Ruoff, D. C. Lorents, D. S. Tse, *J. phys. Chem.* **100**, 7573-7579 (1996).
- 5 Y. Yang, F. Arias, L. Echegoyen, L. P. F. Chibante, S. Flanagan, A. Robertson, L.J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7801-7804 (1995).
- 6 J. A. Azamar-Barrios, E. Muñoz P. and A. Pénicau, *Faraday Transactions*, 3119-3123 (1997).
- 7 Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9818-9819 (1993).
- 8 R. D. Bolskar, R. S. Mathur, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 13093-13094 (1996).
- 9 P.W. Fowler and D.E. Manolopoulos, *An atlas of fullerenes*, Clarendon Press, Oxford (1995).
- 10 F. Diederich, R.L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao, M. M. Alvarez, *Science*, **254**, 1768-1770 (1991).
- 11 K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosho, Y. Achiba, *Nature*, **357**, 142-145 (1992).
- 12 R. Taylor, G. J. Langley, J. S. Dennis, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1043-1046 (1992).
- 13 R. Taylor, G. J. Langley, A. G. Avent, J. S. Dennis, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1029-1036 (1993).
- 14 E.W. Godly, R. Taylor, *Pure & Appl. Chem.*, **69**, 1411-1434 (1997).
- 15 T.J.S. Dennis, T. Kai, T. Tomiyama, H. Shinohara, *Journal of American Chemical Society*, submitted.
- 16 A. G. Avent, D. Dubois, A. Pénicau and R. Taylor, *Perkin Transactions 2*, 1997, in the press.
- 17 Johnson, R.D.; de Vries, M.S.; Salem; Bethune, D.S.; Yannoni, C.S. *Nature*, **355**, 239-240 (1992) and subsequent references in the fullerene literature.
- 18 A. Pénicau and J. A. Azamar-Barrios, *Fullerene Science and Technology*, 1998, in the press.
- 19 M.R. Anderson et al., in *Fullerenes: Recent Advances*, Vol. 5, K.M. Kadish and R.S. Ruoff Editors (1997).